УДК 681.625.923, 681.785.554

Златов Андрей Сергеевич
ФГАОУ ВО «Санкт Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО)»
Россия, Санкт-Петербург[1]
Аспирант, инженер кафедры оптической физики и современного естествознания
zlatov@oi.ifmo.ru

Полищук Владимир Анатольевич
ФГАОУ ВО «Санкт Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО)»
Зав. сектором электронной микроскопии
кафедры оптической физики и современного естествознания
Россия, Санкт-Петербург
zlatov@oi.ifmo.ru

Устройства печати и считывания защитно-информационных люминесцентных маркеров на базе квантовых точек

[1] 199034, Россия, Санкт-Петербург, Биржевая линия, 14-16, кафедра оптической физики и современного естествознания

Аннотация. Одним из наиболее перспективных способов защиты ценных документов и объектов являются люминесцентные защитно-информационные маркеры. Главная отличительная особенность люминесцентных маркеров от других способов защиты заключается в возможности внедрения такого маркера непосредственно в защищаемый объект, что делает практически невозможным его удаление злоумышленниками. Кроме того, люминесцентные маркеры проявляют себя только при наличии возбуждающего излучения, что значительно увеличивает их скрытность. В тоже время существующие люминесцентные маркеры используют в качестве люминофоров органические или редкоземельные элементы, что в значительной степени ограничивает возможности их практического применения. Использование в качестве люминофоров квантовых точек позволяет обойти данные ограничения, что позволяет создавать многоэлементные многоцветные люминесцентные маркеры со сложным спектром люминесценции и с большой информационной ёмкостью. В работе были созданы струйное устройство печати многоэлементных многоцветовых люминесцентных защитно-информационных маркеров на базе растворенных в гексане квантовых точек CdSe/ZnS и спектральное устройство для считывания многоцветных защитно-информационных маркеров на базе люминесцирующих в видимом диапазоне света квантовых точек. Устройство печати имеет три независимых печатающих головки и позволяет создавать многоцветные многоэлементные маркеры размером до 100x100 мм^2. Устройство считывания позволяет измерять спектры люминесценции в диапазоне от 430 до 700 нм с шагом 1 нм, автоматически подстраивать динамический диапазон светочувствительной линейки и аналого-цифрового преобразователя с учетом интенсивности люминесценции измеряемого маркера и учитывать спектр темновой засветки.

Ключевые слова: квантовые точки; спектральное кодирование; люминесцентный маркер; защитный маркер; информационный маркер; гидрофобный растворитель; гексан; струйная печать; спектральный считыватель; видимый диапазон.

Введение

Активные исследования полупроводниковых нанокристаллов привели к росту областей применений квантовых точек (КТ) [1]. Наиболее интересными из новых областей использования КТ стали источники излучения [2], светоизлучающие панели, солнечные панели, а также биологические и биохимические маркеры [3]. В последнее время повышенный интерес исследователей проявляется к возможностям использования наноразмерных структур в задачах защитного маркирования различных объектов. В качестве таких структур могут быть использованы люминесцирующие КТ из различных материалов.

На основе люминесцирующих КТ [4] возможно создание самых различных меток – от тонкопленочных структур различного цвета, защитных нитей и волокон, тонких пленок с поляризованной люминесценцией и выраженной зависимостью цвета люминесценции от угла наблюдения. Динамические маркеры, люминесцирующих или меняющих цвет люминесценции за счет пьезоэффектов (таких как изгиб или давление) или при изменении условий освещения (цвет, поляризация или угол падения света).

Уникальные свойства КТ делают их незаменимыми для создания люминесцентных маркеров, информация в которых кодируется спектрально [5,6,7]. В тоже время для создания высокоёмких информационных люминесцентных маркеров с КТ необходимо, чтобы люминесцирующие элементы маркера имели минимальный размер и сложный спектральный состав.

Оптимальным способом создания многоэлементных люминесцентных защитно-информационных маркеров на базе КТ является струйная печать, которая позволяет с высокой точностью создавать на поверхности носителя многоэлементные структуры с заданным наполнением КТ для каждого его элемента. Для этого КТ помещаются в раствор, после нанесения на носитель маркера растворитель улетучивается или впитывается, а КТ осаждаются на поверхности или в объеме носителя. После нанесения КТ при необходимости поверхность носителя может покрываться защитным слоем, позволяющим оградить КТ от механических воздействий и воздействия окружающей среды.

