

## Методы скрытой маркировки защитных голограмм

А. П. Губарев<sup>1</sup>, А. Н. Шалыгин<sup>2</sup>, А. К. Сарычев<sup>3</sup>, А. В. Иванов<sup>3</sup>, А. С. Кузнецов<sup>4</sup>,  
С. Б. Одинокоев<sup>4</sup>, А. Ф. Смык<sup>5</sup>

<sup>1</sup> ООО «НПП «ВИЧЕЛ», Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup> Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, Москва, Россия

<sup>5</sup> ООО «Джеймс Ривер Бранч», Москва, Россия

Рассмотрены оригинальные методы и способы защиты от подделки голограмм, основанные на использовании новейших достижений в области оптики, нанотехнологий, молекулярной спектроскопии и биоплазмоники. Проведена оценка возможности маркировки голограмм с помощью микро и наночастиц, случайно размещаемых на поверхности или внутри голографических структур. В качестве маркирующих частиц использованы нано и микрочастицы, а также их капсулированные агломераты, обладающие специфическими оптическими, магнитными, люминесцентными и иными оригинальными свойствами, и характеристиками. Проверка на подлинность и идентификация защитных голограмм и защищаемых ими изделий проводится визуально или автоматизировано с помощью компьютеризированных средств. Идентификация осуществляется путем сравнения скрытых микроизображений, формируемых случайно расположенными в голограммах маркирующими частицами.

*Ключевые слова:* плазмонный резонанс, квантовые точки, гигантское комбинационное рассеяние света, защитная голограмма, визуализация.

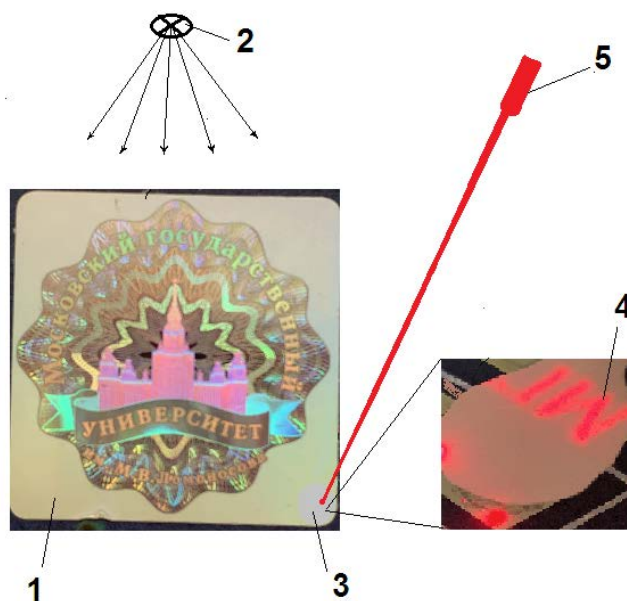
*Цитирование:* Губарев, А. П. Методы скрытой маркировки защитных голограмм / А. П. Губарев, А. Н. Шалыгин, А. К. Сарычев, А. В. Иванов, А. С. Кузнецов, С. Б. Одинокоев, А. Ф. Смык // НОЛОЕХРО 2021 : XVIII Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2021. — С. 118–126.

### Введение

В настоящее время большое значение приобретает защита от подделок различных изделий (ценных бумаг, денежных знаков, купюр, ID документов, музейных ценностей и др.). Одним из основных способов борьбы с распространением подделок является нанесение на изделия и их упаковку голографических защитных элементов (голограмм, голографических лент, этикеток, специальных пломб). Такие защитные голографические элементы представляют собой дифракционные элементы, с внедренными в них специальными защитными структурами, обладающими трудно воспроизводимыми оптическими и физическими характеристиками и свойствами. Использование различных инновационных технологий создания таких голограмм позволяет избежать подделки и копирования как самих голограмм, так и соответственно и защищаемых ими изделий.

