



**TURUN
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen
tiedekunta

Röntgenviritteiset lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet

Joona Anttonen

Kemia

LuK-tutkielma

Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä

Kemian laitos, Turun Yliopisto

Huhtikuu 2025

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti
tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu
Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä.

TURUN YLIOPISTO

Kemian laitos

Joona Anttonen, Röntgenviritteiset lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet

LuK-tutkielma, 11 s

Ohjaaja: Mika Lastusaari

Huhtikuu 2025

Lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet ovat lupaavia materiaaleja, jotka tarjoavat erinomaisia mahdollisuuksia mm. röntgenkuvantamisessa. Lantanidi-ionien laajat energiatasot mahdollistavat fluoridiloisteaineiden emissioden muokkaamista haluttuun käyttökohteeseen sopivaksi. Lantanidiaktivaattorien korkean energian röntgenfotonien ja erilaisten mahdollisten tuikeprosessien ansiosta kaikki kolmiarvoiset lantanidiaktivaattorit Ce^{3+} :sta Yb^{3+} :aan (lukuun ottamatta Pm^{3+} -ioneja) voivat aktivoitua röntgensäteilyn vaikutuksesta. Tämän takia sopivien lantanidiaktivaattorien seostuksella voidaan saavuttaa röntgenviritteistä optista luminesenssia (XEOL) UV-säteistä NIR-alueeseen. Lantanidi-ionien suuri röntgenabsorption tehokkuus johtuu niiden korkeasta atomiluvusta, mikä parantaa loisteaineen herkkyyttä muuttaa röntgensäteilyä valoksi. Näiden loisteaineiden kyky tuottaa XEOLia ja röntgenviritteistä kestoluminesenssia (XEPL) laajentaa niiden sovelluksia biolääketieteessä ja optisessa tiedonsalauksessa. [1]

On osoitettu, että fluoridi-isäntämateriaalit, kuten $NaYF_4$ ja Cs_2NaYF_6 , mahdollistavat tehokkaan röntgenviritteisen kestoluminesenssin eri lantanidiseosten kanssa. Erityisesti Tb^{3+} , Er^{3+} ja Nd^{3+} ovat antaneet lupaavia tuloksia mahdollisiksi aktivaattoreiksi eri sovelluksiin. Näiden aktivaattorien kestoluminesenssi voi kestää useita tunteja tai jopa päiviä. [2]

Avainsanat: Lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet, XEOL, XEPL, Lantanidi-ionit, Luminesenssi

Sisällysluettelo

1. Johdanto	1
2. Röntgensäteiden ja aineen vuorovaikutus	2
2.1 Röntgenviritteinen optinen luminesenssi XEOL	2
2.2 Tuikeilmiö	3
2.3 Röntgenviritteinen kestoluminesenssi XEPL	4
3. Lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet	5
3.1 Lantanidien rooli luminesenssissa	6
3.2 Lantanidiseostettuja fluoridiaineita	8
4. Lääketieteellinen kuvantaminen	9
4.1 XEOL kuvantaminen	9
4.2 XEPL kuvantaminen	10
5. Yhteenveto	10

Lyhenteet

UV-Vis	Ultraviolettisäteily ja ihmissilmälle näkyvä valo
XEOL	Röntgenviritteinen optinen luminesenssi
XEPL	Röntgenviritteinen kestoluminesenssi
NIR	Lähi-infrapuna

1 JOHDANTO

Röntgenviritteiset lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet ovat mielenkiintoinen ja nopeasti kehittyvä tutkimusalue, joka yhdistää kemian, fysiikan ja materiaalitekniikan alat. Lantanidi-ionit, erityisesti kolmiarvoiset ionit, ovat tunnettuja kyvystään emittoida valoa laajalla aallonpituusalueella, mikä tekee niistä hyviä aktivaattoreita erilaisille loisteaineille. Näiden lantanidi-ionien laajat energiatasot mahdollistavat esimerkiksi emission hienosäätämistä, mikä on välttämätöntä monilla sovellusaloilla, kuten lääketieteellisessä kuvantamisessa, missä tarkkuus ja turvallisuus ovat avainasemassa. [1], [3], [4]

Fluoridimateriaalit, kuten NaYF_4 tarjoavat erinomaisen pohja-aineen lantanidi-ionien seostamiselle ja loisteaineen optisten ominaisuuksien muokkaamiselle. Lantanidi-ionien laajat energiatasot mahdollistavat emission UV-alueesta NIR-alueeseen saakka. Tämä monipuolisuus tekee näistä materiaaleista lupaavia erilaisille teollisuuden, teknologian ja fotonikan sovelluksille. Nämä materiaalit voivat saada aikaan korkeaa väripuhtautta ja korkearesoluutioisia kuvia. Nämä materiaalit omaavat usein myös korkean fotostabiilisuuden, joka on tärkeää toistettavuuden ja pitkän käyttöiän kannalta. [1], [2], [5], [6]

Tässä tutkielmassa käsitellään röntgensäteitä, tuikeilmiötä sekä XEOL:n ja XEPL:n sovellutuksia röntgenviritteisiin lantanidiseostettuihin fluoridiloisteaineisiin. Röntgenviritteisten lantanidiseostettujen fluoridiloisteaineiden optiset ominaisuudet ovat tämän tutkielman keskiössä. Erityisesti tarkastellaan lantanidi-ionien ja röntgensäteiden vuorovaikutusta sekä lantanidi-ionien potentiaalia loisteaineiden parantamiseen ja sovellutuksiin. Tutkielman tavoitteena on edistää ymmärrystä näiden materiaalien käyttötavoista ja kehityssuunnista sekä tuoda esiin näiden materiaalien potentiaali nykyaikaisessa teknologiassa.

2 Röntgensäteet

Röntgensäteet ovat elektromagneettista säteilyä, niiden aallonpituus on lyhyt ja ne omaavat korkean energian sekä korkean läpikulkevuuden [1]. Säteily voidaan luokitella fotonin energian mukaan ja fotonin energia saadaan aalto-opin perusyhtälön (1) ja fotonin energian yhtälöiden (2) avulla.

