

18. Молекулярно-плазмонная маркировка голограмм

А. П. Губарев¹, А. Н. Шалыгин², А. К. Сарычев³, А. В. Иванов³, А. С. Кузнецов⁴,
С. Б. Одинокоев⁴, А. Ф. Смык⁵

¹ ООО «НПП «ВИЧЕЛ», Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской Академии Наук,
Москва, Россия

⁴ Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана,
Москва, Россия

⁵ ООО «Джеймс Ривер Бранч», Москва, Россия

Предложен способ маркировки изделий, в том числе защитных голограмм, с помощью специальных идентификационных меток, обладающих способностью скрытного размещения на поверхности или внутри изделий, выполненных на различных основах. Метка с толщиной менее 1 мкм, в зависимости от типа защищаемого изделия, может быть выполнена либо на подложке произвольной формы, либо непосредственно на изделии. Работа таких меток основана на возбуждении металл-диэлектрических плазмонных резонансов и вызванном этими резонансами эффекте гигантского комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: Плазмонный резонанс, Идентификационные метки, Гигантское комбинационное рассеяние света.

Цитирование: Губарев, А. П. Молекулярно-плазмонная маркировка голограмм / А. П. Губарев, А. Н. Шалыгин, А. К. Сарычев, А. В. Иванов, А. С. Кузнецов, С. Б. Одинокоев, А. Ф. Смык // HOLOEXPO 2020 : XVII международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2020. — С. 117–121.

Введение

Использование оптических методов для защитной маркировки изделий становится весьма перспективным в связи с растущими возможностями современной оптической техники и технологии. Одним из таких методов является открытое в начале XX века комбинационное рассеяние (КР) света. Сигнал КР света содержит детальную информацию не только о химическом составе исследуемых молекул, но и о вторичной молекулярной структуре. Однако сигнал КР очень слаб и для наблюдения необходимо макроскопическое количество исследуемых молекул, поскольку сигнал КР должен превосходить люминесценцию и другие фоновые оптические сигналы. Поворотным моментом стало открытие эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Некоторые плазмонные подложки, в том числе разработанные в ООО «Биоплазмоника», усиливают КР в миллионы и миллиарды раз, и они могут быть основой для разработки высокоэффективных биологических и химических сенсоров, способных регистрировать малые концентрации молекул, вплоть до единичных молекул.

