



**TURUN
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen
tiedekunta

Kestoluminesenssimateriaalit biofotonisissa implanttisovelluksissa

Kemian laitos
Älykkäiden materiaalien kemia
Pro gradu -tutkielma
Laajuus: 30 op

Laatija:
Jenni Ali-Penttilä

5.6.2026
Turku

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

Pro gradu -tutkielma

Pääaine: Kemia

Tekijä: Jenni Ali-Penttilä

Otsikko: Kestoluminesenssimateriaalit biofotonisissa implanttisovelluksissa

Ohjaajat: Mika Lastusaari, Anssi Peuronen ja Joshua Baggott

Sivumäärä: 42 sivua

Päivämäärä: 5.6.2026

Työssä valmistettiin $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$ -materiaaleja, joiden avulla pyrittiin selvittämään, voidaanko isäntähilan koostumusta muokkaamalla saavuttaa Tm^{3+} -ionin 475 nm:n upkonversioemissiolla virittyvä kestoluminesenssimateriaali biofotonisia implanttisovelluksia varten. Kestoluminesenssillä tarkoitetaan ilmiötä, jossa valon emissio jatkuu virityslähteen poistamisen jälkeen. Upkonversioemissioon perustuvan lähestymistavan etuna on, että implantti voidaan virittää elimistöön sijoittamisen jälkeen hyvin kudosta läpäisevällä NIR-valolla.

Biofotonisten implanttien toiminta perustuu bioaktiivisesta lasista valmistettujen huokoisten ja kolmiulotteisten tukirakenteiden sijoittamiseen elimistöön korvattavan luukudoksen tilalle. Tukirakenne jäljittelee oikeaa luukudosta tarjoten kasvualustan uusille soluille. Elimistössä bioaktiivinen lasi liukenee, jolloin sen pinnalle muodostuu implantin ja ympäröivän luukudoksen sitoutumisen mahdollistava hydroksiapatiittikerros. Biofotonisissa implanteissa kestoluminesenssimateriaali voisi toimia paikallisena ja pitkäkestoisena valonlähteenä mahdollistaen valokytettävien lääkeaineiden hallitun vapauttamisen tukirakennetta ympäröivään kudokseen.

Tutkielman lähtökohtana toimi kaksi tunnettua kestoluminesenssimateriaalia: 365 nm:n virityksellä vihreänä loistava $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ sekä 450 nm:n virityksellä punaisena loistava $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Oletuksena oli, että materiaalin viritys- ja emissioaallonpituuksiin voidaan vaikuttaa korvaamalla SrAl_2O_4 -isäntähilan alumiinia asteittain galliumilla. Työssä valmistettiin kiinteän faasin synteessillä kaksi kuuden näytteen sarjaa, jotka sisälsivät eri Al/Ga-suhteita. Sulatteen vaikutusta tutkittiin valmistamalla toinen sarja ilman sulatetta. Valmistetuista Al/Ga-sarjoista valittiin kaksi isäntähilakoostumusta, joihin seostettiin vuorotellen eri lantanideja Dy:n tilalle. Näytteiden alkuainekoostumus ja rakenne määritettiin XRF- sekä XRD-mittauksilla. Optisia ominaisuuksia tutkittiin emissio-, viritys-, jälkiloiste- ja luminanssimittauksilla.

Tulosten perusteella sekä alumiinia että galliumia sisältävän $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$ -faasin synteesi on mahdollista. Sulatteen käytön havaittiin parantavan materiaalin kiteytymistä sekä luminesenssin intensiteettiä ja kestoaa. Isäntähilan Al/Ga-suhde, käytetty koaktivaattori ja viritysaallonpituus vaikuttivat emission aallonpituuteen ja jälkiloisteeseen. Tässä työssä kehitetyt kestoluminesenssimateriaalit tarjoavat tietoa isäntähilan koostumuksen ja seosionien vaikutuksesta viritys-, emissio- ja jälkiloisteominaisuuksiin, mikä antaa lisää työkaluja kestoluminesenssimateriaalien optimoimiseen biofotonisia implanttisovelluksia ajatellen.

Avainsanat: kestoluminesenssi, kiinteän faasin synteesi, biofotoniset implanttisovellukset, upkonversioemissio, kudosteknologia, bioaktiivinen lasi, 3D-tulostetut tukirakenteet

Sisällysluettelo

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | Johdanto | 4 |
| 1.1 | Kestoluminesenssi ilmiönä | 5 |
| 1.1.1 | Seosionien vaikutus kestoluminesenssiin | 6 |
| 1.1.2 | Kestoluminesenssin virittäminen Yb ³⁺ / Tm ³⁺ -upkonversioemissiolla | 7 |
| 1.2 | Bioaktiivinen lasi kudosteknologiassa | 9 |
| 1.2.1 | Bioaktiivisen lasin rakenne | 10 |
| 1.3 | Valo kliinisissä sovelluksissa | 11 |
| 1.3.1 | Valon kudosläpäisykyky ja fototoksisuus | 11 |
| 1.3.2 | Valofarmakologia ja valovasteinen lääkeannostelu | 12 |
| 1.4 | Biofotoniset implantit | 13 |
| 1.4.1 | Upkonvertoivat nanopartikkelit valonlähteinä | 13 |
| 1.4.2 | Kestoluminesenssimateriaalit jatkuvina valonlähteinä | 15 |
| 1.4.3 | Biofotonisten implanttien bioyhteensopivuus | 16 |
| 2 | Materiaalit ja menetelmät | 18 |
| 2.1 | Kestoluminesenssimateriaalien syntetisointi | 18 |
| 2.1.1 | Al/Ga-sarjat | 18 |
| 2.1.2 | Al/Ga-isäntähilat 80/20 ja 40/60 eri Ln ³⁺ -koaktivaattoreilla | 19 |
| 2.2 | Karakterisointimenetelmät | 19 |
| 2.2.1 | Röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF) | 19 |
| 2.2.2 | Jauheröntgendiffraktio (PXRD) | 19 |
| 2.2.3 | Luminesenssi | 20 |
| 2.2.4 | Luminanssi ajan funktiona | 20 |
| 3 | Tulokset | 21 |
| 3.1 | Al/Ga-sarjat Eu²⁺- ja Dy³⁺-ioneilla seostettuina | 21 |
| 3.2 | Al/Ga-isäntähilat 80/20 ja 40/60 Eu²⁺- ja Ln³⁺-ioneilla seostettuina | 31 |
| 4 | Johtopäätökset | 40 |
| | Lähteet | 43 |

1 Johdanto

Kestoluminesenssi tai jälkiloiste tarkoittaa ilmiötä, jossa valon emissio jatkuu pitkään virityslähteen poistamisen jälkeen. Lantanideilla seostetut alkalimetallien aluminaatit ovat kestoluminesenssimateriaaleja, jotka ovat herättäneet laajaa kiinnostusta niiden kirkkaan ja hyvin pitkäkestoisen luminesenssin sekä kemiallisen vakauden vuoksi. Tutkielman lähtökohtana oli yksi tutkituimmista kestoluminesenssimateriaaleista, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, jossa SrAl_2O_4 toimii isäntähilana ja Eu^{2+} -ionit aktivaattoreina eli luminesenssikeskuksina¹. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ virittyy parhaiten 365 nm:n virityksellä ja emission huippu havaitaan 520 nm:n kohdalla, vihreällä aallonpituusalueella².

Viritys- ja emissioaallonpituuksien huippuihin voidaan vaikuttaa muokkaamalla isäntähilaa sekä lisäämällä muita seosioneja koaktivaattoreiksi. Isäntähilan rakenne vaikuttaa Eu^{2+} -ionien 5d-orbitaalien energioihin, mikä heijastuu luminesenssin väriin ja intensiteettiin. Jälkiloisteen elinikää ja intensiteettiä voidaan parantaa lisäämällä trivalentteja lantanidi-ioneja koaktivaattoreiksi. Yleisesti koaktivaattoreiden ajatellaan vaikuttavan materiaalin elektroniloukkuihin. Erityisesti Dy^{3+} -ionin lisäämisen on havaittu pidentävän $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ -materiaalin jälkiloisteen kestoa ja kasvattavan sen intensiteettiä merkittävästi.¹

Työn tavoitteena oli kehittää materiaali, joka tuottaisi mahdollisimman tehokkaasti vihreää kestoluminesenssia Tm^{3+} -ionin upkonversioemission virittämänä. Upkonversiolla tarkoitetaan ilmiötä, jossa emittoidun valon aallonpituus on lyhyempi kuin viritysväli aallonpituus. Toisin sanoen, emittoidun fotonin energia on siis suurempi verrattuna absorboituneen fotonin energiaan.³ Tm^{3+} -ionilla havaitaan sininen upkonversioemissio 475 nm:n aallonpituudella⁴. $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ on punaisena loistava kestoluminesenssimateriaali, joka virittyy parhaiten 450 nm:n viritysaallonpituudella ja emission huippu havaitaan 620 nm:n kohdalla⁵. Tämän perusteella oletuksena työlle oli, että vaihdettaessa SrAl_2O_4 -isäntähilaa alumiinin tilalle asteittain galliumia, viritys- ja emissiospektrien huippuja saadaan siirrettyä korkeammille aallonpituuksille Ga-pitoisuuden kasvaessa. Tällöin sopivan Al/Ga-suhteen sisältävä materiaali voitaisiin virittää Tm^{3+} -ionin 475 nm:n upkonversioemissiolla.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -kestoluminesenssimateriaalin käyttöä paikallisena valonlähteenä 3D-tulostetuissa, bioaktiivisesta lasista valmistetuissa biofotonisissa implanteissa on tutkittu viime vuosina. Biofotonisissa implanteissa kestoluminesenssimateriaalin pitkäkestoista luminesenssia voitaisiin hyödyntää valokytkettävien lääkkeiden *in situ* -aktivoinnissa.