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (1)$$

$$E = hf \quad (2)$$

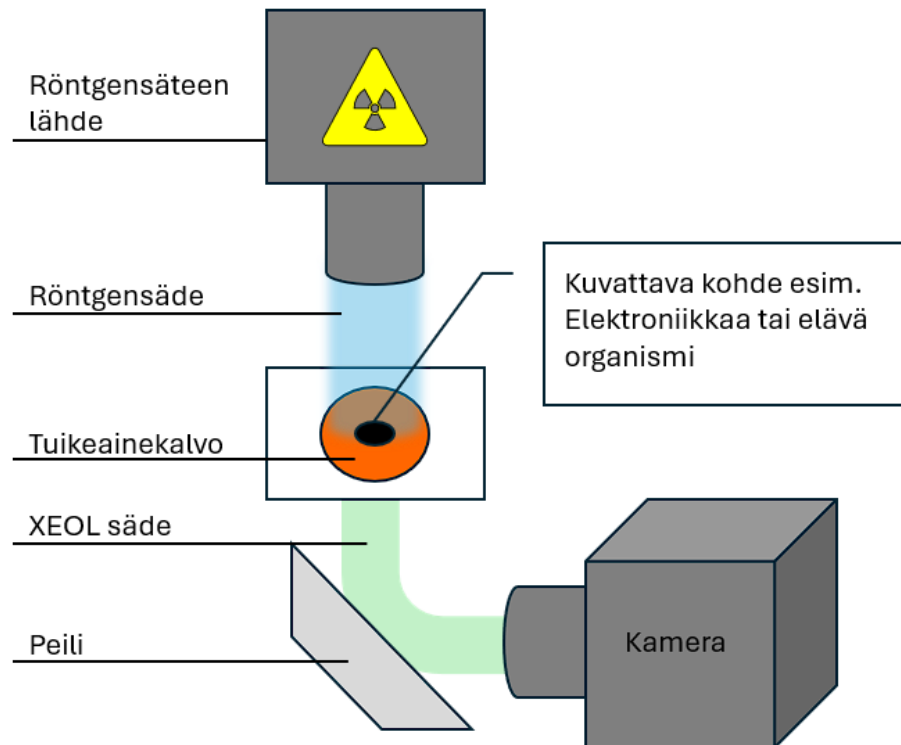
Aalto-opin perusyhtälössä ja fotonin energian yhtälössä λ = aallonpituus, c = valonnopeus, f = taajuus, E = fotonin energia ja h = planckin vakio. Yhdistämällä nämä kaavat saadaan yhtälö.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Kaavassa (3) esitetään fotonin energia ja se esitetään yksikkönä elektronivoltti (eV). Fotonin energia on suoraan verrannollinen sen taajuuteen ja kääntäen verrannollinen sen aallonpituuteen. Fotonin energiaa käytetään luokittelemaan sähkömagneettinen säteily eri ryhmiin, kuten infrapunasäteilyyn, ultraviolettisäteilyyn ja röntgensäteisiin. Tässä tutkielmassa olennaisia ovat röntgensäteet. Röntgensäteiden aallonpituusalueen määrittely on välillä 0,01 nm ja 10 nm. Tämä aallonpituus vastaa energiaväliä 100 keV – 100 eV. [3], [7].

2.1 Röntgenviriteinen optinen luminesenssi XEOL

XEOL on spektroskopinen menetelmä, joka perustuu energian siirtymiseen ja se on historiallisesti liittynyt tuikeaineisiin ja röntgenloisteaineisiin [8]. XEOL-kuvantamisen periaatteena on tallentaa röntgensäteiden vaimeneminen niiden läpäistäessä jonkin tietyn kuvattavan kohteen käyttämällä tuikeainetta ja sitten kuvantamalla se kameralla [1]. Tuikeaine on materiaali, joka muuttaa ionisoivaa säteilyä UV-Vis-säteilyksi [8]. Tuikeaine asetetaan kuvattavan kohteen alle absorboimaan kuvattavan kohteen läpi pääsevät röntgenfotonit [1]. XEOL:lla voidaan kuvantaa niin eläviä organismeja, kuin myös elottomia materiaaleja [1]. XEOL-kuvantamisen periaate on esitetty kuvassa 1.