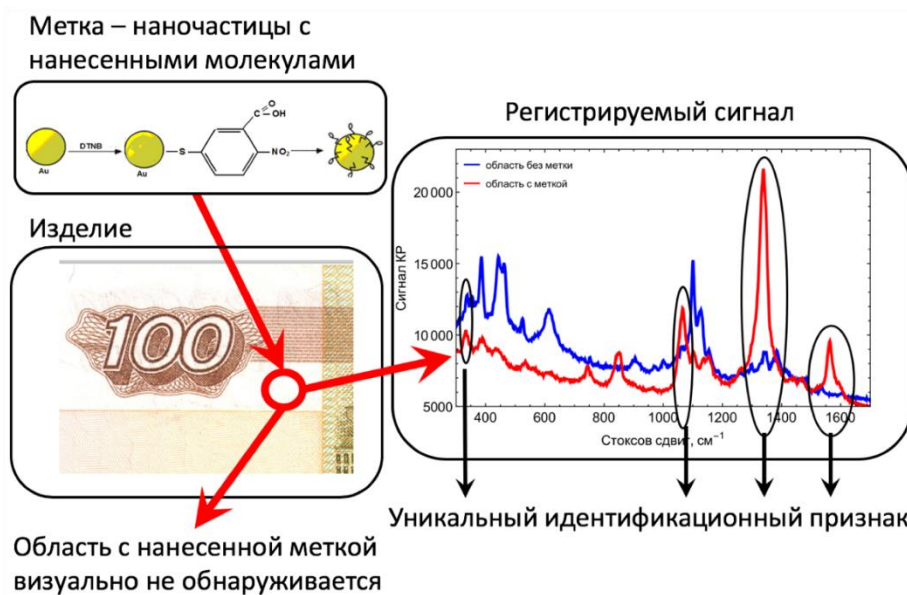


Рис. 1. Возможная реализация уникального идентификационного признака

Экспериментальные исследования разнообразных аналитических систем, использующих эффект ГР показали, что для получения высокой чувствительности необходимы плазмонные наноструктуры, в которых и реализуются гигантские усиления локального электромагнитного поля [1–5]. Такого рода структуры обычно содержат наноразмерные кластеры металлов или металлические наночастицы, островковые и просто шероховатые пленки металлов (как правило, серебро или золото) [1]. При взаимодействии со световой волной на поверхности металлов возникают плазмонные резонансы, что приводит к гигантским флуктуациям электромагнитного поля на поверхности на субволновом масштабе [1–3]. Это свойство может быть использовано для увеличения чувствительности спектроскопии. Например, сигнал комбинационного рассеяния пропорционален четвертой степени локального электрического поля в плазмонных наноструктурах, поэтому при локальном усилении поля в 100 и более раз, комбинационное рассеяние может быть усилено в 6–9 порядков [4, 5]. В данной работе предлагается возможность использования плазмонных резонаторов в роли базовых элементов идентификационных меток.

1. Плазмонная идентификационная маркировка

Способы защиты документов от подделки и устройств на их основе были предложены в работе [6], где использовалась магнитооптическая маркировка документов.

В данной работе предлагается маркировать различные изделия, в том числе защитные голограммы, с помощью плазмонных идентификационных меток, обладающих способностью скрытного размещения на поверхности или внутри изделий, и выполненных на пластиковых, бумажных, керамических, тканевых и металлических основах. Метка, в зависимости от типа защищаемого изделия, может быть выполнена либо на подложке, либо непосредственно на изделии. Подложка может иметь произвольную форму, при этом толщина метки меньше 1 мкм. Для защиты изделий на бумажной основе метка внедряется в лакокрасочное

