



(19) **UA** (11) **72 018** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **G 06K 7/12, 19/14**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2002075416, 21.12.2000

(24) Дата начала действия патента: 17.01.2005

(30) Приоритет: 10.01.2000 EP 00810018.2

(46) Дата публикации: 15.01.2005

(86) Заявка РСТ:
РСТ/EP00/13062, 20001221

(72) Изобретатель:

Эггер Филип, СН,
Мюллер Эдгар, СН

(73) Патентовладелец:

СИКПА ХОЛДИНГ С.А., СН

(54) СПОСОБ ЗАЩИТЫ ИЗДЕЛИЙ, СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ ЗАЩИЩЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ
(ВАРИАНТЫ), ЗАЩИТНАЯ МАРКИРОВКА, ИЗДЕЛИЕ С ЗАЩИТНОЙ МАРКИРОВКОЙ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к усовершенствованной системе защиты изделий от подделки, содержащих маркировку, нанесенную с помощью материала, чувствительного к электромагнитному излучению. Система содержит, по меньшей мере, одно устройство для контроля подлинности изделий, в частности устройство считывания кода изделия, представленного маркировкой. Устройство для контроля подлинности изделий содержит источник электромагнитного излучения с длиной волны, определенной как первая длина волны, и источник электромагнитного излучения с длиной волны, определенной как вторая длина волны. Первая длина волны излучения отличается от второй длины волны. Первая и вторая длины волны

излучения выбраны таким образом, что при совместном воздействии излучения первого и второго источников на материал для маркировки этот материал испускает электромагнитное излучение хотя бы с одной вышеуказанной длиной волны, вызванное переходом электронов атомов материала с одного энергетического уровня на другой в результате совместного воздействия излучения с первой длиной волны и излучения со второй длиной волны.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2005, N 1, 15.01.2005. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **72 018** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **G 06K 7/12, 19/14**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2002075416, 21.12.2000

(24) Effective date for property rights: 17.01.2005

(30) Priority: 10.01.2000 EP 00810018.2

(46) Publication date: 15.01.2005

(86) PCT application:
PCT/EP00/13062, 20001221

(72) Inventor:

Egger Philip, CH,
Muller Edgar, CH

(73) Proprietor:

SICPA HOLDING S.A., CH

(54) **METHOD FOR PROTECTING ARTICLES, A METHOD FOR THE AUTHENTICATION OF ARTICLES (VARIANTS), PROTECTIVE MARKING, AN ARTICLE WITH PROTECTIVE MARKING**

(57) Abstract:

The present invention relates to an advanced product security system comprising at least one up-converting material as a security marking and at least one authenticating equipment, in particular a reader. The authenticating equipment comprises at least one first source of electromagnetic radiation of at least one first preselected wavelength and at least one second source of at least one second preselected wavelength which are different from each other. The radiation of the first and of the second wavelength are selected such as to cause the up-converting material upon combined radiation

with said first and second wavelength to release an emission spectrum. The electromagnetic emission spectrum of said up-converting material comprises radiation of at least one wavelength which is specific for the return of at least one electron from an energy level to which the electron is raised by the combined radiation of at least said first and said second wavelength.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2005, N 1, 15.01.2005. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **72 018** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **G 06K 7/12, 19/14**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2002075416, 21.12.2000

(24) Дата набуття чинності: 17.01.2005

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 10.01.2000 EP 00810018.2

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.01.2005

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/EP00/13062, 20001221

(72) Винахідник(и):
Еггер Філіп , СН,
Мюллер Едгар , СН

(73) Власник(и):
СІКПА ХОЛДІНГ С.А., СН

(54) СИСТЕМА ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЗАХИСТУ ПРОДУКЦІЇ, СПОСІБ АУТЕНТИФІКАЦІЇ ЗАХИЩЕНОГО ВИРОБУ (ВАРІАНТИ), ЗАХИСНЕ МАРКУВАННЯ ТА ВИРІБ, ЯКИЙ МАЄ ЗАХИСНЕ МАРКУВАННЯ

(57) Реферат:

Даний винахід стосується удосконаленої системи забезпечення захисту продукції, що включає щонайменше один частотопідвищувальний матеріал як захисне маркування та щонайменше один пристрій для аутентифікації, зокрема зчитувальний пристрій. Пристрій для аутентифікації включає щонайменше одне перше джерело електромагнітного випромінювання з щонайменше однією попередньо вибраною довжиною хвилі та щонайменше одне друге джерело електромагнітного випромінювання з щонайменше однією другою попередньо вибраною довжиною хвилі, які відрізняються одна від одної. Випромінювання першої та другої

довжин хвиль вибирають таким чином, щоб спричинити посилення спектра емісії частотопідвищувальним матеріалом при комбінованому опромінюванні вказаними першою та другою довжинами хвиль. Спектр електромагнітної емісії вказаного частотопідвищувального матеріалу включає випромінювання щонайменше однієї довжини хвилі, характерної для повернення щонайменше одного електрона з енергетичного рівня, до якого електрон збуджується комбінованим опромінюванням щонайменше вказаною першою та щонайменше вказаною другою довжинами хвиль.

Опис винаходу

Даний винахід стосується удосконаленої системи захисту продуктів та удосконаленого способу аутентифікації захищеного виробу згідно з преамбулами незалежних пунктів формули винаходу.

Покривні композиції, що містять підвищувальні матеріали, зокрема, введені як пігменти у покривні композиції, є добре відомими, а їх застосування у захисті документів було описано у кількох публікаціях, наприклад, GB2258659, GB2258660, M.Martindill у Paint Polymers Color Journal, 8, 1996.

Люмінесцентні матеріали можуть поглинати певні типи енергії, що діють на них, і згодом емітувати цю поглинену енергію як електромагнітне випромінювання. Знижувальні люмінесцентні матеріали поглинають електромагнітне випромінювання з більш високою частотою (коротшою довжиною хвилі) і ре-емітують його з нижчою частотою (більшою довжиною хвилі). Підвищувальні люмінесцентні матеріали поглинають електромагнітне випромінювання нижчої частоти і ре-емітують частину його з більш високою частотою. Люмінесцентні матеріали використовуються для кодування та маркування товарів масового виробництва, коштовних фірмових виробів та захищених документів. У певних випадках, підвищувальний люмінесцентний матеріал додають як приховану "мітку" до прозорої чи забарвленої покривної композиції чи друкарської фарби, яку наносять на марковані товари у формі штрих-кодів, емблем компанії, ярликів і т.д. Це дозволяє згодом розпізнати справжній виріб при боротьбі з підроблювачами та піратською продукцією.

Причиною світлового випромінювання люмінесцентних матеріалів є збуджені стани атомів чи молекул. Радіаційне згасання збуджених станів має характеристичний час згасання, який залежить від матеріалу і може змінюватись від часу життя менше ніж 10^{-9} с до кількох годин. Це означає, що між збудженням та випромінюванням світла існує певний проміжок часу. Більшість люмінесцентних матеріалів чи підвищувальних матеріалів, особливо, підвищувальних матеріалів, є придатними для створення машинно-зчитуваних кодів.

