

Dvoufotonová luminiscence a její aplikace pro ochranné značení výrobků

Two-photon luminescence and Its Applications for Product
Protective Marking

Bc. Andrea Pišková

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Andrea PLŠKOVÁ**
Osobní číslo: **A10491**
Studijní program: **N 3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**

Téma práce: **Dvoufotonová luminiscence a její aplikace pro ochranné značení výrobků**

Zásady pro vypracování:

1. Popište stávající stav techniky ochranného značení výrobků.
2. Pojedejte o současném využívání luminiscenční spektroskopie a její aplikace v oblasti bezpečnostních vědních disciplin.
3. Seznamte se s jevem dvoufotonové luminiscence.
4. Navrhněte způsoby využití dvoufotonové luminiscence pro přípravu ochranné značky výrobku, připravte a vyrobte laboratorní vzorek ochranné značky a prověřte její funkčnost.
5. Proveďte základní experimenty pro ověření teplotní stálosti vámi vyrobené ochranné značky.
6. Analyzujte zjištěné výsledky a navrhněte možná uplatnění tohoto způsobu značení výrobků.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. PELANT, Ivan; VALENTA, Jan. Luminiscenční spektroskopie I. Praha: Academia, 2006. 328 s. ISBN 80-200-1447-0.
2. PELANT, Ivan; VALENTA, Jan. Luminiscenční spektroskopie II. Praha: Academia, 2010. 348 s. ISBN 978-80-200-1846-5.
3. GANGJIN, Ding; FENG, Gao; GUANGHENG, Wu; DINGHUA, Bao. Bright up-conversion green fotoluminescence in Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric thin films. Journal of Applied Physics 109(2011), 123 101.
4. HOLLAS, J.M.. Modern spectroscopy, 4th ed.. Wiley, 2010.
5. MALÝ, Petr. Optika. Univerzita Karlova v Praze-nakladatelství Karolinum, 2008

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.

Ústav elektroniky a měření

Datum zadání diplomové práce:

24. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2012

Ve Zlíně dne 24. února 2012



L.S.


prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan


doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce bylo seznámení s novým jevem, s tzv. dvoufotonovou luminiscencí a jejím využitím pro ochranné značení výrobků před paděláním. V teoretické části bude popsána stávající technika ochranného značení výrobků, dále pak objasnění termínu luminiscence a luminiscenční spektroskopie.

Praktická část se bude opírat o zjištěné skutečnosti při laboratorních úlohách. Zjištěné výsledky poslouží při návrhu možného uplatnění ochranného značení výrobků pomocí dvoufotonové luminiscence.

Klíčová slova: ochranné značení výrobků, elektromagnetické spektrum, luminiscenční spektroskopie, dvoufotonová luminiscence

ABSTRACT

The main aim of this diploma thesis was to learn about a new phenomenon - the two-photon luminescence and its possible utilisation in the field of forgery protection and prevention. The theoretical part of this work summarizes current approaches and techniques of product safety marking and also in detail explains and describes the terms luminescence and luminescence spectroscopy.

The hands-on section is based upon facts and knowledge discovered in the lab. Revealed outcomes may serve as a requisite in redesign of product safety marking using a novel approach with two-photon luminescence.

Keywords: product protective marking, electromagnetic spectrum, luminescence spectroscopy, two-photon luminescence

Děkuji doc. RNDr. Vojtěchu Křesálkovi, CSc. za vedení této diplomové práce a poskytování odborných rad, znalostí a připomínek.

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 TECHNIKY OCHRANNÉHO ZNAČENÍ VÝROBKŮ	11
1.1 PROSTŘEDKY MECHANICKÉ OCHRANY.....	11
1.1.1 Plomby	11
1.1.2 Pečetě	12
1.1.3 Horká ražba fólií.....	12
1.1.4 Suchá pečeť	13
1.1.5 Vodoznak	13
1.1.6 Hologram.....	14
1.1.7 Kolek.....	15
1.2 PROSTŘEDKY CHEMICKÉ OCHRANY	15
1.2.1 Prášky (pudry)	15
1.2.2 Pasty	16
1.2.3 Laky.....	16
1.2.4 Barvy a inkousty.....	17
1.2.5 Kapaliny	17
1.2.6 Lepidla.....	17
1.2.7 Fixy.....	17
2 SPEKTRUM ELEKTROMAGNETICKÝCH VLN	18
2.1 INFRAČERVENÉ ZÁŘENÍ	19
2.2 ULTRAFIALOVÉ ZÁŘENÍ	20
3 LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE	22
3.1 DRUHY LUMINISCENCE	23
3.2 PRINCIP JEVU	23
3.3 LUMINISCENCE INTRINSICKÁ A EXTRINSICKÁ.....	25
3.4 LUMINISCENCE ORGANICKÝCH A ANORGANICKÝCH LÁTEK	26
3.5 VYUŽITÍ LUMINISCENCE	27
4 DVOUFOTONOVÁ LUMINISCENCE	29
5 LUMINISCENČNÍ PRÁŠEK	31
5.1 EMISNÍ FLUORESCENČNÍ SPEKTRUM.....	32
5.2 VÝSLEDKY MĚŘENÍ EMISNÍHO FLUORESCENČNÍHO SPEKTRA.....	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	34
6 ZÁKLADNÍ EXPERIMENTY	35
6.1 OVĚŘENÍ TEPLOTNÍ STÁLOSTI	35
6.2 OVĚŘENÍ STÁLÉ LUMINISCENCE PO PŘIMÍCHÁNÍ DO BARVY	37
6.2.1 Výsledky pokusu s bílou barvou	37

6.2.2	Výsledky pokusu s černou barvou.....	40
6.3	EXPERIMENT S KŘÍDOU, VOSKOVKOU A VODOU.....	42
6.3.1	Křída.....	42
6.3.2	Voskovka.....	43
6.3.3	Voda.....	43
6.4	EXPERIMENT S KOVEM.....	44
7	NÁVRHY APLIKACE OCHRANNÉHO ZNAČENÍ ZBOŽÍ.....	45
	ZÁVĚR	47
	ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ.....	48
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	49
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	51
	SEZNAM OBRÁZKŮ	52
	SEZNAM TABULEK.....	54

ÚVOD

Téměř každý den se dozvídáme o padělání peněz, o prodeji falzifikátu drahé obrazu nebo šperku, bohužel těchto případů přibývá a mívají podstatně širší dopad na ekonomiku. Člověk je vynalézavý tvor, takže metody napodobení se stále zlepšují. Někdy je obtížné rozeznat padělek od originálu. Policisté a inspektoři ČOI nacházejí napodobeniny buď díky namátkové kontrole, anebo po plánované roční kontrole, kde se zaměřují především na dodržování zákazu prodeje a skladování padělků. Nejčastějším místem těchto kontrol jsou tržnice, kde lze koupit oblečení, kabelky, peněženky, hodinky, šperky, boty a jiné zboží značky Puma, Adidas, Nike, Diesel, Dior, Louis Vuitton, Hugo Boss a další. Nepřetržitě však hlídat tržnici nelze, trhovci ihned po kontrole doplní zásoby zboží a prodávají své padělky vesele dál. Naprostá většina lidí, kteří si na tržnicích kupují „značkové zboží“, si je určitě vědoma, že jde pouze o napodobeninu.

S větším problémem se ovšem potýkají umělecké falzifikáty, kde se hodnota uměleckého díla, např. obrazu, pohybuje kolem desítek milionů korun. Odhaduje se, že více než polovina umělecký děl, se kterými se v Evropě obchoduje, nejsou originály. Dá se tedy říct, že z hlediska finančního zisku trh s uměleckými falzifikáty zaujímá v Evropě podstatné místo.

Cílem této práce je obeznámit čtenáře s technikou zajištění dokumentů, vzácných předmětů, a dále s jejich ochranným značením proti úmyslným imitacím. Řešením problému s falzifikáty ve všech oborech by mohlo být nasazení nových ochranných prvků na bázi luminiscenčních sloučenin. Jejich charakter splňuje veškeré předpoklady proti padělání. Výsledky práce mohou sloužit jako podklad k dalšímu návrhu řešení této problematiky pomocí jevu tzv. dvoufotonové luminiscence.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TECHNIKY OCHRANNÉHO ZNAČENÍ VÝROBKŮ

Při ochranném značení výrobků se využívá nejen mechanického principu, ale také principu chemického a fyzikálního. Zabezpečovací techniky neslouží pouze k zajištění výrobků nebo písemností, ale mohou být použity k ochraně proti úmyslným napodobeninám, imitacím, padělkům různých dokumentů a písemností, vzácných a cenných předmětů.

1.1 Prostředky mechanické ochrany

Z hlediska tematického zařazení patří tyto prostředky mechanické ochrany do ostatních prostředků ochrany v mechanických zábranných systémech.

1.1.1 Plomby

Plomby se využívají jako jeden ze způsobů ochrany přepravovaného zboží, které bývá uložené např. v přepravních boxech, vagónech nebo úložných prostorách kamiónů. Aplikují se společně s plombovací tkanicí, drátkem nebo lankem. Porušení této plomby značí, že hlídáný prostor byl narušen.

Plomby se aplikují dvěma způsoby:

- plombovací tělísko (drátek, lanko) se stlačí do požadovaného tvaru v místě určení,
- na povrchu pohybového tělíska se vytlačí číselný kód nebo znak.

Plombovací kleště se používají na kovové plomby, zřídka na umělohmotné. Kovové plomby jsou olověné, hliníkové, nebo jiného tvárného materiálu, např. Woodův kov. Umělohmotné plomby musí být z měkčích materiálů, např. na odměrech elektřiny nebo plynu se používají plomby ve tvaru kolečka se dvěma otvory pro provlečení drátku. U elektrorozvodných zařízení se používají tvary tzv. krátkých trubiček. Obojí se kleštěmi stiskne a navíc kleště vytlačí na jejich povrchu příslušný kód. To lze samozřejmě aplikovat na další zařízení včetně přepravních kontejnerů. Válcové vložky do kleští jsou vyměnitelné a lze do nich gravitovat různé kódy včetně jednoduchých obrazců. Omezením je pouze malá ploška plomby. V této oblasti nalezneme mnoho kvalitního materiálu, který lze použít např. pro různé účely od jednoduchého zajištění přepravního obalu až po zajištění kamionů a přepravních kontejnerů. [1]

1.1.2 Pečetě

Pečetě se používají na zabezpečení přepravovaných předmětů, obálek, trezorů, kontejnerů, apod. Jsou vhodné pro vnitřní i venkovní použití.

Podle druhu použití se pečetící hmoty dělí na:

- pečetní vosk – lehce tavitelná hmota, kterou stačí nahřát nad plamenem svíčky. Vosk pak odkapává na daný předmět, aby se vytvořila vhodná plocha pro otisknutí pečetidla. Chladem pečetidla vosk ztuhne, takže rozlomený otisk pečetě značí nepovolenou manipulaci. Používá se na obálky, listiny, přepravní tašky či pytle, apod.,
- plastelína – vláčná hmota, která zůstává nadále vláčná i po otisku pečetidla. Z toho důvodu ji nelze aplikovat samostatně, ale pouze s pečetící tkanicí, a to na pevné předměty jako jsou trezory, skříně, kontejnery, dveře, apod. Na rovné plochy těchto předmětů se namontují malé mističky, do kterých se plastelína natlačí. Při pokusu o nepovolené vyjmutí z mističky zůstanou na plastelíně viditelné stopy.