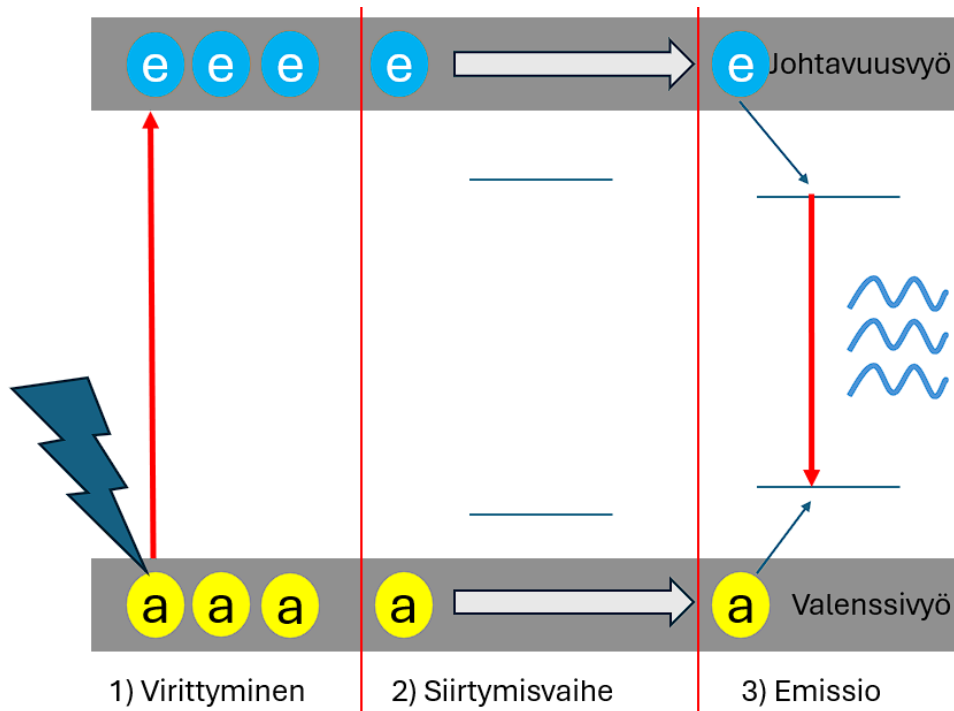


Kuva 1: XEOL-kuvantamisen kaavioesitys. Kuva mukailtu lähteestä [1]

2.2 Tuikeaine ja Tuikeilmiö

Tuikeaineet ovat luminoivia materiaaleja. Tuikeaineella viitataan aineeseen, jonka ominaisuutena on tuikeilmiö. Tuikeilmiö voidaan jakaa kolmeen perusvaiheeseen: Ensimmäisessä vaiheessa saapuva säteily ionisoi materiaalin, jolloin materiaalin ytimiä lähinnä oleviin kuoriin muodostaa aukkoja. Ionisaatio käynnistää sarjan ilmiöitä, joihin kuuluu mm. elektronien säteilevä relaksaatio, jota seuraa toissijaisten röntgensäteiden emissio, ei-säteilevä relaksaatio (Auger-elektronit) ja elektronien välinen epäelastinen sironna (Comptonin ilmiö). Toinen vaihe sisältää asteittaisen absorboituneen energian vapautumisen, kunnes ionisaatiokynnys saavutetaan. Tässä vaiheessa vapautuva energia ei enää riitä edistämään ionisaatiota, energia voidaan kuitenkin käyttää edistämään valenssivyön ja johtavuusvyön välisiä siirtymiä, mikä johtaa elektroni-aukkoparien muodostumiseen. Varauksenkuljettajat voivat jäädä ansaan materiaalin kiderakenteessa oleviin kidevirheisiin ja epäpuhtauksiin, jäädä loukkuun omaan rakenteeseensa tai muodostaa eksitoneja. Tässä vaiheessa luminoivat keskukset voivat virittyä relaksoituvien elektronien vaikutuksesta, elektroni-aukkoparien sieppauksella tai energiansiirrosta herkistäjän ja aktivaattorin välillä. Kolmannessa eli viimeisessä vaiheessa virittynyt luminoiva keskus palautuu perustilaan joko fotonin emission tai säteilemättömien prosessien kautta. Korkeaenergisestä säteilystä muuntamiskyvyn ansiosta tällaisia materiaaleja voidaan soveltaa laajasti detektiotekniikoissa, dosimetriassa, diagnostiikassa sekä lääketieteellisessä

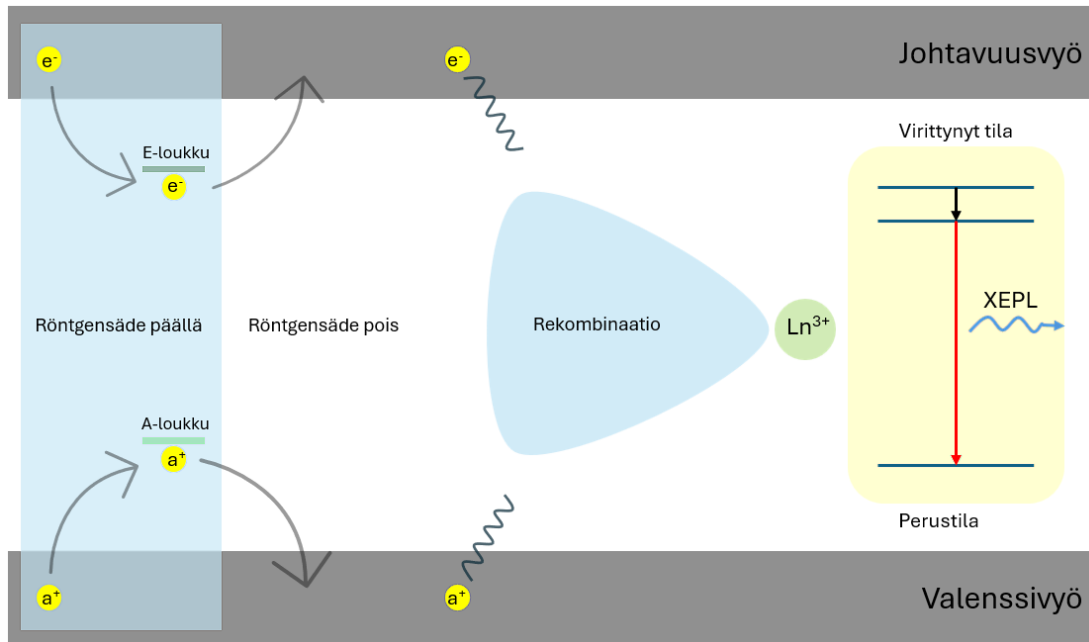
kuvantamisessa. [8]. Yksinkertaistettu tuikeilmiön mekanismi lantanidiseostetuissa fluoridiloisteaineissa esitetty kuvassa 2.



