



(51) МПК
G09F 3/00 (2006.01)
 (52) СПК
G09F 3/00 (2020.02)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.04.2020)

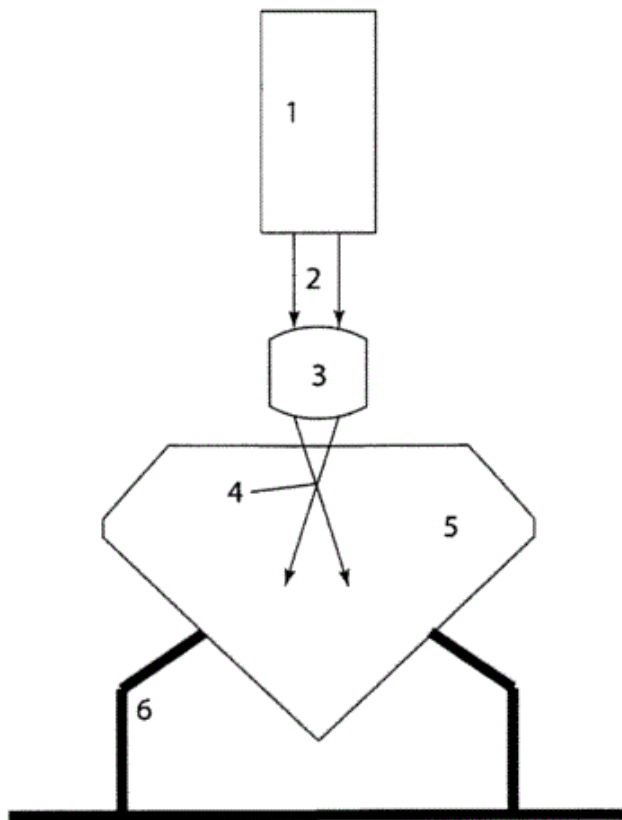
<p>(21)(22) Заявка: 2019112399, 23.04.2019</p> <p>(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 23.04.2019</p> <p>Дата регистрации: 21.04.2020</p> <p>Приоритет(ы): (22) Дата подачи заявки: 23.04.2019</p> <p>(45) Опубликовано: 21.04.2020 Бюл. № 12</p> <p>(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2465377 C1, 27.10.2012. RU 2577493 C1, 20.03.2016. SU 329899 A1, 24.02.1972. WO 2006092035 A1, 08.09.2006. RU 2679928 C1, 14.02.2019. SU 329899 A1, 24.02.1972. RU 109877 U1, 27.10.2011.</p> <p>Адрес для переписки: 107045, Москва, Сретенский б-р, 5, а/я 97, для Мазур Н.З.</p>	<p>(72) Автор(ы): Ионин Андрей Алексеевич (RU), Кудряшов Сергей Иванович (RU), Смирнов Никита Александрович (RU), Данилов Павел Александрович (RU), Левченко Алексей Олегович (RU)</p> <p>(73) Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью "Микролазер" (ООО "Микролазер") (RU)</p>
--	--

(54) **Оптически проницаемая метка для маркировки драгоценных камней**

(57) Реферат:

Изобретение относится к меткам, используемым для маркировки драгоценных камней, в том числе алмазов или бриллиантов, и несущим информацию различного назначения, например коды идентификации, в частности к меткам, невидимым невооруженным глазом, с помощью увеличительных стекол и микроскопов различных типов, в частности к меткам, расположенным внутри объема алмазов или бриллиантов без влияния на их характеристики, приводящего к нанесению ущерба качеству алмазов или бриллиантов. Техническая проблема заявленного решения заключается в расширении области применения метки на алмазы с разным содержанием естественных примесей, в том числе азота с достижением технического результата, заключающегося в решении указанной проблемы с одновременным упрощением процесса нанесения метки и уменьшением возможного влияния на свойства камня в процессе нанесения метки. Указанный технический результат достигается применением оптически проницаемой метки, расположенной внутри объема алмаза или бриллианта, содержащей заранее заданную закодированную информацию и состоящей из заданной совокупности оптически проницаемых элементов микронного или субмикронного размера, представляющих собой области повышенной концентрации атомарных дефектов кристаллической решетки алмаза или бриллианта, атомарные дефекты кристаллической решетки алмаза или бриллианта представляют собой вакансии и междоузлия, при этом указанная информация закодирована в по меньшей мере двух областях повышенной концентрации указанных атомарных дефектов. Информация закодирована во взаимном пространственном расположении указанных областей, в вариациях концентраций атомарных дефектов в указанных областях, в вариациях размеров или геометрических форм указанных областей, созданных посредством воздействия на

алмаз оптическим излучением, сфокусированным в фокальной области, расположенной в области предполагаемого размещения указанных областей метки. 4 з.п. ф-лы, 3 ил.