Bioaktiivisia lasirakenteita käytetään kudosteknologiassa vaurioituneiden kudosten uudistamiseen, korjaamiseen ja korvaamiseen. Tukirakenteessa loisteaineen pitkäkestoinen luminesenssi toimii paikallisena valonlähteenä, joka aktivoi valokytkettävät lääkkeet implantissa. Useimmat kestoluminesenssimateriaalit virittyvät kudosta heikosti läpäisevällä UV/Vis-valolla, jolloin ne täytyy virittää ennen implantin sijoittamista kehoon. Upkonversioemissioon perustuvan lähestymistavan etuna on, että viritys voidaan toteuttaa kudosta hyvin läpäisevällä NIR-valolla, mikä mahdollistaa kestoluminesenssimateriaalin virittämisen implantissa kehoon sijoittamisen jälkeen.³

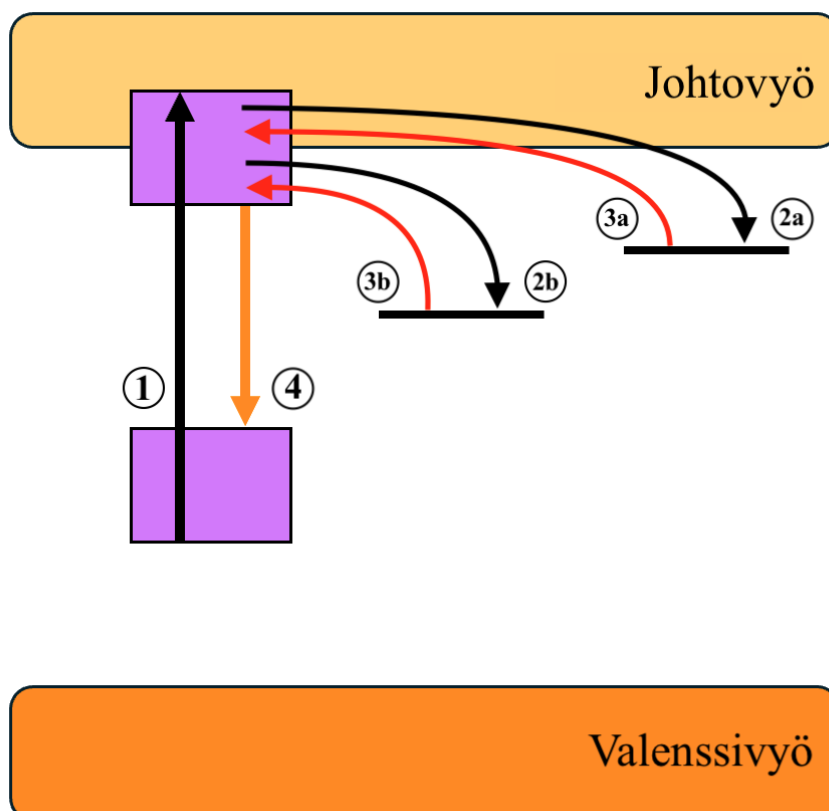
Tässä työssä valmistettujen $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -materiaalien avulla pyrittiin selvittämään, voidaanko isäntähilan koostumusta muokkaamalla saavuttaa kestoluminesenssimateriaali, joka on tehokkaasti viritettävissä Tm^{3+} -ionin upkonversioemissiolla biofotonisia implanttisovelluksia varten. Lisäksi tutkittiin, miten Dy^{3+} -koaktivaattorin korvaaminen muilla trivalenteilla lantanidi-ioneilla vaikuttaa materiaalin luminesenssi- ja jälkiloisteominaisuuksiin.

1.1 Kestoluminesenssi ilmiönä

Kestoluminesenssin mekanismi perustuu energian varastoitumiseen ja hitaaseen vapautumiseen materiaalissa olevista loukuista. Energia varastoituu loukkuihin varauksenkuljettajien avulla ja vapautuu loukuista lämpöenergian vaikutuksesta. Varauksenkuljettajat voivat olla elektroneja tai aukkoja. Loukut muodostuvat materiaalissa olevista pistevirheistä, kuten vakansseista, välisija-atomeista tai seosioneista. Vakansseja ja välisija-atomeja esiintyy materiaaleissa luontaisesti ja niiden määrää voidaan kasvattaa esimerkiksi korkeammalla synteesilämpötilalla. Seosionit voivat toimia itsessään loukkuina tai luoda materiaaliin uusia loukkuja seostuksen yhteydessä varauskompensaation vaikutuksesta, jos seostettavan ionin varaus eroaa isäntäionin varauksesta.⁶

Kestoluminesenssiin osallistuvat isäntähila, luminesenssikeskus, seosionit ja loukut. Luminesenssikeskuksia kutsutaan myös aktivaattoreiksi ja muita seosioneja koaktivaattoreiksi. Kestoluminesenssin mekanismi voidaan jakaa yleisesti neljään vaiheeseen, jotka on esitetty kuvassa 1. Ensimmäisessä vaiheessa aktivaattorin elektroni siirtyy perustilasta virittyneeseen tilaan (1). Jos isäntähilan johtovyö ja aktivaattorin virittynyt tila ovat tarpeeksi lähekkäin, elektroni voi karata virittyneestä tilasta johtovyölle, törmätä virheeseen ja jäädä loukkuun (2a). Elektroni voi kulkeutua loukkuun myös tunneloitumalla, jolloin sen ei tarvitse kulkea johtovyön läpi (2b). Lämpöenergian absorptio käynnistää käänteisen prosessin, jossa elektroni siirtyy johtovyön (3a) tai tunneloinnin (3b) kautta aktivaattorin virittyneeseen tilaan. Elektroni

voi jäädä myös uudelleen loukkuun, mikä edelleen pidentää luminesenssin kestoa⁷. Kestoluminesenssi havaitaan elektronin siirtyessä takaisin aktivaattorin perustilaan (4). Materiaaleissa, joissa Eu^{2+} -ioni toimii luminesenssikeskuksena ensimmäisen vaiheen virittyminen ja viimeisen vaiheen perustilaan palautuminen tapahtuvat $4f^7$ -perustilan ja $4f^65d^1$ -viritystilan välillä. Tällöin Eu^{2+} -ioni hapettuu virityksessä Eu^{3+} -ioniksi ja pelkistyy takaisin emissiossa.⁶



Kuva 1. Kestoluminesenssimekanismin vaiheet: elektronin virittyminen (1), elektronin loukuttuminen johtovyön kautta (2a) tai tunneloitumalla (2b), elektronin siirtyminen takaisin virittyneeseen tilaan johtovyön kautta (3a) tai tunneloitumalla (3b) ja kestoluminesenssina havaittava elektronin siirtyminen takaisin perustilaan (4). Kuva on mukailtu lähteestä⁶.

1.1.1 Seosionien vaikutus kestoluminesenssiin

Seostamattomalla SrAl_2O_4 -materiaalilla voidaan havaita jonkin verran heikkoja ja huoneenlämmössä sammuvia luminesenssiominaisuuksia röntgensäteilytyksen jälkeen. Tämän luminesenssin on osoitettu johtuvan materiaalin sisäisistä virheistä ja metalliepäpuhtauksista. Yhdisteen voimakas, vihreä kestoluminesenssi saadaan, kun isäntähilaan seostetaan Eu^{3+} -ioneja. Samankokoisten ionisäteiden vuoksi Eu^{3+} -ionit sijoittuvat rakenteessa ensisijaisesti

Sr^{2+} -ionien paikoille ja pelkistyvät Eu^{2+} -ioneiksi. Luminesenssiominaisuudet tulevat edellä mainituista Eu^{2+} -ionien $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -siirtymistä.⁷

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ -materiaaliin seostetaan tavallisesti myös Dy^{3+} -ioneja tai muita trivalentteja lantanidi-ioneja, joiden on todettu parantavan jälkiloisteen intensiteettiä ja kestoa merkittävästi. Myös trivalentit lantanidi-ionit asettuvat rakenteessa pääosin Sr^{2+} -ionien paikoille. Ln^{3+} -ionien lisäämisen on tiedetty jo pitkään parantavan Eu^{2+} -kestoluminesenssimateriaalien jälkiloisteominaisuuksia, mutta tarkka selitys mekanismille on pysynyt epäselvänä. Viimeaikaiset tutkimukset viittaavat siihen, että Dy^{3+} -ionit osallistuvat loukkumekanismiin pelkistymällä Dy^{2+} -ioneiksi samalla, kun Eu^{2+} -ionit hapettuvat Eu^{3+} -ioneiksi. Näin ollen vaikuttaisi siltä, että Ln^{3+} -ionit toimivat materiaalissa aktiivisina elektroniloukkuina, vaikuttaen siten jälkiloisteeseen. Lisäksi Ln^{3+} -koaktivaattoreiden on havaittu muokkaavan loukkujen syvyysjakaamaa. Loukkujen syvyys on keskeinen jälkiloisteen kestoon vaikuttava tekijä, sillä matalat loukut tyhjenevät nopeasti huoneenlämmössä, kun taas syvemmät loukut pystyvät varastoimaan elektroneja pidempään. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -materiaalissa loukkujen syvyydet sijoittuvat tyypillisesti 0,5–0,7 eV:n välille, mikä on hyvin soveltuva alue huoneenlämmössä tapahtuvalle pitkäkestoiselle luminesenssille.⁷

Booripohjaisia sulatteita, kuten B_2O_3 ja H_3BO_3 , käytetään yleisesti lantanideilla seostettujen alkalimetallien aluminaattien synteessissä parantamaan loisteaineen kiteisyyttä, stabiloimaan tiettyjä faaseja ja alentamaan reaktiolämpötilaa. Useiden tutkimusten mukaan boori ei kuitenkaan toimi pelkästään inerttinä sulatteena, vaan osallistuu kestoluminesenssin kannalta keskeisiin tekijöihin vaikuttamalla isäntähilan rakenteeseen ja muiden seosionien käyttäytymiseen. Esimerkiksi BO_4 -ryhmien on osoitettu korvaavan AlO_4 -ryhmiä, mikä johtaa yksikkökopin tilavuuden pienenemiseen ja rakenteellisen epäjärjestyksen lisääntymiseen. Lisäksi boorin on havaittu vaikuttavan Dy^{3+} -ionien luminesenssiin ja sijoittumiseen isäntähilassa, sillä se stabiloi trivalentteja lantanidi-ioneja Sr^{2+} -paikoilla.⁷