Kuva 2: Tuikeilmiö lantanidiseostetuissa fluoridiloisteaineissa. Kuva mukailtu lähteestä [1]

2.3 Röntgenviritteinen kestoluminesenssi XEPL

XEPL eli röntgenviritteinen kestoluminesenssi on fotoluminesenssiprosessi, jossa kestoluminoivat loisteaineet varastoivat virityksen energian energialoukkuihin emittoiden jatkuvasti fotoneja sekunneista päiviin ja jopa viikoiksi, ennen kuin virittyminen on purkautunut kokonaan [9]. Kestoluminesenssimateriaalit ovat herättäneet kiinnostusta viime vuosina niiden ainutlaatuisten optisten ominaisuuksien vuoksi. Kestoluminesenssimateriaaleja on käytetty monilla eri sovellusalueilla liikennemerkeistä maaleihin [10]. Viimeaikainen nanopartikkelisynteesin kehitys on tuottanut tulosta ja on onnistuttu luomaan epätavallisen pitkäkestoista luminesenssiominaisuutta mikä on erittäin lupaavaa fotonikan alalla [9]. XEPL-mekanismi lantanidiseostetuissa fluoridinanopartikkeleissa on seuraava: Osa röntgensäteiden indusoimista matalan kineettisen energian elektroneista ja aukoista XEOL-prosessin konversiovaiheessa jää loukkuihin. Röntgensäteilyn loputtua loukuissa olevat elektronit ja aukot vapautuvat takaisin johtavuus- ja valenssivöille lämmön avulla. Seuraavaksi lantanidiaktivaattorien viritystasot täyttyvät elektronien ja aukkojen rekombinaation avulla. Lopuksi XEPL syntyy atomin 5d-4f- tai 4f-4f-siirtymien kautta [1]. XEPL-mekanismi lantanidiseostetuissa fluoridiloisteaineissa esitetty kuvassa 3.



Kuva 3: XEPL-mekanismi lantanidiseostetuissa fluoridiloisteaineissa. Kuva mukailtu lähteestä [1].

3 Lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet

Lantanidisarja on siirtymämetallien ryhmä, joka sijaitsee jaksollisessa järjestelmässä pääosan alapuolella olevalla ensimmäisellä jaksolla. Lantanidien ryhmää kutsutaan myös harvinaisten maametallien ryhmäksi ja usein skandium (Sc) ja yttrium (Y) luokitellaan kuuluvan tähän ryhmään. Yleisesti ottaen pidetään selkeämpänä kutsua lantanideja harvinaisten maametallien alaryhmäksi. Kaikkien lantanidiryhmään kuuluvien alkuaineiden perustilan elektronikonfiguraatio on $4f^n 6s^2$. Lantanidien 4f-elektronit tarjoavat kahta erilaista elektronisiirtymää ja ne ovat f-f- ja f-d-siirtymät. Loisteaineiden emissioaallonpituudet ja virityksen kesto riippuvat näistä siirtymistä. f-f-siirtymät luovat kapeita ja teräviä absorptio- sekä emissioviivoja. Näiden viivojen intensiteetti on suhteellisen heikko. f-d-siirtymät eroavat f-f-siirtymistä luoden huomattavasti laajempia ja intensiteetiltään voimakkaampia emissioviivoja. Lantanidi-ioneissa havaittavat spektrisiirtymät ovat pääasiassa f-f-siirtymiä, sillä Ln(III)-ionien 4f-alakuori on hyvin ”suojattu” täynnä olevien 5s- ja 5p-alakuorten ansiosta. f-f-siirtymien intensiteetit ovat heikkoja Laporten valintasäännön mukaisesti, sillä f-f-siirtymissä elektronit liikkuvat symmetriseltä orbitaalilta symmetriselle orbitaalille. Näitä kutsutaan kielletyiksi siirtymiksi. Sallittuja siirtymiä taas ovat symmetriseltä epäsymmetriselle ja päinvastoin. Kielletyt f-f-siirtymät voivat joissain tapauksissa muuttua enemmän sallituiksi, mutta eivät yhtä paljon kuin d-d-siirtymät. Tämä johtuu siitä, että kidekenttä vaikuttaa enemmän d- kuin f-orbitaaleihin. [5], [11]

Lantanidiseostetut fluoridinanotukeyaineet ovat herättäneet viime aikoina kiinnostusta tukeyainesovelluksissa. Ne ovat innovatiivisia materiaaleja, jotka tarjoavat erinomaisia ominaisuuksia röntgensäteiden havaitsemiseen sekä XEOL- sekä XEPL-sovelluksiin. Lantanidiaktivaattorien korkean energian röntgenfotonien ja erilaisten mahdollisten tukeyprosessien ansiosta kaikki kolmiarvoiset lantanidiaktivaattorit Ce^{3+} :sta Yb^{3+} :aan (lukuun ottamatta Pm^{3+} -ioneja) voivat aktivoitua röntgensäteilyn vaikutuksesta. Tämän takia sopivien lantanidiaktivaattorien seostuksella voidaan saavuttaa XEOL-emissiota UV-säteistä NIR-alueeseen. Lantanidi-ionit Eu^{3+} , Tb^{3+} ja Gd^{3+} , ovat keskeisiä seostusioneita fluoridiloisteaineiden ominaisuuksien muokkaamisessa. Näiden ionien seostamisella voidaan saavuttaa tarkasti säädettäviä emissiospektrejä aina UV-valosta infrapuna-alueelle. Tämä tietty ominaisuus on erityisen hyödyllinen useissa sovelluksissa, kuten lääketieteellisessä kuvantamisessa.[1]

Kolmeiarvoiset röntgenviritteiset lantanidi-ionit pystyvät emittoimaan useaa eri valoa UV-alueesta NIR-alueeseen, ja tämä monipuolisuus tekee niistä erityisen arvokkaita useassa eri sovelluksessa, kuten LED-tekniikassa, lasereissa ja monissa muissa foniikan sovelluksissa. Kolmeiarvoiset lantanidi-ionit, kuten Yb^{3+} ja Er^{3+} , ovat hyvin tunnettuja kirjallisuudesta ja ovat optimaalisia ioneja NIR-valon hyödyntämiseen esimerkiksi aurinkokennoissa. [4]