Obrazec pečetí může být doplněn slovem, písmem nebo číslicemi. Má-li mít pečetidlo ochrannou hodnotu, musí být jeho obrazec hluboko rytý nebo gravitovaný (ozdobné rytí tvrdých materiálů). V současné době se používá chemické leptání obrazce pečetě, což nám nabízí bohatý výběr motivů, avšak za nevýhodu se považuje to, že lept není hluboký, a tím nemusí být otisk pečetidla pokaždé čitelný.

Původní pečetidla byla celokovová. Nyní je kovová pouze pečetící část, držadlo je vyrobeno ze dřeva, kosti či umělé hmoty.

1.1.3 Horká ražba fólií

Horká ražba fólií je tiskařská ochranná metoda formování materiálu, kdy za zvýšené teploty a tlaku dochází k přenosu metalické fólie na požadovaný materiál. Tím vzniká plošný nebo reliéfní motiv, který nelze získat běžným tiskem. Nejčastěji se používá zlatá a stříbrná fólie vyráběná v různých odstínech.



Obr. 1 Horká ražba fólií [3]

S tímto prvkem se můžeme setkat nejčastěji v různých propagačních tiskovinách, zvyšuje atraktivitu výrobku, případně může sloužit jako ochranný prvek proti padělání.

1.1.4 Suchá pečeť

Suchá pečeť, nazývaná také slepotisk, je technika reliéfní ražby prováděná pomocí razítka nebo pečetě. Slouží pro ověření pravosti dokladů, významných dokumentů, k označení knih, dopisních papírů a dalších tiskovin. Reliéfní povrch získáme deformací papíru za použití tlaku a speciální gravírované, nebo leptané raznice.

1.1.5 Vodoznak

Je to ochranný prvek proti falšování bankovek, cenných papírů, kolkových či poštovních známek, a jiných cenných dokumentů, případně může zvýšit jejich důležitost a hodnotu. Mezi výhody této technologie patří poměrně složitě napodobení, avšak nevýhodou je vysoká finanční náročnost.

Vodoznak vzniká již při výrobě papíru, kdy dochází k zesílení či zeslabení papírové hmoty pomocí válce či síta, které pak vytvoří daný obrazec (dvojměrný či trojměrný) viditelný proti zdroji světla. Vodoznak může být:

- průběžný – probíhá po celé ploše bankovky,
- lokalizovaný – pouze v určitém místě bankovky, ve vodotiskové lokalitě,
- tmavočarý – papír je v místě grafiky zesílen,
- běločarý – papír je v místě kresby zeslaben,

- kombinovaný – kombinace tmavočarého a běločarého,
- stupňový – vytvořeny polotóny, symboly, podobizny.

1.1.6 Hologram

Jedná se o ochranný obrazový prvek, který zachycuje obrazy předmětů v jejich tvaru, velikosti, struktuře a prostorové hloubce v přirozených nebo duhově měnících barvách. Při jakémkoliv změně úhlu pohledu se barva změní. Rekonstruovaný objekt je trojrozměrný, je vnímán jako plastický a hmatatelný. Podle způsobu záznamu a podle rekonstrukce rozeznáváme tři typy hologramů: [4]

- **dvourozměrný hologram** (běžně označovaný jako 2D hologram) – zobrazuje se jako dvourozměrný obrázek s vybarvenými plochami a spoustou barevných přechodů a odstínů. Zobrazením sekvence navazujících obrazů získáme tzv. kinegram® (hologram s kinetickým – pohybovým efektem),
- **kombinace hologramu** (běžně označovaný jako 2D/3D hologram) – jedná se o prostorový záznam dvourozměrné grafiky. Při pohledu se obraz jeví jako několik dvourozměrných obrazů naskládaných za sebou,
- **trojrozměrný hologram** (běžně označovaný jako 3D hologram) – jeví se jako plně prostorový. Je to založeno na tom, že světlo, které vychází z hologramu je totožné s tím, které bychom pozorovali při pohledu na trojrozměrný objekt. [4]

Hologramy se používají jako ochranné známky proti padělání cenin (občanský průkaz, pas), cenných papírů (bankovky, šeky, akcie, kreditní karty), vstupních průkazů (vstupenky, jízdenky, kupóny), hudebních nosičů a různých etiket na obalech produktů (alkohol, oblečení, drogerie, atd.).

Obraz může mít i jinou barvu, než standardní stříbrnou, což je dáno vrstvou hliníku (resp. oxidu hliníku), podle technologie výroby, která se dělí na 3 skupiny:

- reflexní – nosná fólie je pokovena stříbrně či zlatě,
- transparentní – podtisk je viditelný, ale vlastní obraz až po změně úhlu pohledu,
- latentní – ke zviditelnění je zapotřebí speciální techniky (např. laser).



*Obr. 2 Hologramová etiketa
zalitá pryskyřicí [5]*

Mezi výhody použití hologramů patří nenapodobitelnost a nepřenositelnost, jednoduchá aplikace a jednoznačná identifikace.

1.1.7 Kolek

Kolkové známky jsou ceniny (v různých barvách a různých nominálních hodnotách) sloužící k úhradě správních či soudních poplatků. Po celé ploše jsou opatřeny hlubotiskem ornamentální linie se stylizovanými lipovými květy.

Padělání kolků znemožňuje speciální barva, která pod UV lampou svítí a při kopírování mění odstín. Barva se nachází na spodním i vrchním dílu kolkové známky jako podtisk obdélníku s hodnotou známky.

1.2 Prostředky chemické ochrany

Jedná se o chemickou ochranu neviditelnou ve spektru denního světla, ale pouze s pomocí speciálních světelných podmínek. Využívá se všude tam, kde nelze jiným způsobem dokumenty a předměty zabezpečit.

V České republice používá prostředky chemické ochrany především policie a její speciální útvary. V soukromých bezpečnostních službách se s touto metodou můžeme setkat spíše jen u specializovaných bezpečnostních agentur, které se zabývají detektivní službou. [1]

1.2.1 Prášky (pudry)

Prášek obsahující luminofor se nanáší jemným štětcem a je vhodný pro použití ve vnitřních prostorách k označení papíru, textilu, dřeva, bankovek, velkých ploch (podlahy, zdi) tak,

aby při neoprávněné manipulaci pachatele s předmětem došlo k označení jeho pokožky, oděvu či obuvi. Pachatel ihned nepozná, že byl práškem označen.



Obr. 3 Prášek viditelný pod UV světlem [16]

Podle chemické povahy se prášky dělí na:

- přímo barvicí (zanechávají viditelné barevné skvrny),
- postupně zabarvující pokožku či oděv,
- viditelné pod UV světlem.

1.2.2 Pasty

Jsou obdobou prášků, avšak na rozdíl od prášků se mohou pasty aplikovat ve venkovním prostředí nebo na velmi hladké povrchy (např. na kovové předměty, lakované plochy, umělé hmoty, atd.). Nanáší se pomocí latexových nebo vinylových rukavic a zanechávají na povrchu tenký film.

1.2.3 Laky

Jedná se o transparentní laky vhodné pro označení předmětů z nesavých materiálů (kov, sklo, porcelán aj.). Po zaschnutí se lak nestírá.

Druhy laků:

- viditelné pod UV světlem,
- speciální laky (na mince z „bílého“ nebo „žlutého“ kovu).

1.2.4 Barvy a inkousty

Tvoří je chemické látky, které lze detekovat v UV světle, a to přímo, nebo pomocí vyvolávací látky. Aplikují se na důležité listiny a textilie s rizikem záměny či imitace.

Dále sem patří razítkovací barva k označování listin pomocí neviditelného razítka TRODAT. Zviditelnění této barvy se provádí parami vyvolávací látky, po odvětrání vyvolávací látky text opět zmizí.

1.2.5 Kapaliny

Do kapalin (rum, nafta, apod.), u nichž se sleduje jejich krádež nebo další manipulace, se přidává zdravotně nezávadná látka, kterou lze detekovat pod UV zářením nebo speciálním testovacím proužkem. Proužek po ponoření do kapaliny vykazuje výraznou luminiscenci.

1.2.6 Lepidla

Lepidla slouží k zajištění lepených spojů např. obálek, detekují se pomocí UV světla.

1.2.7 Fixy

Značí se jimi nejrůznější předměty, účelem je vysledování pohybu předmětu nebo jeho záměny. Detekují se pod UV světlem, nebo pomocí speciální vyvolávací látky.



Obr. 4 Ukázka použití fixy [6]

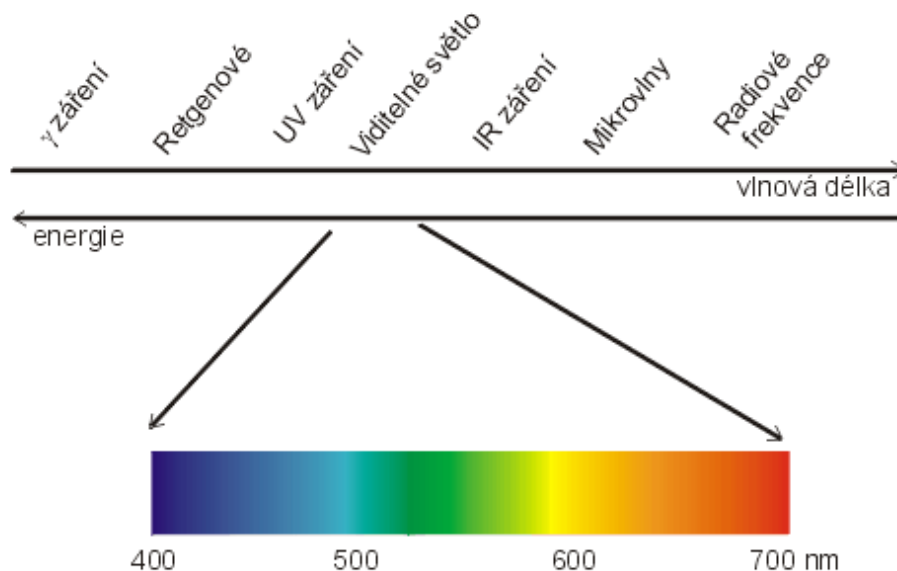
Mohou se použít na porézní předměty (dřevo, textilie, papír, apod.), anebo na předměty s hladkým povrchem (kovy, plast, apod.).

2 SPEKTRUM ELEKTROMAGNETICKÝCH VLN

Elektromagnetické spektrum zahrnuje elektromagnetické záření, které se liší vlnovou délkou. Vlnová délka je většinou označována λ (lambda) a měří se ve vhodných délkových jednotkách (v případě viditelného světla nanometry, tj. 10^{-9} m). Elektromagnetické spektrum dostaneme roztříděním vlnových délek záření, které daný zdroj vydává, a zjištěním intenzity záření na těchto jednotlivých vlnových délkách.