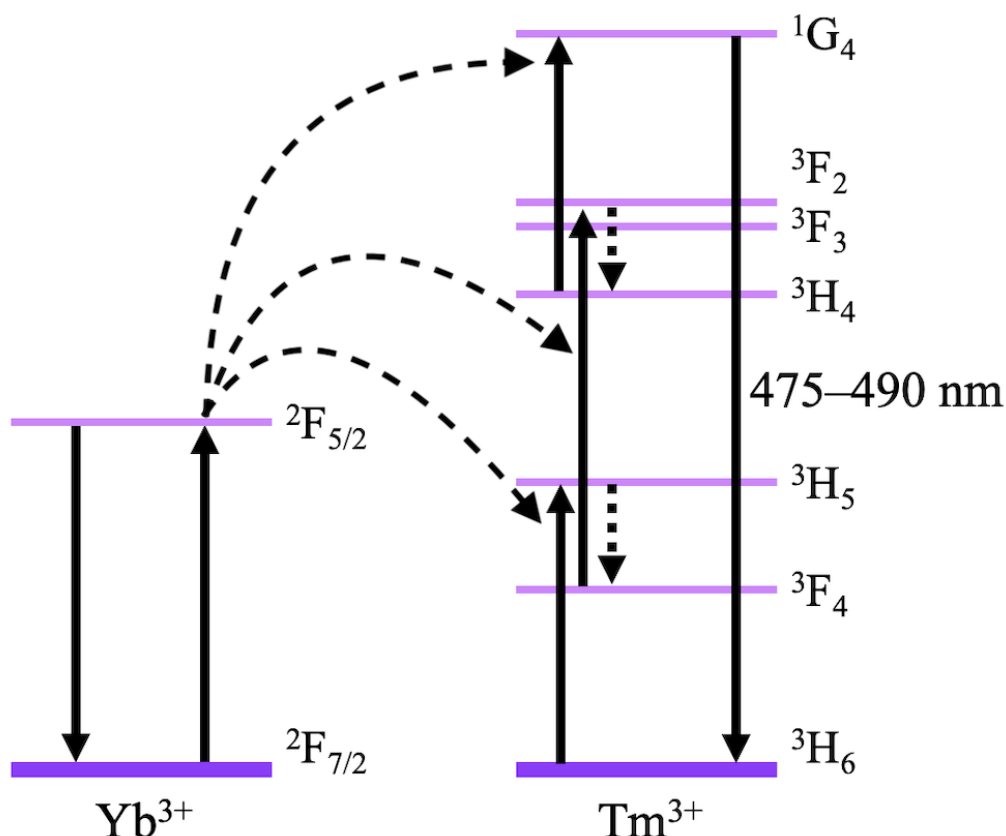
1.1.2 Kestoluminesenssin virittäminen $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -upkonversioemissiolla

Upkonversiolla tarkoitetaan optista prosessia, jossa matalaenerginen säteily muunnetaan korkeaenergiseksi säteilyksi. Tällöin esimerkiksi lähi-infrapunasäteily (NIR) voidaan muuntaa näkyväksi valoksi (Vis) tai ultraviolettisäteilyksi (UV). Lantanideilla seostettuja upkonvertoivia nanopartikkeleita hyödynnetään laajasti biofotonisissa sovelluksissa niiden NIR-viritettävyyden ansiosta. Upkonvertoivat nanopartikkelit koostuvat tyypillisesti oksidi-, fluoridi- tai fosfaattipohjaisesta isäntähilasta, johon on seostettu aktivaattori- ja herkistinioneja.

Yleisimmin käytettyjä ionipareja ovat Er^{3+} -, Tm^{3+} - tai Ho^{3+} -aktivaattori-ionit yhdessä Yb^{3+} -herkistinionien kanssa.⁸ Esimerkiksi $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ -nanopartikkeleita on hyödynnetty biofotonisissa implanteissa $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -materiaalin kestoluminesenssin aktivoimiseen.³

Energiansiirtoupkonversio (engl. *energy-transfer upconversion, ETU*) on yleisin ja tehokkain upkonversiomekanismi $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -seostetuissa nanopartikkeleissa. Mekanismissa herkistinioni absorboi fotonin ja siirtää energiansa peräkkäisissä vaiheissa aktivaattori-ionille, joka emittoi viritystä korkeaaenergisempää säteilyä. Yb^{3+} - ja Tm^{3+} -ionien välisessä ETU-mekanismissa Yb^{3+} -ionit absorboivat NIR-alueen 980 nm:n säteilyä virittyen $^2\text{F}_{7/2}$ -perustilasta $^2\text{F}_{5/2}$ -viritystilaan. Ensimmäisessä energiansiirron vaiheessa virittynyt Yb^{3+} -ioni siirtää energiansa Tm^{3+} -ionille, jolloin Tm^{3+} -ionin elektroni virittyy $^3\text{H}_5$ -tilalle ja relaksoituu nopeasti metastabiilille $^3\text{F}_4$ -tilalle. Toisessa vaiheessa uusi virittynyt Yb^{3+} -ioni siirtää energiaa Tm^{3+} -ionille, mikä johtaa virittymiseen $^3\text{F}_4$ -tilalta $^3\text{F}_2$ - ja $^3\text{F}_3$ -tiloille ja edelleen relaksaatioon $^3\text{H}_4$ -tilalle. Kolmannessa energiansiirtovaiheessa Tm^{3+} -ioni virittyy korkealle $^1\text{G}_4$ -tilalle.⁸

Upkonversioemissio havaitaan, kun elektroni siirtyy $^1\text{G}_4$ -viritystilasta $^3\text{H}_6$ -perustilaan. Kuva 2 havainnollistaa $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -upkonversioemission vaiheita. Tämä emissio sijoittuu sinisen valon aallonpituusalueelle 475–490 nm.⁸ Kyseinen aallonpituusalue on merkityksellinen tämän työn kannalta, koska alueen emissiota voitaisiin mahdollisesti hyödyntää $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$ -kestoluminesenssimateriaalien epäsuoraan virittämiseen kudosta hyvin läpäisevän NIR-säteilyn avulla.



Kuva 2. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -upkonversioemission vaiheet. Kuvassa yhtenäiset nuolet edustavat elektronien siirtymiä perustilan ja viritystilojen välillä, kaarevat katkonuolet energiansiirtoa Yb^{3+} -ionilta Tm^{3+} -ionille ja suorat katkonuolet elektronien relaksaatioita. Kuva on mukailtu lähteestä⁸.

1.2 Bioaktiivinen lasi kudosteknologiassa

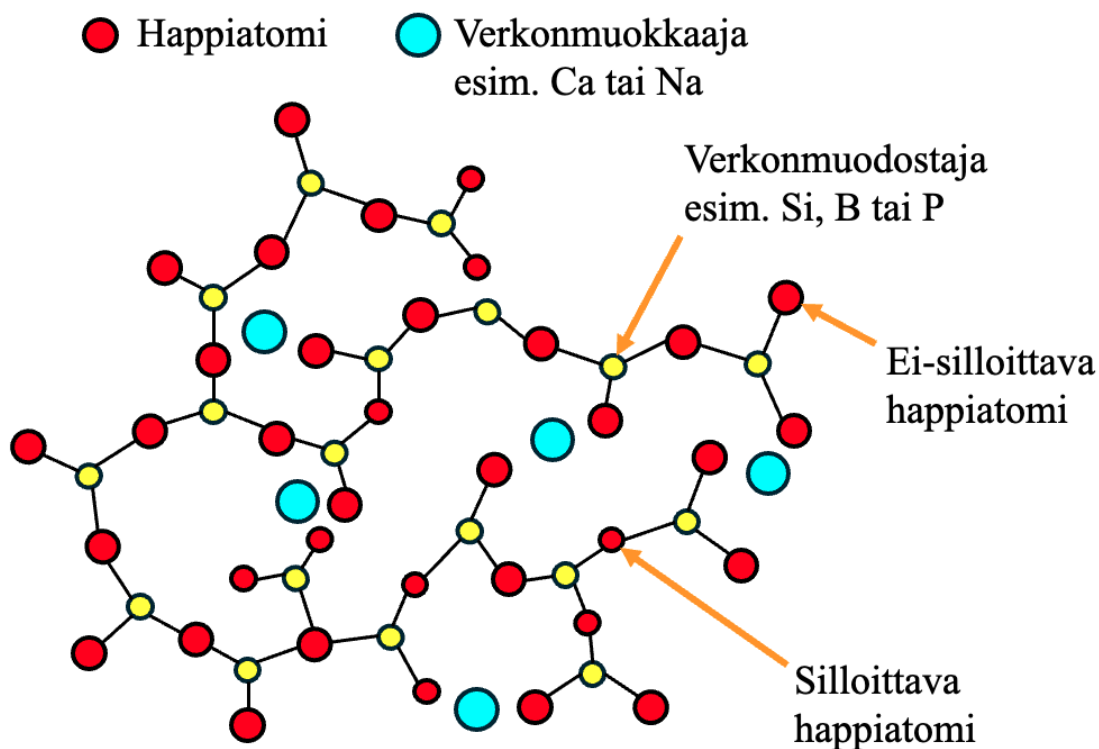
Luu on elävää kudosta, joka uusiutuu jatkuvasti koko yksilön elinkaaren ajan. Luun murtuessa se korjautuu osteoblastien eli luunmuodostajasolujen tuottaessa uutta luukudosta ja osteoklastien eli luunsyöjäsolujen hajottaessa vaurioitunutta kudosta. Synnynnäiset luuston poikkeavuudet, vakavat traumat, osteoporoosi, infektiot tai kasvaimen poistosta aiheutuvat kudostenetykset voivat kuitenkin johtaa tilanteisiin, joissa luontainen uudistumisprosessi ei riitä. Kudosteknologian keinoilla voidaan korjata ja korvata vaurioitunutta tai sairasta kudosta biomateriaalien avulla.⁹

Bioaktiivisesta lasista valmistetut huokoiset, kolmiulotteiset tukirakenteet (engl. *scaffolds*) jäljittelevät luukudoksen rakennetta ja tarjoavat kasvualustan uusille soluille. Huokoinen rakenne mahdollistaa ravinteiden, solujen ja ionien diffuusion sekä kuljetuksen. Bioaktiivisuudella viitataan materiaalin kykyyn olla vuorovaikutuksessa biologisen ympäristön kanssa. Elimistössä bioaktiivinen lasi liukenee ja vapauttaa ioneja, mikä johtaa kalsiumfosfaattipitoisen kerroksen muodostumiseen implantin pinnalle. Kerros kiteytyy luun

mineraalikoostumusta vastaavaksi hydroksiapatiitiksi, joka mahdollistaa implantin ja ympäröivän luukudoksen välisen kemiallisen sidoksen muodostumisen. Bioaktiivisen lasin kyky muodostaa suora sidos elävään kudokseen erottaa sen perinteisistä inerteistä implanttimateriaaleista.⁹

1.2.1 Bioaktiivisen lasin rakenne

Bioaktiivisen lasin amorfinen rakenne koostuu verkonmuodostajista, verkonmuokkaajista ja välioksidoista. Verkonmuodostajat, kuten SiO_2 , B_2O_3 ja P_2O_5 , muodostavat kolmiulotteisen rakenteen happisiltojen välityksellä. Näin ollen bioaktiiviset lasit voidaan jakaa silikaatti-, boori- ja fosfaattipohjaisiin lasihin niiden verkkorakenteen mukaan. Verkonmuokkaajat, kuten alkalimetalli- ja maa-alkalimetallioksidit katkaisevat verkkorakenteen muodostamalla ei-silloittavia happiatomeja. Välioksidit voivat toimia joko verkonmuodostajina tai -muokkaajina. Bioaktiivisen lasin rakennetta on havainnollistettu kuvassa 3.⁹



Kuva 3. Bioaktiivisen lasin muodostuminen verkonmuodostajien ja -muokkaajien kautta. Kuva on mukailtu lähteestä⁹.