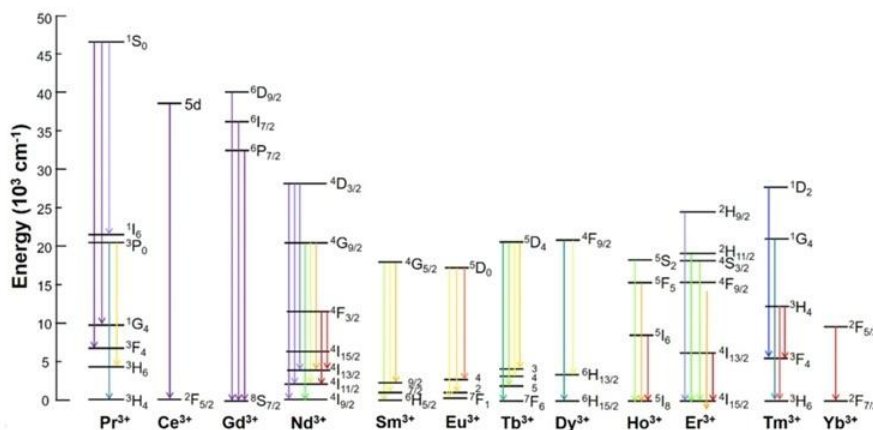
3.1 Lantanidien rooli luminesenssissa

Lantanidi-ioneilla on useita porrasmaisia energiatasoja, jotka voivat tuottaa emissiota laajalla aallonpituusalueella[1]. Lantanidiseostetuissa kideisännissä on tunnistettu kaksi erilaista viritustilan relaksaatiomekanismia: säteilevä ja säteilemätön. Säteileviä on kuvailtu kvantitatiivisesti Judd-Ofelt-teorian avulla[6]. Judd-Ofelt teoria perustuu matematiikkaan ja sen avulla pystytään laskemaan ja ennustamaan lantanidikompleksien virittyneitä säteilypohjaisia siirtymiä, fluoresenssin voimakkuuksia ja elinikää. Aiemmin kerroin kuinka f-f-siirtymät ovat kiellettyjä, mutta Judd-Ofelt-teoria selittää miksi nämä kielletyt siirtymät voivat tapahtua ja miten niiden intensiteettiä voidaan arvioida. Kielletyt siirtymät voivat teorian mukaan mahdollistua johtuen koordinaatioympäristön asymmetriasta, joka voi aiheuttaa d-orbitaalien sekoittumista f-orbitaaleihin. Tämä sekoittuminen sallii sähködipolisiirtymät. [12] Säteilemätön taas perustuu monifononisiin relaksaatiomekansimeihin. Säteilemättömien prosessien todennäköisyys pienenee, kun viritustilan ja sitä alempana olevan energiataason väli kasvaa. Viritustilan relaksaatio tapahtuu yleensä ennen siirtymiä useisiin alempiin energiatasoihin. Yleensä niin säteilypohjaiset, kuin säteilemättömät prosessit osallistuvat viritustilan relaksaatioon. Kokonaisuutena fluoresenssin viritustilan elinikään

voidaan sanoa vaikuttavan säteilynopeuden ja erilaisten säteilemättömien prosessien nopeuksien summa.[6]

Kolmearvoiset lantanidi-ionit, kuten Tb^{3+} , Eu^{3+} ja Ce^{3+} , ovat erityisen kiinnostavia niiden erikoisten optisten ominaisuuksien ansiosta. Nämä kyseiset kolmiarvoiset ionit seostettuna oikeaan isäntämateriaaliin, voivat saada aikaan tarkasti määriteltyjä emissio aallonpituuksia, mikä tekee niistä ihanteellisia sovelluksiin, joissa tarvitaan monipuolisesti eri värejä sekä korkeaa väripuhtautta. Eri värien ja korkean valonpuhtauden tarve keskittyy etenkin näyttötekniikkaan. Lantanidien laaja energiatason rakenne mahdollistaa laajan valospektrialueen, minkä takia ne ovat laajalti niin kehityksessä kuin käytössä erilaisissa optisissa sovelluksissa. [4]

Kolmiarvoisten lantanidiseostettujen fluoridiloisteaineiden monipuoliset ja laajat energiatilat ovat keskeisessä roolissa niiden loisteominaisuuksissa ja optisissa ominaisuuksissa. Energiatilat liittyvät materiaalien elektronikonfiguraatioon ja elektronien spesifisiin siirtymiin. Eri siirtymät tuottavat laajalti erilaisia emissioita samassa materiaalissa riippuen energian siirtymäprosessista. Isäntämateriaalit eli tässä tutkielmassa fluoridimateriaalit, kuten $NaYF_4$ ja Cs_2NaYF_6 , tarjoavat erityiset ympäristöt lantanidien sitoutumiselle ja virityksen säilyttämiselle. Jo aiemmin mainittu hyvin suojattu 4f-kuori mahdollistaa 4f-4f-siirtymiä, mikä mahdollistaa kapeita siirtymiä, laajan emissioalueen ja korkean väripuhtauden. Energian siirtymäprosessi lantanidiseostetuissa fluoridiloisteaineissa on monivaiheinen ja sen ymmärtäminen on erittäin tärkeää loisteaineiden kehityksen kannalta. On esitetty monta erilaista mekanismia selittämään kestoluminesenssia näissä materiaaleissa, mutta niissä kaikissa on ongelmia ja jotkin tärkeät avainpointit ovat vielä epäselviä. [2] Kuvassa 4 on havainnollistettu kolmiarvoisten lantanidien energiadiagrammi havainnollistamaan niiden laajoja energiatiloja.