Придатність до машинного зчитування є необхідною умовою застосування підвищувальних матеріалів в товарах масового виробництва, оскільки воно широко використовується в автоматизації, процесах автоматичного сортування, контролі партій продукції, аутентифікації товарів, якості та упаковки. Звичайно, машинна зчитуваність використовується також в системах забезпечення захисту з метою виявлення підробок та шахрайства так званим методом "машинної верифікації".

Підвищувальні матеріали мають неорганічну природу і складаються по суті з кристалічної решітки, у якій присутні іони рідкісноземельних елементів як активатори та сенсibilізатори. Збуджувальні та емісійні характеристики підвищувальних матеріалів є власними характеристиками використаних рідкісних земель. Їх відповідні оптичне поглинання та процеси емісії викликані електронними переходами у неповністю заповненій 4f-оболонці рідкісноземельного іона. Ця електронна оболонка сильно екранована від хімічного оточення атома, так що зміни у кристалічній решітці, теплові коливання і т.п. мають на неї лише незначний вплив. Отже, іони рідкісноземельних елементів мають вузькосмугові спектри оптичного поглинання та емісії, які у значному ступені є незалежними від природи кристалічної решітки. Чіткі, розділені смуги поглинання та низький рівень взаємодії з кристалічною решіткою звичайно приводять до високого насичення кольору люмінесценції та високого квантового виходу люмінесценції.

Рідкісноземельні іони-активатори люмінесценції мають відносно довгоіснуючі збуджені стани і особливу електронну структуру. Це забезпечує можливість передачі одному окремому центру люмінесценції енергії двох чи більше фотонів підряд та її накопичення там. Електрон при цьому переходить на енергетичний рівень, вищий за відповідну енергію захопленого фотона. Коли цей електрон повертається зі свого вищого рівня до основного стану, емітується фотон, енергія якого дорівнює сумі накопичених енергій збуджених фотонів. У такий спосіб можна, наприклад, перетворити ІЧ-випромінювання на видиме світло. Як матеріал основи в основному використовуються галогеніди лужних та лужноземельних металів та галогеніди, оксигалогеніди і оксисульфіді ітрію, лантану та гадолінію, а як активатори -наприклад, Er^{3+} , Ho^{3+} та Tm^{3+} . Додатково в кристалічній решітці можуть бути присутніми ітербій(3+) та/або інші іони як сенсibilізатори для підвищення квантового виходу.

Підвищувальні матеріали, які є досить стабільними для введення в середовище носія, детально обговорювались в літературі з погляду на якість та кількість решіток основ, способів виробництва, рідкісноземельних активаторів, режимів збудження та детектування. Тому підроблювачі можуть мати доступ до підвищувальних матеріалів та опублікованої технології і, в кінцевому рахунку, відтворити захисне маркування; таким чином, подальший захист продукції вже не забезпечується.

Системи захисту продукції, описані в GB2258659 та GB2258660, включають захисне маркування, основане на підвищувальних матеріалах, які залежать від поглинання двох чи більше фотонів з однаковою довжиною хвилі. Це потребує активних іонів, які мають енергетичні рівні, розташовані майже на однаковій відстані, тобто такі, де принаймні відстань від основного до першого збудженого стану рідкісноземельного іона по суті дорівнює різниці енергій між першим та другим збудженими станами. Ця вимога, якій приблизно задовольняють лише Er^{3+} , Ho^{3+} та Tm^{3+} , створює таким чином великі обмеження спектру наявних підвищувальних продуктів.

Метою даного винаходу є усунення недоліків відомого рівня техніки.

Зокрема, метою даного винаходу є створення нових удосконалених ознак систем забезпечення захисту продукції.

Іншою метою винаходу є поліпшення захисних маркувань продукції, основаних на підвищувальних матеріалах.

Іншою метою винаходу є створення композиції та способу виробництва нових незвичайних підвищувальних матеріалів.

Ще іншою метою даного винаходу є удосконалений спосіб аутентифікації захищеного виробу.

Ці задачі вирішуються характерними ознаками незалежних пунктів формули винаходу.

Зокрема, вони вирішуються удосконаленою системою забезпечення захисту продукції, що включає щонайменше один підвищувальний матеріал, який включає щонайменше один іон активатора, що має дискретні енергетичні рівні, як принаймні частину захисного маркування та щонайменше один аутентифікувальний пристрій. Пристрій включає щонайменше одне джерело електромагнітного випромінювання щонайменше однієї першої попередньо обраної довжини хвилі та щонайменше одне друге джерело електромагнітного випромінювання щонайменше однієї другої попередньо обраної довжини хвилі, причому вказана перша та вказана друга довжини хвиль відрізняються одна від одної і обираються таким чином, щоб примусити підвищувальний матеріал вислати електромагнітне випромінювання при спільному опромінюванні щонайменше вказаними першою та другою довжинами хвиль. Вказане вислане електромагнітне випромінювання включає випромінювання щонайменше однієї третьої довжини хвилі, яка є характерною для повернення щонайменше одного електрона з енергетичного рівня вказаного іона-активатора, до якого електрон збуджується спільним випромінюванням щонайменше вказаними першою та другою довжинами хвиль.

Додаткова третя довжина хвилі відрізняється від вказаних першої та другої довжин хвиль.

Термін "система захисту продукції" позначає комбінацію сполуки, що має характерні властивості, з відповідним обладнанням для аутентифікації чи пристроєм зчитування/детектування, здатним вимірювати та/або аналізувати та/або кількісно визначати вказані характерні властивості за допомогою оптичного, електронного та/або механічного пристрою.

Термін захищений виріб слід розуміти як виріб, який включає вказаний підвищувальний матеріал із щонайменше одним іоном-активатором, що має дискретні енергетичні рівні як захисне маркування і який висилає випромінювання при комбінованому збудженні випромінюванням щонайменше двох довжин хвиль, які відрізняються одна від одної.

Захисне маркування може бути введене в покривну композицію, зокрема, у формі друкарської фарби, і нанесене як шар на захищений виріб. В іншому варіанті втілення, захисне маркування введене в матеріал, з якого складається захищений виріб, наприклад, в папір, з якого виготовлено банкноту. Захисне маркування може бути також нанесене на та/або введене в інше захисне маркування, таке як голограми.

Удосконалена система за даним винаходом збільшує можливості захисту продукції. Нанесення підвищувальних матеріалів для захисних маркувань більш не обмежене тими матеріалами, що мають енергетичні рівні, розташовані на майже однаковій відстані один від одного, а дозволяє, у відповідності до винаходу, використання будь-якого довільного рідкісноземельного активатора, за умови, що він має достатньо довгоіснуючий проміжний збуджений стан та матрицю основи, стійку до середовища застосування. Таким чином, група рідкісноземельних іонів-активаторів істотно розширюється.