Silikaattipohjaiset lasit, kuten 45S5 (Bioglass®) ja S53P4 (BonAlive®) ovat varhaisimpia ja laajimmin käytettyjä bioaktiivisia lasityyppejä. Nimessä 45S5 numero 45 tarkoittaa verkonmuodostajan SiO_2 painoprosenttia ja S5 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ -moolisuhdetta. 45S5-lasin kemiallinen koostumus on 45 % SiO_2 , 24,5 % Na_2O ja CaO sekä 6 % P_2O_5 . S53P4-lasi sisältää

enemmän silikaattia ja vähemmän fosfaattia ja sen kemiallinen koostumus on 53 % SiO₂, 23 % Na₂O, 20 % CaO ja 4 % P₂O₅. 45S5 tunnetaan sen hyvästä bioaktiivisuudesta ja kyvystä sitoutua sekä luu- että pehmytkudokseen, kun taas S53P4:llä on lisäksi elimistössä antibakteerisia ominaisuuksia, jotka ovat peräisin sen liuetessa vapautuvien ionien aiheuttamasta pH:n noususta.⁹

Korvaamalla silikaattipohjaisen lasin sisältämää piitä joko kokonaan tai osittain boorilla saadaan booripohjainen bioaktiivinen lasi. Boorilla on tärkeä rooli elimistön aineenvaihduntaprosesseissa ja sen puutos voi johtaa luuston kehityshäiriöihin. Booripohjaiset lasit liukenevat silikaattilaseihin verrattuna nopeammin ja muodostavat siten myös hydroksiapatiittikerroksen nopeammin. Lisäksi niiden on havaittu edistävän osteoblastisolujen lisääntymistä ja erilaistumista tehokkaasti. Fosfaattipohjaisten lasien liukoisuus riippuu taas voimakkaasti lasin koostumuksesta, mikä mahdollistaa materiaalin hajoamisnopeuden paremman hallinnan elimistössä. Bioaktiivisen lasin ominaisuuksia voidaan edelleen muokata seostamalla rakenteeseen erilaisia metalli-ioneja, kuten Sr²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ tai Mg²⁺. Metallionit voivat vaikuttaa sekä implantin ominaisuuksiin että biologisiin prosesseihin, esimerkiksi nopeuttamalla piidioksidin liukenemistä tai edistämällä uuden luukudoksen muodostumista.⁹

1.3 Valo kliinisissä sovelluksissa

Valo soveltuu erinomaisesti ulkoiseksi ärsykkeeksi biologisten järjestelmien hallintaan sen korkean paikallisen ja ajallisen erotuskyvyn ansiosta. Valosäteily voidaan kohdentaa tarkasti haluttuun kudokseen, ja säteilytyksen kestoa sekä tehoa voidaan säätää nopeasti. Lisäksi valon etuna biologisessa ympäristössä on, että se ei vaikuta tärkeisiin fysiologisiin muuttujiin, kuten lämpötilaan, pH:seen tai ionivahvuuteen¹⁰. Näiden ominaisuuksien vuoksi valon hyödyntämistä on tutkittu laajasti biologisten toimintojen ohjaamisessa sekä sairauksien ehkäisyssä ja hoidossa.¹¹

1.3.1 Valon kudosläpäisykyky ja fototoksisuus

Kliinisissä sovelluksissa keskeinen tekijä on valon aallonpituuden vaikutus sen kykyyn läpäistä biologista kudosta. Useissa biologisissa sovelluksissa käytetyn UV-valon (100–400 nm) merkittävin rajoite on sen heikko kudosläpäisykyky, sillä UV-säteily tunkeutuu kudokseen vain ihon uloimpiin kerroksiin, tyypillisesti noin 0,1–0,5 mm:n syvyyteen. Näkyvän valon kudosläpäisevyys suurenee aallonpituuden kasvaessa. Sininen valo (400–490 nm) kykenee läpäisemään kudosta 0,5–1 mm:n syvyyteen asti, mikä mahdollistaa sen käytön pinnallisten

iho-ongelmien hoidossa. Vihreä, keltainen ja oranssi valo (500–625 nm) ulottuvat verinahan alueelle. Punainen valo (625–750 nm) pystyy tunkeutumaan jo huomattavasti pidemmälle ihonalaiskudoksiin. Kliinisiä sovelluksia ajatellen houkuttelevin vaihtoehto on NIR-valo (750–1400 nm), joka kykenee tunkeutumaan syväkudokseen saakka, jopa 5–10 mm:n syvyydelle. Tämä mahdollistaa säteilyn kohdentamisen esimerkiksi syvällä kudoksessa sijaitseviin kasvaimiin.¹¹

Toinen keskeinen huomioitava tekijä on valon fototoksisuus, joka riippuu voimakkaasti säteilytehosta, altistusajasta ja aallonpituudesta. Fototoksisuudella tarkoitetaan valon aiheuttamaa akuuttia reaktiota elimistössä, joka ilmenee, kun valo aktivoi sille herkkiä yhdisteitä muuttaen ne myrkyllisiksi aineiksi¹². Lyhyen aallonpituuden valo on korkeaenergistä, ja sen fotonit vuorovaikuttavat siten voimakkaasti biomolekyylien kanssa, mikä lisää fototoksisia vaikutuksia. Biologisia sovelluksia ajatellen optimaalisen aallonpituusalue on niin kutsuttu NIR-ikkuna (600–900 nm), jossa vuorovaikutus kudoksen kanssa on vähäistä. NIR-ikkunan alapuolella kudoksen kromoforit, kuten hemoglobiini, myoglobiini ja melaniini, absorboivat säteilyä tehokkaasti, kun taas NIR-ikkunan yläpuolella kudoksen läpäisyä rajoittaa veden absorptio. NIR-alueen läpinäkyvyys ja fototoksisuutta laskeva matalaenerginen säteily tekevät siitä erityisen houkuttelevan valinnan *in vivo* -sovelluksiin.¹¹

1.3.2 Valofarmakologia ja valovasteinen lääkeannostelu

Valoa voidaan hyödyntää biologisten prosessien hallinnassa pääasiassa kahdella tavalla: valofarmakologian avulla ja valovasteisen lääkeannostelun kautta. Valofarmakologiassa säädellään molekyylien bioaktiivisuutta valoärsykkeellä, kun taas valovasteisessa lääkeannostelussa kontrolloidaan lääkeaineiden kuljetusjärjestelmiä valon avulla. Molemmat lähestymistavat perustuvat samoihin valokemiallisiin periaatteisiin ja jakavat yhteisen tavoitteen vaikuttaa tarkasti ja paikallisesti vain kohdekudoksessa.¹¹

Valokemiallisessa hajoamisessa eli fotolyysissä yhdiste hajoaa valon vaikutuksesta. Fotolyysiä voidaan hyödyntää molekyylin, kuten lääkeaineen, aktiivisuuden säätelyssä liittämällä sen rakenteeseen fotolyysille herkkiä suojaryhmiä. Suojaryhmän hajotessa valolle altistumisen seurauksena lääkeaine vapautuu ja sen biologinen aktiivisuus palautuu. Fotolyysin merkittävä rajoite on kuitenkin reaktion irreversiibeliys, minkä vuoksi sitä ei voida hyödyntää järjestelmissä, joissa palautuva säätely on tarpeen. Fotoisomerisaatio mahdollistaa lääkeaineen aktiivisuuden reversiibelin hallinnan. Lääkeaineeseen voidaan liittää valokytkettävä ligandi,

joka käy läpi *trans-cis*-isomerisaation valosäteilytyksen vaikutuksesta. Pimeässä molekyyli pysyy biologisesti inaktiivisena steerisen esteen tai epäsuotuisan sitoutumisaseman vuoksi. Valolle altistuessaan lääkeaineen konformaatio muuttuu, mikä mahdollistaa vuorovaikutuksen kohdemolekyylin kanssa. Fotodimerisaatiolla voidaan muodostaa kovalenttisia sidoksia molekyylien välille valoärsyksen avulla.¹¹

1.4 Biofotoniset implantit

Biofotoniikka on tieteenala, joka tutkii valon ja biologisen aineen välisiä vuorovaikutuksia. Sitä voidaan hyödyntää biokuvantamisessa ja -sensoreissa sekä erilaisissa terapeuttisissa sovelluksissa, kuten valokytkettävien lääkeaineiden vapauttamisessa.¹³ Biofotonisissa implanteissa valoa voidaan hyödyntää useassa eri vaiheessa eri tarkoituksiin. Implantin sisältämät upkonvertoivat nanopartikkelit voidaan virittää hyvin kudosta läpäisevällä NIR-säteilyllä. Nanopartikkelien emissio taas edelleen virittää implantissa olevan kestoluminesenssimateriaalin, joka toimii paikallisena ja pitkäkestoisena valonlähteenä. Tällöin kestoluminesenssimateriaalin jälkiloiste mahdollistaa esimerkiksi valokytkettävien lääkeaineiden vapauttamisen implanttia ympäröivään kudokseen ilman jatkuvaa ulkoista viritystä.¹⁰

1.4.1 Upkonvertoivat nanopartikkelit valonlähteinä

Osiassa 1.3.2 kuvattujen valokemiallisten menetelmien kliininen hyödyntäminen edellyttää, että valo saavuttaa kohdekudoksen turvallisesti, mutta samalla tarpeeksi tehokkaasti. Näiden haasteiden ratkaisemiseksi on kehitetty sovelluksia, joissa hyödynnetään upkonvertoivia materiaaleja paikallisina valonlähteinä. Esimerkiksi typpioksidin hallittua vapauttamista valokontrolloidusti upkonvertoivien nanopartikkeliden avulla on tutkittu viime vuosina enenevässä määrin. NO on useisiin biologisiin järjestelmiin osallistuva molekyyli, jolla on tärkeä rooli muun muassa verisuonten, hermosolujen ja immuunijärjestelmän toimintojen säätelyssä. Sen vaikutukset elimistössä ovat kuitenkin vahvasti annoksesta riippuvaisia. Pienillä pitoisuuksilla NO:lla on suojaavia ja homeostaasia edistäviä vaikutuksia, mutta korkeat pitoisuudet voivat johtaa haitallisten typpiradikaalien muodostumiseen, mitokondrioiden toimintahäiriöihin ja jopa solukuolemaan. NO:n käyttöä lääketieteellisissä sovelluksissa rajoittaa kuitenkin tarve hallituille lääkeannostelun keinoille.¹⁴