Kuva 4: Osittainen 4f energiadiagrammi kolmiarvoisille lantanideille. [1]

XEPL ja XEOL ovat kaksi keskeistä ilmiötä, jotka liittyvät vahvasti lantanidiseostettujen fluoridiloisteaineiden sovelluksiin. Olen jo aiemmin selittänyt näiden ilmiön mekanismit pääpiirteittäin. XEOL:ssa lantanidi-ioneilla, kuten Ce^{3+} , Pr^{3+} ja Nd^{3+} on kyky absorboida korkeaa energiaa ja siirtää sitä alemmille energiantasoille, joka johtaa emission syntymiseen NIR – UV alueilla. XEOL:ssa tärkeimpinä ovat lantanidien 4f-4f- sekä 5d-4f-siirtymät. Nämä kaksi erilaista siirtymäreittiä mahdollistavat laajan emissiospektrialueen. XEPL:ssa materiaalit kykenevät säilyttämään viritystilan ”pitkään” virityslähteen poissulkemisen jälkeen ja nykyisen tiedon mukaan erityisesti Yb^{3+} - ja Er^{3+} -ionien rooli kestoluminesenssissa on tärkeä, sillä ne voivat siirtää energiaa viritystiloista loukkuihin ja säilyttää tämän energian pitkään mahdollistaen pitkän aikavälin luminesenssin tuoton. [1]

3.2 Lantanidiseostettuja fluoridiloisteaineita

Lantanidiseostettuja fluoridiloisteaineita esiintyy tutkimuksessa ja sovelluksissa yhä enemmän. Lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet omaavat erinomaisen suorituskyvyn verrattuna perinteisiin loisteaineisiin ja niillä on monipuoliset muokattavat ominaisuudet. Tällaisia materiaaleja käytetään XEPL- ja XEOL-sovelluksissa. Erityisen kiinnostaviksi fluoridiloisteaineiksi ovat osoittautuneet $NaYF_4$, Cs_2NaYF_6 ja $NaLuF_4$ niiden loisteominaisuuksien vuoksi, vaikka muitakin käytössä olevia fluoridiloisteaineita on, kuten CaF_2 , MgF_2 ja $LiLuF_4$. Lantanidiseostettujen fluoridiloisteaineiden etuja ovat alhainen toksisuus, hyvä fotostabiilisuus ja mahdollisuus säätää emission aallonpituuksia, mikä tekee niistä erinomaisia kandidaatteja seuraavan sukupolven loisteaineiksi. [1], [2]

$NaYF_4$ on yksi suosituimmista isäntämateriaaleista lantanidi-ionien seostamiselle sen korkean fotostabiilisuuden ja optisten ominaisuuksien muokkausmahdollisuuden vuoksi. Lantanidien, kuten Ce^{3+} -, Yb^{3+} -, Eu^{3+} -, Tb^{3+} - tai Er^{3+} -ionien seostamisella tähän materiaaliin on huomattu sen luminesenssin parantuvan merkittävästi. Lantanidit toimivat aktivaattoreina, jotka voivat ”kerätä” ja säilyttää energiaa, mikä johtaa tehokkaampaan emissioon kuin ilman lantanidi-ioneja. Eri lantanideja voidaan seostaa tuottamaan haluttua emissiospektriä aina UV:sta NIR:n. Esimerkiksi kun $NaYF_4$:iin seostetaan Tb^{3+} -ioneja voidaan saavuttaa vihreää XEPL:a, kun taas Er^{3+} ja Nd^{3+} - ionien seostuksella voidaan saada aikaan NIR-alueella luminesenssia. On myös huomattu, että Yb^{3+} -ionien seostus saa aikaan tehokasta energiansiirtoa, joka on olennaista XEOL-sovelluksissa lääketieteelliseen kuvantamiseen. [1], [2]

Loisteaineiden optisiin ominaisuuksiin vaikuttaa monta eri tekijää. Näitä tekijöitä on seosionien pitoisuus, kiteisyys ja isäntämateriaali. Esimerkiksi $NaYF_4$ -isäntämateriaaliin seostettavien Er^{3+} -ionien pitoisuuden optimointi on osoittautunut keskeiseksi tekijäksi parantamaan sen optisia

ominaisuuksia. Lisäksi tutkimuksissa on myös huomattu, että ydin-kuori -rakenteella voidaan merkittävästi parantaa loisteaineen säteilyn intensiteettiä ja vakautta. On myös tutkittu esimerkiksi rakennetta $\text{NaYF}_4:3\%\text{Er}@/\text{NaGdF}_4$ NIR-II-kuvantamisessa ja sillä huomattiin olevan korkeampi fluoresenssi-intensiteetti, kuin kuorettomilla $\text{NaYF}_4:3\%\text{Er}$ -partikkeleilla. Toinen esimerkki ydin-kuori -rakenteesta on $\text{NaLuF}_4:\text{Tb}@/\text{NaYF}_4$, jolla on raportoitu kirkasta ja todella pitkää yli 30 päivää kestävä vihreää XEPL:ää. Kun verrattiin kuorettomiin $\text{NaLuF}_4:\text{Tb}$ -partikkeleihin, saatiin kuoren avulla XEOL- ja XEPL-intensiteetit 1,5 ja 6 kertaisiksi. [1], [13]

4 Lääketieteellinen kuvantaminen

Lantanidiseostettuja fluoridiloisteaineita on tutkittu lääketieteellisessä kuvantamisessa, ja ne tarjoavat mahdollisuuksia syöpähoitoon ja biokuvantamissovelluksiin. XEOL ja XEPL ovat molemmat tärkeitä ilmiöitä kuvantamiseen. XEOL-kuvantamisen mekanismi ja toimintaperiaate on esitetty kuvassa 1. XEOL-kuvantamisessa elävien organismien läpi menevä pieni röntgensädeannos mahdollistaa tietokonekromatografian käytön, kun taas elottoman aineen kuvantaminen mahdollistaa sovelluksia laadunvalvontaan ja turvatarkastuksiin. Sädeannoksen tulisi olla riittävän pieni sovelluksien käytön turvallisuuden takaamiseksi, mutta samalla tarvitaan korkea resoluutiota ja selkeää kontrastia, jotta kuvien tulkitseminen olisi mahdollisimman helppoa. XEPL taas on hyödyllinen viritystilansa suhteellisen pitkästä kestosta, joka voi parantaa kuvantamisen herkkyyttä. Yksi merkittävistä eduista röntgenkuvantamisella on sen kudoksen läpäisykyky. Röntgensäteillä ei ole kudoksen läpäisevyyteen rajoitusta, kun taas UV-vis ja NIR voivat läpäistä kudosta vain noin 0,5–2,5 mm ja 8–10 mm. Kuvantamisen herkkyudessa, röntgensäteilyn läpäisykyvystä ja virityksen pitkäkestoisuudessa on huomattu olevan mahdollisuuksia biolääketieteellisessä kuvantamisessa, esimerkiksi syöpätutkimuksessa. [1]