### Методы и способы маркировки защитных голограмм

Сегодня в мировой практике используются различные технологии защиты голограмм. Это и запись различного рода скрытых изображений, и внесение микротекста в общую картину



1 – Защитная голограмма, 2 – Источник белого света, 3 – Область расположения скрытого изображения «МГУ»; 4 – Визуализируемое изображение «МГУ»; 5 – Источник лазерного излучения с длиной волны 0,63 мкм

**Рис. 1.** Вид защитной голограммы со скрытым изображением

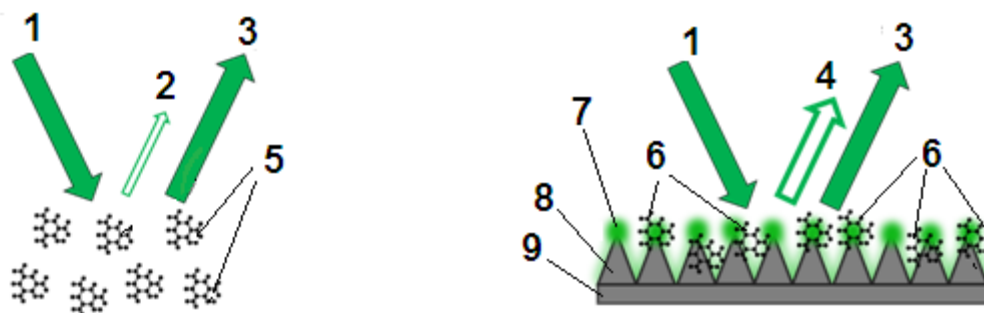
записываемой голограммы, и создание определенных эффектов, обеспечивающих уникальность создаваемого защитного элемента.

Под скрытым изображением понимают изображение, которое нельзя увидеть при восстановлении голограммы без применения специальных средств или методов. К скрытым изображениям относятся, например, скрытые изображения, считываемые лазерным пучком определенной длины волны. Скрытые голографические изображения отличаются тем, что они равномерно распределены по всей поверхности голограммы или на значительной ее части. Голограммы, содержащие скрытые изображения восстанавливают в белом свете некоторые контрастные, визуально наблюдаемые, изображения, а также бесструктурный световой фон малой интенсивности, создаваемый множеством скрытых изображений, восстанавливаемых различными длинами волн белого света. При сужении ширины спектра восстанавливающего источника, например, при использовании *лазерного* света, происходит выделение определенного направления восстановления скрытого изображения, которое при этом уже становится визуально наблюдаемым. Разработаны различные способы формирования скрытых голографических изображений. Вся информация о скрытом изображении регистрируется на одном или нескольких локальных участках голограммы. При освещении голограммы белым светом скрытое изображение не формируется. При освещении же локальных участков голограммы, где зафиксировано скрытое изображение, лазерным источником, оно может быть восстановлено. При этом структура записи скрытого изображения такова, что дифракция восстанавливающего луча происходит в заданном направлении, и в нем формируется записанное скрытое изображение. Область скрытого изображения на голограмме формируется таким образом, что она никак не влияет на воспроизводящие свойства голограммы в целом.

При освещении рассеянным белым светом закодированные скрытые изображения не видны (рис. 1). Такие скрытые изображения являются одними из самых надежных и эффективных защитных элементов голограмм.

Такая скрытая голографическая маркировка может использоваться на ценных бумагах, банковских картах, купюрах различных валют, акцизных марках, бланках документов строго учета, ID документах, сертификатах подлинности различных изделий и на другой высококачественной полиграфической продукции. Скрытое изображение на голограмме при обычном освещении выглядит как матовый фон, который ограничен контурами какого-либо графического объекта. При сильном увеличении становится заметна его хаотичная структура. При освещении голограммы лазерными пучками определенного направления, исходящим из специального портативного аппарата, скрытое изображение проявляется. Это могут быть различные символы, а также буквы или цифры, и даже полутонные фотографии. На голограмме могут быть закодировано одно или несколько типов скрытых изображений. Простые, динамические и многоуровневые изображения. В первом случае записывается и визуализируется только одно изображение. Во втором — формируется несколько областей с различными фазами движения какого-либо объекта, даже человека. Сканирование лазерного считывающего луча, последовательно через данные области, приводит к возникновению подобия анимационного фильма. Еще один интересный эффект проявляется при наведении луча лазерного детектора на скрытое многоуровневое изображение и повороте последнего на  $180^\circ$ , при этом в отраженном луче от голограммы появляется его второе повернутое на  $180^\circ$  изображение. Однако если применить специальную технологию расчета и записи, то допускается формирование на голограмме двух разных изображений, которые становятся видимыми при различных углах освещения голограммы лазерным пучком.