Обладнання для аутентифікації включає два чи кілька джерел електромагнітного випромінювання, у яких перше джерело емітує випромінювання першої попередньо обраної довжини хвилі, а друге джерело емітує випромінювання другої попередньо визначеної довжини хвилі. Додаткові джерела можуть емітувати випромінювання іншої довжини хвилі. Джерела можуть бути скомбіновані в одному фізичному пристрої. Краще, джерело/джерела електромагнітного випромінювання є лазером/лазерами або включають лазери. В люмінесцентному матеріалі, де ширина першої забороненої зони між основним та першим збудженим станом іона-активатора відрізняється від ширини другої забороненої зони між вказаними першим та другим збудженими станами, випромінювання першої довжини хвилі, яке згідно з рівнянням Планка $\Delta E = h\nu$ відповідає ширині вказаної першої забороненої зони, спричинить лише заповнення вказаного першого збудженого стану іонів активатора. Одночасне опромінювання джерелом вказаної другої довжини хвилі, що відповідає ширині вказаної другої забороненої зони, може підняти популяцію іонів у вказаному першому збудженому стані до вказаного другого, вищого збудженого стану. Популяція іонів у другому збудженому стані, що утворюється при цьому, є приблизно пропорційною добутку інтенсивностей випромінювання обох - вказаного першого та вказаного другого - джерел світла. Електрон переходить з основного у перший збуджений стан під дією випромінювання першої попередньо обраної довжини хвилі, і далі переходить з першого збудженого стану у другий збуджений стан під дією випромінювання другої попередньо обраної довжини хвилі. Необов'язково, електрон збуджується до ще вищих збуджених станів шляхом додаткового експонування підвищувального матеріалу випромінюванням придатної довжини хвилі. Необхідною умовою є можливість збудження електрона енергією випромінювання першої та другої довжин хвиль. Коли електрон повертається з другого чи будь-якого вищого енергетичного стану в будь-який нижчий енергетичний стан, емітує електромагнітне випромінювання характерної третьої попередньо визначеної довжини хвилі.

В іншому варіанті втілення винаходу, електрон збуджується з основного стану до першого збудженого стану під дією випромінювання першої попередньо обраної довжини хвилі, потім повертається до "проміжного" стану, який має меншу енергію, ніж перший збуджений стан, але не ідентичен за енергією основному стану, і після цього збуджується з цього "проміжного" стану до другого збудженого стану під дією другої попередньо обраної довжини хвилі. Збудження до другого чи вищих збуджених станів може таким чином розглядатись як коперативне збудження щонайменше двома спектрально визначеними джерелами світла.

В контексті даного винаходу обладнання для аутентифікації є переносним чи стаціонарним. Лазер чи лазери можуть емітувати випромінювання попередньо обраної довжини хвилі у безперервному режимі. В кращому варіанті втілення лазер емітує випромінювання в імпульсному режимі, причому імпульси мають пікову потужність, достатню для індукування придатної для детектування емісії вказаного підвищувального матеріалу. Краще, лазер має потужність імпульсу, що дорівнює чи перевищує 1Вт, ще краще, становить приблизно 10Вт.

Зокрема, у випадку переносного обладнання, частота повторення імпульсів та тривалість лазерних імпульсів обираються у такий спосіб, щоб середня потужність лазера була достатньо малою, щоб не створювати небезпеки для очей. Краще, середня потужність лазера дорівнює чи менша за 5мВт, ще краще, дорівнює чи менша за 1мВт, і, найкраще, дорівнює чи менша за 0,5мВт. Для задоволення обмеження на середню потужність, встановленого для уникнення ризику ушкодження очей, тривалість лазерних імпульсів дорівнює чи менша за 10мс, краще, дорівнює чи менша за 1мс, і, найкраще, дорівнює чи менша за 100 нс. З цієї саме причини частота повторення імпульсів дорівнює чи менша за 10 кГц, краще, дорівнює чи менша за 1КГц, і найкраще, дорівнює чи менша за 100Гц. У тому випадку, коли обладнання для аутентифікації включає більш ніж один лазер, особливо, коли обладнання для аутентифікації є переносним, усі лазери працюють в імпульсному режимі, який задовольняє наведеним вище обмеженням. Краще, всі лазери задовольняють вимогам до лазерів класу 1.

Обладнання для аутентифікації далі включає оптичні елементи для спрямовування та/або фокусування лазерного променя на підвищувальний матеріал або для створення паралельного променя світла. Додатково, воно може включати оптоелектронні детекторні пристрої. Обладнання для аутентифікації може бути спряженим з комп'ютером чи керуючою мікросхемою, які оцінюють та обробляють дані емісії.

Опромінювання щонайменше першою та другою попередньо обраними довжинами хвиль може здійснюватись точно одночасно або із затримкою в часі одна від одної. Час затримки може бути обраний в межах діапазону часів життя відповідних збуджених станів.

В контексті даного винаходу термін "електромагнітне випромінювання" охоплює випромінювання (як для збудження, так і для емісії) з довжиною хвилі від 1нм до 1мм. Однак, більша частина збуджувального випромінювання та більша частина емітованого випромінювання є випромінюванням з довжиною хвилі в інтервалі від 100нм до 10мкм, тобто охоплює невидиме УФ та 14 електромагнітне випромінювання.

Емітоване згодом випромінювання певної попередньо визначеної третьої довжини хвилі, що використовується для детектування, знаходиться в інтервалі від 150 до 2500нм. В кращому варіанті втілення винаходу, емітоване згодом випромінювання певної попередньо визначеної третьої довжини хвилі, що використовується для детектування, є видимим неозброєним оком і знаходиться в інтервалі від 400 до 600нм. За іншим варіантом, попередньо визначена третя довжина хвилі є придатною для детектування кремнієвим детектором.

В іншому варіанті втілення даного винаходу, певна третя довжина хвилі, що використовується для детектування, є невидимою неозброєним оком і знаходиться краще в діапазоні від 180 до 400нм.

В ще іншому варіанті втілення винаходу, емітоване випромінювання певної довжини хвилі, що використовується для детектування підвищувального матеріалу, є невидимою неозброєним оком людини і знаходиться краще в інтервалі від 700 до 2500нм, краще, в інтервалі від 1100 до 2500нм.

В ще іншому варіанті втілення винаходу, випромінювання певної третьої довжини хвилі є придатним для машинного детектування та зчитування. Чутливість ока становить приблизно 1лм/м^2 для кольорових рецепторів і $0,01\text{лм/м}^2$ для рецепторів білого світла. Придатний для детектування в цьому контексті означає, що емісія може бути виявлена за допомогою відповідного оптоелектронного детекторного пристрою. Оптоелектронне детектування можливе упритул до рівня лічби окремих фотонів, що відповідає приблизно $10\text{-}14\text{лм/м}^2$. У випадку електронного/оптоелектронного детектування немає потреби у збудженні підвищувального матеріалу безперирвним променем вказаної першої та вказаної другої попередньо обраних довжин хвиль. Може бути детектований відгук навіть на одиничні збуджувальні імпульси обох довжин хвиль. Це є можливим тому, що звичайні відомі пристрої електронного детектування є досить швидкодіючими для розпізнавання емісії випромінювання, що має певну довжину хвилі, навіть якщо тривалість його імпульсів має порядок мікросекунд чи менше. "Інерція" людського ока перешкоджає візуальному детектуванню подій, швидших за 1/10 секунди. Таким чином, оптоелектронний детекторний пристрій може бути відрегульований так, щоб він функціонував цілком непомітно, навіть із звичайними підвищувальними матеріалами, які самі по собі мають добре видимий відгук. Приховане детектування підвищує захисний потенціал способу за даним винаходом.