Valokontrolloitu NO-vapautus on noussut lupaavaksi menetelmäksi näiden ongelmien selättämiseksi. Vapautumisen paikkaa, aikaa ja annosta voidaan hallita reaaliaikaisesti

valoaktivoituvan NO-donorin avulla. Ultraviolettisäteily ja lyhyen aallonpituuden näkyvä valo ovat osoittautuneet toimiviksi valonlähteiksi *in vitro* -sovelluksissa. Niiden käyttöä *in vivo* -sovelluksissa rajoittaa kuitenkin aiemmin mainittu heikko kudosläpäisykyky ja fototoksisuus. Tämän vuoksi punaisella valolla ja lähi-infrapunasäteilyllä aktivoitavaa NO-vapautusta on tutkittu kiivaasti. Lantanideilla seostetut upkonvertoivat nanopartikkelit soveltuvat tähän käyttötarkoitukseen hyvin, sillä ne pystyvät muuntamaan NIR-fotonit korkeaenergiseemmäksi emissioksi, jolla voidaan aktivoida NO:n vapautumista.¹⁴

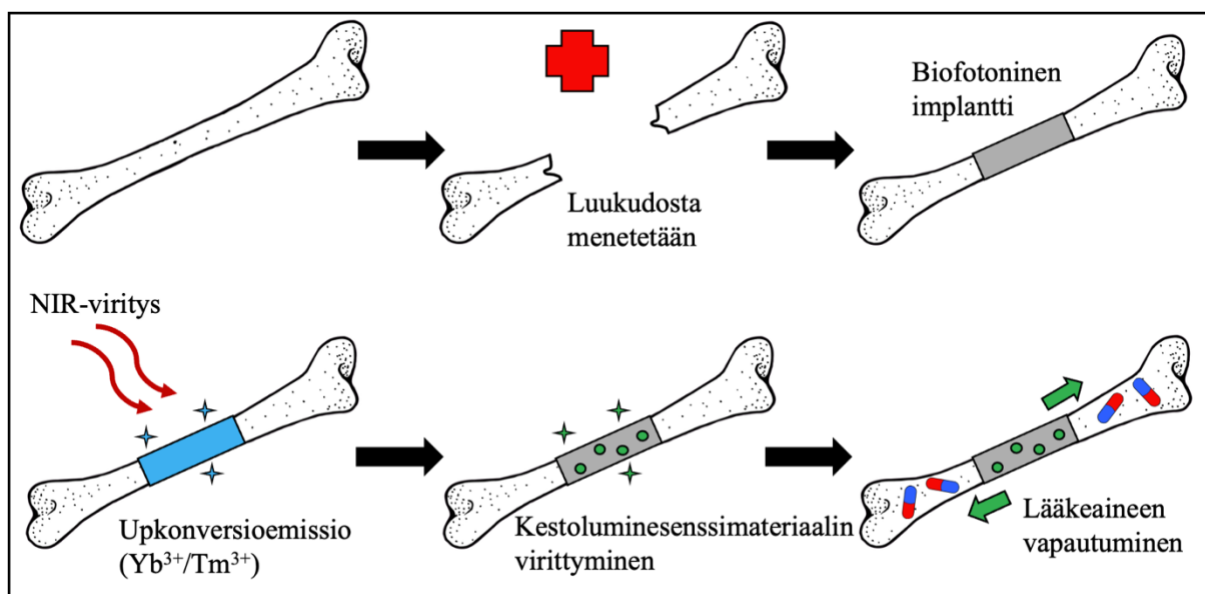
NO osallistuu myös osteogeneesiin eli luun muodostukseen edistämällä uutta luuta tuottavien osteoblastien lisääntymistä ja erilaistumista. Wang *et al.* kehittivät lantanideilla seostettuihin upkonvertoiviin nanopartikkeleihin perustuvan, typpioksidikaasua tuottavan nanoalustan (UCPA-BNN), jota voitaisiin käyttää osteoporoosin hoidossa. Nanoalusta (UCPA) koostui NaYF₄:Yb/Tm@NaYF₄:Nd/Yb@NaYF₄-partikkeleista (vieras@isäntä) ja NO-donorina toimivasta boorinitridinanomateriaalista (BNN). Alusta saatiin kuljetettua luukudokseen kohdennetusti liittämällä sen pintaan bisfonaattien ryhmään kuuluvaa alendronaattia, jolla on kyky hakeutua verenkierron mukana luuhun. Kohdennettu kuljetus tehostaa hoidon vaikutusta ja vähentää sivuvaikutuksia. Alustan upkonvertoivien nanopartikkeleiden Nd³⁺-ionit muuttivat 808 nm:n NIR-irityksen onnistuneesti UV:n ja sinisen valon aallonpituuksille, mikä aktivoi NO:n vapautumisen BNN:stä. NO-annoksen määrää pystyttiin kontrolloimaan muuttamalla laserlähteen tehoa sekä annostelu voitiin aloittaa ja lopettaa kytkemällä laserlähde päälle tai pois. Menetelmän NIR-herkkyys sekä mahdollisuudet NO-vapautuksen tarkkaan kudokohdennukseen ja annostuksen säätelyyn tarjoavat uusia mahdollisuuksia osteoporoosin hoitoon, mutta periaatteita voidaan hyödyntää myös muissa biologisissa sovelluksissa.¹⁵

Biofotonisissa implanteissa voidaan yhdistää paikallinen valonlähde samaan pakettiin valoaktivoitavan biomolekyylin tai lääkeaineen kanssa. Implantti liitetään kohdekudokseen kirurgisesti, minkä vuoksi sen sisältämät biomolekyylit tai lääkeaineet kulkeutuvat samalla haluttuun paikkaan ilman erillistä kuljetusjärjestelmää. Ghanavati *et al.* valmistivat borosilikaattilasista CaWO₄:Yb³⁺,Tm³⁺-kiteillä seostetun biofotonisen tukirakenteen, jossa 980 nm:n irityksellä aikaansaadulla sinisellä upkonversioemissiolla vapautettiin fotolyysillä NO:ta S-nitroso-N-asetyyliipenisillamiinista (SNAP). NO:n vapautumista oli jälleen mahdollista säädellä reaaliaikaisesti sammuttamalla irityslähde. Tukirakenteen liukenemisella ja saostumisella hydroksiapatiittikerrokseksi ei ollut vaikutusta vihreään upkonversioemissioon ja NO:ta oli mahdollista vapauttaa tukirakenteesta jopa kahden viikon ajan.¹⁰ Tulokset osoittavat,

että upkonvertoivat materiaalit tarjoavat uusia mahdollisuuksia valokytkevien lääkeaineiden hallittuun vapauttamiseen biofotonisissa implanttisovelluksissa.

1.4.2 Kestoluminesenssimateriaalit jatkuvina valonlähteinä

Biofotonisten implanttien haasteena on niiden tarve ulkoiselle virityslähteelle, mikä rajoittaa käyttöä *in vivo* -sovelluksissa. Ratkaisuna tähän ongelmaan biofotoniseen implantaattiin voitaisiin lisätä paikallisenä valonlähteenä toimiva kestoluminesenssimateriaali, joka varastoi viritysentenergiaa vapauttaen sitä pitkäkestoisena jälkiloistena. Kuva 4 havainnollistaa biofotonisen implantin toimintaperiaatetta, jossa NIR-säteilyllä viritetyt $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -upkonvertoivat nanopartikkelit tuottavat sinistä valoa ja virittävät edelleen kestoluminesenssimateriaalin implantaattissa. Pitkäkestoinen emissio mahdollistaa valokytkevän lääkeaineen vapautumisen ympäröivään kudokseen ilman jatkuvaa ulkoista viritystä.¹⁶



Kuva 4. Biofotonisen implantin toimintaperiaate. Upkonversioemissiolla viritetyt kestoluminesenssimateriaalit toimii paikallisena valonlähteenä, vapauttaen valokytkevän lääkeaineen ympäröivään kudokseen.

Aiemmissä tutkimuksissa on onnistuttu aktivoimaan biofotonisen implantin valokytkevän lääkeaineen fotoisomerisaatio ja virittämään sen sisältämä $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -kestoluminesenssimateriaali. Magalhães *et al.* valmistivat fosfaattilasista $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ -kiteillä ja $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -loisteaineella seostetun biofotonisen tukirakenteen, joka sisälsi valokytkevästä lääkeainesta, ftalimidiatsobentseeni-iperoksoa (PAI). PAI:n biologinen aktiivisuus voidaan kytkeä päälle ja pois valoärsykkeellä *trans-cis*-muodonmuutoksen kautta.

Aktiivisessa *trans*-muodossaan PAI aktivoi M₂-muskariinisen asetyylikoliinireseptorin (mAChR), joka säätelee muun muassa sydämen sykettä ja keskushermoston toimintoja. PAI:n avulla reseptorin aktiivisuutta voidaan kontrolloida kohdennetusti tietyissä kudoksissa, mikä tarjoaa mahdollisuuden hoitaa sairauksia vaikuttamatta muihin samankaltaisiin reseptoreihin. Isomerisaatio *cis*-PAI-muotoon voidaan stimuloida 365 nm:n UV-säteilyllä ja *trans*-PAI-muotoon 460 nm:n sinisellä valolla. Biologisia sovelluksia ajatellen haasteena on kuitenkin UV-säteilyn ja sinisen valon huono kudosläpäisevyys.³

Tutkimuksessa osoitettiin, että CaWO₄:Yb³⁺,Tm³⁺-kiteiden NIR-virityksellä aikaansaatu 460 nm:n upkonversioemissio kykenee käynnistämään PAI:n fotoisomerisaation biologisesti aktiiviseen *trans*-muotoon. Lisäksi CaWO₄:Yb³⁺,Tm³⁺-kiteiden upkonversioemissio viritti onnistuneesti myös implanttiin seostetun SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺-kestoluminesenssimateriaalin, joka toimi paikallisena ja pitkäkestoisena valonlähteenä implantin sisällä. Tutkimuksessa todettiin kuitenkin, että SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺-materiaalin vihreä jälkiloiste ei yksinään riittänyt käynnistämään PAI:n fotoisomerisaatiota.³ Tästä huolimatta tulokset osoittavat SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺-materiaalin potentiaalin biofotonisia implanttisovelluksia ajatellen. Tässä tutkielmassa kehitetyt SrAl_{2-x}Ga_xO₄:Eu²⁺,Ln³⁺-kestoluminesenssimateriaalit voivat antaa tärkeää tietoa isäntähilan koostumuksen vaikutuksesta viritysominaisuuksiin, mistä voidaan saada lisää työkaluja kestoluminesenssimateriaalin tehokkaampaan viritykseen upkonversioemissiolla biofotonisia implanttisovelluksia ajatellen.