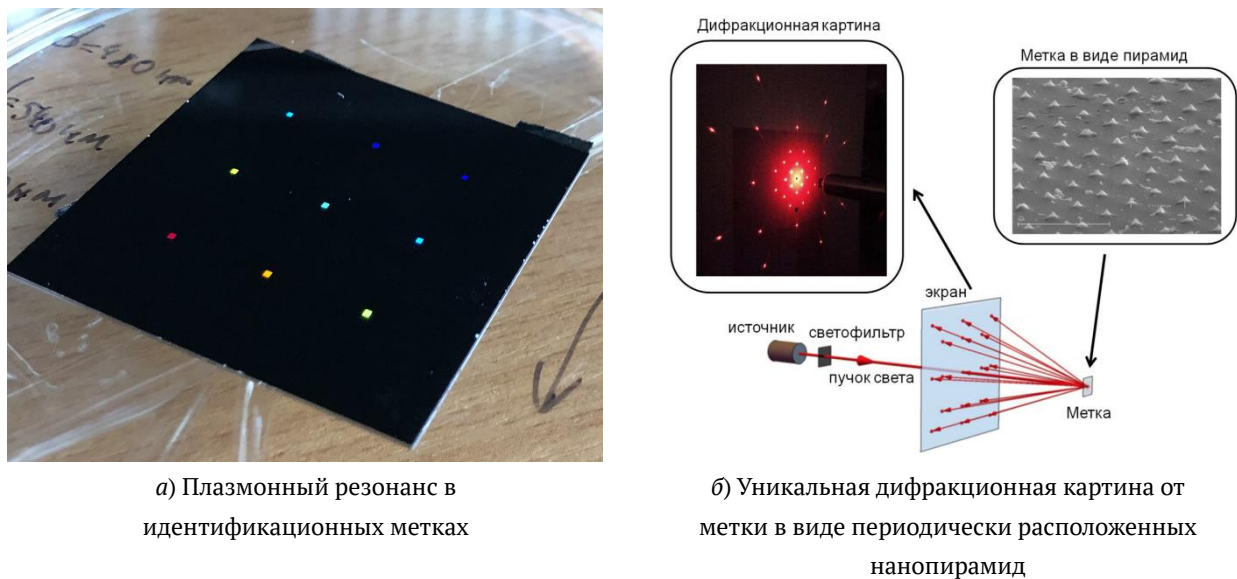


Рис. 2. Варианты идентификационных меток

покрытие, входящее в состав изделия. Поверхность метки имеет специальным образом расположенные наноструктурированные области, на которые наносят специфическое молекулярное соединение. Под действием лазерного излучения в этих областях возбуждаются плазмоны, которые и определяют идентификационные свойства метки. Метка является машиночитаемой, с высокой скоростью дистанционного считывания. Оно основано на спектральном анализе рассеянного меткой лазерного излучения. Считывание информации с метки возможно с помощью маломощных твердотельных лазеров. В будущем возможно использование плазмонных нанолазеров, что позволит интегрировать всю установку в современную твердотельную электронику [7]. С другой стороны, использование мощных, фокусируемых лазерных пучков позволит обеспечить дистанционное считывание на расстоянии нескольких километров.

Идентификационные возможности предлагаемых меток таковы, что позволяют обеспечить как групповой, так и индивидуальный способ защиты, причем в некоторых случаях возможна визуальная идентификация без привлечения машиночитаемого оборудования. Работа метки основана на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света на молекулах специально подобранного вещества. На рисунке 1 продемонстрирована возможная реализация уникального идентификационного признака. На целлюлозную основу бумаги нанесена метка в виде вещества-маркера с золотыми наночастицами диаметром несколько десятков нанометров. В сигнале рассеянного света, помимо частоты лазера, присутствуют частоты колебаний атомов и молекул вещества-маркера. Спектр характерных частот, регистрируемых в рассеянном свете, может насчитывать десятки спектральных линий, как это показано на рисунке 1.

Уникальность идентификационного признака обусловлена типом наноструктуры и химическим составом вещества, а также способом регистрации оптического сигнала (режимом

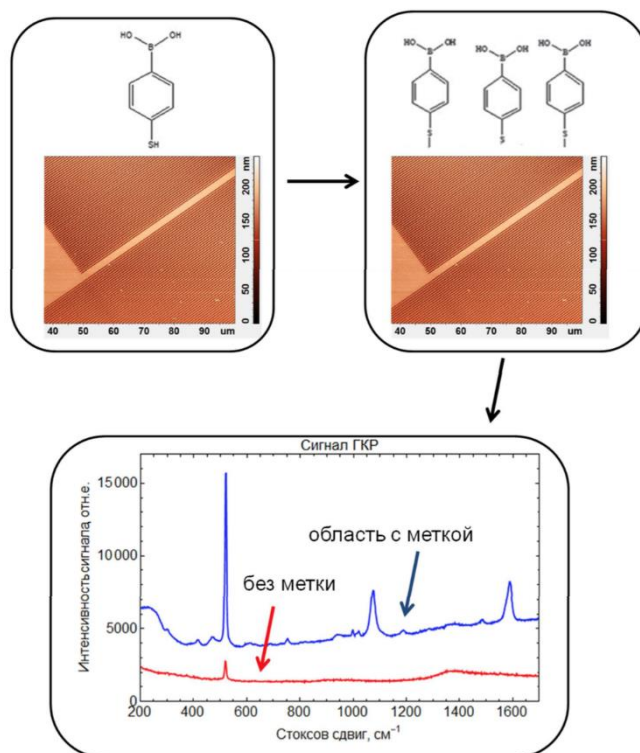


Рис. 3. Регистрируемый сигнал ГР в области с меткой и без нее

облучения). Для выделения сигналов комбинационного рассеяния были разработаны и предложены специальные метки, усиливающие сигнал в миллионы раз, что позволило обеспечить уверенную идентификацию.