Бóльшая часть доступных на рынке струйных систем печати предназначены для водорастворимых чернил, имеют негерметичные резервуар для хранения чернил и негерметичный контур системы печати. Основные методы выброса чернильных капель на носитель, применяемые в струйных системах печати – это испарение капли малого объема при нагревании чернил или её выталкивание механическим способом при расширении пьезокристалла под действием электрического тока [8]. Водорастворимые КТ хорошо подходят для использования в таких системах и позволяют использовать для печати готовые решения, доступные на рынке. В тоже время водорастворимые КТ обладают низким квантовым выходом и, как следствие, маркеры на базе таких КТ обладают недостаточной для многих практических применений интенсивностью люминесценции маркеров, из-за чего их затруднительно использовать в реальных приложениях [9]. Устранить данный недостаток позволяет использование КТ, растворимых в органических средах, но для работы с такими КТ требуется другое оборудование для печати.

Целью данной работы было создание струйного устройства печати многоэлементных многоцветовых люминесцентных защитно-информационных маркеров на базе растворенных в гексане КТ CdSe/ZnS и спектрального устройства для считывания таких маркеров, возбуждаемых УФ излучением и люминесцирующих в видимом диапазоне.

Используемые образцы

В работе исследовались модельные маркеры на основе гидрофобных сферических КТ типа ядро/оболочка CdSe/ZnS, полученные ранее методом высокотемпературного металлоорганичского синтеза [10]. Синтезированные нанокристаллы покрыты слоем поверхностно-активных молекул триоктилфосфина оксида, в качестве растворителя использовался гексан. Диаметр ядер используемых КТ CdSe/ZnS был равен 2,5 нм (люминесценция в зеленой области) и 5 нм (люминесценция в красной области). В качестве матрицы-носителя маркеров использовалась пористая бумага с произвольным размером пор в пределах 0,1–10 мкм. Каждый люминесцентный маркер содержал не более 5 мг КТ. Все образцы изготавливались и тестировались при комнатной температуре 25°C.

Устройство печати люминесцентных маркеров

Использование КТ, растворимых в органических средах, для создания многоэлементных люминесцентных меток выдвигает следующие требования: растворитель должен быстро улетучиваться для надежного осаждения КТ на поверхности носителя или в его объеме, элементы струйной системы печати должны быть химически стойкими по отношению к растворителю. Также ввиду использования органического растворителя первое требование добавляет необходимость использования системы печати с герметичными контуром и резервуаром хранения.

Схема устройства печати изображена на рис. 1. Устройство печати работает следующим образом. Непрерывно работающий компрессор 1 создает избыточное давление в системе печати, микроконтроллер 11, исходя из получаемых с датчика 3 данных, непрерывно отслеживает давление в системе и, при необходимости, регулирует его величину клапаном 2 путем его частичного открытия. На компьютере 12 пользователь загружает в управляющую программу табличный файл с двумерным массивом, состоящий из координат элементов будущего люминесцентного маркера 10 и длительности открытия электромагнитных клапанов 7-9 для каждого элемента создаваемого маркера. Далее управляющая программа подготавливает данные к пересылке на управляющий микроконтроллер 11 и по протоколу RS-232 пересылает на него допустимыми частями подготовленный массив данных. Микроконтроллер 11 анализирует полученные данные и производит их последовательную обработку – в соответствии с полученными координатами перемещает маркер и производит открытие соответствующего электромагнитного клапана на заданное время, после чего повторяет эти же шаги для следующих данных.

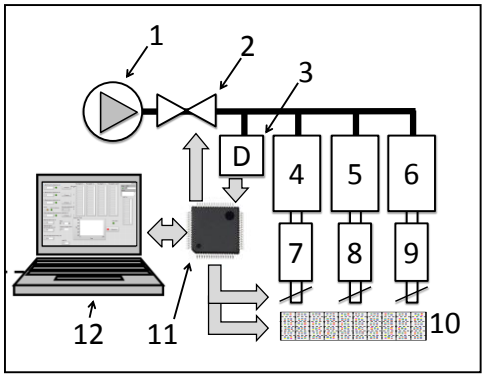

Рис. 1. *Схема струйного устройства печати: 1 – компрессор, 2 – клапан, 3 – датчик давления, 4-6 – резервуары, 7-9 – электромагнитные клапана, 10 – печатаемый защитно-информационный люминесцентный маркер, 11 – микроконтроллер, 12 – компьютер с управляющей программой*

