



# OVERVIEW OF BIMETALLIC NANOMATERIALS USED FOR VISUALIZATION OF LATENT FINGERPRINTS ON VARIOUS SURFACES

Vilas A. CHAVAN<sup>1</sup>, Devidas S. BHAGAT<sup>2</sup>, Ajit K. GANGAWANE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Center of Research for Development (CR4D) and Parul Institute of Applied Sciences, Parul University, Post Limda, Waghodia, Vadodara, Gujarat, India

<sup>2</sup> Department of Forensic Chemistry and Toxicology, Government Institute of Forensic Science, Aurangabad, MS India

<sup>3</sup> Parul Institute of Applied Sciences, Parul University, Post Limda, Waghodia, Vadodara, Gujarat, India

## Abstract

This review focuses on the current trends in the use of doped metallic nanomaterials in forensic science for the development and detection of latent fingerprints (LFPs) on various surfaces which provide better fingerprint image quality. The advantages and important results of studies conducted on latent fingerprints detection with various doped metallic nanomaterials are critically discussed. We also glimpse on fluorescent nanoparticles that have succeeded in producing high-quality fingerprint images which lead to the extraction of all three levels of fingerprint features. A few metallic nanomaterials used for latent fingerprints detection did not produce high-quality fingerprint images failing extraction of all three levels of fingerprint features. To overcome this forensic problem more research is needed to improve the latent fingerprint detection abilities of doped metallic nanomaterials.

## Keywords

Fingerprint detection; Bimetallic nanoparticles; Forensic applications; Synthesis.

Received 1 December 2021; accepted 26 February 2022

## 1. Introduction

Forensic science deals with the recognition, identification, individualization and reconstruction of physical evidence collected from a crime scene to find out the truth on the alleged matter by applying theories, principles, laws and techniques of all the basic sciences in a crime scene investigation. The research, and identification of evidence at a crime scenes that provides direct links to criminals referred to forensic expertise (Andrade et al., 2016). Before a court judgment, evidence is critically examined for identifying perpetrators. It is also a better way to keep good records of evidence against the accused (Camargo Filho et al., 2015). Fingerprints, ear-prints and handwriting are all examples of prime evidence used to identification of

individuals. As a result, forensic technology is one of the most important technologies utilized to apprehend criminals and ensure that justices are working efficiently (Mennell, 2007).

In crime scene investigation, numerous samples and subjects are collected for analysis, where forensic technology plays a crucial role in assisting a panel of judges and lawyers in producing evidence against criminals in a court of law (Doty, Muro, Bueno, Halamkova, Lednev, 2015). Existing forensic analysis techniques are losing their effectiveness which needs to include and develop new advanced tools and methods. Bloodstains, fabrics, fiber, glass, knife, fingerprint, hair, mobile phones, gunshot residues and paint are some of the most common types of evidence substrates encountered in forensic analysis. Basically,

fingerprint and bloodstain play significant role in crime scene investigation use for individual identification (Mohd Lazim, Badruzaman, 2015). Fingerprint marks left behind at the crime scene or on any object that comes into contact with hands while committing the crime could be used to identify the person. As fingerprints are unique, permanent, universal, inimitable and classifiable, which helps to establish the identity of individuals using lifted fingerprints from the crime scene (Lloyd-Hughes, Shiatis, Pabari, 2015).

Fingerprints could be recovered from various surfaces include porous, non-porous or semi-porous surfaces. Fingerprints found at crime scenes can be divided into three major types as latent, patent, and plastic fingerprints. Latent fingerprints (LFPs) are not visible with the naked eyes, so various protocols are used to develop latent prints. This print is made of sweat, dust particles and oil on the skin's surface. Many powders are being used in powder dusting methods like grey or white powder for dark-colored surfaces, black powder against light backgrounds and fluorescent powder for multi-color surfaces, metallic powder like aluminum, copper, gold. Fuming techniques of iodine, cyanoacrylate, metallic vapors, chemical methods and laser development are certain other techniques that help to develop latent fingerprints (Dennis, Va, Johnson, 2015). Patent fingerprints are the ones that are visible with the naked eyes as they can be formed with any contact from paint, blood, dirt, grease or ink. Patent fingerprints can be preserved with various methods, e.g. photography. Plastic fingerprints can be formed by pressing fingers on tar, soap, wax or clay (Darshan et al., 2016a).

## 2. Bimetallic nanopowders (NPs) used for detection of fingerprint

To establish the identity of unknown fingerprints recovered from the crime scene, a detailed study about the features of fingerprint evidence has to be done. Fingerprint evidence consists of three levels of features: level 1 (fingerprint pattern), level 2 (minutiae) and level 3 (sweat pores). Figure 1 depicts the specific details of fingerprint characteristics (Scotcher, Bradshaw, 2018). Traditional methods such as powder, chemical, fuming, or laser are not much effective when looking for extraction of level 2 and level 3 types of the fingerprint, which means, 3rd level details hardly ever appear when using traditional developed techniques. But minutiae are often seen after traditional processing. To overcome this problem, researchers have focused more on the development of nanopowders for

the lifting of fingerprints. Nowadays, nanotechnology also plays a significant role in forensics research includes nanoscience in the scientific study of extremely small things within the range from 1 to 100 nm (Kumar, Tiwari, Swart, Esteves Da Silva, 2016).

Since the last two decades, researchers have started synthesizing both inorganic and organic nanopowders by physical, chemical and biological methods. Figure 2 depicts a general diagram of possible applications of nanotechnology in forensic science. Due to the large surface area nanoparticles possess distinct physical and chemical properties. Nanopowders also have optical size-dependent properties and their various colors are result of absorption in the different ranges of the visible spectrum.

On the grounds of these characteristics, they are appropriate candidates for a variety of forensic applications, including fingerprint visualization (Khan, Saeed, Khan, 2019).

The nanoparticles also have various morphological features that have been produced and used in forensic applications over the last two decades. In particular silver, gold, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, cadmium selenide quantum dots (CdSe QDs), cadmium telluride quantum dots (CdTe QDs), carbon dots (CDs), fluorescent silica, conjugated-polyelectrolyte dots (CPEs) and rare earth metal fluorescent nanomaterials have been used for the detection of fingerprints (Ran et al., 2016). Nanomaterials are also used for the detection of explosive residue, drugs samples and pesticide residue (Bharat, Raju, Yu, 2017; Prasad, Lukose, Agarwal, Prasad, 2019). These various metal oxide powders are used on fingerprint residue surfaces due to their high contrast, better surface coating, higher resolution of fingerprint images and ridge characteristics under daylight conditions. Mentioned characteristics aid in the validation of latent fingerprint identification at crime scenes (Wang, 2004).

In general, quantum dots (QDs) have high fluorescent properties and are used in a variety of applications such as optical devices, bio-imaging, liquid crystal display screens and biomarkers. It has excellent emission properties, high surface area, small particle size and optimum stability hence QDs strongly interact with the fingerprint residue having greater fluorescent properties for investigation of fingerprints on non-porous and porous surfaces (Chen, Hardev, Yurek, 2013; Xu et al., 2014). As a result of their use researchers obtained high-quality image, better visibility, good ridge characteristics, increased background contrast and higher selectivity (Kanodarwala, Moret, Spindler, Lennard, Roux, 2019).

The researchers community has synthesized various fluorescent and non-fluorescent nanoparticles for the development of fingerprint impressions. Fluorescent nanomaterials can produce intense fluorescence when excited at specific wavelengths. Bio-labeling and bio-imaging are two of the most successful applications of fluorescent nanomaterials (Wang et al., 2009). Some of the fluorescent and non-fluorescent doped metallic nanoparticles used for LFPs visualization were succeeded in extracting all three levels of fingerprint ridge characteristics (Yang et al., 2016; Pitkethly, 2009; Haque, Westland, Milligan, Kerr, 1989). Fluorescent nanomaterials used for revealing latent fingerprints on various surfaces, consist of gold, silver, titanium dioxide, zinc oxide, iron oxide, europium oxide, silica, cadmium sulphide, cadmium selenide, cadmium telluride, copper, manganese, and cerium (Huang et al., 2014; Zhu et al., 2019).

Single metal-based nanoparticles did not produce high-quality fingerprint images, so researchers developed doped nanoparticles to address this forensic issue. Doping is a popular method for modifying nanoparticles to improve their electrical, optical and biological properties. Previous research has established that doping may increase the enhancement of latent fingerprint. Metal oxide-doped luminescent materials have unique optical properties that make them ideal for addressing a variety of forensic challenges. These materials can be used as a developer of latent fingerprints. These types nanomaterials also used in making effective security inks, dyes, labels, etc. (Shilpa et al., 2019).

Powders synthesized using conventional metal and magnetic powders are typically larger (0.2 to 2 nm), making clear recognition of ridge information relatively difficult (Marappa et al., 2018). The conventionally synthesized powders showed many drawbacks including very low resolution, small contrast and harmfulness to health (Yeshodamma et al., 2019). Many recent reports on the development of LFPs have shown that metal oxide doped luminescent materials are a viable technical and commercial option.

Doped nanoparticles have succeeded up to a certain level in producing better quality fingerprint images. Figure 3 depicts the visualization of LFPs on various surfaces by using  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  nanoparticles under a UV lamp (365 nm) and Figure 4 depicts the specific details of fingerprint characteristics of Cu-doped ZnO nanoparticles taken on the glass surface under UV lamp (365 nm) showing level 1, level 2 and level 3 fingerprint ridge characteristics. Naik et al. (2021) used co-precipitation to create  $Zn_xCu_xO$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, \text{ and } 0.075$ ) nanoparticles to overcome the

drawbacks of traditional techniques for improving latent fingerprints, such as low sensitivity, high background encumbrance, complicated setup and poor universality. On various porous and non-porous surfaces, LFPs stained with optimized  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.05$ ) nanoparticles revealed distinct ridge patterns with high sensitivity and low background hindrance. Ashwini et al. (2021) have reported a study where they prepared Terbium ( $Tb^{3+}$ ) ions incorporating strontium aluminate nanopowders via environment-friendly green ultrasonication followed by combustion method by using *Carica papaya* milk extract as a fuel/surfactant. These compounds demonstrated improved visualization capabilities when viewing LFPs on various porous and non-porous surfaces. Nanopowders were strongly adsorbed by the surfaces, allowing for a clear view of the various ridge features, including sweat-pores.