Rozdělení elektromagnetického záření:

- gama záření (menší než 500 pm)
- rentgenové záření (10 nm – 0,1 nm)
- ultrafialové záření (400 nm – 10 nm)
- viditelné světlo (400 nm -700 nm)
- infračervené záření (0,3 mm – 750 nm)
- mikrovlny (10^{-2} – 10^{-3} m)
- rádiové vlny (1 – 10^3 m)



Obr. 5 Elektromagnetické spektrum [11]

S elektromagnetickým zářením se setkáváme každý den (slunce, mobilní telefon, žárovka, mikrovlnka, televize, laser, atd.), využíváme jej, ale rovněž pro nás může být i škodlivé.

2.1 Infračervené záření

Existenci infračerveného (dále jen IR) záření objevil v roce 1800 britský astronom Sir William Herschel, když zkoumal sluneční spektrum. Zjistil, že máme jakési neviditelné záření, které přenáší teplo. A jelikož se toto záření nachází za viditelným červeným pásmem, bylo pak nazváno infračerveným. Vzniká rotací a vibrací atomů a molekul v každé látce, jejíž teplota je vyšší než absolutní nula.

IR záření má vlnovou délku větší než viditelné světlo, ale kratší než mikrovlnné záření. Není třeba jej uměle vyrábět, přirozený zdroj má ve Slunci, živých tvorech i „zahřátých“ tělesech. Na základě vyzařovaného infračerveného záření jsme schopni pomocí infrakamery stanovit teplotu daného tělesa. Anebo s pomocí tohoto záření lze přenášet informace na krátkou vzdálenost, příkladem mohou být dálkové ovladače, čtečky čárových kódů, mobilní telefony, PC myši a klávesnice, zdrojem je červená LED.



Obr. 6 Termokamera [12]

Rozdělení IR záření podle vlnové délky:

- blízké (IR-A) – obsaženo ve slunečním světle,
- střední (IR-B) – zdrojem jsou různé typy žárovek, zářivek a výbojek,
- dlouhé (IR-C) – zdrojem jsou různá topná tělesa.

2.2 Ultrafialové záření

Ultrafialové záření bylo objeveno krátce po objevu infračerveného záření, a to v roce 1801 německým vědcem Johannem Wilhelmem Ritterem.

Jako ultrafialové záření se označuje elektromagnetické záření s vlnovou délkou kratší, než má viditelné světlo, ale delší než má rentgenové záření. UV záření je pro člověka neviditelné, ovšem pro mnoho zvířat je toto záření viditelné.

Rozdělení UV záření podle jeho vlnové délky:

- UVA dlouhovlnné záření, „černé světlo“ (400 nm – 320 nm) – pro nás je toto záření nejméně nebezpečné, ale i tak se musíme vyvarovat dlouhodobému působení,
- UVB středněvlnné záření (320 nm – 280 nm) – záření této vlnové délky způsobuje spálení kůže a poškození očí,
- UVC krátkovlnné záření, „dezinfekční“ (pod 280 nm) – pro život na Zemi je krátkovlnné záření zhoubné, ale naštěstí toto záření pohlcuje ozónová vrstva, tudíž na zemský povrch nedopadá. [18]

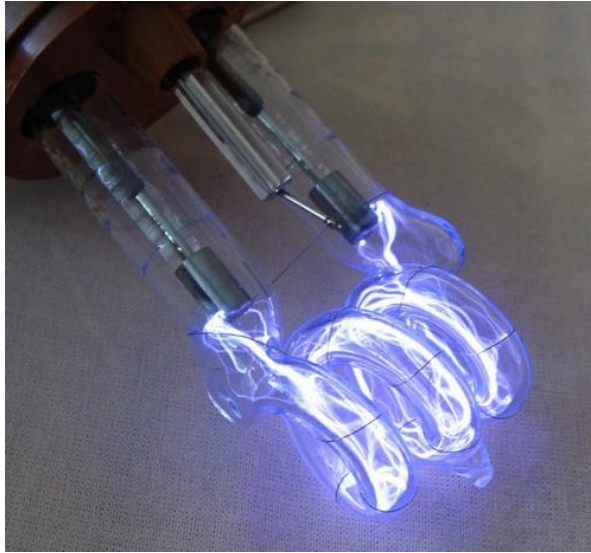
S pomocí ultrafialového záření je možné vyvolat luminiscenci nebo likvidovat živé organismy. S krátkovlnným UV zářením se tedy můžeme setkat při úpravách vody (desinfekce, sterilizace), v lékařských ordinacích, v potravinářských provozech, apod. Zároveň se ale při experimentech musíme vyvarovat destrukтивnímu působení tohoto záření. Zvláštní pozornost vyžaduje ochrana očí a zamezení přímého pohledu do zdroje ultrafialového záření.

Vlastnosti ultrafialového záření, rychlost jeho šíření, zákon odrazu a lomu a další, vycházejí z obecných vlastností elektromagnetického záření.

Zdroje UV záření:

- žárovka, jejíž spektrum je dané Planckovým vyzařovacím zákonem, je jen velmi slabým zdrojem ultrafialového záření,
- rtuťová výbojka je intenzivním zdrojem UV záření (např. „horské slunce“),
- xenonová výbojka, která se běžně používá v hlavních světlech automobilů,

- deuteriová výbojka není běžným zdrojem UV záření, je možné ji použít jako zdroj při měření propustnosti materiálů pro UV záření,
- kontrolní přístroje určené k ověřování pravosti bankovek a důležitých listin.



Obr. 7 Xenonová výbojka [9]

Při detekci ultrafialového záření máme oproti infračervenému poněkud zjednodušenou úlohu tím, že foton ultrafialového záření má větší energii než foton viditelného světla. Proto není třeba používat složitou zobrazovací techniku, ale pomocí luminiscence můžeme jednoduše převést neviditelné ultrafialové záření na viditelné. [17]

3 LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE

Studium luminiscence má dlouhou historii, během níž se vyvíjela i terminologie. Svítící ztrouchnivělé pařezy či některé druhy luminiskujícího hmyzu a ryb jsou v přírodě známy od nepaměti. Patrně již před více než tisícem let znali Číňané a Japonci luminiscenční barvy. V 17. století byl popsán „boloňský kámen“, který v temnotě vysílal červené světlo po předchozí excitaci slunečním zářením (dnes víme, že to byl sirník barnatý BaS). Tento a jemu podobné kameny byly nazvány *fosfory* a pro příslušný jev, tj. *fosforescence*.¹ Později, pro odlišení od fosforescence, byl zaveden termín fluorescence, a sice pro označení emise světla s „neměřitelně“ krátkým dohasínáním po ukončení excitace; tento efekt byl poprvé pozorován u fluoritu CaF₂. Koncem 19. století byl konečně zaveden termín *luminiscence* (latinsky lumen = světlo), který zahrnuje jak fosforescenci, tak fluorescenci. Odpovídající české slovo by bylo světélkování, ale v praxi se (v odborné fyzikální a chemické terminologii) nepoužívá. [2]



Obr. 8 Luminiskující medúza [7]

S termínem „fosfor“ (phosphor) se lze někdy setkat dodnes, převážně v anglicky psané odborné literatuře. Jeho význam však není přesně vymezen. V širším slova smyslu jej chápeme jako označení pro luminiskující pevnou látku. V češtině je ekvivalentem slovo

¹ Nemá to nic společného s elementárním prvkem P fosforem!

luminofor. Také u pojmů fosforescence a fluorescence se jejich význam v současné době posunul, neboť fluorescence je často chápána jako světelná emise při dohasínání, pokud její trvání je pozorovatelné lidským okem. Mnohem přesněji jsou však tyto termíny vymezeny u luminiscence organických látek. [2]

3.1 Druhy luminiscence

Luminiscence se dělí podle délky trvání na:

- *fosforescenci* (dlouhodobé světélkování) – příčinou dlouhého trvání fosforescence je to, že se elektrony po excitaci dostávají do takových energetických hladin, z nichž se nemohou snadno vrátit na základní hladinu, do tzv. metastabilního stavu,
- *fluorescenci* (krátkodobé světélkování, které trvá pouze nepatrný zlomek sekundy) – podstatou fluorescence je spontánní a ničím nerušený návrat excitovaných elektronů na základní hladiny. [19]

3.2 Princip jevu

Luminiscencí pevných látek rozumíme přebytek elektromagnetického (světelného) záření, které látka vysílá, nad zářením rovnovážným popsáním Planckovým vyzařovacím zákonem.² Přitom ještě musí platit, že toto záření má dobu dohasínání podstatně delší, nežli je perioda světelných oscilací (10^{-14} - 10^{-15} s). Z této definice především vyplývá, že z termodynamického hlediska je luminiscence *nerovnovážným zářením*. To znamená, že látce je zapotřebí dodat jistým způsobem energii (nadbytečnou oproti té, kterou si těleso recipročně vyměňuje se svým okolím pomocí rovnovážného elektromagnetického záření. Nazývá se excitační či budicí energií a podle způsobu, jakým je dodávána, bývá zvykem klasifikovat luminiscenční děje takto: [2]

² Pojem světlo zde chápeme v širším slova smyslu: ne pouze viditelné záření, ale i blízkou infračervenou a ultrafialovou oblast.

- *Fotoluminiscence* je buzena světlem (o vlnové délce λ_{ex} , která je obvykle kratší nežli luminiscenční emisní vlnová délka λ_{em} . Relace $\lambda_{\text{ex}} \leq \lambda_{\text{em}}$ se nazývá Stokesův zákon).
- *Elektroluminiscence* vzniká v důsledku přiložení elektrického pole a průchodu elektrického proudu látkou (nezaměňovat s tepelným zářením vznikajícím v důsledku Jouleova tepla).
- *Chemiluminiscence* doprovází určitý typ exotermních chemických reakcí – uvolněné reakční teplo či jeho část se vyzáří ve formě světla.
- *Bioluminiscence* podobným způsobem doprovází jisté fyziologické biochemické reakce.
- *Katodoluminiscence* vzniká při dopadu vysokoenergetického (10^2 - 10^3 eV) elektronového svazku na stínítko.
- *Mechanoluminiscence* je světlo (obvykle ve formě krátkého záblesku), které se v jistých případech uvolňuje při mechanické deformaci pevné látky.
- *Termoluminiscence*, kdy je těleso nejprve ochlazeno na nízkou teplotu, poté ozářeno krátkovlnným elektromagnetickým zářením a konečně se jeho teplota nechá postupně zvyšovat, čímž dochází k emisi luminiscenčního záření. [2]

Někdy se můžeme setkat i s názvy *rentgenoluminiscence* (je excitována rentgenovým zářením), *sonoluminiscence* (buzena akustickými či ultraakustickými kmity), *triboluminiscence* (luminiscence vznikající třením) apod. [2]



Obr. 9 Chemiluminiscenční pokusy [10]

V posledních několika letech se začíná zkoumat i světlo vznikající při injekci nízkoenergetických elektronů, popř. děr, (energie řádu 1 eV) do polovodiče nebo kovu v rastrovacím tunelovacím mikroskopu. U kovů však název luminiscence není patrně zcela na místě, protože luminiscence jako taková bývá z historických důvodů spojována s nekovovými pevnými látkami – izolátory a polovodiči. Používá se zde proto spíše názvu *fotonová emise*. [2]

Druhá část definice luminiscence, hovořící o konečné době dohasínání, odlišuje luminiscenci od jiných typů tzv. *sekundárního záření*: odraženého světla, různých typů rozptýleného světla (Rayleighův, Ramanův a Brillouinův rozptyl) a Čerenkovova záření. Všechny tyto druhy záření totiž vznikají jako akty velmi rychlé interakce fotonu s hmotou a u rozptýlů de facto nedochází k výměně energie mezi dopadajícím fotonem a elektronovým systémem pevné látky. Naopak při luminiscenci jsou excitovány elektrony do vyšších energetických stavů, dochází tedy k reálné absorpci elektronové excitační energie v látce a její postupné transformaci, což vede k tomu, že posloupnost všech dějů trvá relativně dlouho. Proto po přerušení dodávky excitační energie dohasíná luminiscence ještě po jistou dobu. Dolní hranice této doby se zkracuje úměrně s tím, jak se vyvíjejí metody časově rozlišené spektroskopie. Dnes ji můžeme považovat za stovky femtosekund. (Ovšem časová škála dob dohasínání je mnohem širší a prostírá se před nanosekundy až po desítky hodin). [2]

3.3 Luminiscence intrinsická a extrinsická

Luminiscenci pevných látek lze rozdělit na dva základní typy:

- intrinsickou (vlastní),
- extrinsickou (nevlastní či příměsovou).

