



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 822**

51 Int. Cl.:
G01N 21/27 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06110457 .6**
96 Fecha de presentación : **27.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1696224**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **Utilización de un material como estándar para la referenciación de señales de luminiscencia.**

30 Prioridad: **25.02.2005 DE 10 2005 010 774**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **BAM Bundesanstalt für
Materialforschung und- Prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin, DE**

72 Inventor/es: **Engel, Axel;
Ehrt, Doris;
Hayden, Joseph S.;
Haspel, Rainer;
Kolberg, Uwe;
Stelzl, Michael;
Resch-Genger, Ute y
Hoffmann, Katrin**

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 314 822 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 314 822 T3

DESCRIPCIÓN

Utilización de un material como estándar para la referenciación de señales de luminiscencia.

5 La invención se refiere a la utilización de un material como estándar de luminiscencia para la referenciación de señales luminiscentes.

10 Los resultados de las mediciones de luminiscencia comprenden además de los datos de medición deseados del análisis también unas contribuciones en función de los aparatos, que agravan mucho o hacen casi imposible la comparación de los datos de medición de luminiscencia sobre los límites de los aparatos y del laboratorio así como una comparabilidad a largo plazo. Para la comparación de datos de medición de luminiscencia en la región espectral de UV a NIR (región próxima al infrarrojo) es necesaria una estandarización de los parámetros espectrales y de los parámetros de sensibilidad de los sistemas de medición de luminiscencia. Además normalmente deben ser comprobadas la exactitud de la longitud de ondas y la linealidad de los sistemas de detección. Para solucionar este problema son necesarios unos sistemas de referencia definidos como por ejemplo estándares de luminiscencia. La estandarización de las características espectrales de los sistemas de medición de luminiscencia puede tener lugar en este caso independientemente de la estandarización de los parámetros de sensibilidad que requiere bien estándares de intensidad de luminiscencia o mediciones absolutas de la intensidad de luminiscencia o del rendimiento cuántico de luminiscencia. Alternativamente a los estándares de transferencia física como por ejemplo los estándares del receptor para detectar la dependencia de las longitudes de onda de la intensidad de iluminación espectral del canal de excitación de lámparas estándar o estándares de densidades de radiación para detectar la dependencia de las longitudes de onda de la sensibilidad espectral del canal de emisión, pueden emplearse para la caracterización espectral de sistemas de medición de luminiscencia también estándares de transferencia química o los llamados estándares de luminiscencia. En este caso, para la estandarización atribuible a la norma primaria radiométrica “haz negro” y/o al crioradiómetro, de las características espectrales de los sistemas de medición de luminiscencia, son suficientes los estándares de luminiscencia espectral con (para influencias específicas del aparato) espectros de luminiscencia “técnicos” corregidos, como intensidades de luminiscencia relativas o normalizadas mencionadas.

30 Además de los estándares espectrales y estándares de intensidad son necesarios unos estándares fácilmente manejables y estables a ser posible a largo plazo para la caracterización y comprobación de la exactitud de las longitudes de onda, para la caracterización del Day-To-Day-Performance y para la captación del envejecimiento de los aparatos (efectos espectrales y de sensibilidad). A los requisitos que se imponen a los estándares para la referenciación de señales luminiscentes (en lo sucesivo llamados “estándares de luminiscencia”) pertenecen, según el campo de aplicación especial, entre otras:

- 35 - según la composición, luminiscencia en la región espectral UV a NIR,
- para estándares espectrales, a ser posible amplios espectros de luminiscencia no estructurados,
- 40 - una pureza elevada y conocida,
- un solapamiento a ser posible escaso entre los espectros de absorción y de emisión,
- un rendimiento cuántico independiente de las longitudes de onda de la luminiscencia (en la región espectral utilizada para la caracterización de aparatos),
- 45 - una emisión isótropa,
- una escasa variación de la intensidad en un número estadístico relevante de puntos de medición, es decir, una alta homogeneidad,
- 50 - una dependencia de la temperatura de luminiscencia a ser posible escasa y/o conocida en el rango relevante de la temperatura ambiente,
- 55 - tiempos de luminiscencia en el rango de nanosegundos, microsegundos o milisegundos (para estándares de vida útil),
- a ser posible muchas bandas estrechas en la región espectral UV a NIR (para estándares de longitudes de ondas, Day-To-Day-Performance, estabilidad a largo plazo, estándares de intensidad),
- 60 - una estabilidad a largo plazo conocida y suficiente (térmica y fotoquímica),
- una elevada reproducibilidad en “estándares de uso individual”,
- 65 - una posibilidad para la medición del estándar de prueba y del estándar de transferencia bajo condiciones de medición idénticas (por ejemplo también los parámetros de medición y la geometría de medición idénticos, formatos de pruebas, como una cubeta, placas porta-objetos, placas de microtitulación), en caso de inten-

ES 2 314 822 T3

sidades de señal/índices de células de fotones comparables, con características de emisión a ser posible similares.

Para hacer comparables las características de luminiscencia que son medidas generalmente en unidades arbitrarias y relativas, se han divulgado en el estado de la técnica unos estándares de luminiscencia que sin embargo muchas veces no presentan una suficiente estabilidad, homogeneidad o isotropía a largo plazo, o que contienen materiales tóxicos o perjudiciales para el medio ambiente, como por ejemplo el cadmio o el uranio.

Así por ejemplo es conocido de la US-A-4302678 un estándar para la calibración de un sistema que escanea en la región UV y que es usado para la detección de fallos de la superficie en piezas a labrar. El estándar consiste en un cristal de silicato de potasio amarillo que contiene óxido de uranio. La utilización de óxido de uranio es considerada desventajosa a causa de las medidas de seguridad necesarias y la problemática de la protección del medio ambiente relacionadas con ello. Además, un estándar de este tipo no presenta la fotoestabilidad y estabilidad a largo plazo necesarias.