Askerbay et al. (2020) conducted a study in which they eposited latent fingerprints on various surfaces such as metal, plastic and glass to test the suitability of nanoparticles for luminescent fingerprint detection. The fingerprint pattern includes minutiae are easily revealed on several surfaces using luminous nanopowder. As a result,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanoparticles with excellent luminescent properties may be a promising material for detecting luminescent latent fingerprints (Askerbay et al., 2020). Basavaraj et al. (2017) reported eco-friendly ultrasound-assisted sonochemically synthesized rare earth (Tb or Eu) doped cadmium silicate nanopowders as a substitute for commercially available fluorescent powders. The optimized  $CdSiO_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$  (5 mole %) nanopowders were used to visualize LFPs on a variety of porous and non-porous surfaces. The optimized NPs will create a new prospect for visualizing LFPs.

Bharat et al. (2018) used a novel wet chemical method to create nanostructured barium ortho-vanadate ( $Ba_3V_2O_8$ ) rare-earth-free materials. Furthermore, they discovered that the self-luminescent materials' luminescence properties are of high quality under ultraviolet light illumination and can be used to detect latent fingerprints. On various hydrophilic and hydrophobic substrates, the latent fingerprints and their Galton details were visible. The preceding findings indicate that the cocoon-shaped  $Ba_3V_2O_8$  rare-earth-free nanomaterials can be a promising candidate for the detection and individualization of latent fingerprints. Darshan et al. (2016a) reported for the first time green-emitting doped yttrium aluminates ( $YAlO_3:Tb^{3+}$ ) nanophosphors prepared by sacrificial bio-mediated combustion method using *Aloe vera* gel. A simple, fast, highly sensitive and environment-friendly method for detecting and improving fingermarks in various



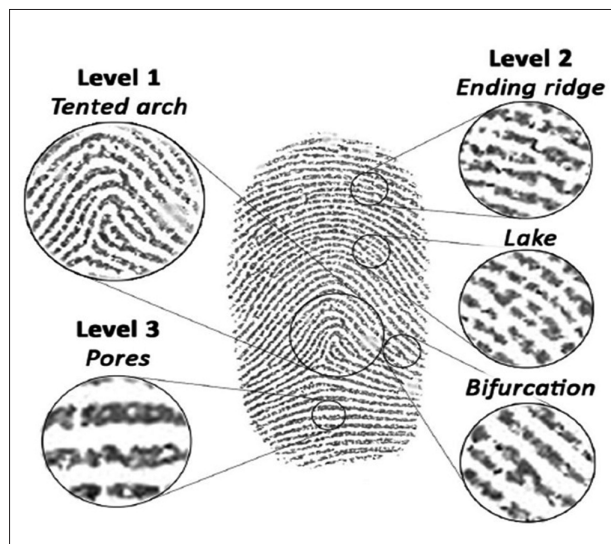


Figure 1. Examples of fingermark ridge characteristics have been indicated, including level 1 to level 3 (Scotcher, Bradshaw, 2018).

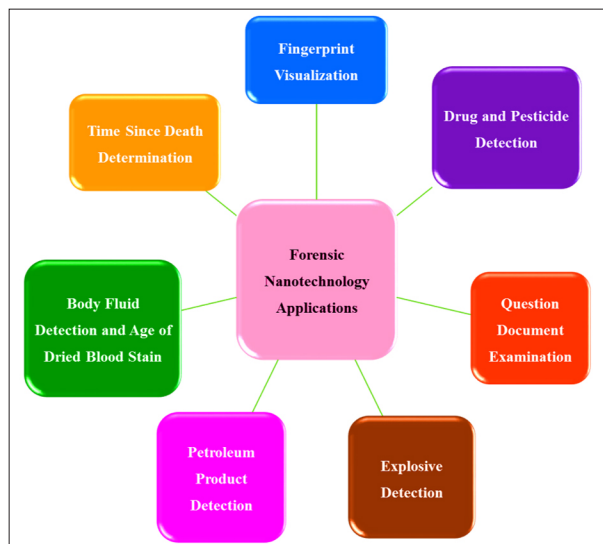


Figure 2. A general diagram of possible applications of nanotechnology in forensic science (primary source).

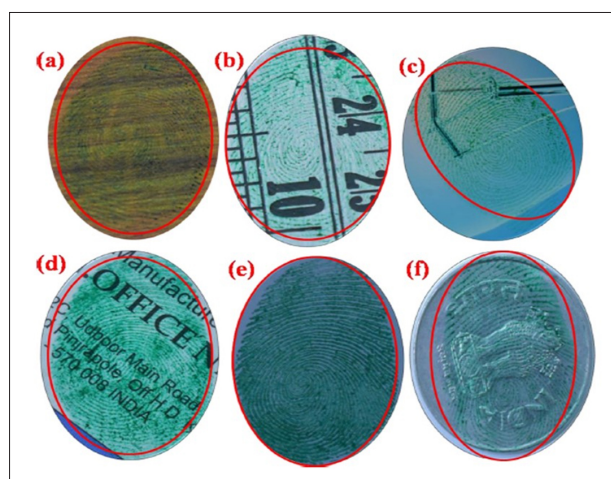


Figure 3. LFPs on (a) a wood sheet, (b) a metal scale, (c), (d) book wrapper, (e) a plastic sheet, and (f) a coin, visualized by  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  nanoparticles under UV lamp (365 nm) (Indrajith Naik et al., 2021).

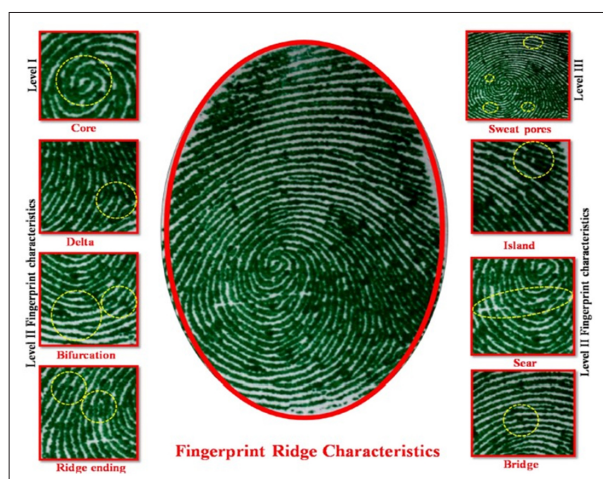


Figure 4. Detailed fingerprint ridge characteristics of Cu-doped ZnO nanoparticles taken on the glass surface (Indrajith Naik et al., 2021).

forensically relevant materials was presented. Darshan et al. (2016b) synthesized a series of neodymium ion activated yttrium aluminate nanophosphors with varying concentrations using a solution combustion method with oxalyl dihydrazide as a fuel. The researcher thoroughly investigated the use of phosphor in revealing/improving the quality of fingerprints. The prepared materials were also used to improve the quality of the latent fingerprint techniques. The current method was simple and robust for visualizing fingerprints on various surfaces with enhanced sensitivity,

low glare light and high efficiency. The demonstrated results on fingerprint detection on virtually any surface using  $YAlO_3:Nd^{3+}$  nanophosphors are versatile tools that hold great promise for practical applications in forensic sciences.

Firmino et al. (2021) used a sol-gel process to create  $Eu^{3+}$ -doped  $SiO_2-Y_2O_3$  nanoparticles containing  $Sr^{2+}$ . Luminescent materials based on  $SiO_2-Y_2O_3:Eu^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$  are more accessible alternative to current photonic materials for use in forensic investigations. This work demonstrates important characteristics for obtaining

images with higher resolution of latent fingerprints for possible forensic applications with higher robustness during applications.

Ghubish et al. (2020) used the sol-gel technique to create novel  $\text{CaSn}(\text{OH})_6:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles modified with trisodium citrate (TSC) for latent fingerprint technology. Following excitation at 285 nm, the synthesized nanoparticles  $\text{CaSn}(\text{OH})_6:\text{Eu}^{3+}$  phosphors emitted a high-intensity fluorescence peak at 616 nm, providing latent fingerprint images with high resolution, high contrast, high selectivity, high efficiency and low background interference on various substrates.  $\text{CaSn}(\text{OH})_6:\text{Eu}^{3+}$  is used in the analytical detection of visualization of latent fingerprints for individual identification in forensic science, according to the findings.

Naik et al. (2021) used a co-precipitation method to create  $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$  nanoparticles stabilized with 2-mercaptoacetic acid (MAA) as a capping agent at various concentrations. In the presence of MAA stabilized  $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$ -NPs, latent fingerprints were visualized under normal light on various porous and non-porous surfaces. The obtained emissive fingerprint powder resulted in superior images with high distinction and resolution connecting the ridges and furrows. Based on these findings, MAA capped  $\text{Mn}^{2+}$ -doped CdS nanopowders can be used to detect LFPs in criminal cases (Naik et al., 2021).

Jisha et al. (2017) reported the solution combustion method for producing a novel green light-emitting  $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$  (1–11 mole %) nanophosphor. Products that have been optimized have been used as novel fluorescent labeling agents for the visualization of LFPs on various surfaces. Furthermore, the investigated nanophosphors' excellent green emission properties and excellent response in LFPs detection support their status as promising materials for forensic applications in the green visible regions. Kamal, Saif (2020) prepared and characterized a sensitive and bi-functional green nanophosphor based on  $\text{BaWO}_4:\text{xTb}^{3+}$  for latent fingerprint applications. Nanophosphor has successfully visualized latent fingerprints from nonporous and porous forensic surfaces. Kanodarwala et al. (2021) describe the preparation of high-quality upconverter nanoparticles (UCNPs) sodium yttrium tetrafluoride doped with ytterbium and erbium ( $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ , Er) with a silica shell and carboxyl functional groups. This study was carried out to develop tailor-made UCNPs for fingerprint detection and validate an NP-based detection technique that is user-friendly, cost-effective and can be used in routine practice by law enforcement agencies. As a proof-of-concept, UCNPs powders and solutions were used to detect latent fingerprints on an aluminum foil substrate. This study

identifies the potential use of UCNPs as a fingerprint detection method, as well as several flaws in its application that must be addressed before such an approach can be implemented as a valid detection technique.