Intrinsická luminiscence vzniká v ideálně čisté a neporušené krystalové mřížce, extrinsická v poruchách či příměsích mřížky. (Analogickou klasifikaci je možné aplikovat i na nekystalické látky, jestliže místo krystalové mřížky máme na mysli topologicky neuspořádanou amorfni síť.) O atomu nebo molekule příměsi, které jsou luminiscenčně aktivní, hovoříme často jako o příměsovém luminiscenčním centru. [2]

Zde je na místě přirozená otázka: Jestliže v případě extrinsické luminiscence vzniká luminiscenční záření v jistém mikroskopickém příměsovém centru, jaká je vlastně role

samotné hostitelské pevné látky – krystalické nebo amorfní matrice? Tato matrice má více funkcí:

- a) Představuje nosné prostředí, v němž jsou statisticky náhodně rozptýlena a zafixována luminiscenční centra. To však zdaleka není vše; kdybychom si totiž představili tatáž centra stejným způsobem rozmístěná ve vakuu, luminiscenční záření by velmi pravděpodobně vůbec nevysílala, popř. by byla tato luminiscence nesrovnatelně slabší a s jiným spektrálním složením.
- b) Matrice slouží též jako „anténa“ zachycující excitační energii a předávající ji velmi účinným způsobem luminiscenčním centrům.
- c) Vlivem interakce elektronového obalu příměsového centra s matricí a jejími kmity dochází k podstatným změnám ve struktuře elektronových energetických hladin centra a tudíž k modifikacím jeho optických spekter.
- d) Ve speciálním případě elektroluminiscence musí matrice zajistit vhodnou elektrickou vodivost k vybuzení center. [2]

V současné době víme, že v počátcích éry moderního kvantitativního studia luminiscenčních jevů v pevných látkách, kterou můžeme datovat zhruba od poslední třetiny 19. století až po padesátá léta 20. století, se fyzikové a chemici setkávali pouze s příměsovou luminiscencí. Technologie tehdy nebyla schopna připravit dostatečně čisté materiály a přitom, jak dneska víme, většinou i zanedbatelně malá koncentrace zbytkové příměsi (1 ppm i méně) se dokáže luminiscenčně projevit s tak ohromující intenzitou, že zcela zamezí vzniku intrinsické luminiscence. Tato skutečnost je mimo jiné základem citlivé kvalitativní i kvantitativní fotoluminiscenční analýzy příměsí v polovodičích. Typickým příkladem extrinsické emise je luminiscence iontů Cu^+ či Mn^{++} v krystalech ZnS , nejcharakterističtější příkladem intrinsické emise je luminiscence vznikající zářivým rozpadem volných excitonů. [2]

3.4 Luminiscence organických a anorganických látek

Luminiscenci vykazují většina organických látek (aromatické uhlovodíky benzen, naftalen, antracén; organická barviva atd.) stejně tak jako množství látek anorganických (iontové krystaly, polovodiče). Její původ je však v obou případech zásadně odlišný. V organických látkách je nositelem charakteristického luminiscenčního záření molekula. To znamená, že

luminiscenční záření má v zásadě velmi podobné rysy (spektrální složení, dobu dohasínání) jak v roztoku, tak i v krystalickém stavu. Je totiž známo, že krystaly organických látek jsou tvořeny molekulami, mezi nimiž zprostředkují vazbu jen slabé van der Waalsovy síly. Tedy molekuly si zachovávají do značné míry svou individualitu; slabé intermolekulární síly ji modifikují jen nepatrně. Totéž platí tím spíše pro roztok, a proto se luminiscenční spektrum organických látek v pevné fázi a v roztoku příliš neliší. [2]

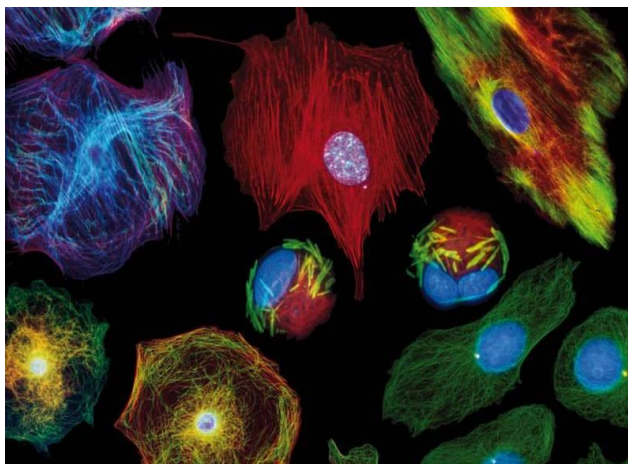
Základní rysy luminiscence organických látek lze tedy odvodit z energetické struktury složitých organických molekul (tzv. Jablonskiho diagram). Jak známo, základním stavem takové molekuly je singlet S_0 , vyššími elektronovými stavy jsou především vzbuzené singletní stavy (S_1, S_2, S_3, \dots). Vyšší vzbuzené singlety S_2, S_3, \dots velmi rychle nezářivě relaxují do stavu S_1 , přechod $S_1 \rightarrow S_0$ vede k vyzáření luminiscenčního fotonu. Tento zářivý přechod je spinově dovolený a tedy rychlý (charakteristický čas je řádu 10^{-9} s) a nazývá se fluorescence. Existují však také vzbuzené tripletní stavy T_1, T_2, T_3, \dots . Přechod $T_1 \rightarrow S_0$ je doprovázen též vyzářením fotonu, je však spinově zakázán a tedy je pomalý (10^{-3} s). Nazývá se zde fosforescence. [2]

U anorganických látek v pevném stavu, především u polovodičů, o molekule v podstatě nemá smysl hovořit (molekula křemíku?). Fyzikální vlastnosti, především vytvoření zakázaného pásu energií apod., jsou zde podmíněny existencí minimálního souboru alespoň několika desítek atomů (často zvaného „klastř“). Skutečných vlastností objemového materiálu čili teoreticky nekonečně velkého krystalu (bulk), a tedy i charakteristického luminiscenčního projevu, však dosahují až útvary o laterálním rozměru asi 1 μm , které obsahují řádově 10^{10} atomů. [2]

3.5 Využití luminiscence

Kromě zábavního průmyslu, kde se využívá chemických nebo mechanických reakcí k vyvolání luminiscence v různých předmětech, se dále s tímto jevem můžeme setkat v mnohých průmyslových odvětvích, zvláště v technice se jev uplatňuje velmi široce, např. u osvětlovací techniky (žárovky, výbojky), u zabezpečovací techniky, v optoelektronice (stínítka obrazovek, luminiscenční diody), v elektronice při výrobě obrazu v CRT a LED televizích a monitorech počítačů, v hodinářství, apod.

Ve zdravotnictví se využívá fluorescence v mikroskopii např. v molekulární genetice nebo buněčné biologii, kdy je třeba zviditelnit určité látky a struktury v buňce.



Obr. 10 Fluorescenční mikroskopie [8]

Luminiscence v UV světle je důležitým identifikačním znakem v mineralogii při studiu tepelných a elektrických vlastností minerálů, v chemii při kvantitativním a kvalitativním určení látek, atd.

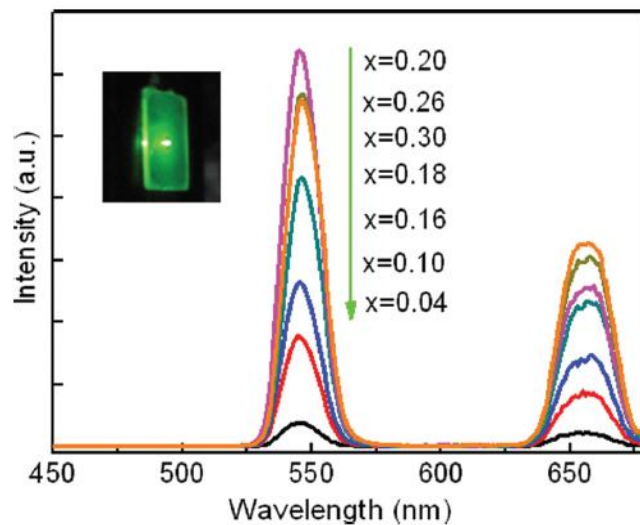
Bankovky, šeky a další ceniny bývají označeny drobným detailem s luminiscenční vlastností, čímž se snadno identifikuje jejich pravost.

Rozšířilo se i používání luminiscenčních značek žlutozelené barvy, které zahrnují značky pro únik a evakuaci osob, značky překážek na únikových cestách a další informativní značky. Stejně tak jsou i luminiscenční pásky důležitým bezpečnostním prvkem pro označení klik dveří únikových východů, označení hrany předmětů, schodů nebo zábradlí schodišť na únikových cestách. Všechny zmíněné prvky zvyšují bezpečnost úniku lidí při mimořádných situacích.

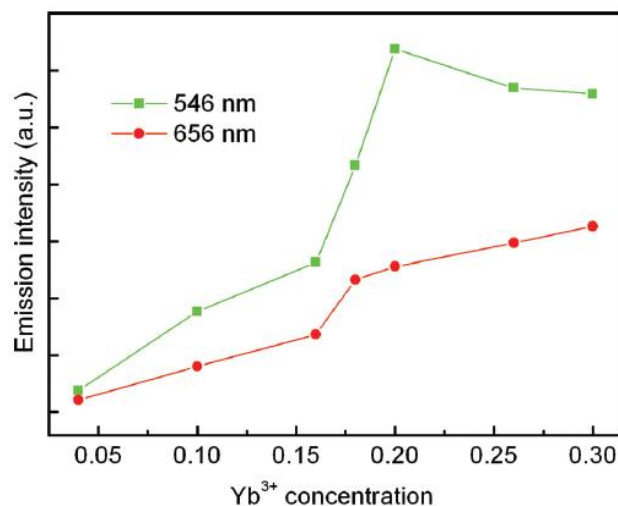
Luminiscenci využívají i lasery, se kterými se můžeme setkat v mnoha odvětvích průmyslu a výzkumu, v medicíně, atd.