De la WO-A-0106227 son conocidos unos estándares para la referenciación de señales de fluorescencia que presentan cristales preparados con sol-gel, otros cristales o polímeros, en los cuales se recogen las micropartículas o nanopartículas luminiscentes. Se trata en este caso particularmente de nanopartículas luminiscentes de polímeros y complejos de ligandos de metal de rutenio, osmio, renio, iridio, platino o paladio.

De la EP-B-0926102 es conocido un cristal luminiscente con larga persistencia de postluminiscencia que es utilizable como luminaria nocturna, señal nocturna, material para la confirmación de un láser infrarrojo o similar. Se trata de un cristal de óxido que puede presentar una larga persistencia de postluminiscencia y una luminiscencia fotoestimulada a la excitación por radiación, como rayos gamma, rayos X o rayos UV, donde el cristal contiene 1 a 55% en peso de SiO_2 , 1 a 50% en peso de B_2O_3 , 30 a 75% en peso de ZnO , otros componentes opcionales y terbio o manganeso como medio fluorescente.

Un tal cristal sin embargo no es utilizable como estándar de luminiscencia.

Como cristales filtrantes son conocidos una serie de cristales de color que pueden ser usados como filtro de bordes inclinados. A ellos pertenecen la DE-B-10141104 de la cual es conocido un cristal óptico de color para un filtro de bordes inclinados que puede contener 30 a 75% en peso de SiO_2 , 5 a 35% en peso de K_2O , 0 a 5% en peso de TiO_2 , 4 a 7% en peso de B_2O_3 , 5 a 30% en peso de ZnO , 0,01 a 10% en peso de F, así como 0,1 a 3% en peso de cobre, plata, indio, galio, aluminio, itrio, azufre, selenio o telurio. Aquí se trata de un cristal coloreado en el que se produce la coloración por la precipitación coloidal de los componentes semiconductores durante el enfriamiento de la masa fundida o por un tratamiento térmico posterior.

Otros cristales de color de tipo similar son conocidos de la DE-B-10141101 y de la DE-A-2621741.

De la US-A-3773530 es conocido otro cristal de color para un filtro que contiene sulfuro de cadmio como componente colorante.

Los cristales de color de este tipo no presentan una fotoestabilidad suficientemente alta para ser utilizados como estándares de luminiscencia.

Los estándares de luminiscencia con capas de polímero fluorescentes sobre un soporte no fluorescente son conocidos de la WO-A-02077620.

De la WO-A-0159503 es conocido un estándar de luminiscencia con un sustrato por ejemplo de cuarzo, sobre el cual se ha aplicado una superficie estructurada de material fluorescente.

De la DE 202004002064 U1 es conocido un soporte Mikroray que contiene un sustrato esencialmente no fluorescente como soporte y al menos un estándar para mediciones de fluorescencia que presenta un cristal de color. El cristal de color contiene compuestos semiconductores que pueden ser compuestos semiconductores de cadmio o compuestos de cobre, de plata, de indio, de galio, de aluminio, de azufre, o de selenio para semiconductores. Los cristales de color contienen 30 a 75% en peso de SiO_2 , 5 a 35% en peso de K_2O , 0 a 5% en peso de TiO_2 , 0,01 a 10% en peso de flúor y 0,1 a 3% en peso de $\text{M}^{\text{M}''}\text{Y}^{\text{Y}''}_2$, donde $\text{M}^{\text{M}'}$ es Cu^+ y/o Ag^+ , $\text{M}^{\text{M}''}$ es In^{3+} y/o Ga^{3+} y/o Al^{3+} e $\text{Y}^{\text{Y}''}$ es S^{2-} y/o Se^{2-} . Los compuestos semiconductores fluorescentes están formados como nanocristales coloidales repartidos en el cristal.

El artículo "Inorganic ions in glasses and polycrystalline pellets as fluorescence standard reference materials" (Iones inorgánicos en cristales y granulados policristalinos como materiales fluorescentes estándar de referencia); Reisfeld R; 22-24 Marzo 1972; Journal of Research of the National Bureau of Standards, Capítulo A, Vol 76A, N° 62 divulga la utilización de un material luminiscente con un material base de un cristal o una cerámica vidriada que está dopado con un metal térreo raro o un metal no ferroso, como estándar de luminiscencia, donde el metal es europio, gadolinio, telurio, samario, tulio, talio, plomo, cerio o cobre y la matriz de cristal consiste en un borato, silicato o fosfato.

ES 2 314 822 T3

No obstante sigue habiendo una demanda de estándares de valor superior que se caractericen especialmente por una alta calidad, es decir que presenten particularmente una alta homogeneidad e isotropía, una escasa dependencia de la temperatura y una estabilidad y fotoestabilidad a largo plazo. Con dichos estándares pueden satisfacerse también otras exigencias, como p. ej. una comprobación de la sensibilidad espectral y de la exactitud de las longitudes de onda. También podría comprobarse el eje temporal en las mediciones de luminiscencia resueltas con el tiempo.

Los cristales de color conocidos en el estado de la técnica no satisfacen dichos requisitos según se había demostrado, puesto que no son fotoestables. Los demás estándares de luminiscencia conocidos en el estado de la técnica tampoco presentan una calidad suficiente.

Por consiguiente la invención se basa en la tarea de proveer el uso de un material como estándar de luminiscencia para la referenciación de señales luminiscentes (estándar de luminiscencia) que evite en la medida de lo posible las desventajas del estado de la técnica y que presente la más alta calidad posible.

Esta tarea es solucionada por el uso arriba citado, con un estándar de luminiscencia con un material de base ópticamente transparente de un cristal de fosfato de lantano, un cristal de fosfato de flúor, un cristal óptico de flúor, un cristal de lantano, una cerámica vidriada formada a partir de estos o de una cerámica vidriada de silicato de litio - aluminio, donde el material base contiene un dopante volumétrico de un metal térreo raro y/o un metal no ferroso, particularmente cobalto, cromo o manganeso que es fluorescente o luminiscente.