King et al. (2021) investigated the phase evolution and emission behavior of Ce-doped zirconia nanopowders calcined in air and argon atmospheres, as well as their application in latent fingerprint visualization. The visualization of latent fingerprints was investigated using Ce-doped  $\text{ZrO}_2$  nanopowders on both non-porous and porous surfaces, and the results validate its use in forensic applications. Komahal et al. (2019) reported a study where alkali metal ions ( $\text{M}^+=\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), co-doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (5 mole %) (ZAE), nanopowders were prepared via solution combustion route using *Mimosa pudica* (MP) leaves extract as a fuel. Through a robust powder dusting technique, the optimized  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (5 mole %), Li (1 wt %) nanopowders were used to visualize LFPs on various porous, semi-porous and non-porous surfaces. Under several tests, such as fingerprint ageing and freshwater treatment for varying time durations, the visualized latent fingerprints revealed well-defined level 1–3 ridge characteristics. The obtained results demonstrate conclusively that the prepared NPs are extremely useful for forensic applications. Kumar et al. (2019) published a study in which co-precipitation synthesis assisted  $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  upconversion nanoparticles were investigated as a function of pump power, revealing a tunable emission efficiency via 976 nm diode laser excitation. The present sample's applications in latent fingerprint detection were successfully investigated using an optimized annealing temperature and excitation pump power. This demonstration claimed that the  $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  upconversion nanoparticles could be used to detect fingerprints. Navami et al. (2020) published a study on hierarchical arrow-like structures of  $\text{CaZrO}_3:\text{Dy}^{3+}$  (1–11 mole %) prepared sonochemically using bio-template as a surfactant. The optimized powders were used to detect latent fingerprints with higher resolution on a variety of porous, non-porous and semi-porous surfaces. The results demonstrated conclusively that the optimized hierarchical structures can be used effectively in LFPs development.

Revannasiddappa et al. (2021) researched a sequence of  $\text{Dy}^{3+}$  (1–9 mole %) incorporated  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  nanopowders prepared using a green combustion technique with *Aloe vera* gel as a fuel. The prepared powders were used to visualize the latent fingerprints on the surface of the aluminum foil, it was observed that the clear ridge features can be seen under normal lighting without difficulty. This result demonstrated that the prepared NPs can be used

effectively in fingerprint development. Shashikala et al. (2019) published a study in which they created a novel  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{M}^+ = \text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) nanophosphor using a bio-inspired solution combustion route and lemon juice as a fuel. The latent fingerprints was visualized using a prepared nanophosphor. The LFPs visualized using optimized samples demonstrated high sensitivity and selectivity with no background interference. The results confirmed that the prepared nanophosphor could be a traditional material for LFPs visualization. Shivananjaiah et al. (2020) published a study in which they used *Aloe vera* gel to synthesize  $\text{La}^{3+}$ -doped zinc oxide nanoparticles via the solution combustion method. Nanoparticles that have been prepared have demonstrated superior properties as fluorescent labels in fingerprint visualization. Suresh et al. (2021) published a study in which they synthesized novel and highly effective red-emitting phosphor  $\text{Pr}^{3+}$ -doped (1–11 mole %) lanthanum oxyfluoride nanoparticles as part of solid-state white light-emitting diodes using a low-temperature solution combustion method with *Centella asiatica* leaf extract as a reducing agent. The obtained results show that LFPs dusted with  $\text{LaOF}:\text{Pr}^{3+}$  (5 mole %) nanopowders have clear and bright images under UV 254 nm light and can be used to identify individuals.

Trabelsi et al. (2021) developed a controllable two-step strategy involving bulk solution ultrasound dispersion to synthesize low-dimensional  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{SrTiO}_3$  (1–5 mole %) nanostructures. For the visualization of latent fingerprints on smooth surfaces, optimized nanoparticles were used. Visualized LFPs have demonstrated high sensitivity, high contrast and the ability to obtain complete ridge details. The results show that well-defined ridge characteristics can be seen in both daylight and UV-light, demonstrating the materials efficacy in LFPs visualization. Venkataravanappa et al. (2018) published a study in which  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$  nanopowders were synthesized via the solution combustion method. The optimized sample was used for the visualization of overlapped LFPs followed by a low-cost powder dusting method. On various complex surfaces, the obtained results revealed three levels of ridge characteristics with high sensitivity, reproducibility, selectivity and reliability. As a result, the currently prepared nanopowders could be a clear choice as advanced luminescent NPs for fingerprint visualization. Some of the doped metallic nanomaterials used for latent fingerprint detection did not produce high-quality fingerprint images and to overcome this more research is needed to improve the latent fingerprint detection abilities of doped nanomaterials.

### 3. Discussion

Doped nanomaterials are synthesized numerous protocol including ultrasonication followed by combustion, precipitation, ultrasound-assisted sonochemical, wet chemical, biocompatible combustion, solution combustion, sol-gel, ultrasound-assisted hydrothermal, bio-inspired solution combustion and a controllable two-step strategy involving ultrasound dispersion. Morphology of prepared nanoparticles has been confirmed by sophisticated instruments like field emission scanning electron microscopes (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray powder diffraction (XRD). Synthesized nanoparticles have acquired different shapes like a rod, mesh, spikes, spherical, cocoon, boat, bullet, dumb-bell, cubic crystalline structure, hexagonal, bitter gourd-like structure, arrow-like structure, cubic symmetry and irregular morphology with 6 to 90 nm particle size. Synthesized nanomaterials are used for the development and detection of the latent fingerprints on various surfaces, these studies are summarized in Table 1 and Table 2.

This review summarizes several studies that used bimetallic nanomaterials to improve the contrast, sensitivity and selectivity of developed latent fingerprints by removing patterned, colored and luminescent backgrounds. In some studies, transition metals were combined with luminescent agents such as lanthanides to create luminescent nanomaterials capable of visualizing latent fingerprints with high ridge detail. For instance, terbium ( $\text{Tb}^{3+}$ ) ions incorporating strontium aluminate nanopowders, rare earth (Tb or Eu) doped cadmium silicate nanopowders, green-emitting doped yttrium aluminates ( $\text{YAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ ) nanophosphors and other doped metallic nanomaterials, which displayed better detection of LFPs on various porous, non-porous and semi-porous substrates than other commercial materials.

The nanomaterial-based composite materials requires further studies, including estimate of the high cost, complexity and the time required for preparation. Moreover, relatively low yield of the final product and the lack of significant increases in efficiency compared to existing conventional processes are also subsequent challenges for the proximate future. Another source of concern is the health and safety risk posed by nanomaterials. However, the introduction of more naturally occurring, biocompatible nanomaterials and nanoparticles coated with biocompatible surfactants has significantly improved health and safety. Finally, it is strongly advised to follow the International Fingerprint Research Group (IFRG) guidelines when



Table 1  
Bimetallic nanoparticles used for LFPs visualization

Sr. No.	Name of NPS	Surface	Level of ridge	Reference
1	Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O	Glass surface, wood sheet, metal scale, book wrapper, plastic sheet and coin	Level 1, 2, 3	(Naik et al., 2021)
2	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup>	Playing card, camera glass surface, prism, TV remote, LED indicator and aluminum foil	Level 1	(Ashwini et al., 2021)
3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Aluminum foil, glass and plastic	Level 1	(Askerbay, Molkenova, Atabaev, 2020)
4	CdSiO <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup>	Porous and non-porous surfaces, glass slide, aluminum foil, glass bottle, mobile screen, teacup, spatula, currency note and magazine covers with different backgrounds	Level 1, 2	(Basavaraj et al., 2017)
5	Ba <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Aluminum tape, petri dish, glass slide and white ceramic	Level 1, 2, 3	(Bharat, Nagaraju, Yu, 2018)
6	YAlO <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup>	Non-porous (glass, aluminum foil, polythene bag), semi-porous (knife handle) and porous (freshly cut green leaf) surfaces	Level 1	(Darshan et al., 2016a)
7	YAlO <sub>3</sub> :Nd <sup>3+</sup>	Non-porous surfaces such as aluminum foil, glass and plastic.	Level 1	(Darshan et al., 2016b)
8	Eu <sup>3+</sup> -doped SiO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> containing Sr <sup>2+</sup>	Glass slide	Level 1	(Firmino et al., 2021)
9	CaSn(OH) <sub>6</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Porous (bank note, tree leaves and cup paper) and nonporous (glass slide, ceramic and aluminum foil, glass bottle, highlighter) surfaces	Level 1 and 2	(Ghubish et al., 2020)
10	CdS:Mn <sup>2+</sup>	Metal scale, stapler, mobile screen and Indian rupee coin	Level 1, 2	(Indrajith Naik, Bhojya, Viswanath, Suresh Gowda, Kirthan, 2021)
11	GdAlO <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup>	Porous and non-porous surfaces (not defined)	Level 1	(Jisha, Prashantha, Nagabhushana, 2017)
12	BaWO <sub>4</sub> :xTb <sup>3+</sup>	Non-porous surfaces (glass, aluminum foil, compact disc, stainless steel and plastic) and porous surfaces (black paper, tree leaf, pink-blue note color paper and green note color)	Level 1	(Kamal, Saif, 2020)
13	NaYF <sub>4</sub> :Yb,Er	Aluminum foil substrate	Level 1	(Kanodarwala, Moret, Spindler, Lennard, Roux, 2021)
14	Ce-doped ZrO <sub>2</sub>	Glass slide and Indian rupee note	Level 1, 2	(King, Singh, Anand, Behera, Nayak, 2021)
15	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Glass slide, coin, marble and aluminum foil	Level 1, 2, 3	(Komahal et al., 2019)
16	YF <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	Glossy paper and transparent glass slide	Level 1	(Kumar et al., 2019)
17	CaZrO <sub>3</sub> :Dy <sup>3+</sup>	Aluminum foil, stainless steel, apple, plastic sheet, granite, leaf, glass, knife and tomato	Level 1, 2, 3	(Navami et al., 2020)
18	Dy <sup>3+</sup> :Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Aluminum foil	Level 1, 2, 3	(Revannasiddappa et al., 2021)
19	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	Glass, plastic sheet, marble, stainless steel, ceramic tile and wood	Level 1	(Shashikala et al., 2019)
20	La <sup>3+</sup> -ZnO	Mobile, bottle and wood	Level 1	(Shivananjaiah, Sailaja Kumari, Geetha, 2020)
21	Pr <sup>3+</sup> -LaOF	Magazine covers, aluminum foil and currency notes	Level 1, 2, 3	(Suresh et al., 2021)
22	Eu <sup>3+</sup> :SrTiO <sub>3</sub>	Smooth metallic surface	Level 1, 2, 3	(Trabelsi, Akl, Akl, 2021)
23	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Dy <sup>3+</sup>	Aluminum foil, glass, marble and wood	Level 1, 2, 3	(Venkataravanappa et al., 2018)