4 DVOUFOTONOVÁ LUMINISCENCE

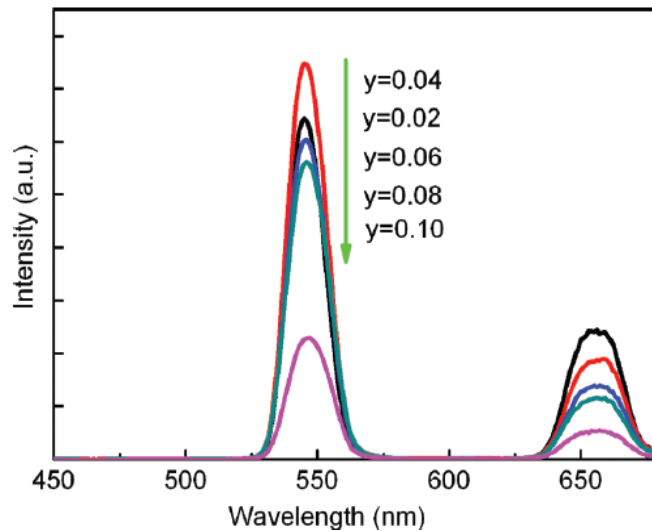
Při zvýšení intenzity laserového záření (například použitím pulsního laseru) roste pravděpodobnost současné absorpce dvou fotonů. K dvoufotonové absorpci dojde tehdy, jestliže je částice atakována druhým fotonem ve chvíli, kdy se ocitla ve virtuálním stavu po interakci s prvním fotonem. Po interakci dvou fotonů s částicí je velká pravděpodobnost vybuzení hladiny, jejíž energie odpovídá součtu energií absorbovaných fotonů. [13]



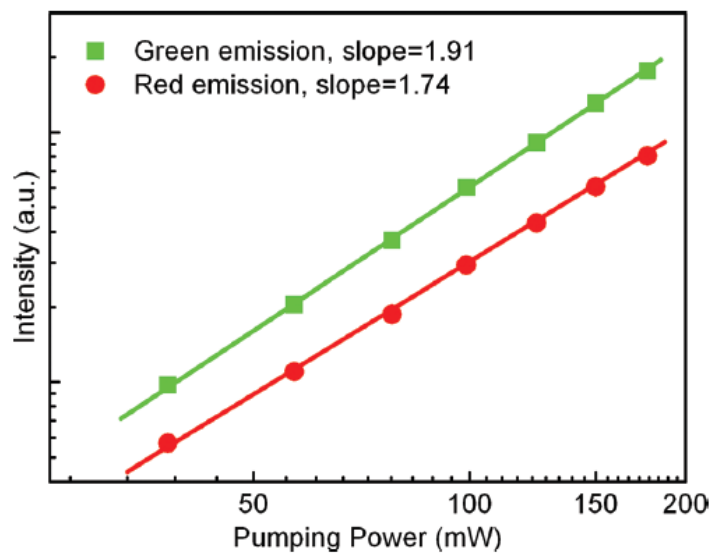
Obr. 11 Konverze emisního spektra tenké vrstvy roztaveného křemičitého substrátu $Bi_{3,98-x}Ho_{0,02}Yb_{0,2}Ti_3O_{12}$ [14]



Obr. 12 Koncentrace Yb^{3+} v závislosti na konverzi intenzity emise pro Ho^{3+} - Yb^{3+} kodopovaných tenkými vrstvami bismutu titaničitého [14]



Obr. 13 Konverze spektra vrstev $B_{4-11y}Ho_yYb_{10y}Ti_3O_{12}$ s fixním molárním poměrem 0,1 Ho^{3+}/Yb^{3+} [14]



Obr. 14 Závislost zelené a červené intenzity emise na čerpané energii [14]

Dvoufotonová luminiscence je více rozebrána v článku „Bright up-conversion green photoluminescence in Ho^{3+} - Yb^{3+} co-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ ferroelectric thin films“. [14]

5 LUMINISCENČNÍ PRÁŠEK

Luminiscenční prášek používaný v praktické části této diplomové práce vyrábí společnost Toras s.r.o., která se stala v první řadě výhradním distributorem hasiva FireAde v České republice. Hasivo FireAde je víceúčelový hasicí a likvidační prostředek. Kombinuje výhody šesti různých chemických technologií pro zvýšení svých hasebních schopností a větší možnosti použití.

Cílem vytvoření luminiscenčního prášku byla ochrana proti padělání ve všech oborech. Výrobce se tedy zaměřil na ochranný prvek na bázi luminiscenčních sloučenin, který bude sloužit jako unikátní bezpečnostní ochranný prvek (dále jen BOP) cenin, dokumentů a výrobků.

BOP tvoří materiál, který vykazuje jedinečné optické vlastnosti. Reaguje na světlo v oblasti IR záření o vlnové délce 960 – 980 nm. Při ozáření materiálu laserem se objeví emise světla ve viditelné oblasti – zelené, červené, oranžové, případně kombinace těchto barev. Jinak je BOP běžným pohledem nezjistitelný.



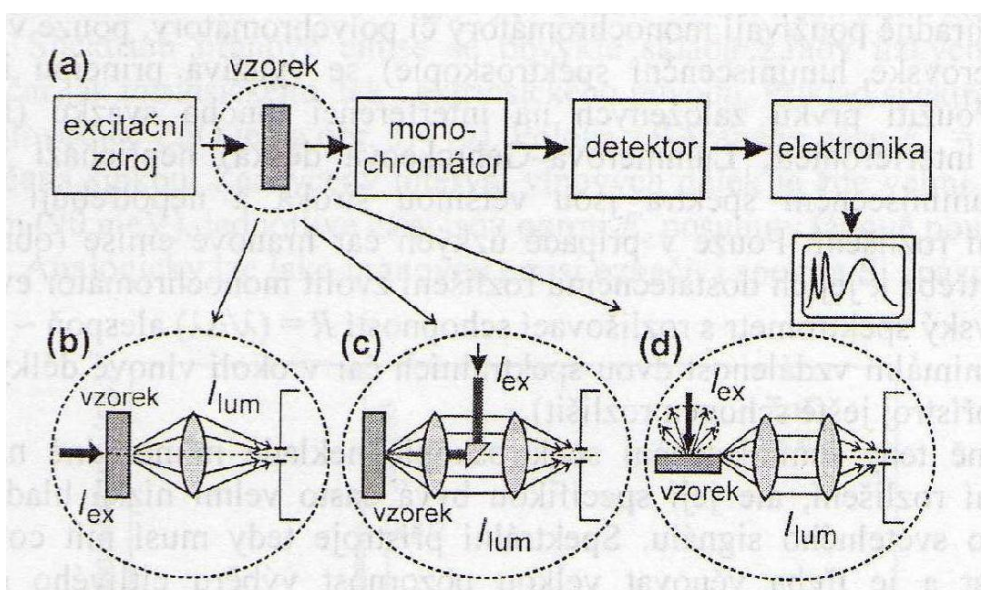
Obr. 15 Ozáření zeleného luminiscenčního prášku laserem

Díky svým jedinečným fyzikálně-chemickým vlastnostem tohoto bezpečnostního ochranného prvku, nemůže dojít k záměně za jinou chemickou látku či materiál. Nejsou totiž známy žádné jiné látky a sloučeniny, které by vykazovaly podobné luminiscenční vlastnosti. Z toho důvodu se BOP jeví jako velmi efektivní a účinná ochrana proti padělání.

5.1 Emisní fluorescenční spektrum

Součástí spektrofluorimetru, kterým bylo změřeno emisní fluorescenční spektrum, je excitační zdroj, monochromátor, polarizační filtry, detektor.

Monochromátory slouží v luminiscenční spektroskopii jednak ke zjištění spektrálního složení luminiscenčního záření, jednak (v případě fotoluminiscence) mohou být použity též k výběru vhodné budicí vlnové délky z excitačního světelného zdroje. Podle toho hovoříme o emisních a excitačních spektrech. [2]



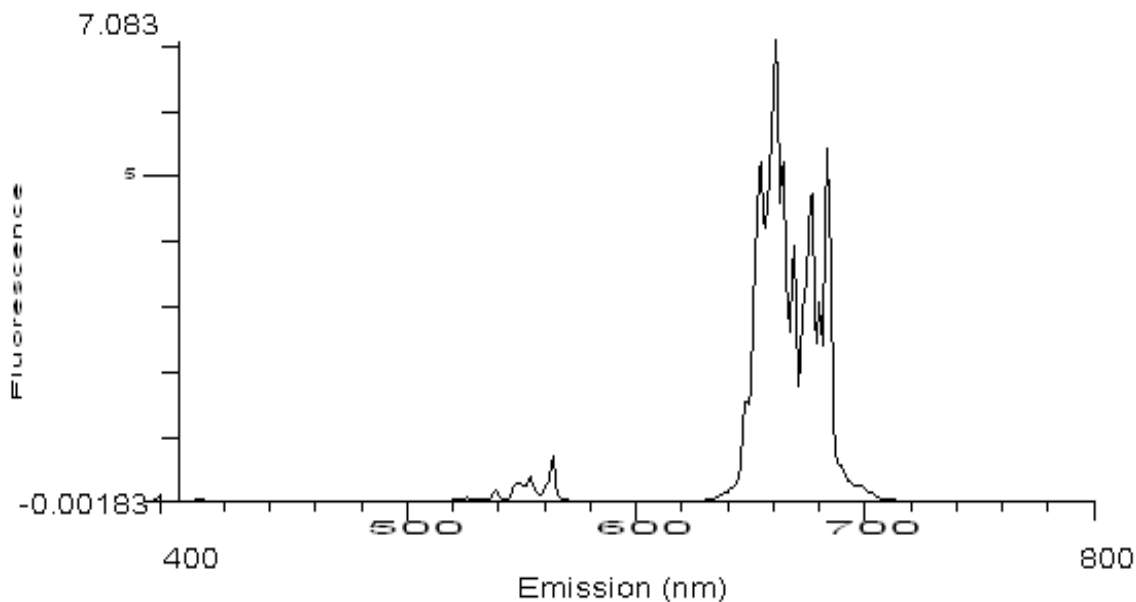
Obr. 16 Blokové schéma luminiscenčního experimentu, (b) geometrie „na průchod“, (c) geometrie „na zpětný odraz“, (d) sběr luminiscence z hrany vzorku s využitím vlnovodného efektu. [2]