La tarea de la invención es solucionada de esta manera.

Una utilización según la invención se caracteriza por una homogeneidad, isotropía, estabilidad a largo plazo y fotoestabilidad del estándar de luminiscencia especialmente buenas.

El estándar usado de ambas aplicaciones según la invención puede emplearse para las aplicaciones más diferentes debido a su alta calidad. Así dicho estándar puede ser utilizado por ejemplo como estándar de luminiscencia para la caracterización de la estabilidad a largo plazo de sistemas de medición de luminiscencia. Además se permite una utilización como estándar de longitudes de onda, como estándar de intensidad de luminiscencia y estándar de tiempo de luminiscencia para las regiones espectrales de UV hasta NIR y para la comparabilidad y la estandarización de datos de medición de luminiscencia. En este caso pueden hacerse propuestas para el cambio de la sensibilidad espectral del sistema de detección y de la exactitud de las longitudes de ondas, para la detección y caracterización de la exactitud de las longitudes de ondas, para la calibración de las intensidades de luminiscencia y para la caracterización y calibración de los sistemas de medición de luminiscencia con detección de la luminiscencia con resolución en el tiempo en las regiones espectrales de UV a NIR. El estándar utilizado según la invención es idóneo además como sistema de referencia o estándar para la caracterización de la luminiscencia (intrínseca) de materiales en la región espectral de UV a NIR de 250 a 1700 nm.

Los tiempos de duración/tiempos de atenuación se pueden "ajustar" mediante el preestablecimiento del material base, la concentración del dopante y los procesos Redox.

Los perfiles transversales de los efectos de absorción y de emisión se pueden variar en amplios límites, particularmente cuando se usa una cerámica vidriada como material base.

Contrariamente a los cristales de color conocidos del estado de la técnica, los cristallitos en la cerámica vidriada utilizada según la invención (por ejemplo Robax® dopado) son > 10 nm. El dopante fluorescente en el estándar utilizado según la invención no es incorporado de manera coloidal como en los estándares conocidos en el estado de la técnica.

Cuando se usan dopantes de metales no ferrosos, se obtienen bandas de emisión anchas no estructuradas y los estándares pueden ser adoptados hasta en la región NIR (por ejemplo en dopantes con Cr³⁺). En el estado de la técnica hasta ahora no se conoció ningún estándar de fluorescencia espectral para la región NIR.

Cuando se usan dopantes con tierras raras, se obtienen espectros de líneas agudas, a los que se puede recurrir por ejemplo para la calibración de longitudes de ondas o para la comprobación de la exactitud de las longitudes de ondas y para la determinación de la resolución espectral de los sistemas de medición de luminiscencia.

Los estándares de luminiscencia utilizados según la invención pueden ser producidos para diferentes geometrías de medición y formas de medición, es decir por ejemplo para formas en cubeta, portaobjetos, microplacas y otras formas similares.

Con una variación de la concentración del dopante se puede influir en la intensidad de la fluorescencia de una manera apropiada.

Según otra configuración de la invención, el material base es un cristal de fosfato de lantano que contiene 30 a 90% en peso de P₂O₅, preferiblemente 50 a 80% en peso, de especial preferencia 60 a 75% en peso de P₂O₅, así como agentes de refinado en las cantidades habituales.

ES 2 314 822 T3

Además, el cristal de fosfato de lantano puede contener 1 a 30% en peso de La_2O_3 , preferentemente 5 a 20% en peso, de especial preferencia 8 a 17% en peso de La_2O_3 .

Además, el material base contiene preferiblemente 1 a 20% en peso de Al_2O_3 , preferiblemente 5 a 15% en peso de Al_2O_3 así como 1 a 20% en peso de R_2O (óxidos alcalinos), los cuales preferiblemente pueden ser de 1 hasta -% en peso de K_2O , preferiblemente 5 a 15% en peso de K_2O .

Según otra configuración de la invención, el material base es dopado con Cr_2O_3 , preferiblemente con 0,01 a 5% en peso, de especial preferencia con 0,02 a 2% en peso de Cr_2O_3 .

Según otra configuración de la invención, el material base es provisto de un dopante que contiene Ce_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 o Tm_2O_3 .

Si el material base es un cristal de fosfato de flúor, este contiene preferiblemente 5 a 40% en peso de P_2O_5 y un contenido en fluoruro de 60 a 95% en peso.

Tal material base es dopado preferiblemente con 0,01 a 5% en peso, preferiblemente con 0,05 a 2% en peso de Er_2O_3 y/o de Eu_2O_3 .

Por ejemplo el material base puede ser dopado en este caso con 0,05 a 0,3% en peso de Er_2O_3 y con 0,5 a 2% en peso de Eu_2O_3 , preferentemente con aproximadamente 0,1% en peso de Er_2O_3 y aproximadamente con 1% en peso de Eu_2O_3 .

Además pueden ser utilizados como material base según la invención unos cristales ópticos de flúor, en particular FK-52 o FK51 (nombre comercial de Schott) o un cristal de lantano, en particular LAK-8 (nombre comercial de Schott).

En este sentido, el material base puede ser por ejemplo un cristal óptico que contenga 0,5 a 2% en peso de La_2O_3 , 10 a 20% en peso de B_2O_3 , 5 a 25% en peso de SiO_2 , 10 a 30% en peso de SrO , 2 a 10% en peso de CaO , 10 a 20% en peso de BaO , 0,5 a 3% en peso de Li_2O , 1 a 5% en peso de MgO , 20 a 50% en peso de F y agentes de refinado en cantidades habituales.

El material base es formado como cristal de lantano y puede contener por ejemplo 30 a 60% en peso de La_2O_3 , 30 hasta 50% en peso de B_2O_3 , 1 a 5% en peso de SiO_2 , 1 a 15% en peso de ZnO , 2 a 10% en peso de CaO y agentes de refinado en cantidades habituales.