Фиг.1

Настоящее изобретение относится к меткам, используемым для маркировки драгоценных камней, в том числе алмазов и бриллиантов, и несущих информацию различного назначения, например известную только ограниченному кругу лиц, например коды идентификации, в частности, к меткам, невидимым невооруженным глазом, с помощью увеличительных стекол и микроскопов различных типов, внутри ограненных (бриллианты) и неограненных природных или синтетических алмазов (далее - алмазов) без влияния на их характеристики, приводящего к нанесению ущерба качеству алмазов.

Проблема создания изображений в объеме кристалла алмаза, например, для маркировки алмазов в целях их идентификации и отслеживания, без нанесения ущерба их качеству и, соответственно, стоимости, хорошо известна, так как некоторые свойства алмазов делают создание таких изображений весьма затруднительным.

Известно, что алмазы оптически прозрачны для длин волн в видимой области спектра в диапазоне 400-700 нм, что алмаз представляет собой материал очень высокой твердости, подверженный раскалыванию при резком механическом напряжении или чрезмерном локальном нагреве, а изображения меток, предпочтительно имеющих вид читаемых кодов, проб, заводских номеров, последовательности буквенно-цифровых знаков, во избежание несанкционированного обнаружения или удаления должны быть невидимы или иметь очень маленькие размеры и недоступное для механических и химических воздействий расположение, а также не изменять внешний вид и коммерческую стоимость алмаза.

Известны различные виды меток, наносимых на поверхность ограненного алмаза. Однако фасеты поверхности ограненного алмаза ориентированы в разных направлениях, имеют весьма малые размеры и могут быть недоступны для мечения и детектирования, если драгоценный камень вставлен в оправу. Кроме того, поверхностные метки могут быть уничтожены с помощью механической и химической обработки, например, полированием, травлением. Поэтому предпочтительным особенно для дорогостоящих алмазов является создание изображений метки под поверхностным слоем алмаза без изменения наружной поверхности.

Создание двух и трехмерных изображений в объеме алмаза является многообещающей технологией как для целей хранения информации, так и для применения в оптической технике.

Известны метки, являющиеся непрозрачными для оптического излучения, создаваемые за счет развития объема нарушенных микроструктур алмаза, окружающих естественные примеси, или за счет внедрения в структуру алмаза примесных ионов, например, фосфора, создающих детектируемые дефектные области.

Известна метка, получаемая в алмазах способом (RU 2357870 C1; WO 2006/092035; US 7284396 B1), и система для лазерного мечения алмазов, в которых предложено гравирование кодов аутентификации в виде меток в объеме алмаза, создаваемых путем воздействия управляемой последовательностью лазерных импульсов в фемтосекундном диапазоне (от нескольких фемтосекунд до 200 пикосекунд) с энергией в каждом лазерном импульсе, выше порога повреждения кристалла алмаза. При этом повреждения инициировались дефектами или примесями (атомы азота, водорода, серы, фосфора, никеля, бора и другие), присутствующими в объеме материала, где записывающий лазерный луч достигает своего наименьшего поперечного размера и максимальной интенсивности. При этом излучение фокусируют в объеме алмаза, что приводит к формированию в местах случайного распределения указанных дефектов растущих дефектных микроструктур, непрозрачных для оптического излучения. Знаки состоят из неалмазных форм углерода и сформированы из нескольких микроскопических точечных меток размером несколько микрометров (2-5 мкм) при расстоянии между соседними точечными метками около 50 мкм, а массив точечных меток имеет площадь 250×250 мкм, и требуют для детектирования использования специального считывающего устройства. Однако при этом:

- созданные точечные метки являются более крупными, чем природные дефекты в алмазе, что снижает качество и коммерческую стоимость алмазов;
- взаимное расположение точек в метке может определить лишь некую их геометрическую совокупность, например, вершин виртуального треугольника на основе трех точек, но не изображение самого треугольника;
- аутентификация камня по взаимному пространственному расположению в нем точечных меток, созданных в необработанном алмазе, не может быть надежной после его огранки, когда положение части точечных меток относительно граней и между собой может быть изменено;
- в связи со стохастическим расположением природных дефектов в алмазе создание миниатюрных изображений, имеющих изобразительную и смысловую нагрузку, невозможно.