Підвищувальні матеріали з рідкісноземельними іонами-активаторами, що мають приблизно однакові енергетичні інтервали між основним станом та кількома першими збудженими станами, є вже добре відомими в області систем забезпечення захисту. На додаток до них, даний винахід пропонує використання рідкісноземельних іонів-активаторів, що мають нерегулярно розташовані енергетичні інтервали між їх різними станами для підвищувальних фосфорів іншого типу, які є придатними для систем захисту.

Підвищувальний матеріал може бути кристалічним компонентом, обраним з групи, що складається з чистих або змішаних подвійних галогенідів лужних та лужноземельних елементів і лантанодів та чистих чи змішаних оксигалогенідів та окисульфідів ітрію, лантану чи гадолінію, як матрицею основи, що включає рідкісноземельні іони як активатори і, необов'язково, як сенсibilізатори.

Краще, підвищувальний матеріал є пігментом з розміром частинок в інтервалі від 0,1мкм до 50мкм, краще, в інтервалі від 1мкм до 20мкм, і ще краще, від 3мкм до 10мкм.

В кращому варіанті втілення даного винаходу, пігмент, що використовується в системі захисту продукції, включає склокерамічні частинки.

Склокерамічні матеріали є твердими композитами, які утворюються при контрольованому розкльованні стеклов. Вони можуть бути виготовлені шляхом нагрівання придатних стеклов-прекурсорів для проходження часткової кристалізації частини композиції скла. Склокерамічні матеріали включають, таким чином, певну кількість кристалічної фази в матричній скляній фазі.

Краще, кристалічна фаза склокерамічного матеріалу є люмінесцентним матеріалом. Це становить сообливиий інтерес та цінність для люмінесцентних матеріалів, які є нестабільними у звичайному середовищі, і які у такий

спосіб можуть бути захищені від негативного впливу кисню, вологості і т.п. Скляна матриця захищає кристали від розчинення у агресивному середовищі і забезпечує можливість введення в покривну чи іншу подібну композицію. Таким чином, нові типи люмінесцентних матеріалів є придатними для друкарського нанесення у цей спосіб.

Багато фотофізично інтересних матеріалів люмінесцентних основ є, наприклад, водорозчинними у певному чи у значному ступеню, як фториди, хлориди чи броміди лантаноїдних елементів. Розчинність спричинена досить слабкими електростатичними силами зв'язку з однозарядженими негативними аніонами у решітці. Такі матеріали виявляють, з цієї саме причини та/або внаслідок присутності важких іонів, лише низькочастотні коливальні моди (фононі моди) своїх кристалічних решіток. Відсутність високочастотних коливальних мод призводить до значно збільшених часів життя збудженого стану і квантових виходів люмінесценції. Причина цього полягає в тому, що ймовірність коливальної дезактивації електронно збудженого іона активатора є низькою, якщо ширина забороненої зони до наступного нижчого електронного рівня набагато більша за енергію найвищої коливальної моди (енергію фононів) кристалічної решітки. Перенесення енергії до кристалічної решітки у таких випадках стає нехтовно малим. Матеріали основи з низькою енергією фононів будуть, таким чином, дуже бажаними, особливо в області підвищувальних фосфорів, де для досягнення високих квантових виходів потрібні довгоіснуючі збуджені стани. На жаль, водорозчинність та чутливість до вологи галогенідів лантаноїдів та споріднених матеріалів досі перешкоджали їх відповідному використанню у техніці.

Краще, кристалічний компонент склокерамічного матеріалу має енергію фононів, що не перевищує 580см^{-1} , краще, не перевищує 400см^{-1} , і ще краще, не перевищує 350см^{-1} . Ці величини відповідають твердим матеріалам з досить низькою енергією фононів, що є особливо придатними як основи люмінесцентних матеріалів, тому що вони дозволяють емісію зі збуджених енергетичних рівнів, які б інакше гасилися у твердих матеріалах з високою енергією фононів, таких як оксиди і т.п.

Фонони, як згадувалося, є коливаннями кристалічної решітки матеріалу. Відповідна енергія фонона зв'язана з частотою N найвищої вимірної смуги поглинання сполуки в середній ІЧ-області (MIR) рівнянням Планка $E=h\nu$. Якщо збуджений рідкісноземельний іон має можливість переходу між двома відповідними енергетичними рівнями, який лише в кілька разів перевищує енергію фононів решітки основи, то енергія краще швидко розсіюється у кристалічній решітці без випромінювання електромагнітної радіації (безвипромінювальний перехід). У решітці основи з набагато нижчою енергією фононів такий саме перехід скоріше створить випромінювання. У проміжних випадках обидва процеси - випромінювальна та безвипромінювальна дезактивація - будуть конкурувати один з одним.

В іоні Pr^{3+} рівень $^1\text{G}_4\text{Pr}^{3+}$ розташований лише на 3000см^{-1} вище рівня $^3\text{F}_4$. В оксидній матриці, такий як празеодимове скло, для переходу через цю заборонену зону потрібно лише кілька коливальних фононів Si-O (1100см^{-1}). Отже, будь-який збуджений електрон з рівня G_4 швидко повертається на рівень $^3\text{F}_4$ за рахунок збудження фононів кристалічної решітки, без створення електромагнітного випромінювання відповідної довжини хвилі. У легovanій Pr^{3+} матриці LaF_3 енергія фонона становить 350см^{-1} , і перехід іона Pr^{3+} з $^1\text{G}_4$ на $^3\text{F}_4$ відбувається випромінювально. Крім того, час життя стану $^1\text{G}_4$ значно збільшується.

Оскільки енергії фононів визначаються силою зв'язків та масами іонів, що утворюють кристалічну решітку, важкі елементи зі слабкими зв'язками належать до матеріалів з найнижчою енергією фононів. Стекла на основі фторидів важких металів, такі як, наприклад, ZBLAN ($53\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$) мають максимальну енергію фононів удвічі нижчу, ніж силікати, і тому потребують удвічі більше фононів для гасіння $^1\text{G}_4$ -рівня Pr^{3+} . Стекла ZBLAN , які є добре відомою решіткою основи, що використовується у лазерній та волоконнооптичній техніці, можуть також використовуватись як скляний компонент склокерамічних композитів за даним винаходом.

Краще, склокерамічний матеріал є по суті прозорим для електромагнітного випромінювання в діапазоні від 450нм до 750нм , тобто, у видимій області електромагнітного спектра. Прозорість склокерамічних матеріалів визначається середніми розмірами кристалічних включень та/або різницею показників заломлення між кристалами та скляною матрицею.

В кращому варіанті втілення, середній розмір кристалів не перевищують 40нм .