В качестве компрессора 1 использован воздушный компрессор с питанием от 24 В, способный создавать избыточное давление $1{,}5x10^{-2}$ МПа, клапан сброса избыточного давления 2 управляется с микроконтроллера 11 посредством широтно-импульсной модуляции на частоте 100 кГц, аналоговый датчик давления 3 рассчитан на измерение величин до $2x10^{-1}$ МПа, сигнал оцифровывается встроенным в микроконтроллер 11 аналого-цифровым преобразователем, работающим с разрешением 8 бит и оцифровывающий 12000 значений в секунду. Резервуары 4-6 сделаны из полимерных корпусов медицинских шприцов, устойчивых к химическому воздействию гексана, печатающие головки с электромагнитным клапаном 7-9 являются устойчивыми к воздействию гексана бензиновыми форсунками с одним активным выходным отверстием измененной формы для уменьшения диаметра создаваемого элемента метки, которые управляются биполярными транзисторами КТ972А. Площадка для перемещения носителя люминесцентного маркера 10 собрана на базе двух линейных автоматизированных направляющих с длиной перемещения 100 мм, каждая из направляющих имеет собственный энкодер, обеспечивающий линейную точность перемещения направляющих 5 мкм. В качестве микроконтроллера 11 используется микросхема Atmel Atmega8A, работающая на частоте 8МГц, обмен данных с компьютером 12 производится по протоколу RS-232 с использованием USB-UART моста на базе микросхемы Silicon Labs CP2102. Управляющая программа на компьютере 12 написана в среде National Instruments LabVIEW 8.2, позволяет контролировать текущее давление в системе, задавать параметры печати и контролировать процесс печати в реальном времени. Использование управляемого клапана 2, датчика давления 3 и микроконтроллера 11 обусловлено необходимостью корректировки давления в системе печати в зависимости от длительности открытия электромагнитных клапанов. Управляющая программа позволяет открывать электромагнитные клапаны на время от 4 мс до 100 с. Возможность открытия электромагнитных клапанов на длительное время позволяет производить очистку системы печати при смене печатающего раствора в резервуарах. В дополнение к основному режиму работы управляющая программа имеет сервисный режим, позволяющий осуществлять очистку системы печати, а также её калибровку: задавать начальные координаты печатающих головок 7-9 относительно нулевой точки площадки, предназначенной для перемещения носителя люминесцентного маркера 10, указывать для разных длительностей открытия каждой из каждой печатающих головок 7-9 диаметр создаваемого ими пятна с КТ, задавать минимально допустимый интервал между соседними люминесцентными элементами маркера. Массив со значениями диаметра пятна с КТ и соответствующим им временам открытия каждой печатающей головки 7-9 необходим для избегания наложения и смешивания различных составов КТ между собой, что может привести к некорректной люминесцентной картине, создаваемой маркером [11]. В случае если размер люминесцирующего элемента маркера или интервал между соседними элементами оказывается меньше допустимой величины, в заданный пользователем двумерный массив с координатами маркера 10 программой автоматически вносятся правки. Использование форсунок с электромагнитными клапанами с одной стороны и непрерывно работающего компрессора с системой поддержания постоянного давления в устройстве печати с другой стороны позволило создать систему, надежно ограничивающую испарение гексана из системы, что позволяет поддерживать концентрации КТ в растворе гексана в каждом из резервуаров в течение продолжительного времени.

Далее для проверки корректности работы системы печати была произведена серия экспериментов, в которых была оценена герметичность системы печати и повторяемость характеристик создаваемых люминесцентных маркеров. Для этого два из трех резервуаров были заполнены растворами КТ с диаметром ядра 2,5 и 5 нм соответственно и на протяжении 30 минут каждые 30 секунд на 15 мс открывались форсунки и печатался новый маркер. По окончании эксперимента измерялись квантовый выход и спектр люминесценции маркера.