Использование оптических методов для защитной маркировки изделий становится весьма перспективным в связи с растущими возможностями современной оптической техники и технологий. 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 её внутренней молекулярной структуре. Однако сигнал КР очень слаб. Он должен превосходить люминесценцию и другие возможные фоновые оптические засветки, что заставляет проводить исследования только на макроскопических объемах молекул и использовать уникальное сверхчувствительное дорогостоящее оборудование. Решение указанной проблемы возможно путем использования эффектов гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, возникающих при размещении молекул на так называемых плазмонно-резонансных SERS (Surface Enhance Raman Scattering) подложках. На рис. 2 показано два варианта получения молекулярных спектров молекул (молекулярных меток), характеризующих их структуру и состав по спектрам комбинационного (рамановского) рассеяния; без использования плазмонно-резонансных подложек (рис. 2а), и при использовании таких подложек (рис. 2б). Возбуждение молекул осуществляется, как правило,

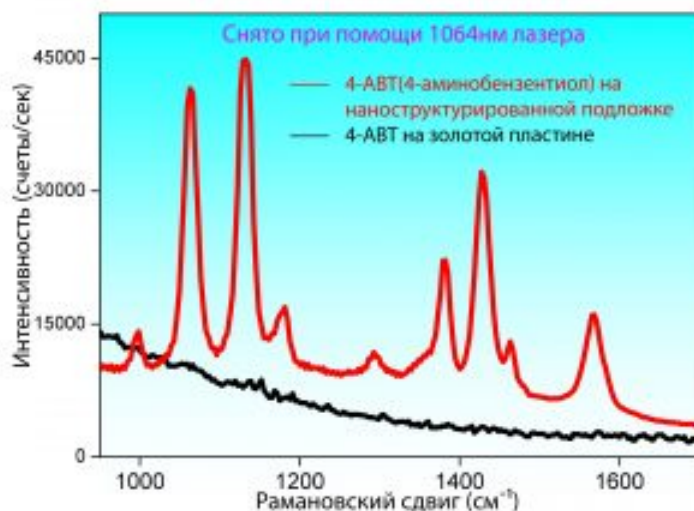


а) Обычное комбинационное рассеяние излучения на молекулах  
 б) Комбинационное рассеяние излучения на молекулах, расположенных на плазмонно-резонансных подложках  
 1 – Возбуждающее лазерное излучение; 2 – комбинационное рассеяние; 3 – отраженное, некомбинационное излучение; 4 – усиленное рамановское рассеяние на плазмонно-резонансных подложках; 5 и 6 – возбуждаемые молекулы; 7 – области возбуждения электромагнитного поля; 8 – наноструктурированная поверхность; 9 – подложка

**Рис. 2.** Варианты получения молекулярных спектров молекул

лазерным излучением 1, в первом случае возбуждается одна или несколько молекул 5, на которых происходит комбинационное (рамановское) рассеяние света на частотах со стоксовым смещением частоты и обычное некомбинационное рассеяния 3 на частоте возбуждающего излучения. Интенсивность комбинационного рассеяния очень мала из-за очень маленького сечения рассеяния молекул, и поэтому его крайне трудно регистрировать и анализировать. В случае, представленном на рис. 2б молекулы 6 размещаются на наноструктурированных поверхностях 8 специализированных подложек 9, обладающих плазмонно резонансными свойствами, позволяющими концентрировать возбуждающие электромагнитные поля в определенных областях 7, называемых «горячими точками» (hotspot), с интенсивностью до  $10^2$ – $10^6$  раз большими, чем интенсивности электромагнитных полей в лазерных пучках. Это приводит к резкому увеличению излучения комбинационного рассеяния 4, возникновению ГКР, что позволяет идентифицировать по его спектру даже отдельные молекулы и молекулярные метки 6.