В іншому кращому варіанті втілення, середня відстань від одного кристала до іншого кристала, включених у скляну матрицю, не повинна перевищувати 50нм , краще, не перевищує 40нм . Крім прозорості, іншим аспектом, пов'язаним з обмеженнями розміру кристалів, є захист кристалів скляною матрицею. Кристали матеріалу основи, що виявляють підвищувальні властивості, які мають погану стійкість до впливу навколишнього середовища і є фізично чи хімічно нестійкими до дії органічних смол, розчинників, вологості і т.п., можуть бути ефективно захищені скляною матрицею, яка має таку хімічну та фізичну стійкість. Навіть помел склокерамічного матеріалу до потрібного розміру частинок несподівано не чинить негативного впливу на підвищувальні властивості склокерамічного матеріалу. Кристали залишаються в достатньому ступеню захищеними скляною матрицею, якщо кристали є досить малими.

В кращому варіанті втілення, щонайменше один кристал, оточений скляною матрицею, включає активний іон.

В контексті даного винаходу, активні іони та/або іони сенсibilізатора, присутні щонайменш в одному з кристалів у скляній матриці, є іонами рідкісноземельних елементів, що мають відповідну електронну структуру, причому особливо придатними є іони рідкісноземельних елементів, обрані з групи, що складається з Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} та Yb^{3+} .

В кращому варіанті втілення даного винаходу склокерамічний матеріал є оксифторидним склокерамічним матеріалом. Оксифториди мають низьку енергію фононів фторидної матриці і стійкість та механічні властивості оксидного скла. Оксидне скло визначатиме механічні та фізичні властивості композиту, у той час як оптичні

властивості активного іона будуть визначатися включеннями фторидної кристалічної фази.

Краща скляна матриця оксифторидних матеріалів складається по суті з NAS-скла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). NAS як скло-основа має сприятливі властивості щодо плавлення та формування, має добру прозорість та чудову стійкість. Вміст SiO_2 краще становить від 30% мол. до 90% мол. у молярному складі скла, краще, від 50% мол. до 80 % мол. Чим вище вміст SiO_2 у стеклах, тим більша їх в'язкість і тим легше вони формуються у великі блоки. Однак, здатність до утримування фторидів буде нижчою, ніж у стеклах з вмістом SiO_2 , ближчим до нижньої межі. SiO_2 може бути заміщений, наприклад, GeO_2 , а Al_2O_3 - Ga_2O_3 . Лужна складова (Na_2O) може бути повністю чи частково заміщена на інші луги, суміш лугів чи лужноземельні матеріали, такі як BaO . До скла NAS може бути додано багато інших інгредієнтів з метою модифікації та регулювання показника заломлення, коефіцієнта розширення, стійкості, густини та кольору скляної матриці.

Краще, кристалічна фаза оксифторидів включає LaF_3 . Склокерамічні матеріали, що містять LaF_3 , можуть бути одержані шляхом термічної обробки з відпалюванням стеклових NAS з високим вмістом Al_2O_3 , насичених LaF_3 . Розчинність LaF_3 визначається вмістом Al_2O_3 у склі. Рівні LaF_3 , набагато нижчі за межу розчинності, приводять до одержання стабільних стеклових, які не утворюють склокерамічного матеріалу при термообробці. Отже, вміст LaF_3 у склі має знаходитись у межах $\pm 15\%$, краще, 10%, від границі розчинності LaF_3 . У випадку заміщення лужної складової на лужноземельні композиції розчинність LaF_3 збільшується. Тому вміст LaF_3 має бути збільшеним. Склокерамічні матеріали, що містять LaF_3 , виявляють хімічну стійкість, яка за багатьма аспектами краще, ніж у склокерамічних матеріалів, що використовувались раніше, наприклад, у склокерамічних матеріалів типу ZBLAN.

Кристалічна фаза LaF_3 дозволяє розподіл у ній будь-якої рідкісної землі. Таким чином, шляхом заміщення частини чи усього La^{3+} на інші іони рідкісноземельних елементів може бути одержана величезна кількість підвищувальних та знижувальних матеріалів з дуже незвичайними електронними структурами, які є чутливими до збуджувального випромінювання, що звичайно не використовується у відомих фосфорах для систем захисту продукції. Отже, використання склокерамічних матеріалів у поєднанні з дво- чи багатотонним збудженням у відповідності до удосконаленої системи захисту продукції за даним винаходом істотно розширює спектр доступних люмінесцентних матеріалів, здатних емітувати у підвищувальному режимі.

В кращому варіанті втілення, оксифторидний склокерамічний матеріал є прозорим та безбарвним на вигляд.

Шляхом точного регулювання мікроструктури можна досягти прозорості оксифторидного склокерамічного матеріалу, еквівалентної кращим оптичним стеклам. Загалом мікроструктура склокерамічного матеріалу, що містить LaF_3 , є функцією температури термообробки. Після термообробки при 750°C протягом 4 год. видно велику кількість відносно малих (біля 7 нм) кристалів LaF_3 . При вищій температурі кристаліти виростають крупнішими. При 800°C середній кристал має розмір 20 нм (по найдовшій осі), а при 825°C спостерігаються кристаліти із середнім розміром більше 30 нм. Оскільки відповідний розмір кристалітів є одним з факторів впливу на прозорість, склокерамічні матеріали, що утворюються при 750°C протягом 4 год., є найпрозорішими з усіх. Навіть при збільшенні розміру кристалітів, пов'язаному з проведенням термообробки при температурі до 775°C , прозорість залишається вищою, ніж у необробленого матеріалу. Прозорість визначають як функцію екстинкції, що є сумою загальних втрат від ефектів розсіювання та поглинання. Вище 850°C оксифторидні склокерамічні матеріали стають непрозорими.

Відпалений склокерамічний матеріал може бути помелений на пігмент. Оптимальний розмір частинок для більшості друкарських областей застосування становить порядку від 3 до 10 мкм. Після введення таких прозорих частинок оксифторидного склокерамічного матеріалу в прозору основу покриття чи фарби невидиме кодування продуктів може бути нанесене на субстрат. Оскільки можуть бути розроблені оксифторидні склокерамічні пігменти з емісійними властивостями, що не відповідають збудному випромінюванню зі звичайно використовуваними довжинами хвиль, потенційному підроблювачу буде дуже важко локалізувати та ідентифікувати маркування чи відтворити пігмент.

Наступною частиною даного винаходу є удосконалений спосіб аутентифікації захищеного виробу, який включає стадії

а) добору щонайменше одного підвищувального матеріалу, що має електронну структуру, яка включає дискретні енергетичні рівні,

б) добору засобів емітування електромагнітного випромінювання щонайменше однієї першої попередньо обраної довжини хвилі та щонайменше однієї другої попередньо обраної довжини хвилі і, необов'язково, інших довжин хвиль, причому принаймні вказана перша та вказана друга довжини хвиль відрізняються одна від одної,

с) експонування вказаного підвищувального матеріалу, обраного на стадії а), випромінюванням щонайменше вказаної першої та вказаної другої попередньо обраних довжин хвиль, визначених на стадії б), при якому перша довжина хвилі збуджує щонайменше один електрон з першого енергетичного рівня до щонайменше одного другого енергетичного рівня, що має енергію, вищу за вказаний перший рівень, а вказана друга довжина хвилі збуджує вказаний електрон з другого енергетичного рівня до щонайменше одного третього енергетичного рівня, причому вказаний третій енергетичний рівень має енергію, вищу за вказаний другий енергетичний рівень,

д) необов'язково, експонування вказаного підвищувального матеріалу додатковим випромінюванням щонайменше однієї додаткової довжини хвилі, яке збуджує електрон до енергетичних рівнів, що мають енергію, вищу за вказаний третій рівень,

е) реєстрацію спектра емісії, спричиненої згасанням вказаних збуджених станів вказаного підвищувального матеріалу,

ф) аналізу вказаного спектра емісії на присутність щонайменше однієї довжини хвилі, яка є характерною для повернення щонайменше одного електрона з щонайменше вказаного третього чи вищого енергетичного рівня.