Dichos cristales ópticos de flúor o cristales de lantano son dopados preferentemente con 3 a 100 ppm de metales no ferrosos, preferentemente de cobalto, cromo y/o manganeso.

Además puede ser utilizada una cerámica vidriada como material base, particularmente una cerámica vidriada de silicato de litio - aluminio, como por ejemplo las cerámicas vidriadas transparentes Robax® (denominación comercial de Schott 87213) o Cleartrans® (denominación comercial de Schott 87233). A tal efecto se utiliza preferiblemente un dopante que contiene Eu_2O_3 , Er_2O_3 y/o Sm_2O_3 .

Preferentemente aquí el dopante contiene sobre todo 0,1 a 5% en peso de Eu_2O_3 , 0,01 a 0,5% en peso de Er_2O_3 y/o 0,1 a 2% en peso de Sm_2O_3 .

En un perfeccionamiento preferido de la invención, el material base es producido a partir de materias primas que contienen un máximo de 100 ppm de tierras raras.

Además, el material base presenta preferentemente un contenido en agua inferior a 0,1 a 1% en peso, preferiblemente inferior a 0,01% en peso.

De este modo se pueden descartar los efectos de destrucción de la fosforescencia por la exposición a la radiación infrarroja y de extinción.

El estándar utilizado según la invención puede ser realizado según otra configuración de la invención como un cuerpo autoportante, es decir particularmente en el formato de una cubeta (preferentemente 12 x 12 x 50 mm o más pequeño), en el formato de placas de microtitulación y formato de portaobjetos (preferentemente 75 x 25 x 1 mm o más pequeño), o puede ser fabricado como capilar.

Además de lo anterior, para aplicaciones especiales es fundamentalmente posible fabricar también un estándar con un sustrato a partir de un material esencialmente no fluorescente o luminiscente, sobre el cual se aplique el material base con el dopante.

En este sentido, el material base puede ser recogido sobre el sustrato con el dopante como un revestimiento estructurado.

ES 2 314 822 T3

Por el contrario, también es posible aplicar el material base con el dopante como revestimiento estructurado sobre el sustrato.

5 Dichos estándares con un sustrato de un material no fluorescente o luminiscente, con un revestimiento de un material base transparente de cristal o cerámica vidriada presentando un dopante de al menos un componente que es fluorescente o luminiscente, pueden ser fabricados de modo que el material base con el dopante se vaporice y se deposite sobre el sustrato.

10 En este sentido, el material base puede ser utilizado con el dopante como meta, que se vaporice localmente mediante un haz electrónico y deposite sobre el sustrato.

Si se desea lograr un revestimiento estructurado, el sustrato puede proveerse de un enmascaramiento antes del depósito, el cual se elimina de nuevo al menos parcialmente después del revestimiento, según se conoce fundamentalmente de la WO-A-03088340.

15 En este sentido, la evaporación y la deposición pueden ser asistidas por iones de plasma.

20 El procedimiento para la evaporación y la deposición del material base dopado sobre una superficie del sustrato no se limita a los materiales anteriormente mencionados, sino que puede ser realizado fundamentalmente también en otros estándares que sean de cualquier material idóneo.

Se entiende que las características de la invención anteriormente citadas y que serán explicadas con más detalles a continuación, no solamente son utilizables en la respectiva combinación indicada, sino también en otras combinaciones o solas sin abandonar el marco de la invención.

25 Se deducirán otras características y ventajas de la invención de la siguiente descripción de unos ejemplos de realización preferidos haciendo referencia al dibujo. Aquí ilustran:

30 Fig. 1 los resultados de una prueba de irradiación de un cristal utilizado según la invención en comparación con un cristal de color convencional, donde se representa en el gráfico la intensidad con respecto al tiempo de irradiación;

35 Fig. 2 los espectros de emisión de un cristal de fosfato de lantano utilizado según la invención y que está dopado con varias tierras raras, en comparación con un cristal de uranilo convencional y con T-fenil-butadieno convencional en PMMA, en cada caso no irradiado, después de una irradiación con rayos UV durante 30 minutos y después de una irradiación con rayos UV durante 50 minutos, donde en el gráfico se representa la intensidad en unidades arbitrarias en función de la longitud de ondas expresada en nanómetros;

40 Fig. 3 el resultado de las mediciones para la justificación de la buena homogeneidad y anisotropía en un cristal de fosfato de flúor utilizado según la invención que está dopado con 1% de óxido de erbio, donde se representa en el gráfico la intensidad en función de la longitud de onda;

Fig. 4 un diagrama de un cristal de fosfato de flúor correspondiente a la Fig. 3, que está dopado con 1% en peso de Eu_2O_3 , donde a su vez se representa en el gráfico la intensidad en función de la longitud de onda;

45 Fig. 5 una representación correspondiente a la Fig. 3 para la justificación de la buena anisotropía y características de homogeneidad en un cristal de fosfato de lantano que está dopado con Eu_2O_3 . Y

Fig. 6 los resultados de las mediciones para la verificación de la anisotropía en el cristal según la Fig. 5.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 314 822 T3

Ejemplo 1

Los compuestos de diferentes cristales de fosfato de lantano que son dopados individualmente con Cr_2O_3 o que son dopados con múltiples iones de tierras raras están resumidos en la tabla 1.

TABLA 1

ÓXIDOS	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso
Prueba	A	B	C	D	E
Al_2O_3	8,498	8,774	8,857	8,498	8,498
P_2O_5	68,378	70,593	71,267	68,378	68,378
K_2O	9,316	6,328	6,388	9,316	9,316
La_2O_3	13,808	14,256	10,669	13,808	13,808
Ce_2O_3			0,126	0,13	1,21
Eu_2O_3				1,24	1,23
Tb_2O_3			2,693	2,63	2,62
Cr_2O_3		0,050			
Tm_2O_3					1,02

Ejemplo 2

Se utilizan cristales de fosfato de flúor que presentan un contenido en P_2O_5 de 5 a 40% en peso, y un contenido en fluoruro de 60 a 96% en peso. Se utilizan dopantes individuales de aproximadamente 0,1% en peso de Er_2O_3 y aproximadamente 1% en peso de Eu_2O_3 .