Table 2  
Summary of the reported bimetallic nanomaterials used for the development of LFPs

Sr. No.	Name of NPS	Morphology	Particle size	Synthesis method	Reference
1	Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O (x = 0, 0.025, 0.05 and 0.075)	Hexagonal structures along with spherical morphology	18–40 nm	Co-precipitation route	(Naik et al., 2021)
2	Terbium (Tb <sup>3+</sup> ) ions incorporating strontium aluminate	Rod, mesh and spike	32 nm	Green ultrasonication followed by combustion	(Ashwini et al., 2021)
3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Nearly spherical	80–120 nm	Precipitation	(Askerbay et al., 2020)
4	CdSiO <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup>	Spherical	30–40 nm	Eco-friendly ultrasound-assisted sonochemical route	(Basavaraj et al., 2017)
5	Ba <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Cocoon shaped	350–450 nm	Wet chemical method	(Bharat et al., 2018)
6	YAlO <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup>	Boat, bullet shaped	25–35 nm	Biocompatible combustion route	(Darshan et al., 2016a)
7	(YAlO <sub>3</sub> :Nd <sup>3+</sup> )	Dumbbell shaped	44 nm	Solution combustion method	(Darshan et al., 2016b)
8	Eu <sup>3+</sup> -doped SiO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> containing Sr <sup>2+</sup>	Cubic crystalline structure	NA	Sol-gel method	(Firmino et al., 2021)
9	CaSn(OH) <sub>6</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Cubic like crystal structure	40–80 nm	Sol-gel method	(Ghubish et al., 2020)
10	MAA stabilized CdS:Mn <sup>2+</sup>	Spherical shape	6–7 nm	Co-precipitation method	(Indrajith Naiket et al., 2021)
11	GdAlO <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup>	Almost spherical in shape	15–25 nm	Solution combustion method	(Jisha et al., 2017)
12	BaWO <sub>4</sub> :xTb <sup>3+</sup>	Spherical shape	22–30 nm	Ultrasound assisted hydrothermal method	(Kamal, Saif, 2020)
13	NaYF <sub>4</sub> :Yb, Er	Hexagonal shape	90 nm	Solid-liquid-thermal decomposition method	(Kanodarwala et al., 2021)
14	Ce-doped ZrO <sub>2</sub>	Spherical shape	50–70 nm	Precipitation method	(King et al., 2021)
15	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Irregularly shaped	15–25 nm	Solution combustion route	(Komahal et al., 2019)
16	YF <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	A uniform bitter gourd like morphology	50 nm	Chemical co-precipitation	(Kumar et al., 2019)
17	CaZrO <sub>3</sub> :Dy <sup>3+</sup>	Arrow like structure	23–40 nm	Sonochemical route	(Navami et al., 2020)
18	Dy <sup>3+</sup> :Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Dumb-bell shape	48–57 nm	Green combustion technique	(Revannasiddappa et al., 2021)
19	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , M <sup>+</sup> (M = K, Na, Li)	Irregular shaped particles with more voids	26–36 nm	Bio-inspired solution combustion route	(Shashikala et al., 2019)
20	La <sup>3+</sup> -ZnO	Spherical shape	13–20 nm	Solution combustion method	(Shivananjaiah et al., 2020)
21	Pr <sup>3+</sup> -LaOF	Irregularly shaped	27–35 nm	Low temperature solution combustion method	(Suresh et al., 2021)
22	Eu <sup>3+</sup> :SrTiO <sub>3</sub>	Cubic symmetry	45 nm	A controllable two-step strategy involving the ultrasound dispersion	(Trabelsi et al., 2021)
23	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Dy <sup>3+</sup>	Irregular shape	28–40 nm	Solution combustion route	(Venkataravanappa et al., 2018)



validating any novel nanoparticle-based fingerprint detection techniques.

#### 4. Conclusion and future perspective

In this review article, we have been illustrating the methods of preparation of doped metallic nanomaterials and their application in the field of latent fingerprint detection in forensic technology. Despite their enormous potential, doped nanoparticles require significant research and validation before they can be considered for routine use. To take a step forward and accelerate research in this area, forensic scientists and research chemists should collaborate to create doped nanoparticles that are specifically for LFPs detection. As a result, until 2021, various doped metallic nanomaterials have been used to exploit nanotechnology in the field of LFPs detection in forensic technology. As a result, forensic nanotechnology shows promising potential for the development of LFPs in criminal identification and as an effective crime control tools.

It is critical that the doped nanoparticle-based techniques proposed for this application be evaluated under valid and realistic conditions and that their performance in comparison to conventional methods is not exaggerated. Biocompatible and fluorescent nanomaterial have outstanding applications in the field of forensic sciences. The results are summarized in Table 1 and Table 2 which indicate the applicability and feasibility of doped nanomaterial used for the development and detection of latent fingerprints on various surfaces.

#### Acknowledgments

This study was financially supported by the Center of Research for Development (CR4D) and Parul Institute of Applied Sciences, Parul University, Limda, Waghodia, Vadodara, Gujarat, India.

#### References

1. Andrade, C. A., Telles, B., Sercheli, M. S., Kawano, N. M., Soares, R. M., Vicente, A. N., Filho, W. X. C., Gomes, J. A. (2015). Road design intervention based on traffic accident dynamics: a forensic intelligence approach. *WIT Transactions on the Built Environment*. <https://doi.org/10.2495/ut150461>.
2. Ashwini, K., Premkumar, H., Daruka Prasad, B., Darshan, G., Nagabhushana, H., Sharma, S., Prashantha, S. (2021). Green emitting  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  nanopowders for forensic, anti-counterfeiting and optoelectronic devices. *Inorganic Chemistry Communications*, 130, 108665. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108665>.
3. Askerbay, A., Molkenova, A., Atabaev, T. S. (2020). Latent fingerprint detection with luminescent  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 20, 245–248. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.042>.
4. Basavaraj, R., Nagabhushana, H., Darshan, G., Daruka Prasad, B., Rahul, M., Sharma, S., Sudaramani, R., Archana, K. (2017). Red and green emitting CTAB assisted  $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  nanopowders as fluorescent labeling agents used in forensic and display applications. *Dyes and Pigments*, 147, 364–377. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.08.011>.
5. Bharat, L. K., Nagaraju, G., Yu, J. S. (2018). Hexadentate ligand-assisted wet-chemical approach to rare-earth free self-luminescent cocoon-shaped barium orthovanadate nanoparticles for latent fingerprint visualization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 271, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.088>.
6. Bharat, L. K., Raju, G. S. R., Yu, J. S. (2017). Red and green colors emitting spherical-shaped calcium molybdate nanophosphors for enhanced latent fingerprint detection. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11692-1>.
7. Camargo Filho, W. X., Telles, B., Andrade, C. A., Sercheli, M. S., Kawano, N. M., Soares, R. M., Vicente, A. N., Corrêa, R. S., Gomes, J. A. (2016). Forensic intelligence as a useful tool for reducing traffic fatalities: the Brazilian Federal District case. *Revista Brasileira de Criminalística*, 5(2), 7–13. <https://doi.org/10.15260/rbc.v5i2.126>.
8. Chen, J., Hardev, V., Yurek, J. (2013). Quantum-dot displays: Giving LCDs a competitive edge through color. *Information Display*, 29(1), 12–17. <https://doi.org/10.1002/j.2637-496x.2013.tb00578.x>.
9. Darshan, G., Premkumar, H., Nagabhushana, H., Sharma, S., Prasad, B. D., Prashantha, S., Basavaraj, R. (2016a). Superstructures of doped yttrium aluminates for luminescent and advanced forensic investigations. *Journal of Alloys and Compounds*, 686, 577–587. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.255>.
10. Darshan, G., Premkumar, H., Nagabhushana, H., Sharma, S., Prasad, B. D., Prashantha, S. (2016b). Neodymium doped yttrium aluminate synthesis and optical properties – a blue light emitting nanophosphor and its use in advanced forensic analysis. *Dyes and Pigments*, 134, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.06.029>.
11. Dennis, E., Va, P., Johnson, F. (2015). Utilizing nanotechnology to combat malaria. *Journal of Infectious Diseases and Therapy*, 3(4). <https://doi.org/10.4172/2332-0877.1000229>.