Известна метка, получаемая в прозрачных материалах способом (SU 329899 A), в котором скрытое изображение создавали в прозрачных алмазных пластинках размером 50×50 мм и толщиной 300 мкм. На поверхность такого образца накладывали металлическую маску толщиной 50 мкм, в которой фотолитографическим путем было вытравлено требуемое изображение, после чего образец подвергали бомбардировке ионами фосфора. При этом помимо цветного поверхностного изображения появлялось и внутреннее изображение, а пластинки подвергались последующему термическому отжигу, в результате которого цветное изображение пропадало. Сформированное изображение было термически устойчиво до 1200°C, не разрушалось под действием света, электрических и магнитных полей. Однако из-за высокой твердости решетки глубина проникновения ионов фосфора внутрь алмаза и глубина размещения внутреннего изображения не может быть большой, поэтому тонкий поверхностный слой, содержащий метку, может быть удален полировкой или травлением, а увеличение количества примесей фосфора в алмазе и наличие визуально различимого изображения влияет на его коммерческую стоимость.

Известна метка, получаемая при синтезе алмазов методом химического осаждения из газовой (паровой) фазы способом (RU 2382122 C1), в котором в процессе синтеза в слой синтетического алмазного материала вводят по меньшей мере одну допирующую добавку химического элемента, например, азота, в форме дефектных центров, испускающих при возбуждении излучение с характерной длиной волны. При этом допирующая добавка образует производственную марку или идентификационную метку в форме слоя, в котором при соответствующем оптическом возбуждении возникает флуоресценция с пиками 575 нм и/или 637 нм, которая практически мгновенно исчезает при выключении источника возбуждения. Распознавание (детектирование) производственной марки или идентификационной метки может проводиться, например, визуально или с помощью специальных

оптических приборов. В общем случае предпочтительным является распознавание непосредственно невооруженным глазом наблюдателя, поскольку этот метод позволяет получить пространственную информацию, в частности бинокулярную или глубинную информацию.

Однако, хорошо известно, что захват примесей изменяется в зависимости от сектора роста, участвующего в этом процессе, например, сектор роста $\{111\}$ часто захватывает более высокую концентрацию примесей, чем сектор роста $\{100\}$, что искажает создаваемую метку. Кроме того, в этом способе мечения синтетических выращенных алмазов в алмаз вводят дополнительные примеси, дефекты, что не улучшает качества алмаза.

Кроме того, данная метка не может применяться для маркировки природных алмазов или выращенных по иным технологиям искусственных алмазов.

Известны используемые в способах защиты изделий метки, содержащие нанокристаллы алмаза с активными центрами, флюоресцирующими под действием внешнего излучения: N-V центрами (RU 2357866 C1) или N-E8 центрами (RU 2386542 C1), полученными путем воздействия на нанокристаллы алмаза электронным или ионным пучком с последующим отжигом при высокой температуре, что приводит к образованию N-V центров или N-E8 центров, расположенных относительно равномерно во всем объеме нанокристалла. Затем нанокристаллы, содержащие указанные оптически активные центры, вводят в изделие, и по наличию в изделии эффекта флюоресценции и/или двойного радиооптического резонанса при возбуждающем оптическом облучении судят о наличии или отсутствии метки.

При этом известно, что детектирование таких излучений флюоресценции N-V центров (RU 2357866 C1) может быть проведено в устройстве, содержащем источник оптического возбуждения с длиной волны в диапазоне 500-550 нм, например, излучением второй гармоники лазера на иттрий-алюминиевом гранате (532 нм), которое активизирует N-V центры и вызывает их флюоресценцию, и фотоприемное устройство, настроенное на длины волн в диапазоне 630-800 нм, которое анализирует спектральные и временные характеристики принимаемого сигнала флюоресценции.