Na obrázku 16(a) je znázorněno obecné blokové schéma luminiscenčního experimentu. Excitační zdroj dodává budicí energii do studovaného vzorku, emitované luminiscenční záření je rozkládáno ve spektrálním přístroji, detektor převádí optický signál na signál elektrický, který je dále zpracováván elektronickými obvody a měřicím softwarem. Výstup ve tvaru grafické závislosti intenzity luminiscence I_{lum} na vlnové délce λ_{em} luminiscenčního záření se nazývá emisní spektrum. [2]

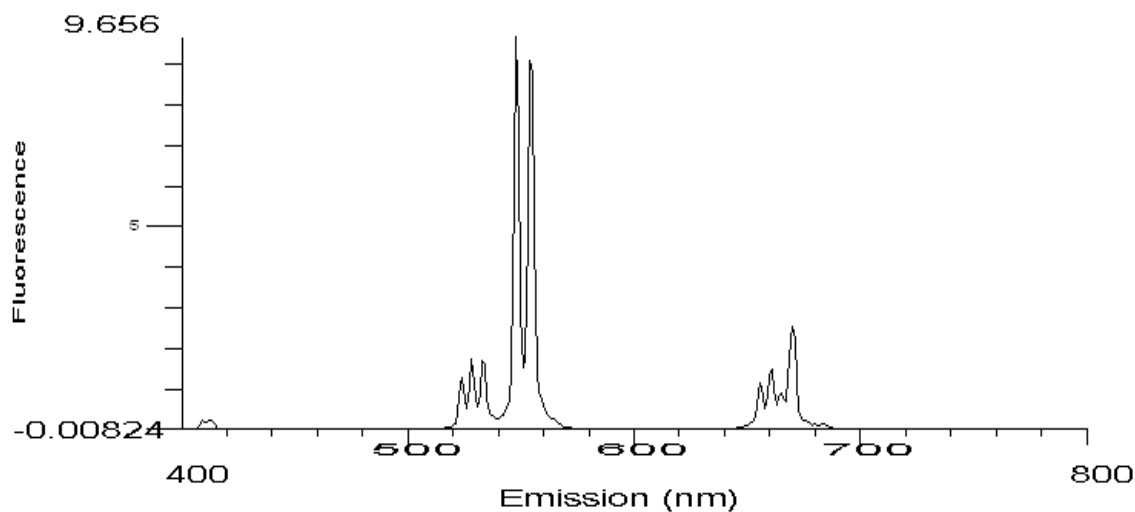
5.2 Výsledky měření emisního fluorescenčního spektra

Vlnová délka excitačního záření: 980 nm

Rozsah emisních vlnových délek: 400 – 800 nm



Obr. 17 Emisní fluorescenční spektrum, vzorek BOP barvy červené [15]



Obr. 18 Emisní fluorescenční spektrum, vzorek BOP barvy zelené [15]

Emisní fluorescenční spektrum bylo změřeno u dvou vzorků BOP (červené a zelené barvy) na spektrofluorimetru AMINCO-Bowman Series 2 (Thermo Spectronic, USA). Měření prováděl Doc. Mgr. Jan Preisler, Ph.D. na PřF MU v Brně.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 ZÁKLADNÍ EXPERIMENTY

V základních experimentech jsem používala zelený luminiscenční prášek a laser vlnové délky 980 nm, třída IIIb.

Jednotlivé experimenty poslouží při návrhu možného uplatnění ochranného značení výrobků s využitím dvoufotonové luminiscence.



Obr. 19 Laser a zelený luminiscenční prášek

6.1 Ověření teplotní stálosti

Teplotní stálost luminiscenčního prášku jsem ověřila pomocí sušárny Memmert, kdy jsem v ní nechala zahřát vzorek luminiscenčního prášku postupně na 100°C, 150°C, 200°C a zkoumala jsem, zda se po osvětlení vzorku laserem objeví viditelné zelené světlo.



Obr. 20 Vzorek před pokusem



Obr. 21 Po zahřátí vzorku na 100°C

Po 100°C vzorek prášku stále vykazoval jasnou luminiscenci.



Obr. 22 Po zahřátí vzorku na 150°C

I po zahřátí na 150°C a 200°C vzorek prášku stále vykazoval jasnou luminiscenci.



Obr. 23 Po zahřátí vzorku na 200°C

Po tomto pokusu jsem došla k závěru, že luminiscenční prášek vydrží teplotu až 200°C.

Jelikož se jedná o směs oxidů, které jsou schopné vytvářet keramický materiál, lze předpokládat, že teplotní stálost luminiscenčního prášku je naměřena i při 1000°C.

6.2 Ověření stálé luminiscence po přimíchání do barvy

Cílem pokusu bylo zjistit, zda i po přimíchání prášku do barvy je možné jej detekovat pod laserem. Výsledné hodnoty jsem zaznamenala do tabulek, viz níže.

K tomuto pokusu jsem použila následující barvy:

- Balakryl Special Radet, neředěný, barvy bílé,
 - určen pro vnitřní i venkovní nátěry kovů, odolný proti vysoké teplotě.
- Bakrylex Univerzál, email, neředěný, barvy černé,
 - určen pro vnitřní i venkovní nátěry kovů, dřeva, zdiva, papíru.

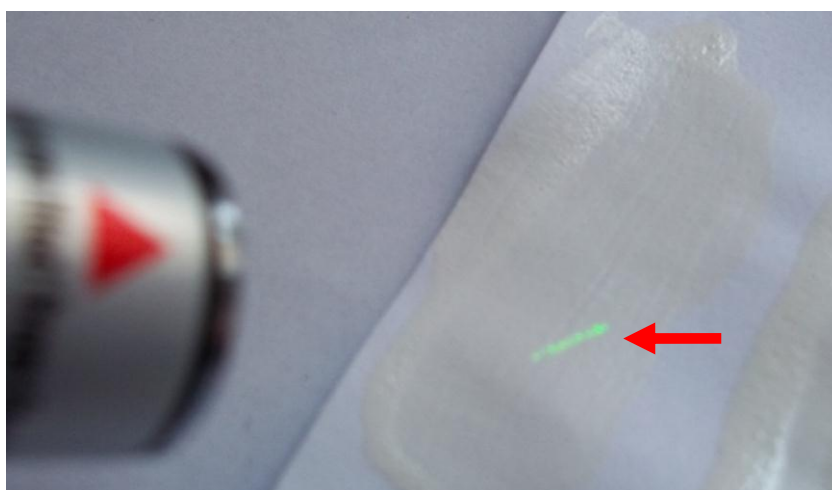
6.2.1 Výsledky pokusu s bílou barvou

Při tomto pokusu jsem měla k dispozici bílou barvu a luminiscenční prášek. Hodnoty uvedené v tabulce znamenají procentuální část prášku z celkového množství barvy.

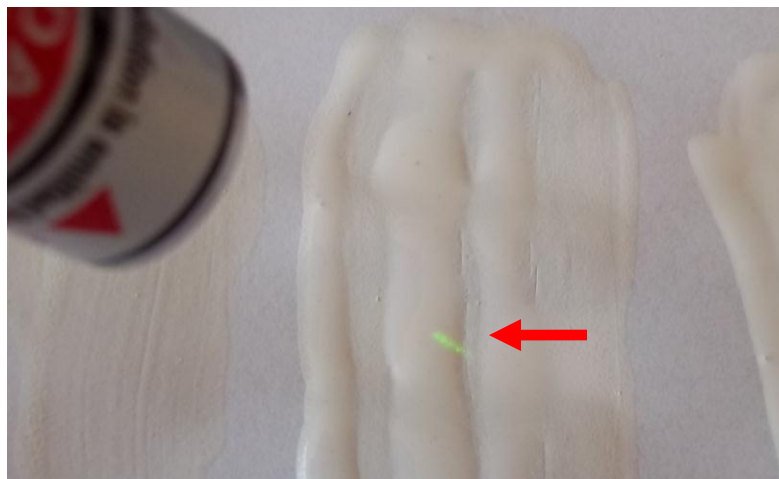
Pokus	Množství luminiscenčního prášku [%]	Závěr
1.	1,96	svítí
2.	0,77	svítí
3.	0,29	svítí
4.	0,17	svítí
5.	0,11	svítí
6.	0,004	svítí

Tab. 1 Výsledné hodnoty pokusu s bílou barvou

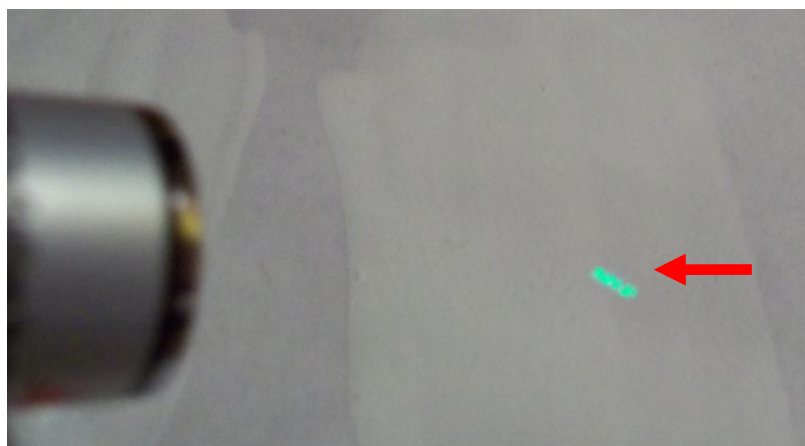
Postup tohoto experimentu byl takový, že jsem do misky nalila trochu barvy, do které jsem přisypala luminiscenční prášek a všechno dobře promíchala. Dále jsem už pouze přilívala barvu, což vedlo k různé konzistenci. V každém kroku jsem množství přidané barvy přesně zvažila a pomocí výpočtů jsem stanovila, při jakém procentuálním množství bude daná směs barvy a prášku stále vykazovat luminiscenční vlastnosti.



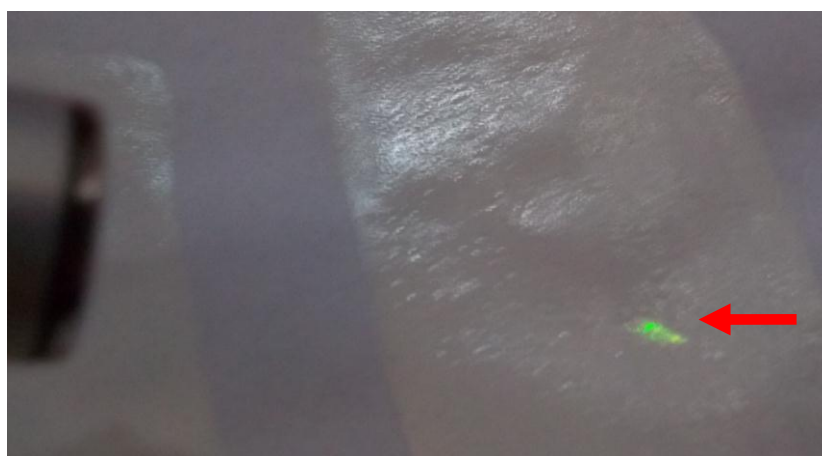
Obr. 24 Bílá barva - vzorek č. 1



Obr. 25 Bílá barva - vzorek č. 2



Obr. 26 Bílá barva – vzorek č. 3



Obr. 27 Bílá barva - vzorek č. 4



Obr. 28 Bílá barva - vzorek č. 5

U vzorku č. 1 – 4 jsem přilívala do misky pouze malé množství barvy, vždy po ozáření laserem vytvořený obrazec svítil. Nakonec jsem všechnu barvu ze vzorku č. 4 nalila zpět do plechovky s barvou, dobře jsem všechno promíchala, čímž vznikl vzorek č. 5, který taktéž vykazoval luminiscenční vlastnosti.