12. Doty, K. C., Muro, C. K., Bueno, J., Halamkova, L., Lednev, I. K. (2015). What can Raman spectroscopy do for criminalistics? *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(1), 39–50. <https://doi.org/10.1002/jrs.4826>.
13. Firmino, E., da Silva Oliveira, L., Borges Martins, F. C., Filho, J. C. S., Barbosa, H. P., Andrade, A. A., Karine De Lima Rezende, T., de Lima, R. C., Couto Dos Santos, M. A., Goes, M. S., Ferrari, J. L. (2021). Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing Sr<sup>2+</sup> for application as fingerprinting detector. *Optical Materials*, 114, 111018. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111018>.
14. Ghubish, Z., Saif, M., Hafez, H., Mahmoud, H., Kamal, R., El-Kemary, M. (2020). Novel red photoluminescence sensor based on Europium ion doped calcium hydroxy stannate CaSn(OH)<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> for latent fingerprint detection. *Journal of Molecular Structure*, 1207, 127840. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127840>.
15. Haque, F., Westland, A. D., Milligan, J., Kerr, F. M. (1989). A small particle (iron oxide) suspension for detection of latent fingerprints on smooth surfaces. *Forensic Science International*, 41(1–2), 73–82. [https://doi.org/10.1016/0379-0738\(89\)90238-7](https://doi.org/10.1016/0379-0738(89)90238-7).
16. Huang, W., Li, X., Wang, H., Xu, X., Liu, H., Wang, G. (2014). Synthesis of amphiphilic silica nanoparticles for latent fingerprint detection. *Analytical Letters*, 48(9), 1524–1535. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.984195>.
17. Jisha, P., Prashantha, S., Nagabhushana, H. (2017). Luminescent properties of Tb doped gadolinium aluminate nanophosphors for display and forensic applications. *Journal of Sciences: Advanced Materials and Devices*, 2(4), 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.10.001>.
18. Kamal, R., Saif, M. (2020). Barium tungstate doped with terbium ion green nanophosphor: Low temperature preparation, characterization and potential applications. *Spectrochimica Acta Part A*, 229, 117928. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117928>.
19. Kanodarwala, F. K., Moret, S., Spindler, X., Lennard, C., Roux, C. (2019). Nanoparticles used for fingerprint detection-A comprehensive review. *WIREs Forensic Science*, 1(5). <https://doi.org/10.1002/wfs2.1341>.
20. Kanodarwala, F. K., Moret, S., Spindler, X., Lennard, C., Roux, C. (2021). Novel upconverting nanoparticles for fingerprint detection. *Optical Materials*, 111, 110568. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110568>.
21. Khan, I., Saeed, K., Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
22. King, A., Singh, R., Anand, R., Behera, S. K., Nayak, B. B. (2021). Phase and luminescence behaviour of Ce-doped zirconia nanopowders for latent fingerprint visualisation. *Optik*, 242, 167087. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167087>.
23. Komahal, F. F., Nagabhushana, H., Basavaraj, R., Darshan, G., Inamdar, H. K., Sharma, S., Prasad, B. D. (2019). Rational design of monovalent ions (Li, Na, K) co-doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals enabling versatile robust latent fingerprint visualization. *Journal of Rare Earths*, 37(7), 699–705. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.11.003>.
24. Kumar, I., Kumar, S., Singh, M., Kumari, K., Kumar, D., Ansari, K. (2016). Application of nanotechnology in forensic DNA and help to investigations on the crime scene analysis. *World Journal of Pharmaceutical Research*; 5(1):266e76.
25. Kumar, A., Tiwari, S. P., Swart, H. C., Esteves Da Silva, J. C. G. (2019). Infrared interceded YF<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> upconversion phosphor for crime scene and anti-counterfeiting applications. *Optical Materials*, 92, 347–351. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.050>.
26. Lloyd-Hughes, H., Shiatis, A. E., Pabari, A. (2015). Current and future nanotechnology applications in the management of melanoma: A Review. *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, 6(6). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000334>.
27. Marappa, B., Rudresha, M., Basavaraj, R., Darshan, G., Prasad, B. D., Sharma, S., Sivakumari, S., Amudha, P., Nagabhushana, H. (2018). EGCG assisted Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanopowders with 3D micro-architecture assemblies useful for latent finger print recognition and anti-counterfeiting applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 264, 426–439. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.133>.
28. Mennell, J. (2007). Book review: Houch, M., Siegel, J. (2006). Fundamentals of forensic science. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, pp. 671. *Criminal Justice Review*, 32(4), 476–478. <https://doi.org/10.1177/0734016807310661>.
29. Mohd Lazim, M. I., Badruzaman, N. A. (2015). Quantification of cytokinins in coconut water from different maturation stages of Malaysia coconut (*Cocos nucifera* L.). *International Journal of Food Processing Technology*, 6(11). <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000515>.
30. Naik, E. I., Naik, H. B., Viswanath, R., Suresh Gowda, I., Kirthan, B. (2021). Structural, optical and photoluminescence enhancement of 2-mercaptoacetic acid capped Mn<sup>2+</sup> doped CdS nanoparticles and their applications in efficient detection of latent fingerprints. *Materials Science and Technology*, 4, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.12.007>.
31. Naik, E. I., Naik, H. B., Swamy, B. K., Viswanath, R., Gowda, I. S., Prabhakara, M., Chetankumar, K. (2021). Influence of Cu doping on ZnO nanoparticles for improved structural, optical, electrochemical properties and their applications in efficient detection of latent fingerprints. *Chemical Data Collections*, 33, 100671. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100671>.

32. Navami, D., Darshan, G., Basavaraj, R., Sharma, S., Kavyashree, D., Venkatachalaiah, K., Nagabhushana, H. (2020). Shape controllable ultrasound assisted fabrication of  $\text{CaZrO}_3:\text{Dy}^{3+}$  hierarchical structures for display, dosimetry and advanced forensic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 389, 112248. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112248>.
33. Pitkethly, M. (2009). Nanotechnology and forensics. *Materials Today*, 12(6), 6. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(09\)70167-1](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(09)70167-1).
34. Prasad, V., Lukose, S., Agarwal, P., Prasad, L. (2019). Role of nanomaterials for forensic investigation and latent fingerprinting – A review. *Journal of Forensic Sciences*, 65(1), 26–36. <https://doi.org/10.1111/1556-4029.14172>.
35. Ran, X., Wang, Z., Zhang, Z., Pu, F., Ren, J., Qu, X. (2016). Nucleic-acid-programmed Ag-nanoclusters as a generic platform for visualization of latent fingerprints and exogenous substances. *Chemical Communications*, 52(3), 557–560. <https://doi.org/10.1039/c5cc08534a>.
36. Revannasiddappa, G., Basavaraj, R., Rudresha, M., Nagaraju, G., Kumar, S., Sasidhar, N. (2021). White-light emitting  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$  nanopowders: Structural, spectroscopic investigations and advanced forensic applications. *Vacuum*, 184, 109940. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109940>.
37. Scotcher, K., Bradshaw, R. (2018). The analysis of latent fingermarks on polymer banknotes using MALDI-MS. *Scientific Reports*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27004-0>.
38. Shashikala, B., Premkumar, H., Darshan, G., Nagabhushana, H., Sharma, S., Prashantha, S. (2019). Rational design of bi-functional  $\text{RE}^{3+}$  (RE = Tb, Ce) and alkali metals ( $\text{M}^+$  = Li, Na, K) co-doped  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  nanophosphors for solid state lighting and advanced forensic applications. *Materials Research Bulletin*, 115, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.002>.
39. Shilpa, C., Basavaraj, R., Darshan, G., Premkumar, H., Sharma, S., Nagabhushana, H. (2019). New insights into the rapid deposition and visualization of latent fingerprints: Cyan light emitting  $\text{GdAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$  nanofluorescent probe. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 376, 288–304. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.027>.
40. Shivananjaiah, H., Sailaja Kumari, K., Geetha, M. (2020). Green mediated synthesis of lanthanum doped zinc oxide: Study of its structural, optical and latent fingerprint application. *Journal of Rare Earths*, 38(12), 1281–1287. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.07.012>.
41. Suresh, C., Vidya, Y., Nagabhushana, H., Anantharaju, K., Venkataravanappa, M., Umeshreddy, K. (2021). Centella asiatica mediated solution combustion synthesis of a novel  $\text{Pr}^{3+}$  doped lanthanum oxyfluoride for display and visualization of latent fingerprints and anticounterfeiting applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6(1), 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.11.001>.
42. Trabelsi, H., Akl, M., Akl, S. H. (2021). Ultrasound assisted  $\text{Eu}^{3+}$  doped strontium titanate nanophosphors: Labeling agent useful for visualization of latent fingerprints. *Powder Technology*, 384, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.02.006>.
43. Venkataravanappa, M., Basavaraj, R., Darshan, G., Prasad, B. D., Sharma, S., Hema Prabha, P., Ramani, S., Nagabhushana, H. (2018). Multifunctional Dy (III) doped di-calcium silicate array for boosting display and forensic applications. *Journal of Rare Earths*, 36(7), 690–702. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.11.013>.
44. Wang, M., Mi, C. C., Wang, W. X., Liu, C. H., Wu, Y. F., Xu, Z. R., Mao, C. B., Xu, S. K. (2009). Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ , Er upconversion nanoparticles. *ACS Nano*, 3(6), 1580–1586. <https://doi.org/10.1021/nm900491j>.
45. Wang, Z. L. (2004). Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 7(6), 26–33. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(04\)00286-x](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(04)00286-x).
46. Xu, C., Zhou, R., He, W., Wu, L., Wu, P., Hou, X. (2014). Fast imaging of eccrine latent fingerprints with nontoxic Mn-doped ZnS QDs. *Analytical Chemistry*, 86(7), 3279–3283. <https://doi.org/10.1021/ac404244v>.
47. Yang, Y., Liu, X., Lu, Y., Tang, L., Zhang, J., Ge, L., Li, F. (2016). Visualization of latent fingerprints using a simple “silver imaging ink.” *Analytical Methods*, 8(33), 6293–6297. <https://doi.org/10.1039/c6ay01811d>.
48. Yeshodamma, S., Sunitha, D., Basavaraj, R., Darshan, G., Prasad, B. D., Nagabhushana, H. (2019). Monovalent ions co-doped  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  nanostructures for the visualization of latent fingerprints and can be red component for solid state devices. *Journal of Luminescence*, 208, 371–387. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2018.12.044>.
49. Zhu, B., Tang, M., Yu, L., Qu, Y., Chai, F., Chen, L., Wu, H. (2019). Silicon nanoparticles: fluorescent, colorimetric and gel membrane multiple detection of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  as well as rapid visualization of latent fingerprints. *Analytical Methods*, 11(28), 3570–3577. <https://doi.org/10.1039/c9ay01011d>.

---

**Corresponding author**

Devidas S. Bhagat  
Department of Forensic Chemistry and Toxicology  
Government Institute of Forensic Science  
Aurangabad 431004, MS India  
e-mail: devidas.bhagat@gov.in

---

# PRZEGLĄD NANOMATERIAŁÓW BIMETALICZNYCH STOSOWANYCH DO WIZUALIZACJI ŚLADÓW LINII PAPILARNYCH NA RÓŻNYCH POWIERZCHNIACH

## 1. Wprowadzenie

Kryminalistyka poprzez zastosowanie teorii, reguł i metodologii czerpanej ze wszystkich nauk podstawowych zajmuje się rozpoznawaniem, identyfikacją, indywidualizacją dowodów rzeczowych zebranych z miejsca przestępstwa i rekonstrukcją zdarzeń. Przedmiotem ekspertyzy kryminalistycznej są poddawane badaniom i identyfikacji dowody zabezpieczone na miejscu zdarzenia, które bezpośrednio łączą się ze sprawcami (Andrade i in., 2016). Aby sąd mógł się wypowiedzieć w danej sprawie, zebrane dowody muszą zostać poddane krytycznej analizie oraz rzetelnie udokumentowane (Camargo Filho i in., 2015). Odciski palców, odciski uszu i pismo ręczne to przykłady dowodów wykorzystywanych do identyfikacji osób, zatem to właśnie technika kryminalistyczna jest jedną z najważniejszych dziedzin kryminalistyki wykorzystywanych do ujawniania przestępców oraz zapewnienia sprawnego działania wymiaru sprawiedliwości (Mennell, 2007).