Ejemplo 3

Los cristales ópticos de flúor FK-52, FK-53 y cristal de lantano LAK-8 son dopados con metales no ferrosos, es decir en el rango entre 3 y 100 ppm de cobalto, cromo y/o manganeso.

Se obtiene una emisión de banda ancha ($420 < \lambda < 850 \text{ nm}$) en el rango relevante de excitación de 400 a 750 nm para la analítica biológica. Los compuestos de los cristales ópticos de flúor FK51 y FK52 así como del cristal de lantano LAK-8 están representados en la tabla 2.

TABLA 2

Óxidos	% peso	% peso
Cristal	FK51/FK52	LAK-8
La ₂ O ₃	0,5-2%	30-60%
B ₂ O ₃	10-20%	30-50%
SiO ₂	5-25%	1-5%
SrO	10-30%	
CaO	2-10%	2-10%
BaO	10-20%	
Li ₂ O	0,5-3%	
MgO	1-5%	
F	20-50%	
ZnO		1-15%

Ejemplo 4

Una cerámica vidriada de litio-aluminio (cerámica vidriada LAS) es dopada con tierras raras. A tal efecto puede ser utilizada particularmente la cerámica vidriada LAS vendida por Schott bajo la marca Ceran®.

En este caso pueden ser añadidos por ejemplo aproximadamente 0,1 a 5% en peso de Eu₂O₃, 0,01 a 0,5% en peso de Er₂O₃ y/o 0,1 a 2% en peso de Sm₂O₃.

Los resultados de diferentes exámenes para la justificación de la fotoestabilidad, homogeneidad y anisotropía en diferentes cristales utilizados según la invención son detalladamente descritos a continuación con ayuda de las figuras 1 a 6.

La Fig. 1 muestra la comprobación de la fotoestabilidad en el cristal C según la tabla 1 en comparación con el cristal de color convencional OG2 (52% en peso de SiO₂, 22,5% en peso de K₂O, 3,9% en peso de B₂O₃, 19,5% en peso de ZnO, 1,2% en peso de CdS, 0,63% en peso de Na₂SeO₃ y 0,1% en peso de Cd).

Se realizó una irradiación con una lámpara de Xénon en los rangos espectrales de 450 a 490 o de 510 a 555 nm.

Mientras que el cristal de fosfato de lantano utilizado según la invención con el dopante de SEE presenta también después de 4 minutos de irradiación una disminución de intensidad inferior a 5%, el cristal de color OG2 convencional muestra ya después de un breve tiempo una fuerte disminución de intensidad.

La Fig. 2 ilustra los resultados de una irradiación con una lámpara HOK-4 de 10W que irradia a 365 nm, con una sucesiva excitación a 365 nm. Para la comparación, el cristal de fosfato de lantano C de SEE de múltiples dopantes (Tab. 1) así como un cristal de uranilo GG17 y uno de T-Fenil-butadieno están representados en PMMA. La intensidad medida está indicada en unidades arbitrarias sobre la longitud de onda.

En la representación se puede reconocer que el material polímero fluorescente con T-fenil-butadieno en PMMA muestra una clara disminución de la intensidad después de la irradiación (véase máximo con aprox. 425 nm). También el cristal de uranilo GG17 que indica su máximo con aprox. 540 nm, muestra una disminución de intensidad considerable después de la irradiación y por lo tanto no es fotoestable.

El estándar utilizado según la invención (prueba C según la tabla 1) muestra una serie de máximos de intensidad marcados con aprox. 415, 435, 480, 550, 580 y aproximadamente 620 nm. Entre el estado no irradiado y el estado después de una irradiación durante 30 o 60 minutos prácticamente no son reconocibles diferencias de intensidad.

ES 2 314 822 T3

La Fig. 3 muestra el resultado de la verificación de la anisotropía y homogeneidad en un cristal de fosfato de flúor con un dopante individual con aproximadamente 1% en peso de Er^{3+} . La composición de cristal era como sigue (en Mol-%): 35% AlF_3 , 15% SrF_2 , 30% CaF_2 , 10% MgF_2 , 20% P_2O_5 .

5 La excitación tuvo lugar con 378 nm, y la medición tuvo lugar con 0° (reflexión) y 90° . La medición fue corregida en la línea de base y espectralmente. La homogeneidad fue comprobada con ayuda de cuatro puntos de medición ($N=4$). De la representación de la intensidad (en unidades arbitrarias) en función de la longitud de onda se muestra con ayuda de las barras de errores, que la anisotropía en total es muy pequeña (0,02732) y la homogeneidad es muy buena. En la representación están indicados adicionalmente los máximos de longitudes de ondas medidos con 522, 540 y
10 551 nm.

La Fig. 4 muestra una prueba correspondiente relativa a la homogeneidad y anisotropía en un cristal de fosfato de flúor que está dopado con 1% en peso de Eu^{3+} . La excitación tuvo lugar con 404 nm. La medición tuvo lugar con 0° y 90° (reflexión). La medición fue corregida en la línea de base y espectral. La anisotropía fue determinada con 0,01407.
15 La homogeneidad fue verificada en cuatro puntos de medición.

A su vez se muestra una anisotropía y homogeneidad muy buena.