При этом заключение о наличии такой метки в изделии делают на основе спектральных характеристик флюоресценции, соответствующих известным спектральным характеристикам флюоресценции N-V центра, и различия сигнала флюоресценции при одновременном возбуждении резонансным СВЧ полем и без него, что свидетельствует о наличии в изделии алмаза, в котором присутствуют N-V центры.

Однако метка, состоящая из нанокристаллов алмаза, обогащенных N-V или N-E8 центрами, может эффективно применяться на объектах, имеющих относительно пористую поверхность, в порах которой наноалмазы эффективно удерживаются. Наноалмазы могут быть легко удалены с гладкой полированной поверхности ограненного алмаза.

Наиболее близким аналогом является метка, создаваемая с помощью способа создания оптически проницаемого изображения внутри алмаза (RU 2465377), заключающегося в том, что внутри алмаза создают изображение, состоящее из заданной совокупности оптически проницаемых элементов микронного или субмикронного размера, представляющих собой кластеры N-V центров, флюоресцирующие при возбуждающем облучении, при этом образование кластеров N-V центров осуществляют с помощью выполнения следующих операций: обработки алмаза рабочим оптическим излучением, сфокусированным в фокальной области, расположенной в области предполагаемого размещения кластера N-V центров, с подачей рабочих ультракоротких импульсов излучения, обеспечивающих образование кластера вакансий в указанной фокальной области, и при этом обеспечивающих интегральный флюенс в указанной фокальной области ниже порогового флюенса, при котором происходит локальное превращение алмаза в графит или иную неалмазную форму углерода; отжига по меньшей мере указанных областей предполагаемого размещения кластеров N-V центров, обеспечивающего в указанных областях дрейф созданных вакансий и образование N-V центров, сгруппированных в кластеры в тех же областях, что и кластеры вакансий; контроля созданных элементов изображения на основе регистрации флюоресценции N-V центров при облучении по меньшей мере областей размещения элементов изображения, возбуждающим оптическим излучением, обеспечивающим возбуждение N-V центров, формирования цифровой и/или объемной модели созданного изображения. Изображения, созданные в кристаллах алмазов из кластеров N-V центров, невидимы невооруженным глазом, в увеличительные стекла, а также любые оптические и электронные микроскопы.

Однако метка, не может быть создана по данному способу в алмазах, в которых отсутствует (или очень мала) естественная примесь азота, так как не обеспечивается образование кластеров N-V центров, а при большой концентрации примесей в алмазе может наблюдаться так называемое концентрационное тушение флуоресценции или отсутствие значимого дрейфа вакансий за счет их захвата близко расположенными дефектами.

Техническая проблема заявленного решения заключается в расширении области применения метки на алмазы с разным содержанием естественных примесей, в том числе, азота с достижением технического результата, заключающегося в решении указанной проблемы с одновременным упрощением процесса нанесения метки и уменьшением возможного влияния на свойства камня в процессе нанесения метки.

Указанный технический результат достигается применением оптически проницаемой метки, расположенной внутри объема алмаза или бриллианта, содержащая заранее заданную закодированную информацию, и состоящая из заданной совокупности оптически проницаемых элементов микронного или субмикронного размера, представляющих собой области повышенной концентрации атомарных дефектов кристаллической решетки алмаза или бриллианта, атомарные дефекты кристаллической решетки алмаза или бриллианта представляют собой вакансии и междоузлия, при этом указанная информация закодирована в по меньшей мере двух областях повышенной концентрации указанных атомарных дефектов.

Дополнительной особенностью является то, что информация закодирована во взаимном пространственном расположении указанных областей.

Дополнительной особенностью является то, что информация закодирована в вариациях концентраций указанных атомарных дефектов в указанных областях.

Дополнительной особенностью является то, что информация закодирована в вариациях размеров указанных областей.

Дополнительной особенностью является то, что информация закодирована в вариациях геометрических форм указанных областей.