Podczas badania miejsca zdarzenia pobierane są liczne próbki i przedmioty do analizy, w której technika kryminalistyczna odgrywa kluczową rolę. Stanowi ona poważne wsparcie w procesie badania dowodów w celu przedstawienia ich organom sprawiedliwości (Doty, Muro, Bueno, Halamkova, Lednev, 2015). Skuteczność istniejących technik analizy kryminalistycznej bywa niekiedy niewystarczająca, wymaga zatem uwzględnienia i opracowania nowych zaawansowanych narzędzi i metod. Plamy krwi, tkaniny, włókna, szkło, nóż, odciski palców, włosy, telefony komórkowe, pozostałości po postrzale i farby to jedne z najczęstszych rodzajów materiałów dowodowych spotykanych w analizie kryminalistycznej. Odciski palców i plamy krwi odgrywają istotną rolę w badaniu miejsc przestępstw, służąc do identyfikacji osób (Mohd Lazim, Badruzaman, 2015). Ślady linii papilarnych pozostawione na miejscu zdarzenia lub na jakimkolwiek przedmiocie, z którym zetknęły się ręce podczas popełniania przestępstwa, mogą posłużyć do identyfikacji osób, ponieważ są dowodem uniwersalnym: odciski palców są unikalne, trwałe, niepowtarzalne i dające się sklasyfikować. Pobranie ich pomaga w ustaleniu tożsamości osób znajdujących się na miejscu zdarzenia (Lloyd-Hughes, Shiatis, Pabari, 2015).

Odciski palców można ujawnić na różnych powierzchniach, w tym porowatych, nieporowatych i półporowatych. Odciski takie, ujawnione na miejscu zdarzenia, można podzielić na trzy główne rodzaje: utajone,

jawne i plastyczne. Utajone (UOP) nie są widoczne gołym okiem, dlatego do ich opracowania stosuje się różne protokoły. Powstają one dzięki istnieniu potu, cząsteczek kurzu i tłuszczu na powierzchni skóry. Do ich ujawniania używa się metody opylania proszkowego z użyciem różnych proszków – szarego lub białego do powierzchni o ciemnych kolorach, czarnego do jasnego tła, fluorescencyjnego do powierzchni wielokolorowych, a także metalicznego – aluminiowego, miedzianego lub złotego. Do innych technik należą metody dymienia jodyną, cyjanoakrylanem, oparami metali, metody chemiczne i wywoływanie laserem – pomagają one w odtworzeniu śladów linii papilarnych (Dennis, Va, Johnson, 2015).

Jawne odciski palców to takie, które są widoczne gołym okiem, ponieważ mogą powstać po każdorazowym kontakcie z farbą, krwią, brudem, smarem lub atramentem. Można je utrzymywać różnymi metodami, np. fotograficznie. Plastyczne odciski palców powstają podczas nacisku palców na smołę, mydło, wosk lub glinę (Darshan i in., 2016a).

## 2. Nanoproszki bimetaliczne (NB) stosowane do wykrywania odcisków palców

Aby zidentyfikować nieznanne odciski palców pozyskane na miejscu zdarzenia, należy przeprowadzić szczegółową analizę cech takiego materiału dowodowego. Dowód w postaci odcisku palca składa się z trzech poziomów cech: poziom 1 – wzór linii papilarnych, poziom 2 – minucje, poziom 3 – pory potowe. Rycina 1 przedstawia szczegóły charakterystyki odcisków palców (Scotcher, Bradshaw, 2018). Tradycyjne metody, takie jak proszkowa, chemiczna, dymna czy laserowa, są mało skuteczne w przypadku ujawniania drugiego i trzeciego poziomu odcisków palców, co oznacza, że chociaż minucje są często widoczne podczas ich stosowania, to szczegóły trzeciego poziomu prawie nigdy się nie uwiadcniają. Aby uniknąć tego problemu, opracowano nanoproszki do ich ujawniania. Obecnie nanotechnologia, czyli nauka o rzeczach bardzo małych, mieszczących się w zakresie od 1 do 100 nm (Kumar, Tiwari, Swart, Esteves Da Silva, 2016), odgrywa istotną rolę w badaniach kryminalistycznych.

W ciągu ostatnich dwudziestu lat badacze rozpoczęli syntezę nanoproszków nieorganicznych i organicznych metodami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi. Na rycinie 2 przedstawiono ogólny schemat możliwych



zastosowań nanotechnologii w kryminalistyce. Ze względu na małe rozmiary oraz duży stosunek powierzchni do objętości nanocząstki mogą mieć odmienne właściwości fizyczne i chemiczne. Właściwości optyczne nanoproszków zależne są także od wielkości ich cząstek, a ich zróżnicowane kolory wynikają z absorpcji światła w różnych zakresach widma widzialnego, dzięki czemu sprawdzają się one w rozmaitych zastosowaniach kryminalistycznych, w tym również do wizualizacji odcisków palców (Khan, Saeed, Khan, 2019).

Nanocząstki mają także różne cechy morfologiczne, które w ciągu ostatnich dwóch dekad były udoskonalane i wykorzystywane w zastosowaniach kryminalistycznych. Do wykrywania odcisków palców używano w szczególności srebra, złota, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, kropek kwantowych selenku kadmu (KK CdSe) i tellurku kadmu (KK CdTe), kropek węglowych (KW), fluorescencyjnej krzemionki, a także skoniugowanych kropek polielektrolitowych (SKP) oraz fluorescencyjnych nanomateriałów z pierwiastków ziem rzadkich (Ran i in., 2016). Nanomateriały są również wykorzystywane do wykrywania pozostałości materiałów wybuchowych, próbek narkotyków i pozostałości pestycydów (Bharat, Raju, Yu, 2017; Prasad, Lukose, Agarwal, Prasad, 2019). Używane do ujawniania śladów daktyloskopijnych proszki tlenków metali ze względu na ich wysoki kontrast, lepsze pokrycie powierzchni, wyższą rozdzielczość obrazów odcisków palców i charakterystykę grzbietu w warunkach światła dziennego pomagają w walidacji identyfikacji śladów linii papilarnych na miejscu zdarzenia (Wang, 2004).

Ogólnie rzecz ujmując – kropki kwantowe (KK) charakteryzują się wysokimi właściwościami fluorescencyjnymi i znajdują różne zastosowania, np. w urządzeniach optycznych, obrazowaniu biologicznym, ekranach ciekłokrystalicznych i biomarkerach. Dzięki doskonałym właściwościom emisyjnym, dużej powierzchni, niewielkim rozmiarom cząstek i optymalnej stabilności kropki kwantowe silnie oddziałują z pozostałościami odcisków palców i mają lepsze właściwości fluorescencyjne do badania tych śladów na powierzchniach nieporowatych i porowatych (Chen, Hardev, Yurek, 2013; Xu i in., 2014). W wyniku ich zastosowania badacze uzyskują obraz wysokiej jakości, lepszą widoczność, dobrą charakterystykę grzbietu, zwiększony kontrast tła i wyższą selektywność (Kanodarwala, Moret, Spindler, Lennard, Roux, 2019).

Naukowcy zsyntetyzowali różne fluorescencyjne i niefluorescencyjne nanocząstki do opracowywania odcisków palców. Nanomateriały fluorescencyjne mogą wytwarzać intensywną fluorescencję po wzbudzeniu przy określonej długości fali. Znakowanie biologiczne i obrazowanie biologiczne to dwa z najbardziej udanych zastosowań nanomateriałów fluorescencyjnych (Wang i in., 2009). W przypadku niektórych fluorescencyjnych i niefluorescencyjnych nanocząstek metalicznych

domieszkowanych do wizualizacji ujawnianych odcisków palców udało się wyodrębnić wszystkie trzy poziomy cechy linii papilarnych (Yang i in., 2016; Pitkethly, 2009; Haque, Westland, Milligan, Kerr, 1989). Nanomateriały fluorescencyjne stosowane do ujawniania utajonych odcisków palców na różnych powierzchniach składają się ze złota, srebra, ditlenku tytanu, tlenku cynku, tlenku żelaza, tlenku europu, krzemionki, siarczku kadmu, selenku kadmu, tellurku kadmu, miedzi, manganu i ceru (Huang i in., 2014; Zhu i in., 2019). Pojedyncze nanocząstki na bazie metalu nie pozwalały na uzyskanie wysokiej jakości obrazów odcisków palców, lepsze wyniki uzyskano dzięki opracowaniu nanocząstek z domieszką. Domieszkowanie jest popularną metodą modyfikacji nanocząstek w celu poprawy ich właściwości elektrycznych, optycznych i biologicznych. Wcześniejsze badania wykazały, że domieszkowanie może zwiększyć wzmocnienie śladów linii papilarnych. Materiały luminescencyjne z domieszką tlenków metali mają wyjątkowe właściwości optyczne, które sprawiają, że idealnie nadają się do rozwiązywania różnych problemów kryminalistycznych. Materiały te mogą być stosowane jako wywoływacz śladów linii papilarnych. Tego typu nanomateriały są również wykorzystywane do produkcji skutecznych tuszy zabezpieczających, barwników, etykiet itp. (Shilpa i in., 2019).

Cząstki proszków zsyntetyzowane przy użyciu konwencjonalnych proszków metalowych i magnetycznych są zazwyczaj większe (0,2 do 2 nm), co sprawia, że wyrażone rozpoznanie informacji o grzbiecie jest stosunkowo trudne (Marappa i in., 2018). Konwencjonalnie zsyntetyzowane proszki mają wiele wad, w tym bardzo niską rozdzielczość, mały kontrast, a także są szkodliwe dla zdrowia (Yeshodamma i in., 2019). Wiele najnowszych doniesień dotyczących rozwoju technik ujawniających ukryte odciski palców wykazało, że materiały luminescencyjne z domieszką tlenków metali stanowią realną opcję techniczną i komercyjną.