La Fig. 5 ilustra una prueba correspondiente en un cristal de fosfato de lantano según la prueba C (compárese la tabla 1). La excitación tuvo lugar con 365 nm. La medición tuvo lugar con 0° y 90° (reflexión). La medición fue corregida en la línea de base y espectral. La anisotropía fue determinada con 0,00783. La homogeneidad fue verificada en cuatro puntos de medición.
20

También aquí se muestra una anisotropía muy escasa y una homogeneidad muy buena.
25

La Fig. 6 muestra finalmente la medición de la anisotropía en el cristal de fosfato de lantano prueba C (véase la tabla 1) en función de la dirección de excitación/emisión. En este sentido se midió como sigue: Se realizaron mediciones a 0° (caso normal) y 90° . La medición de la emisión tuvo lugar en este caso a 0° (punto de medición 1) o 90° (punto de medición 3) o por debajo de 0° (punto de medición 2) o 180° (punto de medición 4). Adicionalmente se efectuaron mediciones en posiciones a diferentes alturas de la prueba (puntos de medición 5 y 7 o 6 y 8). Los puntos de medición 9 y 10 representan las mediciones de anisotropía para la disposición en 0 - 180° , es decir en transmisión. Los valores de anisotropía son dados entonces (en unidades arbitrarias) con respecto a la disposición clásica 0 - 90° (excitación/emisión).
30

También esto muestra a su vez una isotropía muy buena del material examinado.
35

La fabricación del estándar utilizado según la invención puede realizarse esencialmente según procedimientos conocidos por los expertos, en los cuales son utilizados materiales iniciales especialmente puros (menos de 100 ppm de tierras raras) y los cristales son fundidos "secos", de modo que el contenido en agua es preferiblemente inferior a 0,01% en peso.
40

Los componentes luminiscentes o fluorescentes (fluoróforos) utilizados pueden ser conducidos al material base durante la fusión del cristal como óxidos o fluoruros.

Los procedimientos de producción conocidos comienzan con la fusión de la composición de cristal (comprendiendo aquí las etapas de fusión de la mezcla, el refinado, la homogeneización y el acondicionamiento). La fusión se efectúa en crisoles cerámicos (puertos) a temperaturas de aproximadamente 1100 hasta aproximadamente 1550°C, preferentemente en el orden de aproximadamente 1200 a 1360°C. El esmaltado (refinado) se efectúa preferiblemente a una temperatura algo más baja, por ejemplo aproximadamente 1200 a 1400°C. Después de una fase de acondicionamiento se baja habitualmente la temperatura para homogeneizar la masa fundida. La fundición ocurre típicamente entre aproximadamente 950 y 1050°C en una forma adecuada.
50

Si se tratase de una cerámica vidriada LAS, tiene lugar un tratamiento térmico conocido para dichas cerámicas vidriadas para la nucleación y la sucesiva ceramización.
55

Para exigencias cualitativas especialmente altas, la fusión puede tener lugar en crisoles de platino o crisoles de cerámica revestidos con platino para garantizar una pureza especialmente alta.

Si se debe depositar un material base dopado volumétricamente como revestimiento sobre un soporte esencialmente no fluorescente o luminiscente puede tener lugar en este caso una evaporación y una sucesiva deposición, según fundamentalmente conocido de la WO-A-03087424 y el WO-A-03088340.
60

A tal efecto puede ser utilizado un generador de haz electrónico con un dispositivo de desvío del rayo y una meta de cristal que es alcanzada por un haz electrónico. En el punto de incidencia del haz electrónico se vaporiza el cristal y se precipita sobre el sustrato a cubrir. Para poder vaporizar el cristal de la meta lo más uniformemente posible se gira la meta y el haz electrónico es volutado. Adicionalmente, la disposición puede comprender también una fuente de plasma para producir un haz de iones que es orientado en servicio en dirección al lado a revestir, para recubrir el sustrato con la capa de cristal dopada mediante una vaporización (PIAD) asistida por iones de plasma.
65

ES 2 314 822 T3

Si se desea la fabricación de un estándar de luminiscencia estructurado sobre un sustrato, entonces se provee el sustrato en primer lugar de un enmascaramiento mediante un procedimiento de enmascaramiento habitual que es eliminado de nuevo al menos parcialmente después del revestimiento.

5

Documentos citados en la descripción

Esta lista de documentos citados por el solicitante ha sido recopilada exclusivamente para la información del lector y no forma parte del documento de patente europea. La misma ha sido confeccionada con la mayor diligencia; la OEP sin embargo no asume responsabilidad alguna por eventuales errores u omisiones.

10

Documentos de patente citados en la descripción

- | | | |
|----|------------------------|-------------------------------|
| 15 | • US 4302678 A [0005] | • US 3773530 A [0011] |
| | • WO 0106227 A [0006] | • WO 02077620 A [0013] |
| | • EP 0926102 B [0007] | • WO 0159503 A [0014] |
| 20 | • DE 10141104 B [0009] | • DE 202004002064 U1 [0015] |
| | • DE 10141101 B [0010] | • WO 03088340 A [0054] [0085] |
| 25 | • DE 2621741 A [0010] | • WO 03087424 A [0085] |

Literatura no patente citada en la descripción

30 **REISFELD, R**; Inorganic ions in glasses and polycrystalline pellets as fluorescence standard reference materials. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 22. Marz 1972, vol. 76A (62) [0016]