Полученные результаты приведены на рис. 2. Как видно из полученных данных, созданные в разное время маркеры обладают одинаковыми люминесцентными характеристиками, что говорит о достаточной степени герметичности системы печати и хорошей повторяемости характеристик создаваемых устройством печати люминесцентных маркеров.

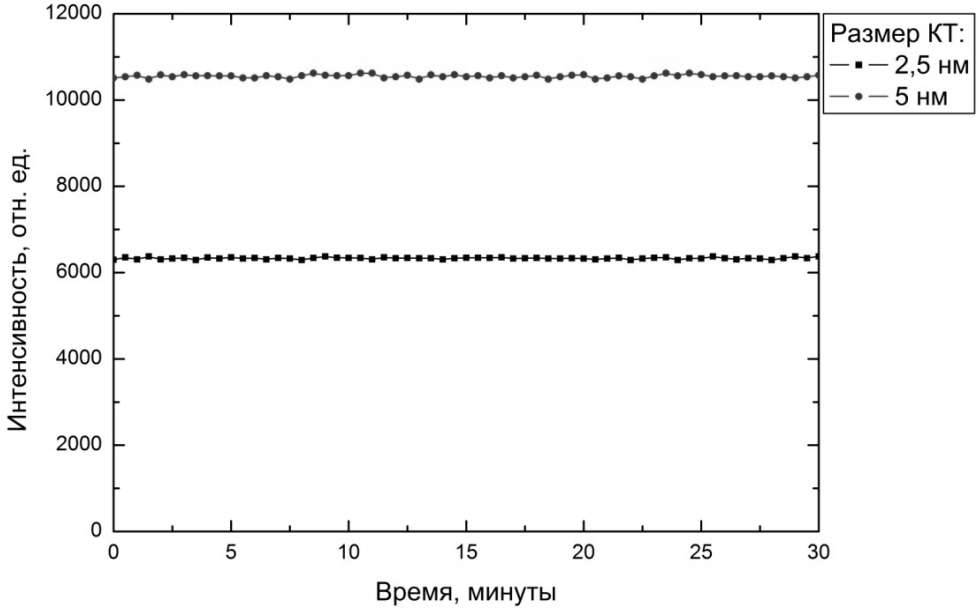

Рис. 2. *Зависимость квантового выхода люминесценции для КТ с диаметром ядра 2,5 и 5 нм от времени печати маркера*

Устройство считывания спектров люминесценции маркеров

Схема электронной платы устройства для считывания люминесцентных маркеров изображена на рис. 3. Устройство состоит из управляющего микроконтроллера Atmel Atmega328P со встроенным аналого-цифровым преобразователем с разрешением 10 бит, светочувствительной линейки Toshiba TCD1304AP, содержащей 3648 светочувствительных ячеек размером 8x200 мкм каждая, двух источников опорного напряжения Analog Devices REF195 с выходным напряжением 5 В, двух конденсаторов ёмкостью 40 мкФ и двух конденсаторов ёмкостью 10 мкФ, необходимых для питания аналого-цифрового преобразователя и светочувствительной линейки. Обмен данными между микроконтроллером и компьютером производится по протоколу RS-232 с использованием USB-UART моста на базе микросхемы Silicon Labs CP2102.