Dzięki zastosowaniu nanocząstek z domieszką udało się do pewnego stopnia uzyskać obrazy odcisków palców o lepszej jakości. Rycina 3 przedstawia wizualizację ukrytych odcisków palców na różnych powierzchniach przy użyciu nanocząstek Zn<sub>0,95</sub>Cu<sub>0,05</sub>O pod lampą UV (365 nm). Rycina 4 przedstawia szczegóły charakterystyki linii papilarnych ujawnionych z pomocą nanocząstek ZnO z domieszką Cu na powierzchni szkła pod lampą UV (365 nm), pokazując poziomy 1, 2 i 3 ich charakterystyki. Naik i współpracownicy (2021) wykorzystali współstrącanie do wytworzenia nanocząstek Zn<sub>x</sub>Cu<sub>x</sub>O (x = 0; 0,025; 0,05 i 0,075), aby przezwyciężyć wady tradycyjnych technik poprawy ukrytych odcisków palców, takie jak niska czułość, duże obciążenie tła, skomplikowana konfiguracja i mała uniwersalność. Na różnych powierzchniach porowatych i nieporowatych odciski barwione zoptymalizowanymi nanocząstkami Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O

( $x = 0,05$ ) ujawniły wyraźne wzory grzbietów z wysoką czułością i niską przeszkodą tła. Ashwini i współpracownicy (2021) przeprowadzili badania, w których przygotowali nanoproszki glinianu strontu zawierające jony terbu ( $Tb^{3+}$ ) za pomocą przyjaznej dla środowiska ekologicznej metody ultradźwiękowej, a następnie metody spalania, stosując ekstrakt z mleka *Carica papaya* jako paliwo/surfaktant. Związki te wykazały lepsze możliwości wizualizacji podczas oglądania ukrytych odcisków palców na różnych porowatych i nieporowatych powierzchniach. Nanoproszki były silnie absorbowane przez powierzchnie, co pozwoliło na wyraźne uwidocznienie różnych cech grzbietu, w tym porów potowych.

Askerbay i współpracownicy (2020) przeprowadzili badanie, w którym nałożyli ślady linii papilarnych na różne powierzchnie, takie jak metal, plastik i szkło, aby sprawdzić przydatność nanocząsteczek do wykrywania odcisków palców. Wzór linii papilarnych, w tym minucje, można łatwo ujawnić na wielu powierzchniach za pomocą świecącego nanoproszku, a zatem nanocząstki  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  o doskonałych właściwościach luminescencyjnych mogą być obiecującym środkiem do ich wykrywania. Basavaraj i współpracownicy (2017) opisali przyjazne dla środowiska nanoproszki krzemianu kadmu domieszkowanego pierwiastkami ziem rzadkich ( $Tb$  lub  $Eu$ ) syntetyzowane sonochemicznie pod wpływem ultradźwięków jako zamiennik komercyjnie dostępnych proszków fluorescencyjnych. Zoptymalizowane nanoproszki  $CdSiO_3:Tb^{3+}/Eu^{3+}$  (5% molowych) wykorzystano do wizualizacji ukrytych odcisków palców na różnych porowatych i nieporowatych powierzchniach. Stworzą one nową perspektywę ich wizualizacji.

Bharat i współpracownicy (2018) wykorzystali nowatorską metodę chemiczną na mokro do wytworzenia nanostrukturalnych materiałów ortowanadanu baru ( $Ba_3V_2O_8$ ) niezawierających metali ziem rzadkich. Ponadto odkryli, że materiały samoluminescencyjne charakteryzują się wysoką jakością luminescencji w świetle ultrafioletowym i mogą być wykorzystywane do wykrywania śladów linii papilarnych. Na różnych podłożach hydrofilowych i hydrofobowych widoczne były utajone odciski palców i szczegóły linii Galtona. Powyższe wyniki wskazują, że nanomateriały w kształcie kokonu  $Ba_3V_2O_8$  niezawierające pierwiastków ziem rzadkich mogą być obiecującym środkiem do wykrywania i wizualizacji odcisków palców. Darshan i współpracownicy (2016a) po raz pierwszy donieśli o zielono emitujących, domieszkowanych glinianem itru ( $YAlO_3:Tb^{3+}$ ) nanofosforach przygotowanych metodą biomedowanego spalania z wykorzystaniem żelu aloesowego. Przedstawiono prostą, szybką, wysoce czułą i przyjazną dla środowiska metodę wykrywania i utrwalania śladów palców na różnych materiałach o znaczeniu kryminalistycznym. Darshan i współpracownicy (2016b) zsyntetyzowali serię aktywowanych jonami neodymu nanofosforów glinianu

itru o różnych stężeniach metodą spalania w roztworze z dihydrazidem oksalilu jako paliwem. Badacze dokładnie przeanalizowali zastosowanie fosforu w ujawnianiu/poprawie jakości odcisków palców. Przygotowane materiały zostały również wykorzystane do poprawy jakości techniki pobierania śladów linii papilarnych. Opracowana metoda jest prosta i skuteczna w ujawnianiu odcisków palców na różnych powierzchniach, charakteryzuje się zwiększoną czułością, niskim poziomem odbłasku świetlnego i wysoką wydajnością. Zaprezentowane wyniki dotyczące ujawniania odcisków palców na praktycznie każdej powierzchni przy użyciu nanofosforów  $YAlO_3:Nd^{3+}$  wskazują na to, że są one uniwersalnym narzędziem, które ma duże szanse na praktyczne zastosowanie w kryminalistyce.

Firmino i współpracownicy (2021) wykorzystali proces zol-żel do wytworzenia nanocząstek  $SiO_2-Y_2O_3$  domieszkowanych  $Eu^{3+}$  i zawierających  $Sr^{2+}$ . Materiały luminescencyjne na bazie  $SiO_2-Y_2O_3:Eu^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$  są bardziej dostępną alternatywą dla obecnie stosowanych materiałów fotonicznych, które mogą być wykorzystywane w badaniach kryminalistycznych. Autorzy tej pracy wykazali istotne ich cechy pozwalające na uzyskanie obrazów śladów linii papilarnych o wyższej rozdzielczości do ewentualnych zastosowań w kryminalistyce, a także ich większą odporność podczas stosowania.

Ghubish i współpracownicy (2020) wykorzystali technikę zol-żel do wytworzenia nowych nanocząstek  $CaSn(OH)_6:Eu^{3+}$  modyfikowanych cytrynianem trisodu (CTS) dla potrzeb technologii ujawniania śladów linii papilarnych. Po wzbudzeniu przy 285 nm zsyntetyzowane nanocząstki luminoforu  $CaSn(OH)_6:Eu^{3+}$  emitowały pik fluorescencji o wysokiej intensywności przy 616 nm, zapewniając obrazy śladów linii papilarnych o wysokiej rozdzielczości, wysokim kontraście, wysokiej selektywności i wydajności oraz o niskim poziomie zakłóceń tła na różnych podłożach. Produkt ten jest wykorzystywany w daktyloskopii do analitycznego wykrywania i wizualizacji śladów linii papilarnych w celu identyfikacji osób.

Naik i współpracownicy (2021) zastosowali metodę współstrącania do wytworzenia nanocząstek  $CdS:Mn^{2+}$  stabilizowanych kwasem 2-merkaptooctowym (KMA) jako środkiem kapslującym o różnym stężeniu. W obecności stabilizowanych KMA cząsteczek  $CdS:Mn^{2+}$  NB w świetle normalnym uwidoczniono utajone odciski palców na różnych powierzchniach porowatych i nieporowatych. Uzyskany w taki sposób emisyjny proszek do wykrywania odcisków palców pozwolił na uzyskanie doskonałych obrazów o wysokiej rozróżnialności i rozdzielczości łączących grzbiety i bruzdy. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że nanoproszki  $CdS$  z domieszką KMA i  $Mn^{2+}$  mogą być wykorzystywane w kryminalistyce do wykrywania ukrytych odcisków palców.

Jisha i współpracownicy (2017) przedstawili metodę spalania w roztworze do wytwarzania nowatorskiego, emitującego zielone światło nanofosforu  $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$  (1–11% molowych). Produkty, które zostały zoptymalizowane, wykorzystano jako nowe fluorescencyjne środki znakujące do wizualizacji ukrytych odcisków palców na różnych powierzchniach. Ponadto doskonałe właściwości luminescencyjne badanych nanofosforów w zakresie zielonym oraz doskonała odpowiedź w detekcji odcisków potwierdzają ich status jako obiecujących materiałów do zastosowań kryminalistycznych w zielonym obszarze widzialnym. Kamal i Saif (2020) przygotowali i scharakteryzowali czułe i dwufunkcyjne zielone nanofosfory na bazie  $\text{BaWO}_4:\text{xTb}^{3+}$  do zastosowań w ujawnianiu odcisków palców. Nanofosfor z powodzeniem uwidocznił ślady linii papilarnych na nieporowatych i porowatych powierzchniach. Kanodarwala i współpracownicy (2021) opisują otrzymywanie wysokiej jakości nanocząstek konwertera (NK) z tetrafluorku itru sodu domieszkowanego itrem i erbem ( $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ ) z otoczką krzemionkową i karboksylowymi grupami funkcyjnymi. Badania tych autorów zostały przeprowadzone w celu opracowania dostosowanych do potrzeb nanocząstek konwertera do wykrywania śladów odcisków palców i walidacji techniki wykrywania opartej na nanoproszku, która jest przyjazna dla użytkownika, jest też opłacalna i może być stosowana w rutynowej praktyce przez organy ścigania. Proszki i roztwory nanocząstek konwertera wykorzystano do wykrywania odcisków palców na podłożu z folii aluminiowej. W omawianym tu opracowaniu przedstawiono potencjalne możliwości wykorzystania nanocząstek konwertera jako metody wykrywania śladów linii papilarnych, ale także ułomności tej metody, które należałoby wyeliminować, zanim takie podejście zostanie wdrożone jako ważna technika wykrywania.