Tudíž výsledkem tohoto pokusu bylo zjištění, že bílá barva (případně světlý odstín jiné barvy), je ideální barvou pro značení výrobků proti jejich padělání.

6.2.2 Výsledky pokusu s černou barvou

Při tomto pokusu jsem měla k dispozici černou barvu a luminiscenční prášek. Hodnoty uvedené v tabulce znamenají procentuální část prášku z celkového množství barvy.

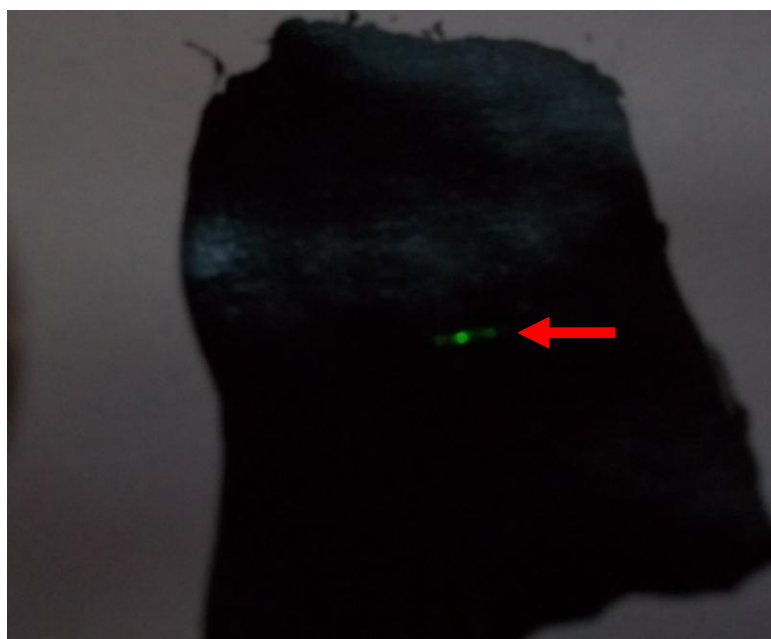
Pokus	Množství luminiscenčního prášku [%]	Závěr
1.	2,44	svítí
2.	0,7	svítí
3.	0,4	svítí
4.	0,21	nesvítí

Tab. 2 Výsledné hodnoty pokusu s černou barvou

Postup tohoto experimentu byl stejný, jako v předchozím případě. Taktéž jsem vypočítala, při jakém procentuálním množství směsi barvy a prášku bude tato směs vykazovat luminiscenční vlastnosti.



Obr. 29 Černá barva – vzorek č. 1



Obr. 30 Černá barva – vzorek č. 2



Obr. 31 Černá barva – vzorek č. 3

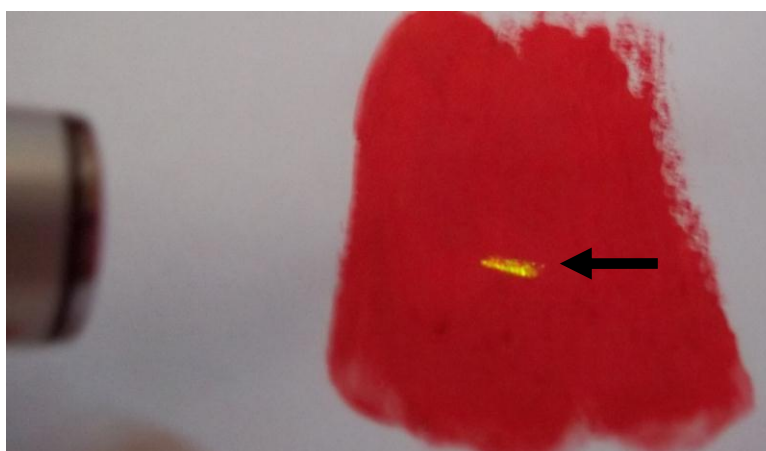
Po osvětlení vzorku č. 1 – 3 se objevilo viditelné zelené světlo, ovšem u vzorku č. 4 bylo možné luminescenci zpozorovat jen velmi těžko.

Tím pádem z těchto pokusů s bílou a černou barvou vyplývá, že značení výrobků černou barvou je možné pouze s přidáním většího množství luminescenčního prášku do potřebné směsi. Ale spíše bych doporučila použít barvy světlejších odstínů.

6.3 Experiment s křídou, voskovkou a vodou

6.3.1 Křída

K dalšímu pokusu jsem použila červenou křídu, tzv. „rozmasku“.



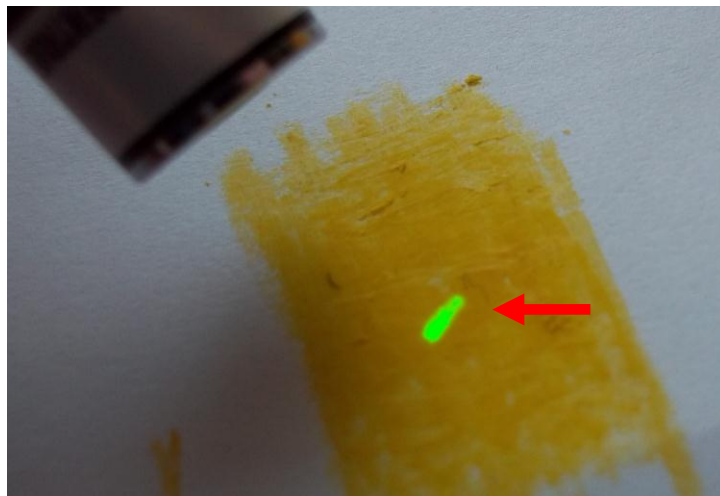
Obr. 32 Experiment s křídou

Na bílý papír jsem nasypala špetku luminiscenčního prášku a červenou mokrou rozmaskou jsem přes něj kreslila.

Nakreslený obrazec při osvitu laserem svítil. Pouze se změnila barva luminiscenčního prášku z barvy zelené na žlutou.

6.3.2 Voskovka

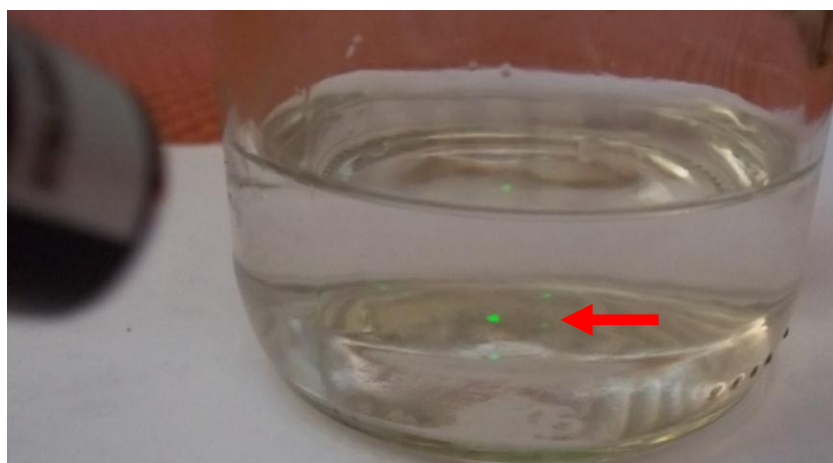
Stejným způsobem jako v předchozím případě jsem přes luminiscenční prášek nakreslila voskovkou obrazec. Opět při osvitu laserem obrazec jasně svítil.



Obr. 33 Experiment s voskovkou

6.3.3 Voda

V dalším experimentu jsem rozmíchala luminiscenční prášek ve vodě.



Obr. 34 Experiment s vodou

Zjistila jsem, že po řádném promíchání začal vykazovat luminiscenční vlastnosti i samotný roztok.

6.4 Experiment s kovem

Při posledním experimentu bylo mým cílem zjistit, zda je možné luminiscenčním práškem značit kovové předměty a jejich části.

Zvolila jsem měď z toho důvodu, protože se ve své tvrdosti podobá zlatu.



Obr. 35 Pokus s měděným plíškem

Na měděný plíšek jsem nasypala špetku luminiscenčního prášku, který jsem se snažila úderem (kladiva a dalšího nástroje) vtlačit do mědi. Pokus byl úspěšný, vzniknutý obrazec po osvitu laserem svítil zeleně.

7 NÁVRHY APLIKACE OCHRANNÉHO ZNAČENÍ ZBOŽÍ

Po analyzování zjištěných výsledků jednotlivých experimentů lze říct, že bezpečnostní ochranný prvek na bázi luminiscenčních sloučenin najde své uplatnění téměř ve všech oborech. Ať už jako součást barev a aplikací ve formě různých druhů tisku, anebo pomocí technologických procesů jej přímo vmísit do struktury hmoty (plast, papír, kov, sklo, textil, aj.) chráněných výrobků.



Obr. 36 Plastová bezpečnostní plomba s příměsí BOP

Nejčastější využití nalezne tento ochranný prvek jeho přimícháním do barvy a snadnou aplikací na daný výrobek formou potisku (firemní značkou, logem a dalšími údaji). U všech speciálních tiskovin s nejvyšším stupněm ochrany by se BOP mohl přidat už do samotného procesu výroby těchto tiskovin (ochranné známky a dokumenty, certifikáty, listiny, apod.).

Uplatnění tohoto způsobu ochranného značení ocení především umělci a sběratelé uměleckých děl, kdy např. malíř podepíše svůj obraz barvou s příměsí luminiscenčního prášku, takže se posléze vždy po osvětlení laserem podpisu na obraze pozná, zda se jedná o originál, či falzifikát. Na druhé straně nejen autor, ale i sám majitel by si mohl označit své právě zakoupené umělecké dílo pro případ možného odcizení a znovunalezení díla.

Armáda bojuje s padělkami elektronických součástí lodí, letadel a raket. V tomto případě bych doporučila značit čipy speciální barvou s příměsí BOP, čímž by se dalo relativně snadno zjistit, zda se jedná o originální čip nebo padělek, který nemá speciální vlastnosti určené pro vojenské účely.

Výjimkou není i padělání zbraní, kterému by se dalo předejít tím způsobem, že by se BOP přidával do každého procesu značení zbraně raznicí. Stejným způsobem by se mohly značit i jiné kovové předměty. Například u drahých aut a jejich náhradních dílů by se do procesu ražení VIN kódu mohl přidat luminiscenční prášek, případně by jím mohlo být označeno i jiné nezveřejněné místo ve voze, které by znal pouze výrobce. Obdobným způsobem lze značit šperky, hodinky, mince, atd.

Hlavním ochranným prvkem u luxusního oblečení, kabelek, peněženek, bot a dalšího zboží může být vyšití značky firmy speciální nití, která bude obsahovat luminiscenční prášek.