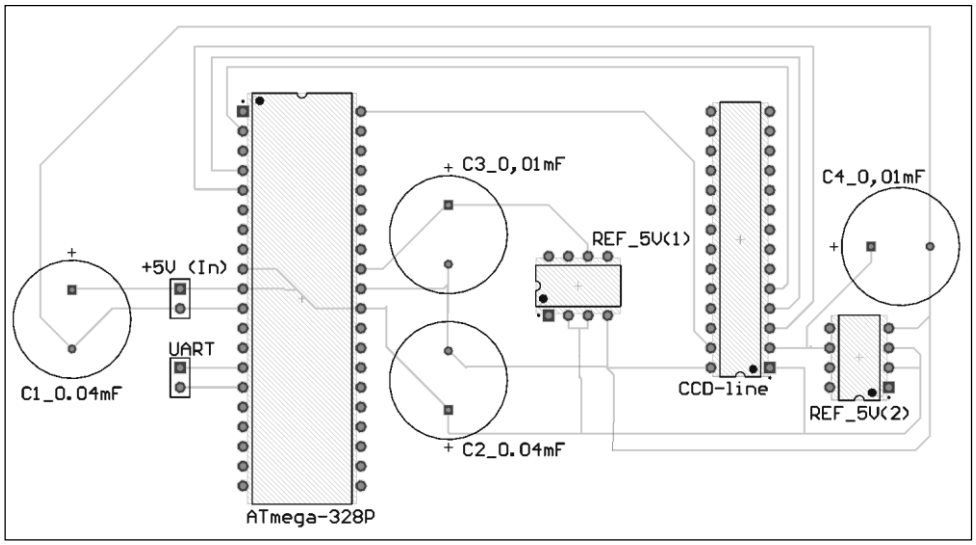

Рис. 3. *Схема электронной платы устройства для считывания люминесцентных маркеров*

Оптическая схема устройства приведена на рис. 4 и функционирует следующим образом: часть коллимированного УФ излучения полупроводникового лазера 1 полупрозрачной светоотражающей пластинкой 2 перенаправляется на люминесцирующий элемент маркера 3. Часть излучения возбужденной в элементе маркера 3 люминесценции проходит через полупрозрачную светоотражающую пластинку 2 и далее попадает на коллиматор 4, состоящий из двух линз и диафрагмы. Сколлимированный пучок с излучением люминесценции далее попадает на отражательную дифракционную решетку 5, которая раскладывает излучение люминесценции в пространстве по спектральным составляющим, далее различные спектральные составляющие излучения люминесценции собираются цилиндрическими линзами 6 и 7 на различных участках светочувствительной линейки 8, значения с которой оцифровываются и обрабатываются управляющим микроконтроллером и передаются на компьютер. Устройство считывания охватывает спектральный диапазон от 430 до 700 нм, при работе управляющего микроконтроллера с частотой 20 МГц шаг получаемых спектров составляет 1 нм.

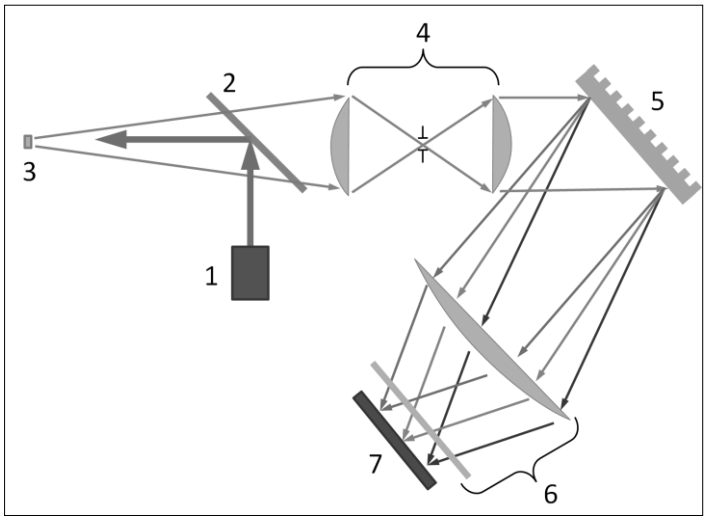

Рис. 4. *Оптическая схема устройства для считывания люминесцентных маркеров: 1 – полупроводниковый лазер (405 нм, 20 мВ), 2 – полупрозрачное зеркало, 3 – измеряемый люминесцентный маркер, 4 – коллиматор, 5 – дифракционная решетка (1800 штр./мм), 6 – фокусирующая оптика, 7 – светочувствительная линейка (3648 светочувствительных ячеек размером 8x200 мкм каждая)*

Алгоритм работы устройства для считывания люминесцентных маркеров приведен на рис. 5 – после подачи питания и инициализации схемы микроконтроллер переходит в режим сна и пробуждается в случае прихода со стороны компьютера запросов на измерения или синхронизации, при получении запроса на измерение, микроконтроллер при необходимости включает источник возбуждающего излучения, производит серию предварительных сканирований, определяя оптимальный период срабатывания электронного затвора для использования не менее 70% динамического диапазона светочувствительной линейки, производит 5 циклов сканирования светочувствительной линейки, при необходимости выключает источник излучения и вычитает темновой спектр в случае измерения спектра люминесценции. Кроме того, микроконтроллер производит экспресс-анализ полученного спектра люминесценции и определяет минимальное и максимальное измеренные значения интенсивностей, а также локальные максимумы люминесценции в полученном спектре. При получении запроса на отправку спектров на компьютер, микроконтроллер пересылает последние измеренные спектр люминесценции и темновой спектр. Как видно из блок-схемы, микроконтроллер самостоятельно, без использования компьютера, производит считывание и анализ спектра люминесценции, что позволяет в дальнейшем произвести модернизацию данного устройства и сделать из него компактный автономный считыватель люминесцентных защитно-информационных маркеров.