Хоч перша та друга попередньо обрані довжини хвиль повинні обиратись таким чином, щоб вони відрізнялись одна від одної, наступні довжини хвиль можуть бути такими саме, як перша та/або друга довжини хвиль, або можуть бути зовсім іншими.

Альтернативний спосіб аутентифікації захищених виробів, який включає стадії:

а) добору щонайменше одного підвищувального матеріалу, що має електронну структуру, яка включає дискретні енергетичні рівні,

б) добору щонайменше одного джерела електромагнітного випромінювання, яке емітує промінь з довжинами хвиль з попередньо обраного діапазону частот, що включає щонайменше одну першу довжину хвилі, здатну збудити щонайменше один електрон у підвищувальному матеріалі, обраному на стадії а), з першого енергетичного рівня до щонайменше одного другого енергетичного рівня, що має енергію, вищу за вказаний перший рівень, та щонайменше одну другу довжину хвилі, здатну збудити вказаний електрон з другого енергетичного рівня до щонайменше одного третього енергетичного рівня, який має енергію, вищу за вказаний другий енергетичний рівень, причому вказана перша та вказана друга довжини хвиль відрізняються одна від одної,

с) експонування вказаного підвищувального матеріалу, обраного на стадії а), вказаним променем з довжинами хвиль, визначеними на стадії б),

д) виміру спектра поглинання вказаного підвищувального матеріалу,

т) аналізу вказаного спектра поглинання на повне та/або істотне поглинання попередньо обраної довжини хвилі, яка відрізняється від першої довжини хвилі, зокрема, вказаної другої довжини хвилі.

У цьому способі випромінювання емітується також підвищувальним матеріалом. Однак, спосіб детектування полягає не у вимірі емітованого випромінювання, а у визначенні характеристик поглинання. Лінії поглинання спостерігаються на довжинах хвиль, що відповідають спектральним переходам із заселених рівнів збудженого стану на пусті вищі збуджені рівні.

Ще один альтернативний спосіб аутентифікації захищених виробів, який включає стадії:

а) добору щонайменше одного люмінесцентного матеріалу, що має електронну структуру, яка включає дискретні енергетичні рівні,

б) добору щонайменше одного джерела електромагнітного випромінювання з емісією щонайменше на одній першій довжині хвилі, при інтенсивності, здатній збудити значну частину вказаного матеріалу до першого чи вищого збудженого стану, і щонайменше на одній другій довжині хвилі, що істотно відрізняється від вказаної першої довжини хвилі, яка відповідає спектральному поглинанню вказаного матеріалу у вказаному першому чи вищому збудженому стані,

с) експонування вказаного матеріалу, обраного на стадії а), вказаним джерелом електромагнітного випромінювання, визначеним на стадії б),

д) реєстрації поглинання світла вказаного матеріалу на вказаній другій довжині хвилі,

е) аналізу зареєстрованого поглинання світла за стадією д) на присутність чи відсутність вказаного матеріалу.

В усіх способах аутентифікації захищеного виробу підвищувальний матеріал за стадією а) є принаймні частиною захисного маркування, нанесеного на та/або введенного у захищений виріб.

Частиною даного винаходу є далі захисне маркування, яке створює електромагнітну емісію з певною довжиною хвилі як ідентифікаційну ознаку, причому вказане електромагнітне випромінювання виникає як емісія антистоксового матеріалу в результаті збудження вказаного антистоксового матеріалу електромагнітним випромінюванням щонайменше двох різних довжин хвиль.

В іншому варіанті втілення, захисне маркування є частиною захищеного виробу.

Далі винахід буде пояснений з посиланнями на креслення:

Фігура 1 показує схематичне зображення системи забезпечення захисту продукції, яка складається з підвищувального матеріалу та обладнання для аутентифікації, що включає два джерела електромагнітного випромінювання та детекторний пристрій.

Фігура 2 показує схематичне зображення енергетичних рівнів та оптичних переходів у підвищувальних матеріалах, на якому представлені а) матеріал з енергетичними рівнями, розташованими на однаковій відстані один від одного, придатний для збудження однією довжиною хвилі (відомий рівень техніки) і б) матеріал з енергетичними рівнями, розташованими на різній відстані, який потребує збудження багатьма довжинами хвиль, щонайменше, двома довжинами хвиль.

Фігура 1 зображує обладнання для аутентифікації 1, яке є частиною системи забезпечення захисту за даним винаходом. Є два лазерні діоди 2 та 3, здатні емітувати випромінювання, що має різні довжини хвиль λ_2 та λ_3 . Їх світло спрямовується до оптичної системи 4 за допомогою двох дихроїчних дзеркал 5 та 6, а потім фокусується на маркуванні 7, яке включає підвищувальний матеріал. Маркування 7 нанесене на поверхню продукту 7а. Сигнал відгуку маркування 7 фокусується цією самою оптичною системою 4, проходить дихроїчні дзеркала 5 та 6 і крізь фільтр 10 надходить до фото детектора 8. Цей варіант втілення з двома джерелами збудження дозволяє ефективно одержувати сигнали перетвореної підвищеної частоти від антистоксових матеріалів, що не мають енергетичних рівнів, розташованих на однаковій відстані один від одного у своїй електронній структурі. Мікросхема контролера приєднана до джерела живлення 12 і активує імпульсні лазери 2 та 3 відповідною збудною часовою послідовністю. Схема контролера 9 також одержує вихідний сигнал фотодетектора 8 для аналізу сигналу відгуку підвищеної частоти. Призначенням фільтра 10 є селекція відповідної довжини хвилі сигналу відгуку. Може бути передбачений дисплей 11 для індикації результату операції аутентифікації.

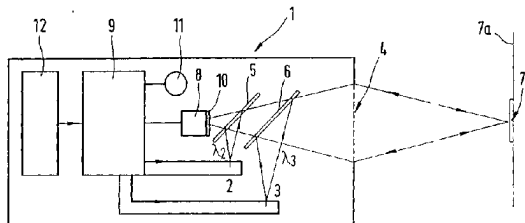
Фігура 2 зображує схематично два варіанти розташування енергетичних рівнів електрона, які зустрічаються

у підвищувальних матеріалах на основі іонів рідкісноземельних елементів.