1.4.3 Biofotonisten implanttien bioyhteensopivuus

Tässä työssä valmistettujen strontiumaluminaatti- ja gallaattipohjaisten kestoluminesenssimateriaalien bioyhteensopivuutta on tutkittu vielä rajallisesti, sillä kyseisiä materiaaleja ei ole alun perin suunniteltu biosovelluksiin. Kirjallisuudessa on kuitenkin osoitettu, että SrAl₂O₄:Eu²⁺Dy³⁺-materiaalia voidaan hyödyntää kudosteknologiassa osana komposiittirakenteita. Esimerkiksi Sepahvandi *et al.* tutkivat materiaalin käyttöä kitosaani-poly-ε-kaprolaktoni-nanokomposiittirakenteessa verkkokalvon kudoksen regeneraatiossa. Materiaali valittiin sovellukseen sen kemiallisen vakauden, pitkän jälkiloisteen ja matalan biologisen riskin vuoksi.¹⁷

Tutkimuksessa havaittiin, että nanopartikkelien koko, pintaominaisuudet ja pitoisuus vaikuttavat SrAl₂O₄:Eu²⁺Dy³⁺-materiaalin mekaanisiin ja optisiin ominaisuuksiin sekä soluyhteensopivuuteen. Partikkelit valmistettiin sooli-geeli-menetelmällä nanokokoluokan

saavuttamiseksi, mikä mahdollisti niiden tasaisen jakautumisen polymeerissä. Bioyhteensopivuutta parannettiin päällystämällä nanopartikkelit polyetyleeniglykolilla. Loisteainepitoisuuden optimointi osoittautui keskeiseksi tekijäksi, sillä se vaikutti sekä tukirakenteen elastisuuteen että solujen lisääntymiseen ja erilaistumiseen kohti verkkokalvon valoreseptorisoluja. Silmäsairauksissa kudoksen elastisuuden heikkeneminen voi johtaa verkkokalvon repeämiseen ja jopa pysyvään sokeuteen. Tulokset korostavat, että biofotonisen implantin tulee siis vastata mahdollisimman hyvin kohdekudoksen mekaanisia ja biologisia ominaisuuksia.¹⁷

Vastaavasti bioaktiivisesta lasista valmistetun implantin tulee muistuttaa mekaanisilta ominaisuuksiltaan korvattavaa luukudosta ja kestää kehon liikkeestä aiheutuva syklinen kuormitus. Tämä on huomioitava erityisesti, kun implanttiin seostetaan upkonvertoivia nanopartikkeleita tai kestoluminesenssimateriaaleja, sillä niiden läsnäolo voi vaikuttaa implantin mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten kovuuteen, puristus- ja taivutuslujuuteen, kimmokertoimeen sekä murtumissitkeyteen.⁹ Luumineraalia vastaavien ominaisuuksien säilyttämiseksi seostettujen materiaalien pitoisuuden tulisi olla alle 10 p-% tukirakenteen matriisista³.

Mekaanisten ominaisuuksien lisäksi seostemateriaalien ei tule heikentää tukirakenteen huokoisuutta tai bioaktiivisuutta. Huokoinen rakenne on välttämätön uusien solujen kiinnittymiselle ja kasvulle, ravinteiden kulkeutumiselle sekä verisuoniston muodostumiselle, ja siten uuden luukudoksen muodostumiselle. Bioaktiivisuus puolestaan mahdollistaa tukirakenteen kemiallisen sitoutumisen ympäröivään luukudokseen. Lisäksi materiaalien tulee olla bioyhteensopivia, eli ne eivät saa aiheuttaa elimistössä haitallisia vasteita, kuten myrkyllisyyttä, tulehdusta tai hylkimisreaktiota.⁹

Ghanavati *et al.* osoittivat, että $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ -kiteiden lisääminen ei heikennä biofotonisen implantin huokoisuutta tai bioaktiivisuutta. Tukirakenteen huokoisuus säilyi optimaalisena (> 60 %) ja simuloidussa kehon nesteessä implantti vapautti piitä ja kulutti fosforia, mikä viittaa kalsiumfosfaattikerroksen muodostumiseen tukirakenteen pinnalle. Solututkimuksissa havaittiin lievää solujen lisääntymisen hidastumista, mutta solut säilyivät kuitenkin elinkelpoisina. Hidastumisen todettiin liittyvän ensisijaisesti käytettyyn lasimatriisiin eikä upkonvertoivien nanopartikkelien liukenemiseen. Lisäksi harvinaisten maametallien osuus pysyi alle 1 p-%:ssa, mitä voidaan pitää biologisesti turvallisena pitoisuutena.¹⁰

Biofotonisten implanttien bioyhteensopivuus riippuu useista tekijöistä, kuten materiaalin koostumuksesta, mekaanisista ominaisuuksista, huokoisuudesta, liukenemisestä sekä vuorovaikutuksesta biologisen ympäristön kanssa. Tutkimalla tässä työssä valmistettujen $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$ -materiaalien synteesiä ja luminesenssiominaisuuksia, voidaan saada tietoa siitä, miten isäntähilan koostumus ja seosionit vaikuttavat materiaalin toimivuuteen biofotonisissa implanttisovelluksissa.

2 Materiaalit ja menetelmät

Kokeellisessa työssä valmistettiin kiinteän faasin synteesillä $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -kestoluminesenssimateriaaleja, joissa Al/Ga-suhdetta vaihdeltiin. Synteesiä kokeiltiin sekä H_3BO_3 -sulatteella että ilman sulatetta. Valmistetuista loisteaineista valittiin kaksi eri Al/Ga-suhteen omaavaa tuotetta, joihin seostettiin Dy^{3+} -ionin tilalle vuorotellen eri lantanideja korvaaviksi koaktivaattoreiksi. Kaikki synteesituotteet karakterisoitiin XRF- sekä PXRD-mittauksilla ja niiden luminesenssiominaisuuksia tutkittiin eri menetelmin.

2.1 Kestoluminesenssimateriaalien syntetisointi

2.1.1 Al/Ga-sarjat

Aluksi tehtiin kaksi kuuden näytteen sarjaa, joissa työn lähtökohtana olevan kestoluminesenssimateriaalin, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$:n, Al-pitoisuutta vähennettiin asteittain 20 % kasvattaen samalla vastaavasti Ga-pitoisuutta 20 %. Näin sarjojen Al/Ga-suhteet olivat 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 ja 0/100 %. Synteesin lähtöaineina käytettiin yhdisteitä SrCO_3 (Aldrich, 98+ %), Al_2O_3 (Merck, puhtaus-% ei tiedossa), Ga_2O_3 (TCI, >99,999 %), Eu_2O_3 ja Dy_2O_3 (International laboratory USA, 99,99 %). Ensimmäisessä sarjassa käytettiin sulatteena H_3BO_3 :a (J.T.Baker, puhtaus-% ei tiedossa). Toinen sarja tehtiin ilman sulatetta. Tuotteet sisälsivät 1 % europiumia ja 2 % dysprosiumia. Lähtöaineet punnittiin loisteaineiden stoikiometrinen suhteiden mukaan, minkä jälkeen ne jauhettiin kuulamyllyssä pienessä määrässä asetonia. Lähtöaineseoksia kuumennettiin Lenton LTF 14/25/450 -putkiuunissa 1300 °C:ssa 1 h:n ajan H_2/N_2 -kaasuvirrassa. Sulatteettoman 0/100 % Al/Ga-suhteen omaavan tuotteen synteesilämpötila laskettiin 1200 °C:seen, sillä tuote lasittui 1300 °C:ssa. Jäähdyneet tuotteet jauhettiin käsin huhmareessa jatkotutkimuksia varten.

2.1.2 Al/Ga-isäntähilat 80/20 ja 40/60 eri Ln³⁺-koaktivaattoreilla

Ln³⁺-koaktivaattorivaihdoksiin valittiin kaksi koostumusta, Al/Ga 80/20 ja 40/60 %. Tuotteiden lähtöaineina käytettiin edellisessä kappaleessa mainittuja reagensseja sekä sulatetta ja lantanidien lähtöaineina lantanidioksiedeja La₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99,999 %), CeO₂ (valmistaja ei tiedossa), Nd₂O₃ (Meldform Metals, puhtaus-% ei tiedossa), Sm₂O₃, Tm₂O₃ (Rhône-Poulenc, 99,99 %), Pr₆O₁₁, Gd₂O₃, Tb₂O₃, Ho₂O₃ (International laboratory USA, 99,99 %), Er₂O₃, Yb₂O₃ ja Lu₂O₃ (Aldrich, 99,99+ %). Tuotteet sisälsivät 1 % europiumia ja 2 % valittua lantanidia. Synteesituotteet valmistettiin vastaavasti kuin Al/Ga-sarjan tuotteet, mutta reaktiolämpötila laskettiin 1250 °C:seen lasittumisen estämiseksi.