Некоторые плазмонные подложки, в том числе разработанные в ООО «Биоплазмоника», могут усиливать КР в миллионы раз, и они могут быть основой для разработок высокоэффективных биологических и химических сенсоров, способных регистрировать малые концентрации молекул, вплоть до единичных молекул. Экспериментальные исследования разнообразных аналитических систем, использующих эффект ГКР показали, что для получения высокой чувствительности необходимы плазмонные наноструктуры, в которых и реализуются гигантские усиления локального электромагнитного поля [1–4]. Такого рода структуры обычно содержат наноразмерные кластеры металлов или металлические наночастицы, островковые и просто шероховатые пленки металлов (как правило, серебра или золота) [2]. При взаимодействии со световой волной на поверхности металлов в областях их локальных неоднородностей могут возникать плазмонные резонансы, что приводит к гигантским флуктуациям элек-



**Рис. 3.** Частотный спектр КР с молекул, размещенных на плазмонно-резонансной золотой подложке (красная кривая) и на обычной золотой подложке (черная кривая)

ромагнитных полей различных частотных диапазонов (оптического, инфракрасного, ультрафиолетового) [5–7]. Это свойство может быть использовано для увеличения чувствительности спектроскопии (рис. 3).

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 на 6–9 порядков [8, 9]. В работе рассматривается возможность использования плазмонных резонаторов в роли базовых элементов идентификационных меток.

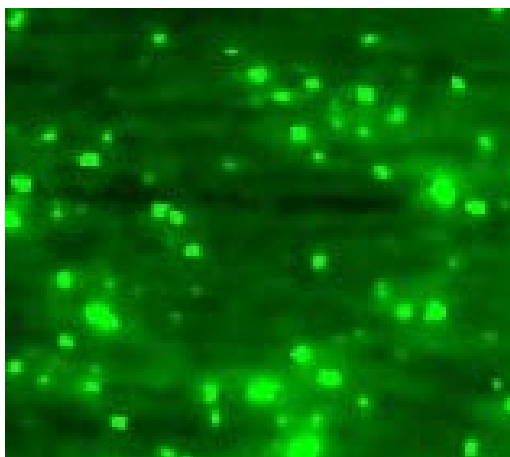
Способы защиты документов от подделки и устройств на основе идентификационных меток были рассмотрены в работе [10], где в основном рассматривалась магнитооптическая маркировка документов. В данной работе исследовалась возможность маркировки различных изделий, в том числе защитных голограмм, с помощью плазмонных идентификационных меток, обладающих способностью скрытого 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 покрытие, входящее в состав изделия. Поверхность метки имеет специальным образом расположенные нано структурированные области, на которые наносят специфическое молекулярное соединение. Под действием лазерного излучения в этих областях возбуждаются плазмоны, которые и определяют идентификационные свойства метки. Метка может являться визуально- либо 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 [11]. С другой стороны, использование мощных, фокусируемых лазерных пучков позволит обеспечить дистанционное считывание на больших расстояниях вплоть до 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. Визуализация и распознавание метки основаны на эффектах гигантского комбинационного рассеяния света на молекулах специально подобранных веществ.

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

Наивысший уровень защиты достигается при эффекте гигантского комбинационного рассеяния света на молекулах специально выбранного 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. Рассматриваемый способ маркировки изделий и регистрации сигнала позволят определять столь малые концентрации вещества, которые не обнаруживаются никакими известными методами. Идентификация при этом может осуществляться портативными анализаторами комбинационного рассеяния света.