О физических эффектах, связанных с накоплением атомарных дефектов в прозрачных кристаллах под действием лазерных импульсов с высокой пиковой мощностью сообщалось еще в 1980-х годах после создания относительно мощных лазеров пико- и субпикосекундного диапазонов. При многократном воздействии лазерных импульсов наблюдался рост поглощения и постепенное снижение лучевой прочности кристалла. При этом визуально не отмечалось изменений кристалла до момента его оптического пробоя.

Позднее, лазерно-индуцированное накопление дефектов в кристаллах начали исследовать с точки зрения лазерной обработки материалов. В работе [Кононенко и др, Микрообработка объема алмаза инфракрасными фемтосекундными лазерными импульсами // Эпплайдфизикс А. 2008. Т. 90. С. 645] отмечается «инкубационный» эффект - оптическое повреждение алмаза после воздействия многих лазерных импульсов. Авторы связывают этот эффект с «появлением и накоплением стабильных наноразмерных дефектов».

В современной научной литературе данные эффекты связывают с накоплением в кристалле алмаза атомарных дефектов кристаллической решетки - вакансий и междоузлий.

Для формирования оптически проницаемой метки в объеме алмаза, согласно настоящему изобретению, внутри объема на заданной глубине фокусируют лазерные импульсы видимого или ближнего инфракрасного диапазона фемто- или пикосекундной длительности. В области фокуса, там, где достигаются наиболее высокие значения интенсивности, происходит отрыв электронов от электронных оболочек атомов и образование электронно-дырочной плазмы. Если энергия лазерного импульса невелика, то плотности и температуры такой плазмы недостаточно для необратимого макроскопического повреждения кристалла с образованием неалмазных форм углерода (графит, аморфный углерод), трещин, и т.п. В этом случае видимых повреждений кристалла не происходит, однако в процессе взаимодействия указанной плазмы с атомами кристаллической решетки существует вероятность перехода отдельных атомов из узлов кристаллической решетки в междоузлия - т.е. формируются пары атомарных дефектов вакансия-междоузлие.

Ввиду того, что энергия связи атомов в кристаллической решетке относительно велика, вероятность образования пары вакансия-междоузлие достаточно мала. Поэтому для создания надежно детектируемой их концентрации в одну и ту же фокальную область направляют последовательность многих ультракоротких импульсов, в результате чего происходит постепенное накопление вакансий и междоузлий. На практике достаточно лишь небольшого превышения концентрации

вакансий и междоузлий в области фокуса над естественным (фоновым) значением в кристалле. При дрейфе вакансий, особенно при повышении температуры, возможна их частичная рекомбинация с междоузлиями, однако из практики известно, что полной рекомбинации за разумное время не происходит и концентрация вакансий и междоузлий все равно остается повышенной.

При этом энергию лазерных импульсов и их суммарное количество выбирают так, чтобы в области фокуса не происходило локального перехода в неалмазную форму углерода с образованием видимых макроскопических повреждений кристалла.

Ввиду чрезвычайно малого поглощения света вакансиями и междоузлиями, а также относительно малого повышения их концентрации в области фокуса, данная область выглядит абсолютно прозрачной и неотличима от остального объема кристалла даже в сильный микроскоп.

После формирования одной области повышенной концентрации вакансий и междоузлий область фокуса перемещают внутри кристалла в новое заданное положение (или соответственно смещают сам кристалл) и проводят формирование новой такой области.

В результате выполнения последовательности таких операций формируется оптически проницаемая метка, расположенная внутри объема алмаза, и состоящая из заданной совокупности оптически проницаемых (невидимых при обычных условиях) элементов микронного или субмикронного размера, при этом указанные элементы представляют собой области повышенной концентрации атомарных дефектов кристаллической решетки - вакансий и междоузлий.

Указанная метка может быть считана (детектирована) по ее флуоресценции под действием возбуждающего оптического излучения. Для этого постоянное излучение лазера синего или зеленого диапазона спектра, которое наиболее эффективно для возбуждения вакансий, направляют в области предполагаемого размещения метки. Под действием этого излучения элементы метки начинают флуоресцировать, в красном и ближнем инфракрасном диапазонах спектра. Для наблюдения их флуоресценции используют микроскоп, снабженный светофильтром, который блокирует возбуждающее лазерное излучение и пропускает излучение флуоресценции метки.