ZÁVĚR

Stávající stav techniky ochranného značení výrobků by se dal popsat tak, že spolehlivost a účinnost ochranných prvků je zajišťována složitými, běžně nedostupnými výrobními procesy a technologiemi, které pokusy o napodobení technologicky znesnadňují. Ideální ochranná metoda musí být taková, aby zaručila jednoduchost a hlavně jednoznačnost detekce, snadnou aplikaci na výrobek, chráněný a kontrolovaný přístup k ochrannému prvku.

V této práci jsem ověřila teplotní stálost luminiscenčního prášku, dále pomocí experimentu s barvou jsem zjistila, že i po přimíchání prášku do barvy, bude tato směs vykazovat luminiscenční vlastnosti. Případně je možné prášek překrýt jinou barvou (experiment s křídou a voskovkou) a i přesto bude po osvětlení laserem svítit. Dalším úspěšným experimentem bylo rozmíchání prášku ve vodě a následné zjištění, že samotný roztok také vykazoval luminiscenční vlastnosti. V posledním experimentu s kovem jsem ověřila, že s pomocí tohoto prášku je možné značit i kovové předměty.

Bezpečnostní ochranný prvek na bázi luminiscenčních sloučenin, který jsem měla od firmy Toras k dispozici pro jednotlivé experimenty, se řadí mezi ochranné prvky s nejvyšším stupněm bezpečnosti, spolehlivosti a kontrolovatelnosti. Aplikaci BOP bych doporučila spíše na exkluzivní, drahé výrobky a zboží (šperky, hodinky, umělecká díla, archivní vína, parfémy, hudební nástroje, apod.), pro zachování originality značky, případně se dá uvažovat o vhodnosti pro armádu a státní účely.

Praktická část přináší několik experimentů, jejichž výsledky pomohou při návrhu možného uplatnění způsobu značení výrobků prostřednictvím dvoufotonové luminiscence. Doufám, že tato diplomová práce poslouží dalším studentům při zpracování jejich kvalifikační práce se zaměřením na tuto problematiku.

ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ

Reliability and effectivity of current imitation prevention instruments is ensured using complicated and commonly inaccessible production processes and technologies, which make marking technologically complicated. Required procedure must ease and simplify unique detection, effortlessly applicable to marked goods and secure access to the genuine prevention marker.

In several experiments I validated temperature stability of the luminescence powder and experimentally proven that even after mixing this powder with a dye, the powder still retains its luminescent properties. Alternatively, even when is the luminescent powder covered by chalk or wax crayon, it still glows when lit by a laser beam. Another successful experiment has shown that blending the powder in water gives to the solution luminescent behavior. In the last experiment I validated that even metallic items can be branded using this essence.

Marker based on luminescent compounds (kindly provided by Toras Company) can be considered as a safety element with very high level of reliability and inspectability. Possible recommended applications could be seen in the segment of exclusive goods like jewelry, designer watches, items of art, archive wines, perfumes, musical instruments, for matters of originality inspection, army and government purposes.

The experimental part has demonstrated several use cases, of which results can aid design of practical use of two-photon luminescence markers. I also believe that this thesis will help my successors to extend their research of such exciting topic and support them in their further work related to this domain.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] IVANKA, Ján. *Mechanické zábranné systémy*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010, 151 s. ISBN 978-80-7318-910-5.
- [2] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2006, 328 s. ISBN 80-200-1447-0.
- [3] Reliéfní ražba s fólií do papíru. *Ateliér Haškovec* [online]. 1996 [cit. 2012-04-01]. Dostupné z: <http://haskovec.cz/razba-s-folii/reliefni-razba-s-folii-do-papiru>
- [4] *Technologie zabezpečení pravosti bankovek, listin, dokladů a metody odhalování padělků*. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta aplikované informatiky.
- [5] Hologramové etikety zalité pryskyřicí. *Výroba hologramů* [online]. 2011 [cit. 2012-04-01]. Dostupné z: http://www.hologram-vyroba.cz/bezpecnostni_plomby_zalite.php
- [6] Marker Pens. *Alibaba group* [online]. 2010 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: http://www.alibaba.com/product-gs/266240086/magic_pen_UV_marker_invisible_pen.html
- [7] Osamu Shimomura's Jellyfish Nobel. *Wordpress* [online]. 2008 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <http://juanignacio.wordpress.com/2008/10/14/osamu-shimomuras-jellyfish-nobel/>
- [8] Obří snímky v Olomouci ukazují barvy vědy. *Idnes* [online]. 2010 [cit. 2012-04-19]. Dostupné z: http://olomouc.idnes.cz/foto.aspx?r=olomouc-zpravy&c=A101005_1461106_olomouc-zpravy_sot
- [9] Výbojky. *Martiname Laboratory* [online]. 2007 [cit. 2012-04-23]. Dostupné z: <http://www.martiname.ic.cz/vybojka.html>
- [10] Chemiluminiscence na pražských gymnáziích. *Chemiluminiscence* [online]. 7.2.2011 [cit. 2012-04-25]. Dostupné z: <http://www.chemiluminiscence.xf.cz/>
- [11] Co to je a jak se chová infračervené záření. *Paladix* [online]. 6.1.2003 [cit. 2012-04-27]. Dostupné z: <http://www.paladix.cz/clanky/co-to-je-a-jak-se-chova-infracervene-zareni.html>

- [12] Termokamera. *Testo* [online]. 2004 [cit. 2012-04-28]. Dostupné z: <http://www.termokamera.com/testo/eshop/4-1-Termokamera-testo-875/0/5/6-termokamera-testo-875-1#topweb>
- [13] *Metody laserové spektrometrie*. Dostupné z: http://users.prf.jcu.cz/sima/vybrane_kapitoly/laser_spektrometrie.htm
- [14] Bright up-conversion green photoluminescence in Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics*. United States of America: American Institute of Physics, 2011. ISSN 0021-8979.
- [15] *Měřicí protokol: Emisní fluorescenční spektrum*. PřF MU BRNO.
- [16] ANTI THEFT SOLUTIONS. *BLACK LIGHT WORLD* [online]. 2004 [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: http://www.blacklightworld.com/Anti_Theft_Powder.htm
- [17] STRUMIENSKÝ, Jiří. *Experimenty s infračerveným a ultrafialovým zářením*. Brno, 2009. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká, Ústav fyzikální elektroniky.
- [18] Ultrafialové záření. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Ultrafialov%C3%A9_z%C3%A1r%C5%99en%C3%AD
- [19] Fosforescence. In: *WikiSkripta* [online]. 2010 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: <http://www.wikiskripta.eu/index.php/Fosforescence>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

2D	Dvojměrný obraz
3D	Trojměrný obraz
UV	Ultrafialové záření
IR	Infračervené záření
PC	Personal computer
LED	Light-emitting diode (dioda emitující světlo)
BaS	Sírník barnatý
CaF ₂	Fluorit
λ_{em}	Vlnová délka luminiscenční emise
λ_{ex}	Vlnová délka excitačního světla
I_{lum}	Intenzita luminiscence
CRT	Cathode ray tube (katodová trubice)
Ho ³⁺	Ionty Holmia
Yb ³⁺	Ionty Ytterbia
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Titanát bismutu
BOP	Bezpečnostní ochranný prvek
PřF MU	Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita
ČOI	Česká obchodní inspekce

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Horká ražba fólií [3]</i>	13
<i>Obr. 2 Hologramová etiketa zalitá pryskyřicí [5]</i>	15
<i>Obr. 3 Prášek viditelný pod UV světlem [16]</i>	16
<i>Obr. 4 Ukázka použití fixy [6]</i>	17
<i>Obr. 5 Elektromagnetické spektrum [11]</i>	18
<i>Obr. 6 Termokamera [12]</i>	19
<i>Obr. 7 Xenonová výbojka [9]</i>	21
<i>Obr. 8 Luminiskující medúza [7]</i>	22
<i>Obr. 9 Chemiluminiscenční pokusy [10]</i>	24
<i>Obr. 10 Fluorescenční mikroskopie [8]</i>	28
<i>Obr. 11 Konverze emisního spektra tenké vrstvy roztaveného křemičitého substrátu</i> <i>$Bi_{3,98-x}Ho_{0,02}Yb_{0,2}Ti_3O_{12}$ [14]</i>	29
<i>Obr. 12 Koncentrace Yb^{3+} v závislosti na konverzi intenzity emise pro Ho^{3+} -Yb^{3+}</i> <i>kodopovaných tenkými vrstvami bismutu titaničitého [14]</i>	29
<i>Obr. 13 Konverze spektra vrstev $B_{4-11y}Ho_yYb_{10y}Ti_3O_{12}$ s fixním molárním poměrem</i> <i>0,1 Ho^{3+}/Yb^{3+} [14]</i>	30
<i>Obr. 14 Závislost zelené a červené intenzity emise na čerpané energii [14]</i>	30
<i>Obr. 15 Ozáření zeleného luminiscenčního prášku laserem</i>	31
<i>Obr. 16 Blokové schéma luminiscenčního experimentu, (b) geometrie „na průchod“,</i> <i>(c) geometrie „na zpětný odraz“, (d) sběr luminiscence z hrany vzorku</i> <i>s využitím vlnovodného efektu. [2]</i>	32
<i>Obr. 17 Emisní fluorescenční spektrum, vzorek BOP barvy červené [15]</i>	33
<i>Obr. 18 Emisní fluorescenční spektrum, vzorek BOP barvy zelené [15]</i>	33
<i>Obr. 19 Laser a zelený luminiscenční prášek</i>	35
<i>Obr. 20 Vzorek před pokusem</i>	35
<i>Obr. 21 Po zahřátí vzorku na 100°C</i>	36
<i>Obr. 22 Po zahřátí vzorku na 150°C</i>	36
<i>Obr. 23 Po zahřátí vzorku na 200°C</i>	37
<i>Obr. 24 Bílá barva - vzorek č. 1</i>	38
<i>Obr. 25 Bílá barva - vzorek č. 2</i>	39
<i>Obr. 26 Bílá barva – vzorek č. 3</i>	39

<i>Obr. 27 Bílá barva - vzorek č. 4.....</i>	<i>39</i>
<i>Obr. 28 Bílá barva - vzorek č. 5.....</i>	<i>40</i>
<i>Obr. 29 Černá barva – vzorek č. 1.....</i>	<i>41</i>
<i>Obr. 30 Černá barva – vzorek č. 2.....</i>	<i>41</i>
<i>Obr. 31 Černá barva – vzorek č. 3.....</i>	<i>42</i>
<i>Obr. 32 Experiment s křídou.....</i>	<i>42</i>
<i>Obr. 33 Experiment s voskovkou</i>	<i>43</i>
<i>Obr. 34 Experiment s vodou</i>	<i>43</i>
<i>Obr. 35 Pokus s měděným plíškem</i>	<i>44</i>
<i>Obr. 36 Plastová bezpečnostní plomba s příměsí BOP</i>	<i>45</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Výsledné hodnoty pokusu s bílou barvou</i>	38
<i>Tab. 2 Výsledné hodnoty pokusu s černou barvou.....</i>	40