Ещё один эффективный способ маркировки голограмм осуществляется путем размещения в их прозрачных слоях квантовых точек (КТ) и/или их капсулированных агломератов [12–14]. Квантовые точки представляют собой наночастицы полупроводниковых и металлических материалов размерами от единиц до десятков нанометров. Такие наночастицы флуоресцируют с высокой оптической эффективностью при их облучении излучением ближнего ультрафиолетового или сине-зеленого диапазонов. Длина волны флуоресценции зависит от состава и размеров наночастиц. Технологически удастся изготавливать микроансамбли наночастиц с разбросом размеров порядка десяти процентов, что обеспечивает получение практически монохромного излучения с шириной линии порядка от 10 до 50 нм в диапазоне от 300 до 1500 нм. Излучение флуоресценции характеризуется очень высокой временной стабильностью как по мощности, так и по длине волны. Параметры флуоресценции современных КТ практически не меняются на протяжении десятков лет, что гарантируется их производителями. В настоящее время разработаны, и уже достаточно широко применяются в медицине и молекулярной биологии, методы капсулирования и агломерирования наночастиц, молекул и

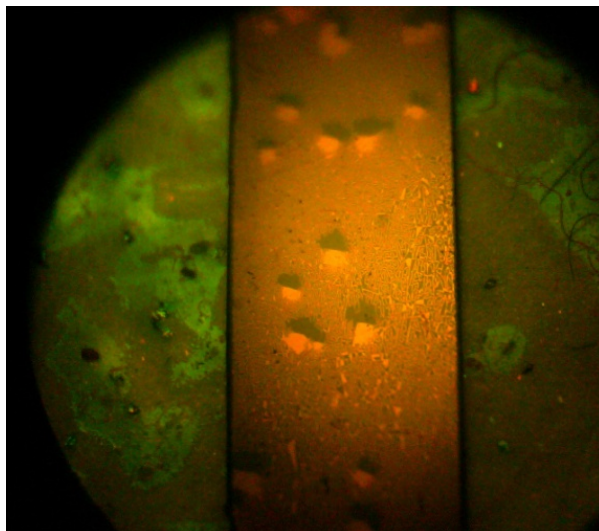


**Рис. 4.** Микрофотография участка поверхностного защитного слоя голограммы, выполненного прозрачным лаком, в котором локально были введены микрокапсулы с КТ, флуоресцирующими на длине волны 0,53 мкм при возбуждении их сине-зеленым светом

бимолекулярных образований, в том числе и КТ, производятся в молекулярных оболочках, позволяющих изготавливать и поставлять их в коллоидных жидкостях на основе различных растворителей и даже в виде водных растворов. Капсулированные агломераты квантовых точек обладают более высокой яркостью и стабильностью флуоресценции (рис. 4). Кроме того, спектр излучения таких агломератов можно целенаправленно менять путем введения в них КТ, флуоресцирующих на различных длинах волн. Все выше сказанное подтверждает возможность использования КТ для маркировки различных изделий.

Для маркировки голограмм можно также использовать материалы, содержащие магнитные частицы [2–4, 10]. Это могут быть краски, тонеры и чернила для различных видов печати, полиграфической или принтерной, содержащие в своих составах магнитные частицы различных размеров и магнитных свойств. Регистрация и визуализация такой маркировки осуществляется устройствами, оснащаемыми считывающими головками-сенсорами, работающими на основе магнитооптических, магнитоиндукционных или магниторезистивных эффектов. Недостатком таких устройств является невозможность считывания маркировки при расположении сенсоров от маркирующих элементов на расстояниях больших нескольких мкм.

Следует отметить возможность проведения индивидуальной практически не подделываемой маркировки, осуществляемой с помощью случайно расположенных магнитных частиц с размерами порядка от 1 до 10 мкм (рис. 5), или капсулированными агломератами квантовых точек, имеющих размеры в диапазоне от 0,1 до 1,5 мкм (рис. 4). В первом случае идентификация маркировки осуществляется по магнитооптическим изображениям формируемых магнитными частицами, а во втором, при использовании капсулированных агломератов КТ, по регистрируемым цветоконтрастным изображениям расположения частиц и/или регистрируемым спектрам квантовых точек. Идентификация при этом может производиться визуально



**Рис. 5.** Визуализируемые магнитооптические изображения случайно размещенных на поверхности или в приповерхностных слоях защищаемых изделий магнитных микрочастиц

путем непосредственного наблюдения и сравнения изображений, либо автоматизированными компьютерными системами путем сравнения изображений и анализа спектров с помощью специального программного обеспечения.