Информация в метке может быть закодирована во взаимном пространственном расположении элементов метки, совокупность которых может образовывать плоское или объемное изображение, штрих-код, QR код, битовую последовательность и т.п.

Также информация может быть закодирована в вариациях концентраций атомарных дефектов в указанных элементах, в вариациях размеров или геометрических форм указанных элементов. При этом для управления концентрацией атомарных дефектов изменяют энергию и/или суммарное количество лазерных импульсов, воздействующих на данную область, а для управления размерами и геометрической формой элементов изменяют условия фокусировки, например, фокусное расстояние фокусирующего элемента, или немного перемещают область фокуса в процессе воздействия последовательности лазерных импульсов.

Главное отличие от наиболее близкого аналога - метки, создаваемой с помощью способа создания оптически проницаемого изображения внутри алмаза (RU2465377), заключается в том, элементы данной метки состоят из новых физических объектов - вакансий и междоузлий, а не азотно-вакансионных (NV) центров. Это позволяет применять новую метку на кристаллах с любым содержанием примеси азота, а кроме того, процесс создания метки предполагает отсутствие отжига (в отличие от азотно-вакансионных (NV) центров), что положительно влияет на упрощение процесса нанесения метки и значительно уменьшает возможное влияние на свойства камня в процессе нанесения метки.

Изобретение поясняется чертежами:

Фиг. 1 - система маркировки для нанесения оптически проницаемой метки внутрь алмаза или бриллианта;

Фиг. 2 - Единичный элемент метки, представляющий собой область повышенной концентрации атомарных дефектов - вакансий и междоузлий;

Фиг. 3 - система для детектирования оптически проницаемой метки;

Лазер 1 системы маркировки (фиг. 1), генерирует рабочее излучение 2 в виде последовательности импульсов, с параметрами, при которых не происходит превращение алмаза в графит или иную неалмазную форму углерода. Указанное излучение фокусируется подсистемой фокусировки 3 (линза, объектив) и создает фокальную перетяжку пучка 4 в фокальной области внутри объема алмаза 5, на поверхности которого предварительно была выполнена полированная оптически прозрачная площадка. Алмаз 5 закреплен на подсистеме перемещения 6, которая

выполнена с возможностью его перемещения как вдоль трех пространственных координат, так и дополнительно по двум угловым координатам. Лазерное излучение 2 (фиг. 2) приводит к формированию атомарных дефектов в области микронного или субмикронного размера 7. Область 7 представляет собой единичный элемент метки. После того как в заданной области внутри алмаза сформирован элемент метки подсистема перемещения алмаза осуществляет перемещение алмаза в пространстве, в соответствии с введенной пользователем цифровой моделью записываемого в объем кристалла изображения, после чего повторяют вышеуказанные операции.

Детектирование созданной ранее метки производится по флуоресценции атомарных дефектов кристаллической решетки алмаза - вакансий и междоузлий по схеме, приведенной на (фиг. 3).

Система детектирования (фиг. 3) оптически проницаемых меток содержит лазер 8 генерирующий возбуждающее оптическое излучение 9, которое отражается от полупрозрачного зеркала 10 и фокусируется подсистемой фокусировки 11 внутри алмаза 12, закрепленного на подсистеме перемещения 13, обеспечивающей его перемещение в пространстве вдоль трех пространственных координат и дополнительно по двум угловым координатам в область предполагаемого расположения метки 14. При этом поперечный размер фокальной перетяжки больше или равен поперечному размеру метки.

В результате оптического возбуждения элементы метки испускают излучение флуоресценции 15, часть которого коллимируется подсистемой фокусировки 11, проходит сквозь полупрозрачное зеркало 10, затем проходит через светофильтр 16, который пропускает излучение флуоресценции и блокирует рассеянное лазерное излучение. Затем излучение регистрируется подсистемой регистрации 17, например, камерой с ПЗС матрицей. Сигнал с подсистемы регистрации 17, содержащий изображение флуоресцирующей метки 18, подается на подсистему регистрации и декодирования сигнала 19, которая выдает информацию, закодированную в метке.