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 314 822 T3

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un material como estándar de luminiscencia para la referenciación de señales luminiscentes, en la cual el material comprende un material base ópticamente transparente que está formado de un cristal de fosfato de lantano, de un cristal de fosfato de flúor, de un cristal óptico de flúor, de un cristal de lantano, de una cerámica vidriada formada a partir de estos o de una cerámica vidriada de silicato de litio-aluminio y que presenta un dopante volumétrico del material base de al menos un metal térreo raro y/o de un metal no ferroso, que es fluorescente o luminiscente.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la cual el metal no ferroso es cobalto, cromo y/o manganeso.
3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, en la cual el material base es un cristal de fosfato de lantano que contiene 30 a 90% en peso de P_2O_5 , preferiblemente 50 a 80% en peso, sobre todo 60 a 75% en peso de P_2O_5 , así como agentes de refinado en cantidades habituales.
4. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el material base es un cristal de fosfato de lantano que contiene 1 a 30% en peso de La_2O_3 , preferiblemente 5 a 20% en peso, de especial preferencia 8 a 17% en peso de La_2O_3 .
5. Utilización según la reivindicación 3 ó 4, en la cual el material base contiene 1 a 20% en peso de Al_2O_3 , preferiblemente 5 a 15% en peso de Al_2O_3 .
6. Utilización según una de las reivindicaciones 3 a 5, en la cual el material base contiene 1 a 20% en peso de R_2O , donde R es al menos un elemento seleccionado del grupo de los metales alcalinos.
7. Utilización según la reivindicación 6, en la cual el material base contiene 1 a 20% en peso de K_2O , preferiblemente 5 a 15% en peso de K_2O .
8. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el material base está provisto de un dopante de Cr_2O_3 , preferiblemente de 0,01 a 5% en peso, de especial preferencia de 0,02 a 2% en peso de Cr_2O_3 .
9. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el material base está provisto de un dopante que contiene Ce_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 o Tm_2O_3 .
10. Utilización según la reivindicación 1, 2, 8 ó 9, en la cual el material base es un vidrio de fosfato de flúor con 5 a 40% en peso de P_2O_5 y un contenido en fluoruro de 60 a 95% en peso.
11. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el material base está dopado con 0,01 a 5% en peso, preferiblemente de 0,05 a 2% en peso de Er_2O_3 y/o Eu_2O_3 .
12. Utilización según la reivindicación 11, en la cual el material base está dopado con 0,05 a 0,3 en peso de Er_2O_3 y 0,5 a 2% en peso de Eu_2O_3 , preferiblemente con aproximadamente 0,1% en peso de Er_2O_3 y aproximadamente 1% en peso de Eu_2O_3 .
13. Utilización según una de las reivindicaciones 1, 2, 8, 9, 11 ó 12, en la cual el material base es un cristal óptico de flúor, particularmente FK-52 o FK51, o un cristal de lantano, particularmente LAK-8.
14. Utilización según la reivindicación 13, en la cual el material base es un cristal óptico que contiene 0,5 a 2% en peso de La_2O_3 , 10 a 20% en peso de B_2O_3 , 5 a 25% en peso de SiO_2 , 10 a 30% en peso de SrO, 2 a 10% en peso de CaO, 10 a 20% en peso de BaO, 0,5 a 3% en peso de Li_2O , 1 a 5% en peso de MgO y 20 a 50% en peso de F así como agentes de refinado en cantidades habituales.
15. Utilización según la reivindicación 13, en la cual el material base es un cristal óptico que contiene 30 a 60% en peso de La_2O_3 , 30 a 50% en peso de B_2O_3 , 1 a 5% en peso de SiO_2 , 1 a 15% en peso de ZnO, 2 a 10% en peso de CaO así como agentes de refinado en cantidades habituales.
16. Utilización según la reivindicación 13, 14 ó 15, en la cual el dopante presenta 3 a 100 ppm de metales no ferrosos, preferiblemente de cobalto, cromo y/o manganeso.
17. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, en la cual el material base está constituido de una cerámica vidriada, particularmente una cerámica vidriada de silicato de litio - aluminio como Robax® o Cleartrans® y presenta un dopante que contiene Eu_2O_3 , Er_2O_3 y o Sm_2O_3 .
18. Utilización según la reivindicación 17, en la cual el dopante contiene 0,1 a 5% en peso de Eu_2O_3 , 0,01 a 0,5% en peso de Er_2O_3 y o 0,1 a 2% en peso de Sm_2O_3 .

ES 2 314 822 T3

19. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el material base es fabricado a partir de materias primas que contienen un máximo de 100 ppm en tierras raras.

5 20. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el material base presenta un contenido en agua inferior a 0,1% en peso, preferiblemente inferior a 0,01% en peso.

21. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el material está formado como cuerpo autoportante.

10 22. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 20, en la cual el material comprende además un sustrato de un material esencialmente no fluorescente o luminiscente, sobre el cual es aplicado el material base con el dopante.

23. Utilización según la reivindicación 22, en la cual el material base con el dopante es recogido como revestimiento estructurado sobre el sustrato.

15 24. Utilización según la reivindicación 22, en la cual el material base con el dopante es comprendido como revestimiento estructurado sobre el sustrato.

20 25. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 24 como estándar de luminiscencia para la **caracterización** de la estabilidad a largo plazo de sistemas de medición de luminiscencia.

25 26. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 24 como estándar de longitudes de ondas, como estándar de intensidad de luminiscencia y estándar de tiempo de luminiscencia para la región espectral de UV a NIR o como estándar para una estandarización de datos de medición de luminiscencia de diferentes aparatos ópticos.

27. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 24 como estándar para la **caracterización** y calibración de sistemas de medición de la luminiscencia con detección de la luminiscencia con resolución en el tiempo en la región espectral de UV a NIR.

30 28. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 24 como estándar para la **caracterización** de la luminiscencia intrínseca de materiales en la región espectral de UV a NIR de 250 - 1700 nm.