4.1 XEOL-kuvantaminen

XEOL-kuvantamisessa röntgensäteet virittävät lantanidiseostetun fluoridiloisteaineen ja aiemmin esitetyn mekanismin mukaisesti tuottavat luminesenssia. Lantanidiseostettujen fluoridiloisteaineiden on huomattu mahdollistavan korkeanlaatuista kuvantamista. XEOL-kuvantamisesta on monia etuja perinteisiin kuvantamistekniikoihin verrattuna, joita on aiemmassa kappaleessa jo kuvattu. Erityisesti lantanidiseostettujen fluoridiloisteaineiden, kuten $\text{NaYF}_4:\text{Ce}/\text{Tb}$ on osoitettu antavan tarkkoja kuvia yksityiskohtaisista rakenneosista, mikä on tärkeää korkean resoluution kuvantamisessa. XEOL-kuvantamisessa on kuitenkin haasteita, kuten säteilyannoksen määrä. Huolellinen tutkimus ja kehitys on tärkeää, jotta voidaan varmistua röntgenannosten pysyvän turvallisissa rajoissa, samalla kun maksimoidaan kuvanlaatua ja resoluutiota. [1]

Tällä hetkellä on tutkittu useaa eriä lantanidiseostettua fluoridiloisteainetta XEOL-kuvantamiseen. NaYF_4 , LaF_3 , CaF_2 , LiLuF_4 sekä NaLuF_4 ovat osoittaneet lupaavia tuloksia isäntämateriaaleiksi lantanidien seostamiseen XEOL-kuvantamissovelluksissa. Yleisimpiä seostusioneita ovat Ce^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} sekä Eu^{2+} . XEOL-kuvantamisessa tärkeimpinä ominaisuuksina pidetään korkeaa luminesenssin intensiteettiä, fotostabiilisuutta sekä korkeaa röntgenabsorptiota. [1]

4.2 XEPL-kuvantaminen ja muita sovelluksia

XEPL-kuvantamisessa röntgensäde virittää lantanidiseostetun fluoridiloisteaineen, joka aiemmin esitetyn mekanismin mukaisesti tuottaa kestoluminesenssia. XEPL-kuvantamiseen haluttuja ominaisuuksia ovat pitkä kestoluminesenssi ja laaja emissioalue. Merkittävimmät erot XEPL- ja XEOL-kuvantamisessa ovat emission kesto (varastoituneiden energiatilojen purkautuminen), toimintamekanismi ja sovellusten kohteet. XEPL-kuvantamisessa tarvitaan kestoluminesenssia pitkäkestoiseen kuvantamiseen ja kuvalaadun parantamiseen. NaYF_4 : (Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} tai Tm^{3+})@ NaYF_4 nanopartikkelien on huomattu olevan lupaavia in vivo-kuvantamisen sovelluksiin, kuten kasvainten, verenkierron ja syvien sisäelinten kuvaukseen. [1]

XEPL:a käytetään myös muissa sovelluksissa, kuten desinfiointi, sterilointi, optisen informaation- ja datan varastointi. Desinfiointin ja sterilisoinnin sovelluksista yksi hyvä esimerkki on bakteerien ja virusten tappaminen. XEPL-materiaalit voivat tuottaa kestoluminesenssia UV-alueella, erityisen tärkeä tässä sovelluksessa on UVC-alue, joka tunnetusti tappaa viruksia ja bakteereja. Haasteena tällä sovelluksella on löytää tarpeeksi tehokkaita, kestäviä ja helposti valmistettavia materiaaleja maksimoimaan XEPL:n tehokkuuden ja keston. XEPL-materiaalien on huomattu myös sopivan optisen informaation- ja datanvarastointiin. Joillain XEPL-materiaaleilla, kuten CaF_2 :Dy@ NaYF_4 :Yb/Er, CaF_2 :Dy@ NaYF_4 :Yb/Tm ja Na_3HfF_7 :Yb/Er on ominaisuus varastoida tietoa visuaalisesti havaittavissa olevassa muodossa. On mahdollista tallentaa kuvioita tai erilaista tietoa materiaaliin, joka vapauttaa valoa tietyllä aallonpituudella, kun materiaali on aktivoitu röntgensäteillä. Tämän jälkeen valon intensiteetin voimistaminen tai himmentäminen voidaan tehdä esimerkiksi lämpötilan avulla. Tämän sovelluksen hyvä puoli on, että se mahdollistaa tiedon tallennusta ilman jatkuvaa virransyöttöä.