Основной задачей, решаемой в представленной работе, являлся выбор оптимальных решений маркировки голограмм. Проведенный анализ, показал, что оптимальным оказывается совместное комбинированное применение указанных выше маркировок. Наиболее перспективным представляется размещение плазмонно-резонансной молекулярной маркировки, как наиболее трудной с точки зрения возможности ее подделки. Но, с другой стороны, поиск локальных областей, где такая маркировка применена, крайне затруднена. Потому предлагается вводить плазмонно-молекулярную маркировку в локальных областях, где также введена маркировка скрытыми голографическими изображениями, квантовыми точками или случайно размещенными магнитными частицами. Последние виды маркировки легко визуализируются оптическими и магнитооптическими методами как визуально, так и автоматизированным оборудованием, использующем специализированное программное обеспечение, позволяющее проводить сравнение и распознавание изображений.

### **Заключение**

Рассмотрены технологии скрытых защитных маркировок голограмм с помощью специальных идентификационных меток. Работа меток основа на дифракционных и магнитооптических эффектах, особенностях оптического излучения квантовых точек, эффектах плазмонного резонанса при использовании гигантского комбинационного рассеяния света на молекулярных структурах. Идентификационные возможности меток таковы, что позволяют обеспечить как групповую, так и индивидуальную защиту голограмм, причем в некоторых случаях возможна визуальная идентификация без привлечения машиночитаемого оборудования.



## Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-21-00080.

## Список источников

- [1] [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.
- [2] [Liu, Y. Inkjetprinted unclonable quantum dot fluorescent anti-counterfeiting labels with artificial intelligence authentication](#) / Y. Liu, F. Han, F. Li, Y. Zhao, M. Chen, Z. Xu, X. Zheng, H. Hu, J. Yao, T. Guo, W. Lin, Y. Zheng, B. You, P. Liu, Y. Li, L. Qian // Nature Communications. — 2019. — Vol. 10. — № 1. — P. 2409.
- [3] [Chen, B. Highly Emissive and Color-Tunable CuInS<sub>2</sub>-Based Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Off-Stoichiometry Effects and Improved Electroluminescence Performance](#) / B. Chen, H. Zhong, W. Zhang, Z. Tan, Y. Li, C. Yu, T. Zhai, Y. Bando, S. Yang, B. Zou // Advanced Functional Materials. — 2012. — Vol. 22. — № 10. — P. 2081–2088
- [4] [Zheng, X. Inkjet-Printed Quantum Dot Fluorescent Security Labels with Triple-Level Optical Encryption](#) / X. Zheng, Y. Zhu, Y. Liu, L. Zhou, Z. Xu, C. Feng, C. Zheng, Y. Zheng, J. Bai, K. Yang, D. Zhu, J. Yao, H. Hu, Y. Zheng, T. Guo, F. Li // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2021. — Vol. 13. — № 13. — P. 15701–15708.
- [5] [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.
- [6] [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.
- [7] [Barbillon, G. Applications of the Symmetry Breaking in Plasmonics](#) / G. Barbillon, A. Ivanov, A. K. Sarychev // Symmetry. — 2020. — Vol. 12. — № 896. — P. 1–16.
- [8] **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.
- [9] **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.
- [10] [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.
- [11] **Сананаев, П. Н.** Получение нанокристаллов CdSe, легированного медью / П. Н. Сананаев, С. Г. Дорофеев, Р. Б. Васильев, Т. А. Кузнецова // Неорганические материалы. — 2009. — Том 45. — № 4. — С. 393–398.
- [12] **Олейников, В. А.** Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине / В. А. Олейников, А. В. Суханова, И. Р. Набиев // Российские нанотехнологии. — 2007. — Том 2. — С. 160–173.
- [13] [Snee, P. T. A Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal pH Sensor](#) / P. T. Snee, R. C. Somers, N. Gautham, J. P. Zimmer, M. G. Bawendi, D. G. Nocera // Journal of the American Chemical Society. — 2006. — Vol. 128. — № 41. — P. 13320–13321.
- [14] **Кульбачинский, В. А.** Полупроводниковые квантовые точки / В. А. Кульбачинский // Соровский образовательный журнал. — 2001. — Том 7. — № 4. — С. 98–104.