35

40

45

50

55

60

65

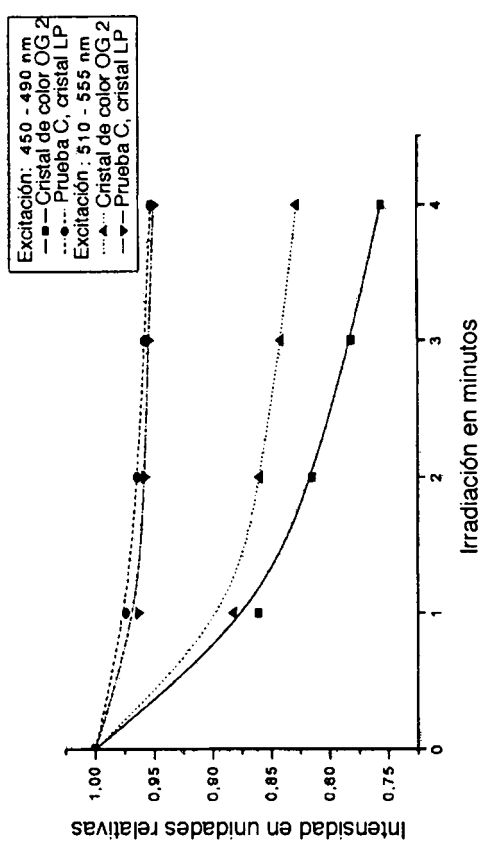


Fig. 1

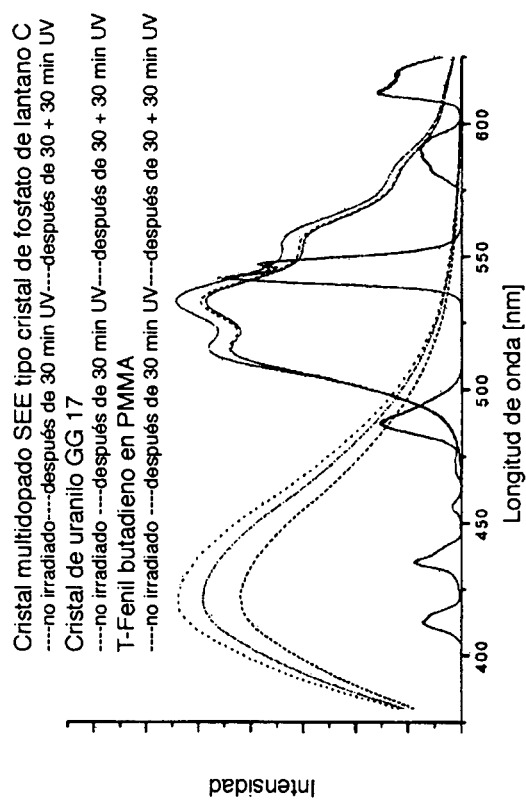


Fig. 2

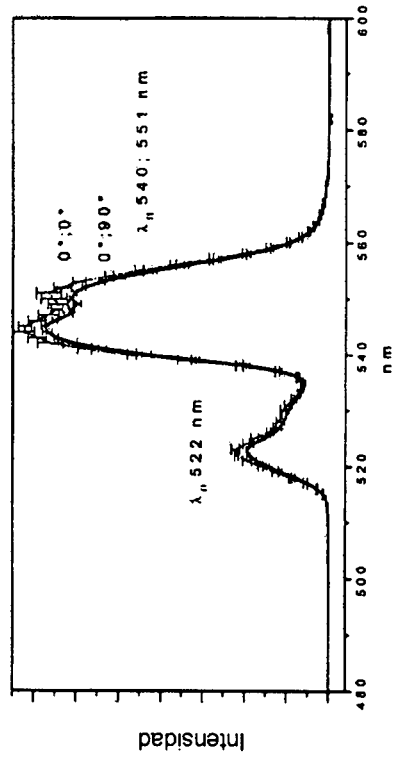


Fig. 3

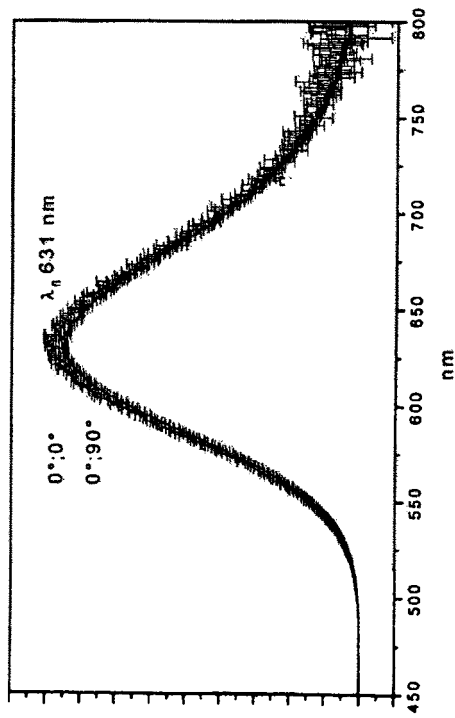


Fig. 4

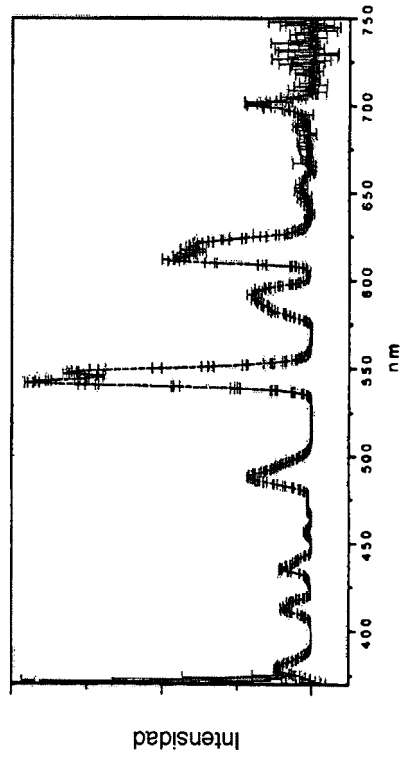


Fig. 5

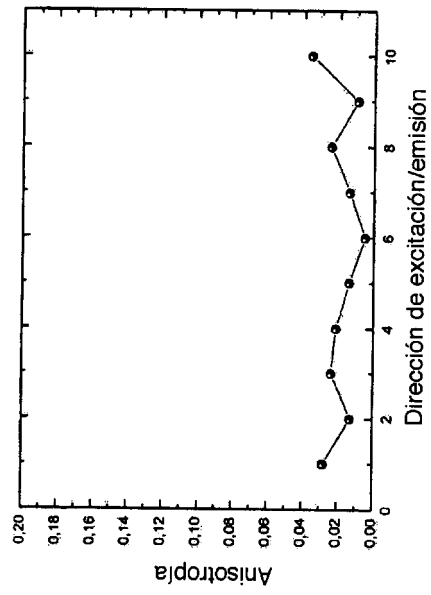


Fig. 6