5 Yhteenveto

Röntgenviritteiset lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet ovat olleet kiinnostuksen kohteena niiden laajojen sovellusmahdollisuuksien takia röntgenkuvantamisessa, biolääketieteessä ja optisen tiedon tallentamisessa. Tämän tutkielman keskiössä ovat lantanidi-ionien, kuten Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} ja Eu^{3+}

ainutlaatuiset ominaisuudet, kuten laajat energiatilat ja 4f-4f-siirtymät, jotka mahdollistavat tehokkaan röntgenviritteisen luminesenssin fluoridipohjaisissa isäntämateriaaleissa kuten NaYF₄ sekä NaLuF₄. [1]

Lantanidiseostetut fluoridiloisteaineet tarjoavat erinomaisia optisia ominaisuuksia niiden edellä mainittujen laajojen energiatilojen ja monivaiheisten energiansiirtoprosessien vuoksi. Lantanidien energiansiirtoprosessit eivät ainoastaan paranna fluoridiloisteaineiden emissiota vaan myös laajentavat käytettävissä olevaa emissiospektriä UV-alueesta NIR-alueeseen. Lantanidi-ionit toimivat loisteaineissa aktivaattoreina, jotka voivat virittyä ja myös varastoida viritystä parantaen luminesenssia verrattuna perinteisiin loisteaineisiin. [1], [2]

Erityisesti lantanidi-ionien röntgenabsorptiokyky ja kyky siirtää energiaa alemmille energiatiloille tekee niistä avaintekijöitä XEOL- ja XEPL-sovelluksissa. Nämä ilmiöt ovat tärkeä edistysaskel seuraavan sukupolven röntgenkuvantamiseen. Ne tarjoavat mahdollisuuksia lääketieteelliseen kuvantamiseen ja syöpähoitoon. Erityisesti XEOL- ja XEPL-kuvantamisen yhdistäminen mahdollistaa elävien organismien kuvantamisen turvallisesti hyvällä kuvanlaadulla. [1]

Lantanidiaktivaattorien käyttö fluoridiloisteaineissa on osoittautunut tehokkaaksi, sillä se mahdollistaa laajoja muokattavia emissioalueita, mikä tekee näistä materiaaleista soveltuvia kandidaatteja erilaisiin optisiin sovelluksiin mukaan lukien näyttötekniikkaan ja optiseen tiedonsalaukseen. Lantanidi-ionien seostaminen fluoridiloisteaineisiin voi tuottaa spesifejä emissiospektrejä ja väriominaisuuksia sovelluksiin, joissa väripuhtaus ja fotostabiilisuus ovat tärkeitä. [1], [2], [4]

Näiden materiaalien tutkimus on tärkeässä roolissa seuraavan sukupolven sovelluksissa, ja ne tarjoavat paljon etuja perinteisiin loisteaineisiin verrattuna. Lantanidiseostettujen fluoridiloisteaineiden etuina ovat alhainen toksisuus, hyvä fotostabiilisuus ja erityisesti niiden mahdollisuus säätää emission aallonpituusalue sovelluskohtaisesti. Nämä ominaisuudet tekevät niistä hyviä kandidaatteja seuraavan sukupolven loisteaineiksi. Tulevaisuuden tutkimus voi johtaa uusiin merkittäviin löydöksiin ja parannuksiin niin teollisuuden kuin lääketieteen sovelluksissa. Lantanidiseosteutu fluoridiloisteaineet ovat tärkeitä materiaaleja nykyaikaisessa kemiassa ja ne voivat avata paljon uusia mahdollisuuksia kehitykselle ja sovelluksille tulevana vuosina [1], [2], [5], [6]

LÄHTEET

- [1] L. Lei *et al.*, “Next generation lanthanide doped nanoscintillators and photon converters,” *eLight* 2022, 2:17 *Springer*. doi: 10.1186/s43593-022-00024-0.
- [2] L. Li *et al.*, “Mechanism of the trivalent lanthanides’ persistent luminescence in wide bandgap materials,” *Light Sci Appl*, vol. 11, no. 1, 2022, doi: 10.1038/s41377-022-00736-5.
- [3] M. Berger, Q. Yang, and A. Maier, *Medical Imaging Systems: An Introductory Guide*, vol. 11111 LNCS. 2018.
- [4] G. Tessitore, G. A. Mandl, S. L. Maurizio, M. Kaur, and J. A. Capobianco, “The role of lanthanide luminescence in advancing technology,” *RSC adv.*, 2023, 13, 17787. doi: 10.1039/d3ra00991b.
- [5] S. Purohit and N. Bhojak, “The Absorption Spectra of Some Lanthanide (III) Ions,” *Research and Reviews: Journal of Chemistry*, vol. 2, no. 2, 10-12, 2013.
- [6] H. K. Kim, J. B. Oh, N. S. Baek, S. G. Roh, M. K. Nah, and Y. H. Kim, “Recent progress in luminescent lanthanide complexes for advanced photonics applications,” *Bull Korean Chem Soc*, vol. 26, no. 2, 201-214 2005, doi: 10.5012/bkcs.2005.26.2.201.
- [7] C. A. MacDonald, “AN INTRODUCTION TO: X-Ray Physics, Optics, and Applications,” *Princeton University Press*, 2017. doi: 10.2307/j.ctvc778x6.
- [8] E. Longo, F. de Almeida La Porta, “*Recent Advances in Complex Functional Materials*,” *Springer* 2017. doi: 10.1007/978-3-319-53898-3.
- [9] K. Huang *et al.*, “Three-Dimensional Colloidal Controlled Growth of Core-Shell Heterostructured Persistent Luminescence Nanocrystals,” *Nano Lett*, vol. 21, no. 12, 4903-4910. 2021, doi: 10.1021/acs.nanolett.0c04940.
- [10] Y. Liu *et al.*, “Significantly Enhanced Afterglow Brightness via Intramolecular Energy Transfer,” *ACS Mater Lett*, vol. 3, no. 6, 713-720. 2021, doi: 10.1021/acsmaterialslett.1c00183.
- [11] V. Pawade, R. Kohale, S. Dhole and H. Swart. “*Phosphor Handbook*,” *Elsevier*, 2023. doi: 10.1016/c2020-0-03627-3.
- [12] B. M. Walsh, “Judd-Ofelt theory: principles and practices,” in *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, *Springer*, 2006. doi: 10.1007/1-4020-4789-4_21.
- [13] P. Pei *et al.*, “X-ray-activated persistent luminescence nanomaterials for NIR-II imaging,” *Nat Nanotechnol*, vol. 16, no. 9, 1011-1018, 2021, doi: 10.1038/s41565-021-00922-3.