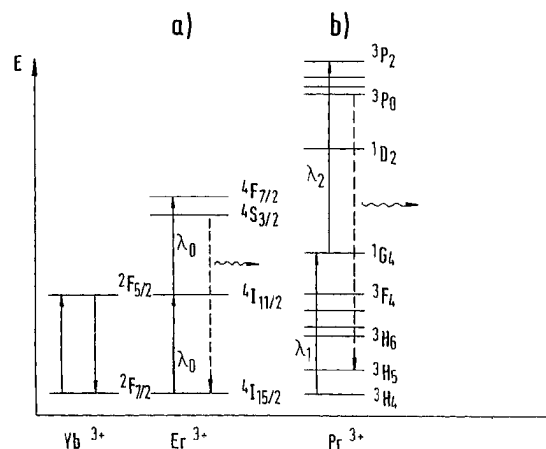
Фіг.2а зображує схему енергетичних рівнів матеріалу, який має енергетичні рівні, розташовані на приблизно однаковій відстані. В даному прикладі, втіленому, наприклад, у $Y_2O_2S:Er,Yb$, ітербій(3+) виконує роль іона-сенсibilізатора, а ербій(3+) - іона-активатора. Під дією ІЧ-випромінювання з довжиною хвилі 980nm іон ітербію збуджується зі свого основного стану ($^2F_{7/2}$) до першого збудженого стану ($^2F_{5/2}$). Енергія збудженого Yb^{3+} згодом передається іону Er^{3+} , збуджуючи його з його основного стану ($^4I_{15/2}$) до першого збудженого стану ($^4I_{11/2}$). Шляхом подальшого опромінювання збудженого іона Er^{3+} ІЧ-випромінюванням з довжиною хвилі 980nm він може бути збуджений до другого, вищого збудженого стану ($^4F_{7/2}$). Цей другий збуджений стан згасає у безвипромінювальний спосіб до довгоіснуючого стану $^4S_{3/2}$, який у свою чергу згасає до основного стану Er^{3+} ($^4I_{15/2}$) під дією зеленого світла з довжиною хвилі 550nm.

Фіг.2b зображує схему енергетичних рівнів підвищувального матеріалу з енергетичними рівнями, розташованими на неоднаковій відстані, який входить до складу маркування 7 на Фіг.1. Такі матеріали потребують дво- чи багатовхвильового збудження за допомогою комбінації двох чи кількох лазерів. Як приклад, зображені схема енергетичних рівнів та механізм двостадійного підвищувального перетворення іона Pr^{3+} в оксифторидному склокерамічному композиті. Люмінесцентною матрицею-основною є $LaF_3:Pr$, який є кристалічним компонентом згаданого склокерамічного матеріалу. Опромінювання матеріалу ІЧ-випромінюванням першої попередньо обраної довжини хвилі (1014nm) збуджує частину іонів Pr^{3+} з основного стану 3H_4 до збудженого стану G_4 . З цього останнього не можна досягти ніякого іншого збудженого стану за допомогою випромінювання 1014nm. Однак, додаткове опромінювання матеріалу другою, коротшою довжиною хвилі (850nm) збуджує деякі зі збуджених іонів Pr^{3+} в стані 1G_4 до вищого збудженого стану 3P_2 . Збуджений стан 3P_2 згодом згасає у безвипромінювальний спосіб до стану 3P_0 , який у свою чергу згасає до стану 3H_5 під дією емісії видимого випромінювання 530nm. Потім стан 3H_5 повертається до основного стану 3H_4 у безвипромінювальний спосіб.

Якщо лазери працюють в імпульсному режимі, імпульсне збудження підвищувального матеріалу має здійснюватись з відповідним збігом у просторі та часі для забезпечення успіху другого збудження, яке повинно відбуватись протягом періоду життя популяції першого збудженого стану. Ця ж сама умова повинна виконуватись у випадках, коли ще вищі збуджені стани мають бути досягненні за допомогою випромінювання на додаткових довжинах хвиль. Однак, у певних випадках, може виявитись корисною затримка у часі в інтервалі від 0,1мс до 1000мс між імпульсами різної довжини хвилі, для того, щоб дозволити протікання у матеріалі детермінованих процесів внутрішнього перенесення енергії, які приводять до заселення бажаного збудженого стану. Оскільки такі процеси внутрішнього перенесення енергії є характерними для кожного матеріалу, дво- чи багатовхвильове імпульсне збудження з відповідною затримкою у часі дає змогу розробити та ідентифікувати люмінесцентні матеріали із ще більш характерними ознаками.



ФІГ. 1



ФІГ. 2

Формула винаходу

1. Система забезпечення захисту продукції, що включає
 - щонайменше один частотопідвищувальний матеріал, який включає щонайменше один іон-активатор, що має дискретні енергетичні рівні, як принаймні частину захисного маркування, і
 - один пристрій для аутентифікації, яка відрізняється тим, що пристрій для аутентифікації включає щонайменше одне джерело електромагнітного випромінювання з щонайменше однією попередньо вибраною довжиною хвилі та щонайменше одне друге джерело електромагнітного випромінювання з щонайменше однією другою попередньо вибраною довжиною хвилі, причому вказані перша та друга довжини хвилі відрізняються одна від одної і вибираються таким чином, щоб примусити частотопідвищувальний матеріал посилати електромагнітне випромінювання при комбінованому опромінюванні принаймні вказаними першою та другою довжинами хвиль, і вказане електромагнітне випромінювання, що посиляється, включає випромінювання щонайменше ще однієї третьої довжини хвилі, яке є характерним для повернення щонайменше одного електрона з енергетичного рівня вказаного іона-активатора, до якого щонайменше вказаний електрон збуджується комбінованим опромінюванням щонайменше вказаною першою та щонайменше вказаною другою довжинами хвиль.
2. Система забезпечення захисту продукції за п. 1, яка відрізняється тим, що вказане перше та вказане друге джерело електромагнітного випромінювання включають один лазер кожне.
3. Система забезпечення захисту продукції за п. 2, яка відрізняється тим, що вказаний лазер здатний працювати в імпульсному режимі.
4. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 1-3, яка відрізняється тим, що вказаний пристрій для аутентифікації включає щонайменше один оптоелектронний детекторний пристрій.
5. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 1-4, яка відрізняється тим, що пристрій для аутентифікації додатково включає оптичні елементи для спрямування та/або фокусування лазерного променя на частотопідвищувальному матеріалі.
6. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 1-5, яка відрізняється тим, що додаткова третя довжина хвилі знаходиться в інтервалі від 150 до 3000 нм.
7. Система забезпечення захисту продукції за п. 6, яка відрізняється тим, що додаткова третя довжина хвилі знаходиться в інтервалі від 400 до 700 нм.
8. Система забезпечення захисту продукції за п. 6, яка відрізняється тим, що додаткова третя довжина хвилі знаходиться в інтервалі від 180 до 400 нм.
9. Система забезпечення захисту продукції за п. 6, яка відрізняється тим, що додаткова третя довжина хвилі знаходиться в інтервалі від 700 до 2700 нм, переважно, в інтервалі від 1100 до 2500 нм.
10. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 1-9, яка відрізняється тим, що частотопідвищувальний матеріал є машиночитабельним.
11. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 1-10, яка відрізняється тим, що частотопідвищувальний матеріал включає щонайменше один кристалічний компонент, вибраний з групи, що складається з чистих чи змішаних галогенідів лантаноїдів та лужних і лужноземельних елементів, чистих чи змішаних оксигалогенідів ітрію, лантану та гадолінію і оксисульфідів ітрію, лантану та гадолінію, як матрицю основи, яка за потреби містить включені іони рідкісноземельних елементів як активатори і, додатково, за потреби, сенсibilізатори.
12. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 1-11, яка відрізняється тим, що вказаний частотопідвищувальний матеріал включає частинки склокерамічного матеріалу.
13. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 1-12, яка відрізняється тим, що частотопідвищувальний матеріал є пігментом, який має розмір частинок в діапазоні від 0,1 до 50 мкм, краще в діапазоні від 1 до 20 мкм, і найкраще - від 3 до 10 мкм.
14. Система забезпечення захисту продукції за п. 12, яка відрізняється тим, що вказаний кристалічний компонент вказаного склокерамічного композитного матеріалу має енергію фононів, що не перевищує 580 см^{-1} , краще, не перевищує 400 см^{-1} і найкраще - не перевищує 350 см^{-1} .
15. Система забезпечення захисту продукції за п. 12 або 14, яка відрізняється тим, що склокерамічний композитний матеріал є по суті прозорим для електромагнітного випромінювання в діапазоні від 400 до 750 нм.
16. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 12-15, яка відрізняється тим, що кристалічний компонент вказаного склокерамічного матеріалу має середній розмір, який дорівнює чи менший за 50 нм, краще дорівнює чи менший за 40 нм.
17. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 12-16, яка відрізняється тим, що вказаний кристалічний компонент вказаного склокерамічного композитного матеріалу включає щонайменше один активний іон для створення здатності перетворювати довгохвильове світлове випромінювання на короткохвильове.
18. Система забезпечення захисту продукції за п. 17, яка відрізняється тим, що вказаний активний іон і, за потреби, вказаний сенсibilізатор є іоном рідкісноземельного елемента, вибраного з групи, що складається з Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} та Yb^{3+} .
19. Система забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 12-18, яка відрізняється тим, що склокерамічний матеріал є оксифторидним склокерамічним матеріалом.
20. Система забезпечення захисту продукції за п. 19, яка відрізняється тим, що кристалічний компонент склокерамічного композитного матеріалу включає LaF_3 .
21. Система забезпечення захисту продукції за п. 19 або 20, яка відрізняється тим, що скляна матриця