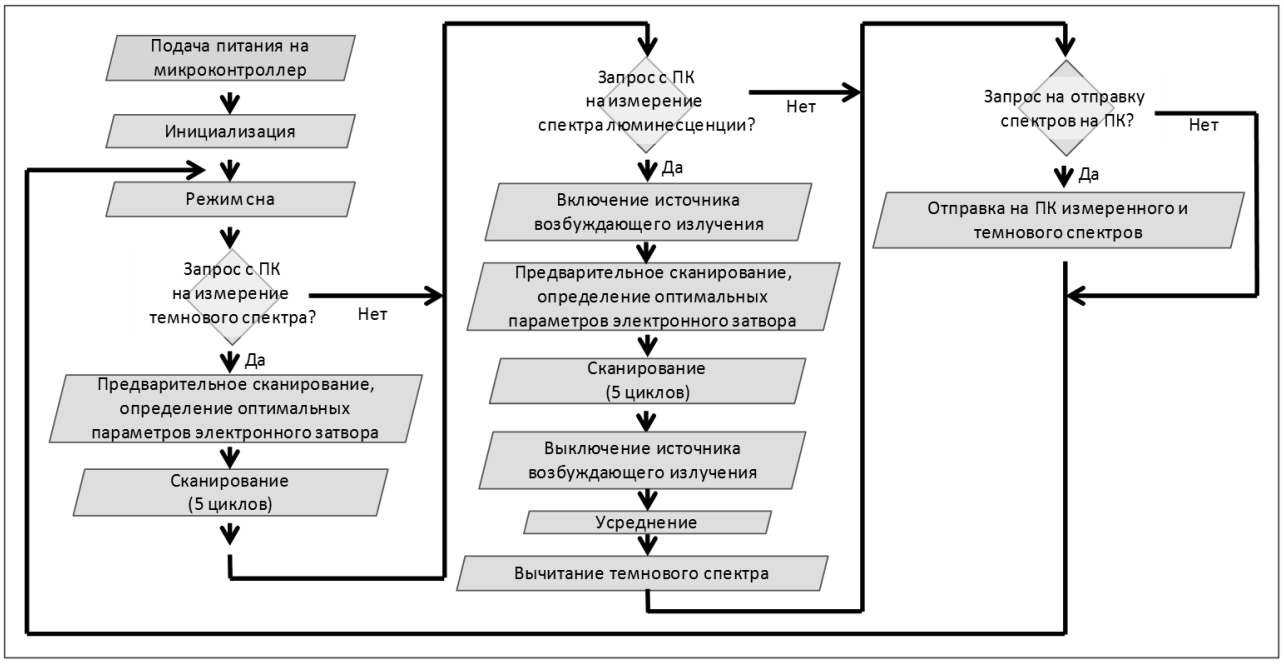

Рис. 5. *Блок-схема алгоритма работы устройства для считывания люминесцентных маркеров*

Для проверки корректности работы устройства считывания был измерен спектр люминесценции маркера на базе КТ CdSe/ZnS на устройстве для считывания и лабораторном спектрофлюориметре, построенного на базе монохроматора МУМ-01 и ртутного источника излучения L-405. На рис. 6 произведено сравнение полученных спектров люминесценции, из которого видно, что измеренные на спектрофллюориметре и устройстве считывания спектры люминесценции маркера практически совпадают.