Формула изобретения

1. Оптически проницаемая метка, расположенная внутри объема алмаза или бриллианта, содержащая заранее заданную закодированную информацию и состоящая из заданной совокупности оптически проницаемых элементов микронного или субмикронного размера, представляющих собой области повышенной концентрации атомарных дефектов кристаллической решетки алмаза или бриллианта,

отличающаяся тем, что

атомарные дефекты кристаллической решетки алмаза или бриллианта представляют собой вакансии и междоузлия,

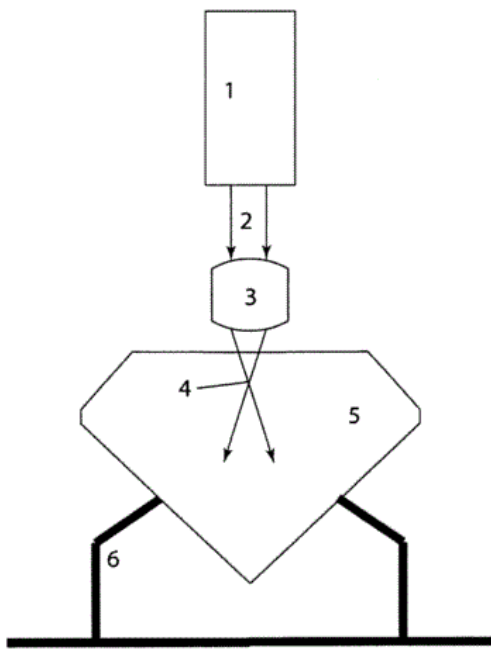
при этом указанная информация закодирована в по меньшей мере двух областях повышенной концентрации указанных атомарных дефектов.

2. Метка по п. 1, отличающаяся тем, что информация закодирована во взаимном пространственном расположении указанных областей.

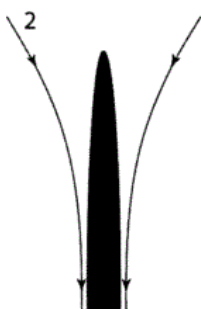
3. Метка по п. 1, отличающаяся тем, что информация закодирована в вариациях концентраций указанных атомарных дефектов в указанных областях.

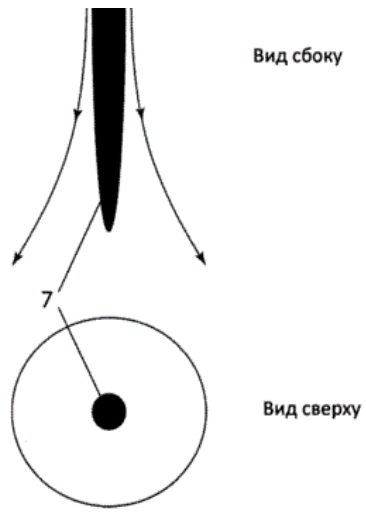
4. Метка по п. 1, отличающаяся тем, что информация закодирована в вариациях размеров указанных областей.

5. Метка по п. 1, отличающаяся тем, что информация закодирована в вариациях геометрических форм указанных областей.

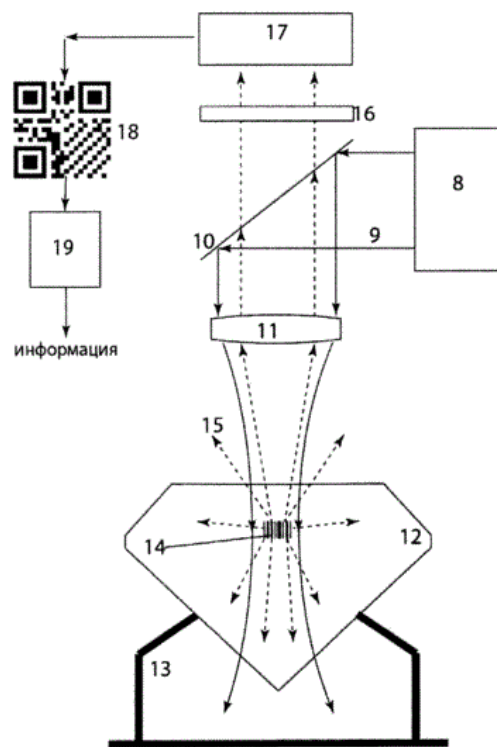


Фиг.1





Фиг.2



Фиг.3