вказаного склокерамічного композитного матеріалу складається суттєво з $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

22. Спосіб аутентифікації захищеного виробу, краще, з системою забезпечення захисту продукції за будь-яким з пп. 1-21, який включає стадії:

а) добору щонайменше одного частотопідвищувального матеріалу, що має електронну структуру, яка включає дискретні енергетичні рівні,

б) добору засобів емітування електромагнітного випромінювання щонайменше однієї першої попередньо вибраної довжини хвилі та щонайменше однієї другої попередньо вибраної довжини хвилі і, за потреби, інших довжин хвиль, причому принаймні вказана перша та вказана друга довжини хвиль відрізняються одна від одної,

в) експонування вказаного частотопідвищувального матеріалу, вибраного на стадії а), випромінюванням щонайменше вказаної першої та вказаної другої попередньо вибраних довжин хвиль, визначених на стадії б), при якому перша довжина хвилі збуджує щонайменше один електрон з першого енергетичного рівня до щонайменше одного другого енергетичного рівня, що має енергію, вищу за вказаний перший рівень, а вказана друга довжина хвилі збуджує вказаний електрон з другого енергетичного рівня до щонайменше одного третього енергетичного рівня, причому вказаний третій енергетичний рівень має енергію, вищу за вказаний другий енергетичний рівень,

г) за потреби, експонування вказаного частотопідвищувального матеріалу додатковим випромінюванням щонайменше однієї додаткової довжини хвилі, яке збуджує електрон до енергетичних рівнів, що мають енергію, вищу за вказаний третій рівень,

д) реєстрації спектра емісії, спричиненої згасанням вказаних збуджених станів вказаного частотопідвищувального матеріалу,

е) аналізу вказаного спектра емісії на присутність щонайменше однієї довжини хвилі, характерної для повернення щонайменше одного електрона з принаймні вказаного третього чи вищого енергетичного рівня.

23. Спосіб аутентифікації захищеного виробу, який включає стадії:

а) добору щонайменше одного частотопідвищувального матеріалу, що має електронну структуру, яка включає дискретні енергетичні рівні,

б) добору щонайменше одного джерела електромагнітного випромінювання, яке емітує промінь з довжинами хвиль у попередньо вибраному діапазоні частот, що включає щонайменше одну першу довжину хвилі, здатну збудити щонайменше один електрон у частотопідвищувальному матеріалі, вибраному на стадії а), з першого енергетичного рівня до щонайменше одного другого енергетичного рівня, який має енергію, вищу за вказаний перший рівень, та щонайменше одну другу довжину хвилі, здатну збудити вказаний електрон з другого енергетичного рівня до щонайменше одного третього енергетичного рівня, який має енергію, вищу за вказаний другий енергетичний рівень, причому вказана перша та вказана друга довжини хвиль відрізняються одна від одної,

в) експонування вказаного частотопідвищувального матеріалу, вибраного на стадії а), вказаним променем з довжинами хвиль, визначеними на стадії б),

г) вимірювання спектра поглинання вказаного частотопідвищувального матеріалу,

д) аналізу вказаного спектра поглинання на повне та/або істотне поглинання попередньо вибраної довжини хвилі, яка відрізняється від першої довжини хвилі, зокрема вказаної другої довжини хвилі.

24. Спосіб аутентифікації захищеного виробу, який включає стадії:

а) добору щонайменше одного люмінесцентного матеріалу, що має електронну структуру, яка включає дискретні енергетичні рівні,

б) добору щонайменше одного джерела електромагнітного випромінювання, яке емітує щонайменше на одній першій довжині хвилі з інтенсивністю, здатною збудити значну частину вказаного матеріалу до першого чи вищого збудженого стану, і щонайменше на одній другій довжині хвилі, що істотно відрізняється від вказаної першої довжини хвилі, яка відповідає спектральному поглинанню вказаного матеріалу у вказаному першому чи вищому збудженому стані,

в) експонування вказаного матеріалу, вибраного на стадії а), вказаним джерелом електромагнітного випромінювання, визначеним на стадії б),

г) реєстрації поглинання світла вказаного матеріалу на вказаній другій довжині хвилі,

д) аналізу зареєстрованого поглинання світла за стадією г) на присутність чи відсутність вказаного матеріалу.

25. Захисне маркування, що створює електромагнітну емісію з певною довжиною хвилі як характерну ознаку для аутентифікації, причому вказана електромагнітна емісія виникає як емісія антистоксового матеріалу в результаті збудження вказаного антистоксового матеріалу електромагнітним випромінюванням щонайменше двох різних довжин хвиль.

26. Виріб, який має захисне маркування, що створює електромагнітну емісію з певною довжиною хвилі як характерну ознаку для аутентифікації, причому вказана електромагнітна емісія виникає як емісія антистоксового матеріалу в результаті збудження вказаного антистоксового матеріалу електромагнітним випромінюванням щонайменше двох різних довжин хвиль.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2005, N 1, 15.01.2005. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.