Идентификационные метки могут обеспечить многоуровневую степень защиты. На простейшем, но тем не менее уникальном уровне защиты, возможна реализация группового признака, при котором формируется последовательность светящихся областей заданного цвета, наблюдаемых визуально под определенным углом и естественном освещении (рисунок 2а). Идентификация при этом осуществляется визуально без привлечения дополнительного оборудования.

Более высокий уровень защиты, основанный на анализе сформированной меткой уникальной дифракционной картины с заданным набором дифракционных максимумов и их яркости при освещении монохроматическим источником света, может быть, как индивидуальным, так и групповым (рисунок 2б). Уникальность дифракционной картины определяется типом и расположением наноструктур, имеющих многообразную форму, а также химическим составом наносимого вещества.

Наивысший уровень защиты основан на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света на молекулах специально подобранного вещества или группы веществ. В сигнале рассеянного света, помимо частоты лазера, присутствуют частоты колебаний атомов и молекул вещества метки. Спектр характерных частот, видимых в рассеянном свете, практически невозможно повторить без детального повторения технологии нанесения метки, и он может

насчитывать десятки спектральных линий. Защищаемое изделие маркируется плазмонными метками со специально подобранным химическим веществом (рисунок 3).

Предлагаемый в работе способ маркировки изделий и регистрации сигнала позволит определить столь малые концентрации вещества, что не обнаруживается никакими известными методами. Идентификация при этом осуществляется портативным анализатором комбинационного рассеяния света.

Заключение

Предложена технология маркировки изделий (защитных голограмм) с помощью специальных идентификационных меток, обладающих способностью скрытного размещения на поверхности или внутри изделий, выполненных на пластиковых, бумажной, керамической, тканевой и металлических основах. Работа меток основана на эффектах плазмонного резонанса и ГКР света. Идентификационные возможности метки таковы, что позволяют обеспечить как групповой, так и индивидуальный способ защиты, причем в некоторых случаях возможна визуальная идентификация без привлечения машиночитаемого оборудования.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 20-21-00080.

Список источников

- [1] **Sarychev, A. K.** Light concentration by metal-dielectric micro-resonators for SERS sensing / A. K. Sarychev, A. Ivanov, A. Lagarkov, G. Barbillon // *Materials*. — 2019. — Vol. 12. — № 103. — P. 1–39.
- [2] **Barbillon, G.** Hybrid Au/Si Disk-Shaped Nanoresonators on Gold Film for Amplified SERS Chemical Sensing / G. Barbillon, A. Ivanov, A. K. Sarychev // *Nanomaterials*. — 2019. — Vol. 9. — № 1588. — P. 1–12.
- [3] **Barbillon, G.** Applications of the Symmetry Breaking in Plasmonics / G. Barbillon, A. Ivanov, A. K. Sarychev // *Symmetry*. — 2020. — Vol. 12. — № 896. — P. 1–16.
- [4] **Патент 2694157 РФ.** Сенсорный элемент для селективного усиления сигнала гигантского комбинационного рассеяния света / А. К. Сарычев, А. В. Иванов, А. Н. Лагарьков, И. А. Рыжиков, И. Н. Курочкин. — Опубл. 09.07.2019.
- [5] **Патент 2709411 РФ.** Сенсорный элемент для дополнительного селективного усиления сигнала гигантского комбинационного рассеяния света / А. К. Сарычев, А. В. Иванов, И. Н. Курочкин, А. Н. Шалыгин. — Опубл. 17.12.2019.
- [6] **Odinokov, S. B.** Optoelectronic Device for Reading of Hidden Magnetic Information from the Holograms / S. B. Odinokov, A. S. Kuznetsov, A. P. Gubarev // *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. — 2008. — Vol. 17. — № 1. — P. 15–22.
- [7] **Sarychev, A. K.** Magnetic plasmonic metamaterials in actively pumped host medium and plasmonic nanolaser / A. K. Sarychev, G. Tartakovsky // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75. — № 8. — P. 085436.