2.2 Karakterisointimenetelmät

2.2.1 Röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF)

Tuotteiden alkuainekoostumukset määritettiin hopearöntgenputken sisältävällä Panalytical Epsilon 1 -röntgenfluoresenssispektrometrillä. Mittauksissa käytettiin Academia 20 -ohjelmaa, joka koostuu neljästä mittaussyklistä eri parametreillä. Sykliin mittaussparametrit on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Academia 20 -ohjelman mittaussykliin parametrit.

| Ohjelma | Jännite (kV) | Suodatin | Resoluutio | Mittausaika (s) | Mittausalue (keV) |
|---------|--------------|---------------|------------|-----------------|-------------------|
| Omnian | 50 | Ag | Normaali | 300 | 2–34 |
| Omnian1 | 50 | Cu-500 | Normaali | 300 | 2–34 |
| Omnian2 | 12 | Al-50 | Korkea | 300 | Automaattinen |
| Omnian3 | 10 | Ei suodatinta | Korkea | 600 | Automaattinen |

2.2.2 Jauheröntgendiffraktio (PXRD)

Faasikoostumukset ja faasien suhteelliset osuudet selvitettiin Panalytical Aeris -röntgendiffraktometrillä vertaamalla kokeellisia diffraktiokuvioita HighScore Plus -ohjelman ICDD PDF-4+ -tietokannan referenssikuvioihin. Mittauksissa käytettiin kuparianodiröntgenlähdettä ($K_{\alpha 1}=1,5406 \text{ \AA}$ ja $K_{\alpha 2}=1,5444 \text{ \AA}$) ja PIXcel^{1D}-Medipix3-detektoria. Käytetty jännite oli 40 kV, virta 7,5 mA ja askelkoko 0,0217°. Tulevan säteen puolella oli ¼°:n divergenssirako, 0,04 rad:n Soller-rako ja 13 mm:n maski. Diffraktoituneen

säteen puolella oli 9 mm:n hajonnanestorako ja nikkelisuodatin. Diffraktiokuviot mitattiin 2 θ -arvoilla 5–85°.

2.2.3 Luminesenssi

Näytteet valokuvattiin OnePlus Nord 5G -älypuhelimien pääkameralla (50 MP, Sony IMX890 -kenno) 254, 302 ja 365 nm:n UV-lamppujen alla (UVLS-24 EL Series UV Lamp 4 Watt 254/365 nm; UVM-57 Handled UV Lamp 6 Watt 302 nm). Näytteiden luminesenssiominaisuuksia tutkittiin mittaamalla emissio- ja viritysspektrit Edinburgh Instruments FLS 1000 -spektrometrillä. Mittauksissa käytettiin Xenon-lamppua ja Visible PMT -900 -detektoria. Emissio- ja viritystraot olivat 0,5 nm. Emissiospektrit mitattiin 365 nm:n viritysaallonpituudella käyttäen 395 nm:n suodatinta. Emissiospektrien huippujen perusteella määritettiin viritysspektrit. Al/Ga 80/20- ja 40/60-näytteistä eri Ln³⁺-koaktivaattori-ioneilla määritettiin lisäksi emissiospektrit 254 nm:n virityksellä 331 nm:n ylipäästösuodattimella.

Materiaalien jälkiloisteominaisuuksia tutkittiin mittaamalla jälkiloisteen emissiospektrit Varian Cary Eclipse -spektrometrillä. Mittauksissa käytettiin bio-/kemiluminesenssi -ohjelmaa emissioraolla 20 nm ja askelkoolla 0,25 nm. Virityslähteinä käytettiin edellä mainittua 365 nm:n UV-lamppua ja sinistä 450 nm:n LED-valoa (Cree LED, royal blue). Näytteet sijoitettiin noin 2 cm:n etäisyydelle virityslähteestä ja LED-valon säteilytehokkuudeksi näytteenpinnan korkeudella mitattiin noin 80–100 W/m². Näytteitä viritettiin 5 min:n ajan ja jälkiloistespektrit mitattiin 2 min:n kuluttua virityksen lopettamisesta.

2.2.4 Luminanssi ajan funktiona

Luminanssi kuvaa materiaalin pinnalta emittoituvan valon voimakkuutta. Luminanssimittauksella voidaan tutkia kestoluminesenssimateriaalin jälkiloisteen sammumista ajan funktiona. Mittausta varten näytteet viritettiin vastaavasti kuin jälkiloisteen emissiomittauksissa, 365 ja 450 nm:n viritysaallonpituuksilla. Viritetty näyte asetettiin näytepidikkeeseen, joka sisälsi ILT5000-radiometriin liitetyn sensorin ja näytteen luminanssi mitattiin sekunnin välein. Mittausta jatkettiin, kunnes luminanssi laski arvoon 3,0·10⁻⁴ cd/m², kuitenkin enintään 1 h:n ajan. Kestoluminesenssimateriaalin emission alarajan kriteeriksi on sovittu 3,2·10⁻⁴ cd/m², joka vastaa 100-kertaisesti pimeään tottuneen ihmissilmän havaintokyvyn alarajaa.

3 Tulokset

Osiassa 3.1 esitetään sulatteellisten ja sulatteettomien Al/Ga-sarjojen ($\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) XRF-, PXRD-, emissio-, viritys-, jälkiloiste- ja luminanssimittausten tulokset. Kyseisissä sarjoissa luminesenssikeskuksena toimii Eu^{2+} - ja koaktivaattorina Dy^{3+} -ioni. Osiassa 3.2 esitetään Eu^{2+} - ja eri Ln^{3+} -ioneilla seostettujen isäntähilojen 80/20 ja 40/60 ($\text{SrAl}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$ ja $\text{SrAl}_{0,8}\text{Ga}_{1,2}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$) karakterisointitulokset.

3.1 Al/Ga-sarjat Eu^{2+} - ja Dy^{3+} -ioneilla seostettuina

Taulukossa 2 on esitetty sulatteellisten ja sulatteettomien Al/Ga-sarjojen XRF-tulokset. Tuloksissa esitetään selkeyden vuoksi vain rakenteen kannalta olennaisten alkuaineiden pitoisuudet ja muut alkuaineet on jätetty tarkastelusta pois.

Taulukko 2. Sulatteellisten ja sulatteettomien Al/Ga-sarjojen XRF-tulokset.

Sulatteellinen Al/Ga-sarja

| | Sr (%) | Al (%) | Ga (%) | Eu (%) | Dy (%) |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 100/0 | 60,0 | 22,9 | 12,8 | 1,0 | 2,2 |
| 80/20 | 67,5 | 16,4 | 11,9 | 1,0 | 2,2 |
| 60/40 | 67,5 | 11,5 | 16,4 | 1,0 | 2,5 |
| 40/60 | 49,5 | 8,2 | 38,2 | 0,9 | 1,6 |
| 20/80 | 49,6 | 3,6 | 42,3 | 0,9 | 2,4 |
| 0/100 | 38,8 | 0,6 | 57,8 | 0,6 | 1,2 |

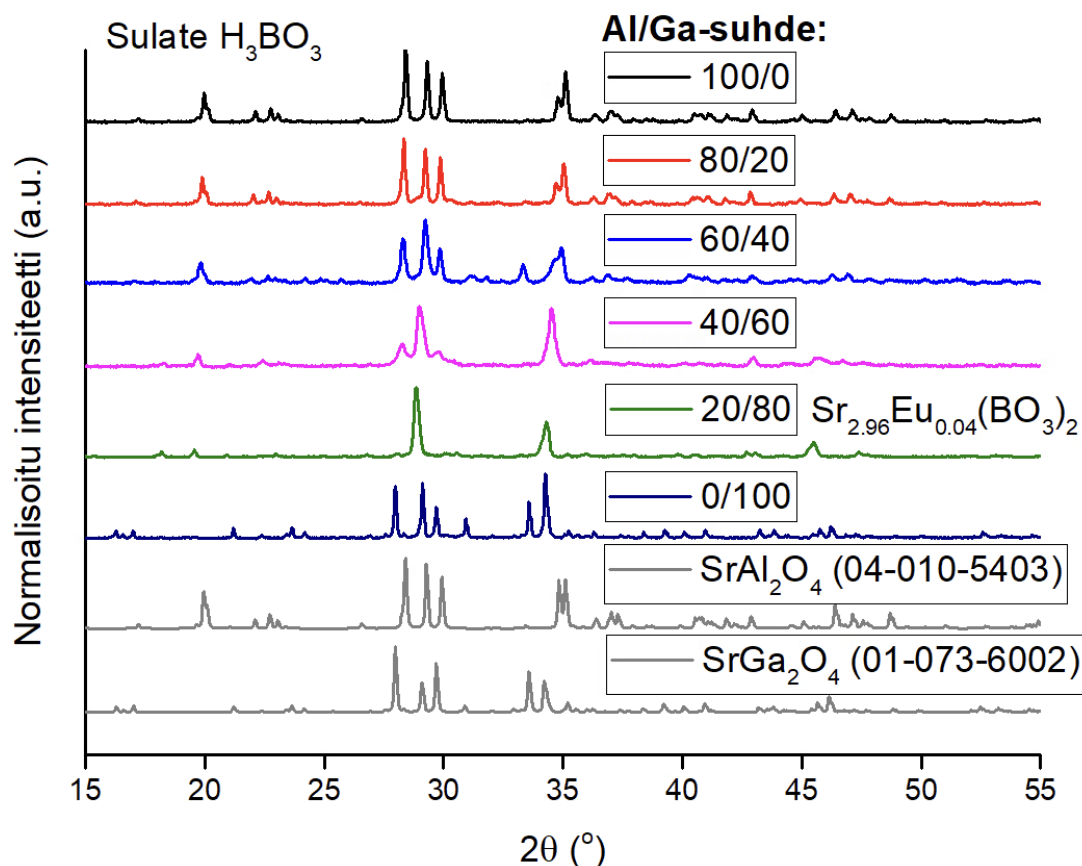
Sulatteeton Al/Ga-sarja

| | | | | | |
|--------------|------|------|------|-----|-----|
| 100/0 | 70,7 | 21,1 | 3,3 | 1,3 | 2,9 |
| 80/20 | 63,4 | 14,4 | 17,9 | 1,1 | 2,4 |
| 60/40 | 48,5 | 9,2 | 38,1 | 0,8 | 2,3 |
| 40/60 | 45,4 | 5,6 | 45,0 | 0,8 | 2,2 |
| 20/80 | 40,6 | 3,0 | 53,0 | 0,7 | 1,8 |
| 0/100 | 34,1 | 0,06 | 62,6 | 0,6 | 1,5 |

XRF-tuloksista nähdään, että galliumin suhteellisen osuuden kasvaessa mitattu Ga-pitoisuus nousee ja vastaavasti Al-pitoisuus pienenee, mikä viittaa onnistuneeseen Al/Ga-suhteen muutokseen. Eu:n osuus on noin 1 % ja Dy:n noin 2 %, mikä vastaa hyvin tavoiteltuja seostusprosentteja. Sulatteellisen 100/0-tuotteen kohdalla havaitaan hieman odotettua suurempi

Ga-pitoisuus. Tämä voi johtua synteessin aikana tapahtuneesta kontaminaatiosta, sillä kyseinen näyte oli samaan aikaan uunissa galliumrikkaan näytteen kanssa. Korkeassa lämpötilassa ja kaasuvirrassa osa galliumista on mahdollisesti siirtynyt näyteastiasta toiseen, mikä voi vaikuttaa mitattuun koostumukseen.