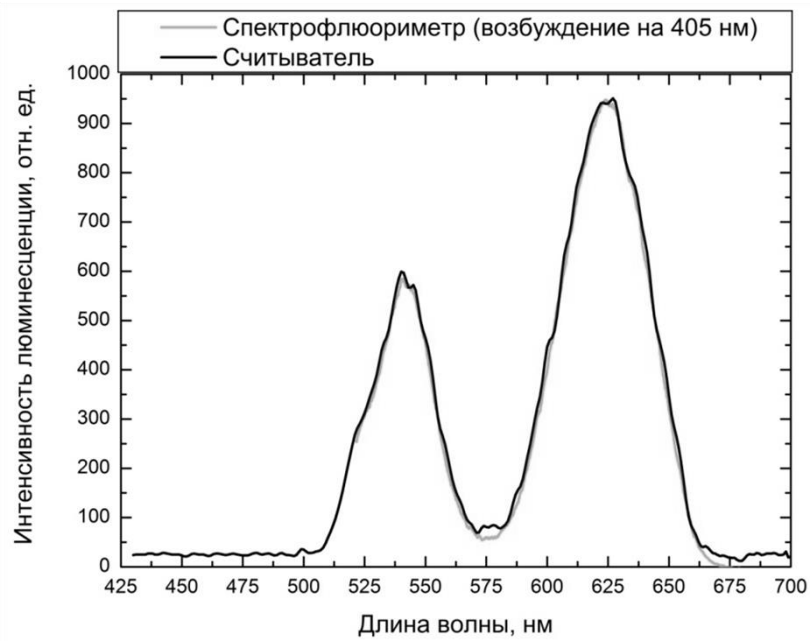

Рис. 6. *Сравнение спектров люминесценции маркера на базе КТ CdSe/ZnS, измеренных спектрофлюориметром (диапазон длин волн 525-675 нм) и устройством считывания (диапазон длин волн 430-700 нм)*

Выводы

В результате проведенной работы создано струйное устройство печати многоэлементных многоцветовых люминесцентных защитно-информационных маркеров на базе растворенных в гексане квантовых точек CdSe/ZnS и спектральное устройство для считывания таких маркеров, возбуждаемых УФ излучением и люминесцирующих в видимом диапазоне.

Устройство печати состоит из трех независимых герметичных контуров системы печати, содержит электронную управляющую систему, позволяющую отслеживать и стабилизировать давление в системе печати, в широких пределах (от единиц миллисекунд до секунд) управлять длительностью открытия каждого контура системы печати и не допускать наложения на маркере друг на друга растворов с квантовыми точками из разных контуров печати. Произведено тестирование устройства печати, показана корректность его работы и повторяемость характеристик создаваемых на нем люминесцентных маркеров.

Устройство считывания позволяет измерять спектры люминесценции в диапазоне от 430 до 700 нм с шагом 1 нм, автоматически подстраивать динамический диапазон светочувствительной линейки и аналого-цифрового преобразователя с учетом интенсивности люминесценции измеряемого маркера и учитывать спектр темновой засветки. Произведено тестирование устройства считывания с использованием люминесцентного маркера на базе КТ CdSe/ZnS, показана корректность его работы.

Суммарно созданные устройства печати и считывания образуют программно-аппаратный комплекс, позволяющий создавать многоэлементные многоцветовые люминесцентные защитно-информационные маркеры на базе растворенных в гексане квантовых точек CdSe/ZnS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (грант №14.B25.31.0002) и Российского Фонда Фундаментальных исследований (гранты №12-02-01263 и №12-02-00938).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л., Федоров А.В., Бонч-Бруевич Т.А., Вартанян Т.А., Пржибельский С.Г. Оптика наноструктур. Под редакцией Федорова А.В.: СПб. «Недра», 2005 г. – 326с.
2. Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J.A., Leatherdale C.A., Eislerh Bawendi Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // Science 2000, 290: p.314-317.
3. Medintz I.L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattuosi H. Quantum dot bioconjugats for imagin, labeling and sensing // Nature Materials, 2005, Vol.4, p.435-446.
4. Gaponenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals // Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
5. Златов А.С., Полищук В.А.,Баранов А.В., Федоров А.В. Перспективы применения люминесцентных меток на основе наноразмерных структур для системы защитной маркировки // Сборник статей XIII международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике", 24-26 мая Санкт-Петербург, 2012 г. с. 68-72.
6. Lawandy N.M. Quantum dots, semiconductor nanocrystals and semiconductor particles used as fluorescent coding elements // US patent №6633370, 2003г.
7. Chang S, Zhou M., Grover C.P. Spectral coding by fluorescent semiconductor nanocrystals for document identification and security applications // US patent №20040262400, 2004
8. Emerging Marking Technologies: A Review and Comparison of Xerographic and Ink-Based Imaging // InfroTrends Inc., January 17, 2008. – 17 p.
9. Zhang, Y. and Clapp, A. Overview of stabilizing ligands for biocompatible quantum dot nanocrystals // Sensors, 2011 – V.11. – p. 11036–11055.
10. Gaponenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals // Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
11. Zlatov A.S., Polischuk V.A., Baranov A.V., Fedorov A.V. Spectral properties of fluorescence labels based on different sizes nanodimension-size structures // Proceedings of 44th Conference of the European Group on Atomic Systems, 9-13 July 2012, Gothenburg, Sweden. – 1 p.