King i współpracownicy (2021) badali przejścia fazowe i zachowanie emisyjne nanoproszków cyrkonu z domieszką Ce kalcynowanych w atmosferze powietrza i argonu, a także ich zastosowanie w wizualizacji śladów linii papilarnych, którą zbadano, używając nanoproszków  $\text{ZrO}_2$  z domieszką Ce na powierzchniach nieporowatych i porowatych. Uzyskane wyniki potwierdzają przydatność tych nanoproszków w zastosowaniach kryminalistycznych. Komahal i współpracownicy (2019) przedstawili badania, w których nanoproszki z domieszką jonów metali alkalicznych ( $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+$ ),  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (5% molowych) (ZAE) otrzymano metodą spalania w roztworze, stosując jako paliwo ekstrakt z liści *Mimosa pudica* (MP). Zoptymalizowane nanoproszki  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  (5% molowych), Li (1% mas.) zostały użyte do wizualizacji ukrytych odcisków palców na różnych porowatych, półporowatych i nieporowatych powierzchniach. W kilku testach, podczas których postarzano odciski palców lub traktowano je słodką wodą w różnych przedziałach czasowych,

wizualizowane ukryte odciski palców ujawniły dobrze zdefiniowane cechy linii papilarnych na poziomach 1–3. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że otrzymane nanoproszki są niezwykle przydatne w zastosowaniach kryminalistycznych. Kumar i współpracownicy (2019) opublikowali pracę, w której opisano badanie wspomaganą syntezę współstrąceniową syntezą nanocząstek  $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  w funkcji mocy pompy, ujawniając przestrajalną wydajność emisji poprzez wzbudzenie laserem diodowym o długości fali 976 nm. Zoptymalizowano temperaturę wygrzewania i moc pompy wzbudzającej, co umożliwiło zastosowanie badanej próbki do wykrywania śladów linii papilarnych. Stwierdzono zatem, że nanocząstki  $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  w technologii *upconversion* mogą być wykorzystywane do wykrywania odcisków palców. Navami i współpracownicy (2020) opublikowali badania nad hierarchicznymi, strzałkowatymi strukturami  $\text{CaZrO}_3:\text{Dy}^{3+}$  (1–11% molowych) przygotowanymi sonochemicznie przy użyciu biopreparatu jako środka powierzchniowo czynnego. Zoptymalizowane proszki wykorzystano do wykrywania śladów linii papilarnych z wyższą rozdzielczością na różnych porowatych, nieporowatych i półporowatych powierzchniach. Wyniki badań wykazały, że zoptymalizowane struktury hierarchiczne mogą być efektywnie wykorzystane w procesie ujawniania ukrytych odcisków palców.

Revannasiddappa i współpracownicy (2021) badali sekwencję nanoproszków  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  zawierających  $\text{Dy}^{3+}$  (1–9% molowych), przygotowanych techniką zielonego spalania z wykorzystaniem żelu aloesowego jako paliwa. Przygotowane proszki wykorzystano do uwidocznienia śladów linii papilarnych na powierzchni folii aluminiowej i zaobserwowano, że wyraźne cechy grzbietu można bez trudu dostrzec w normalnym oświetleniu. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że przygotowane nanoproszki mogą być efektywnie wykorzystywane do opracowywania odcisków palców. Shashikala i współpracownicy (2019) opublikowali pracę, w której stworzyli nowatorski nanofosfor  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  ( $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$ ), wykorzystując inspirowaną biologicznie drogę spalania roztworu i sok z cytryny jako paliwo. Utajone odciski palców wizualizowano za pomocą przygotowanego nanofosforu. Wizualizacja tych odcisków przy użyciu zoptymalizowanych próbek wykazała wysoką czułość i selektywność bez zakłóceń tła. Wyniki potwierdziły, że przygotowany nanofosfor może być tradycyjnym materiałem do ich wizualizacji. Shivananjai i współpracownicy (2020) opublikowali badanie, w którym wykorzystali żel aloesowy do syntezy nanocząstek tlenku cynku z domieszką  $\text{La}^{3+}$  metodą spalania w roztworze. Przygotowane nanocząstki wykazały doskonałe właściwości jako etykiety fluorescencyjne w wizualizacji odcisków palców. Suresh i współpracownicy (2021) opublikowali pracę, w której dają opis tego, jak zsyntetizowali nowatorskie i wysoce efektywne nanocząstki

luminoforu emitującego czerwone światło z domieszką  $\text{Pr}^{3+}$  (1–11% molowych) oksyfluorku lantanu jako element półprzewodnikowych diod emitujących białe światło, stosując metodę niskotemperaturowego spalania w roztworze z ekstraktem z liści *Centella asiatica* jako środkiem redukującym. Uzyskane wyniki wykazują, że odciski palców pokryte nanoproszkami  $\text{LaOF:Pr}^{3+}$  (5% molowych) mają wyraźne i jasne obrazy w świetle UV 254 nm i że nanoproszki te mogą być wykorzystywane do identyfikacji osób.

Trabelsi i współpracownicy (2021) opracowali kontrolowaną dwuetapową strategię obejmującą dyspersję ultradźwiękową w roztworze objętościowym w celu syntezy niskowymiarowych nanostruktur  $\text{SrTiO}_3$  domieszkowanych  $\text{Eu}^{3+}$  (1–5% molowych). Do wizualizacji śladów linii papilarnych na gładkich powierzchniach zastosowano zoptymalizowane nanocząstki. Wizualizacja śladów palców wykazała wysoką czułość, wysoki kontrast i możliwość uzyskania pełnych szczegółów grzbietu. Wyniki pokazują, że dobrze zdefiniowane cechy grzbietu są widoczne zarówno w świetle dziennym, jak i w świetle UV, co świadczy o skuteczności materiału w wizualizacji śladów. Venkataravanappa i współpracownicy (2018) opisali badania, w których nanoproszki  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$  były syntetyzowane metodą spalania w roztworze. Zoptymalizowana próbka została użyta do wizualizacji nałożonych na siebie ukrytych odcisków palców, po czym zastosowano tanią metodę opylania proszkiem. Na różnych złożonych powierzchniach uzyskane wyniki ujawniły trzy poziomy charakterystyki grzbietu o wysokiej czułości, powtarzalności, selektywności i niezawodności. W rezultacie obecnie przygotowane produkty mogą być doskonałym wyborem jako zaawansowane luminescencyjne nanoproszki do wizualizacji odcisków palców. Niektóre z domieszkowanych nanomateriałów metalicznych wykorzystywanych do wykrywania śladów linii papilarnych nie pozwalały na uzyskanie wysokiej jakości ich obrazów, w związku z czym konieczne są dalsze badania nad poprawą ich zdolności do wykrywania śladów linii papilarnych.

### 3. Dyskusja

Synteza nanomateriałów z domieszką odbywa się według licznych protokołów obejmujących ultradźwięki, a następnie spalanie, wytrącanie, sonochemię wspomaganą ultradźwiękami, mokrą chemię, spalanie biokompatybilne, spalanie w roztworze, zol-żel, hydrotermię wspomaganą ultradźwiękami, spalanie w roztworze inspirowane biologicznie oraz kontrolowaną strategię dwuetapową obejmującą dyspersję ultradźwiękową. Morfologia przygotowanych nanocząstek została potwierdzona przy użyciu zaawansowanych instrumentów, takich jak skaningowy mikroskop elektronowy z emisją

polową (SME-EP), transmisyjny mikroskop elektronowy (TME), spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną (EDX) oraz dyfrakcja rentgenowska (XRD). Zsyntetyzowane nanocząstki mają różne kształty, takie jak pręt, siatka, kolce, kula, kokon, łódź, pocisk, ciężarek, sześcienna struktura krystaliczna, struktura heksagonalna, struktura obła, struktura przypominająca strzałę, symetria sześcienna i nieregularna morfologia o rozmiarach cząstek od 6 do 90 nm. Syntetyzowane nanomateriały są wykorzystywane do opracowywania i ujawniania niewidocznych odcisków palców na różnych powierzchniach; badania te podsumowano w tabelach 1 i 2.

W niniejszym przeglądzie opisano kilka badań, w których wykorzystano nanomateriały bimetaliczne do poprawy kontrastu, czułości i selektywności opracowanych śladów linii papilarnych poprzez usunięcie wzorzystego, kolorowego i luminescencyjnego tła. W niektórych badaniach metale przejściowe połączono z substancjami luminescencyjnymi, takimi jak lantanowce, w celu stworzenia nanomateriałów luminescencyjnych umożliwiających wizualizację niewidzialnych odcisków palców z dużą liczbą szczegółów grzbietu. Nanoproszki glinianu strontu zawierające jony terbu ( $\text{Tb}^{3+}$ ), nanoproszki krzemianu kadmu domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich (Tb lub Eu), nanofosfory z domieszką zielonego itru ( $\text{YAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ ) oraz inne domieszkowane nanomateriały metaliczne wykazały lepszą wykrywalność ukrytych śladów na różnych porowatych, nieporowatych i półporowatych podłożach niż inne materiały dostępne w handlu.

Materiały kompozytowe na bazie nanomateriałów wymagają dalszych badań, w tym oszacowania potencjalnie wysokich kosztów, ich złożoności i czasu potrzebnego do ich przygotowania. Ponadto stosunkowo niska wydajność produktu końcowego oraz brak znaczącego wzrostu wydajności w porównaniu z istniejącymi procesami konwencjonalnymi to kolejne wyzwania, które pojawią się w najbliższej przyszłości. Innym źródłem obaw są zagrożenia dla zdrowia i bezpieczeństwa stwarzane przez nanomateriały. Jednak wprowadzenie bardziej naturalnie występujących biokompatybilnych nanomateriałów i nanocząstek pokrytych biokompatybilnymi środkami powierzchniowo czynnymi znacznie poprawiło stan bezpieczeństwa dla zdrowia. Podczas walidacji wszelkich nowych technik wykrywania śladów linii papilarnych opartych na nanocząsteczkach zdecydowanie zaleca się także przestrzeganie wytycznych International Fingerprint Research Group.

### 4. Wnioski i perspektywy na przyszłość

W niniejszym artykule przeglądowym przedstawiono metody otrzymywania domieszkowanych nanomateriałów metalicznych oraz ich zastosowanie w technice kryminalistycznej do wykrywania śladów linii papilarnych,



opisując stan badań nad ich wykorzystaniem do roku 2021. Mimo ogromnego potencjału nanocząstek z domieszkami ich rutynowe stosowanie wymaga przeprowadzenia solidnych analiz i walidacji. Aby zrobić krok naprzód i je przyspieszyć, kryminaliści i chemicy powinni współpracować w celu stworzenia domieszkowanych nanocząstek, które byłyby przeznaczone specjalnie do wykrywania ukrytych odcisków palców. Nanotechnologia wykorzystywana w technice kryminalistycznej wykazuje bowiem obiecujący potencjał w rozwoju ujawniania tych śladów do identyfikacji przestępców, jest też skutecznym narzędziem kontroli przestępczości.

Istotne byłoby, aby proponowane do tego zastosowania techniki oparte na domieszkowanych nanocząsteczkach były oceniane w sposób rzetelny i realistyczny, a ich skuteczność w porównaniu z metodami konwencjonalnymi nie była wyolbrzymiana. Z pewnością jednak biokompatybilne i fluorescencyjne nanomateriały mają znakomite zastosowanie w dziedzinie nauk sądowych.

Wyniki badań zestawiono w tabelach 1 i 2. Wskazują one na możliwość zastosowania nanomateriału z domieszką do ujawniania i badania śladów linii papilarnych na różnych powierzchniach.