Рецензент: Вениаминов Андрей Викторович, Университет ИТМО, Ведущий научный сотрудник лаборатории «Оптика квантовых наноструктур», Д.ф.-м.н.

Andrei Zlatov
ITMO University
Russia, St. Petersburg
zlatov@oi.ifmo.ru

Vladimir Polishchuk
ITMO University
Russia, St. Petersburg
zlatov@oi.ifmo.ru

Printing and reading devices for security and informative fluorescent markers based on quantum dots

Abstract. One of the most promising ways to protect valuable documents and things is a using fluorescent security and informative markers. The main distinguishing feature of fluorescent markers is the ability to implement marker directly into the protected object, this feature makes it impossible to remove this marker. Furthermore, fluorescent markers are invisible without exciting radiation. At the same time existing fluorescent markers are based at organic phosphors or rare-earth elements, for this reason such markers have greatly limits for their practical use. Using a quantum dots like a phosphors opens up great opportunities for using luminescence markers in security applications. In this paper were created ink-jet printer for creating multicolour fluorescent security and informative markers based on hexane CdSe/ZnS quantum dots and spectral reader for this markers with fluorescence in visible optical range. Ink-jet printer has three printing heads and allows creating multicolor multielement markers with size up to 100x100 mm^2. Spectral reader allows measuring the luminescence spectra in the range from 430 to 700 nm with 1 nm resolution with automatically adjusting dynamic range function and background radiation subtraction.

Keywords: quantum dots; spectral coding; luminescent marker; protective marker; informative marker; hydrophobic solvent; hexane; ink-jet printing; spectral reader; visible band.

REFERENCES

1. Gaponenko S.V., Rozanov N.N., Ivchenko E.L., Fedorov A.V., Bonch-Bruyevich T.A., Vartanyan T.A., Przhibelsky S.G. Optics nanostructures. Edited by Fedorov A.V.: St. Petersburg. "Nedra", 2005 – p. 326.
2. Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J.A., Leatherdale C.A., Eislerh Bawendi Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // Science 2000, 290: p.314-317.
3. Medintz I.L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattuosi H. Quantum dot bioconjugats for imagin, labeling and sensing // Nature Materials, 2005, Vol.4, p.435-446.
4. Gaponenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals // Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
5. Zlatov A.S., Polischuk V.A., Baranov A.V., Fedorov A.V. Application prospects of fluorescence nanodimension-size structure for protective labels. Proceedings of the XIII International conference "Basic and applied research, development and application of high technologies in industry", Saint-Petersburg, 2012. – P. 68-72.
6. Lawandy N.M. Quantum dots, semiconductor nanocrystals and semiconductor particles used as fluorescent coding elements // US patent №6633370, 2003г.
7. Chang S, Zhou M., Grover C.P. Spectral coding by fluorescent semiconductor nanocrystals for document identification and security applications // US patent №20040262400, 2004
8. Emerging Marking Technologies: A Review and Comparison of Xerographic and Ink-Based Imaging // InfroTrends Inc., January 17, 2008. – 17 p.
9. Zhang, Y. and Clapp, A. Overview of stabilizing ligands for biocompatible quantum dot nanocrystals // Sensors, 2011 – V.11. – p. 11036–11055.
10. Gaponenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals // Cambridge University Press, Cambridge, 1998
11. Zlatov A.S., Polischuk V.A., Baranov A.V., Fedorov A.V. Spectral properties of fluorescence labels based on different sizes nanodimension-size structures // Proceedings of 44th Conference of the European Group on Atomic Systems, 9-13 July 2012, Gothenburg, Sweden. – 1 p.