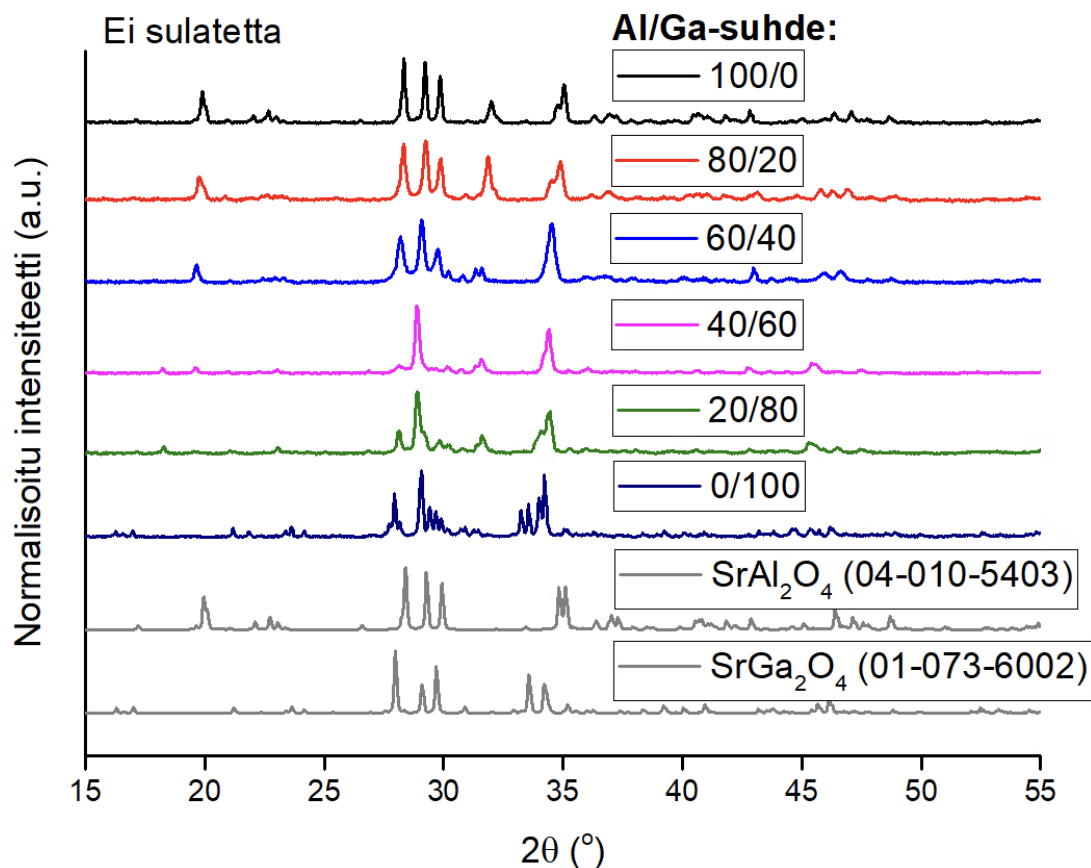
Kuvissa 5 ja 6 on esitetty sulatteellisten ja sulatteettomien $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -näytteiden PXRD-kuviot sekä SrAl_2O_4 - ja SrGa_2O_4 -referenssikuviot 2θ -arvoilla $15\text{--}55^\circ$.



Kuva 5. Sulatteellisen Al/Ga-sarjan PXRD-kuviot SrAl_2O_4 - ja SrGa_2O_4 -referenssikuvioihin verrattuna. Referenssikuviot on otettu PDF-4+ -tietokannasta.

Sulatteellisen Al/Ga-sarjan äärikoostumukset 100/0 ja 0/100 vastaavat hyvin SrAl_2O_4 - ja SrGa_2O_4 -referenssikuvioita. Heijastusten sijainnit ja suhteelliset intensiteetit ovat yhteneviä referenssikuvioiden kanssa, mistä voidaan päätellä äärikoostumusten reaktioiden onnistuneen. Välikoostumuksissa 80/20, 60/40 ja 40/60 huomataan SrAl_2O_4 -faasille tyypillisen heijastuksen ($2\theta \approx 35^\circ$) siirtyvän pienemmille kulma-arvoille Ga-pitoisuuden kasvaessa, mikä viittaa kiinteän liuoksen muodostumiseen ja onnistuneeseen Ga-substituutioon. Ga^{3+} -ionin säde on suurempi kuin Al^{3+} -ionin, jolloin Braggin lain mukaan atomitasojen välimatka d kasvaa samalla, kun tulevan ja diffraktoituneen säteen välinen kulma 2θ pienenee. Myös toinen SrAl_2O_4 -faasille

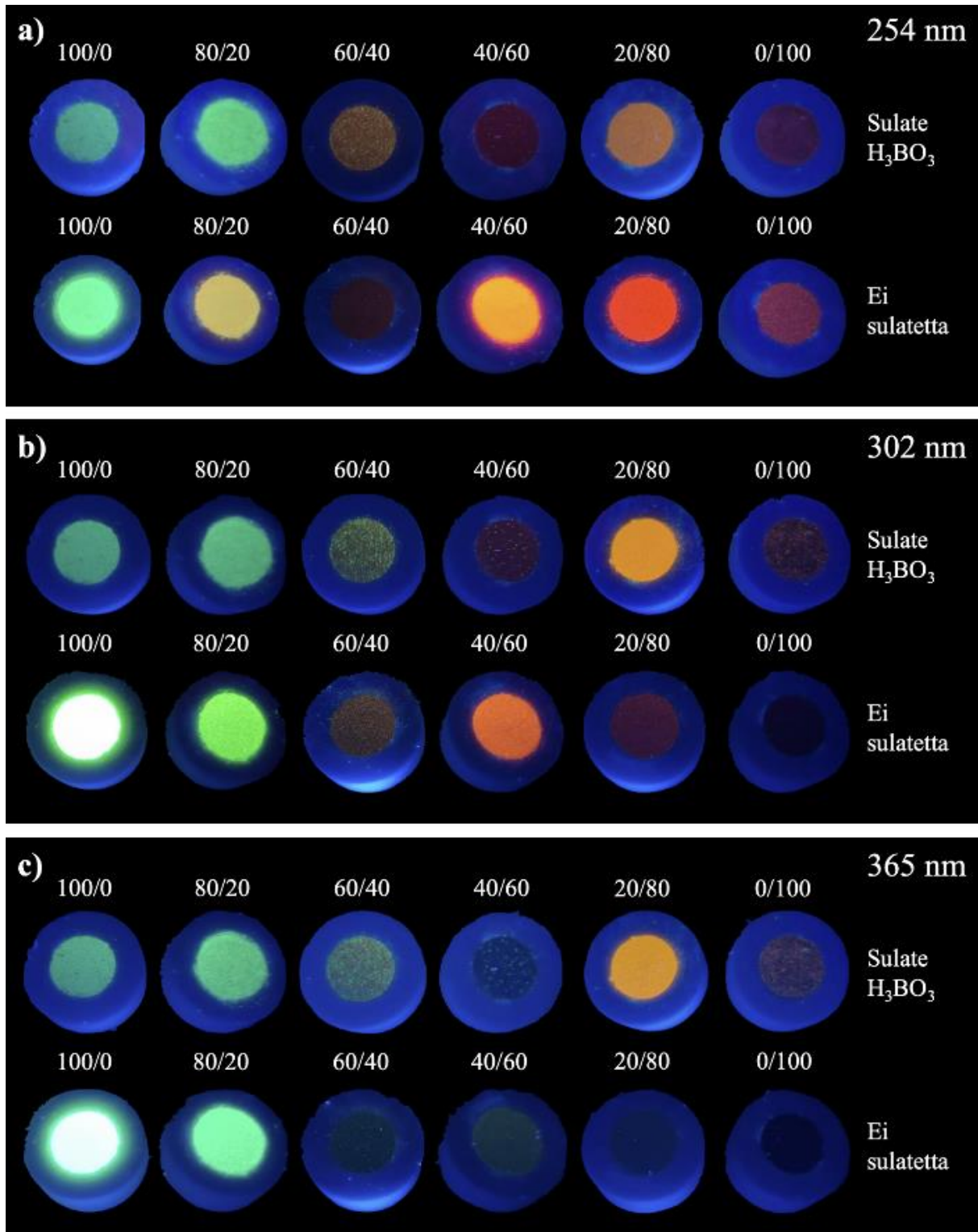
tyypillinen heijastus ($2\theta \approx 20^\circ$) ensin pienenee ja lopulta häviää Ga-pitoisuuden kasvaessa, mikä viittaa isäntähilan rakenteellisiin muutoksiin. Huomataan, että koostumus 20/80 ei vastaa faasien SrAl_2O_4 - tai SrGa_2O_4 -referenssikuvioita, mutta sopii faasin $\text{Sr}_{2.96}\text{Eu}_{0.04}(\text{BO}_3)_2$ (04-023-7754) referenssikuvioon. Tämä viittaa siihen, että korkealla Ga-pitoisuudella H_3BO_3 ei välttämättä toimi inerttinä sulatteena, vaan voi osallistua reaktioon.



Kuva 6. Sulatteettoman Al/Ga-sarjan PXRD-kuviot SrAl_2O_4 - ja SrGa_2O_4 -referenssikuvioihin verrattuna. Referenssikuviot on otettu PDF-4+ -tietokannasta.

Myös sulatteettoman Al/Ga-sarjan äärikoostumukset 100/0 ja 0/100 vastaavat kohtuullisen hyvin SrAl_2O_4 - ja SrGa_2O_4 -referenssikuvioita. Tässäkin tapauksessa heijastusten sijainnit ja suhteelliset intensiteetit sopivat referenssikuvioihin. Välikoostumuksien 80/20, 60/40, 40/60 ja 20/80 aiemmin mainittu SrAl_2O_4 -faasin heijastus ($2\theta \approx 35^\circ$) siirtyy pienemmille kulma-arvoille Ga-pitoisuuden kasvaessa, viitaten onnistuneeseen Ga-vaihdokseen. Kuten sulatteellisten tuotteiden tapauksessa, myös nyt SrAl_2O_4 -faasin heijastus ($2\theta \approx 20^\circ$) ensin pienenee ja lopulta häviää siirryttäessä sarjassa kohti suurempia Ga-pitoisuuksia. Sulatteettomien tuotteiden PXRD-kuvioissa huomataan enemmän kohinaa kuin sulatteellisten tuotteiden, mistä voidaan päätellä sulatteen H_3BO_3 mahdollisesti parantavan materiaalien kiteytymistä.

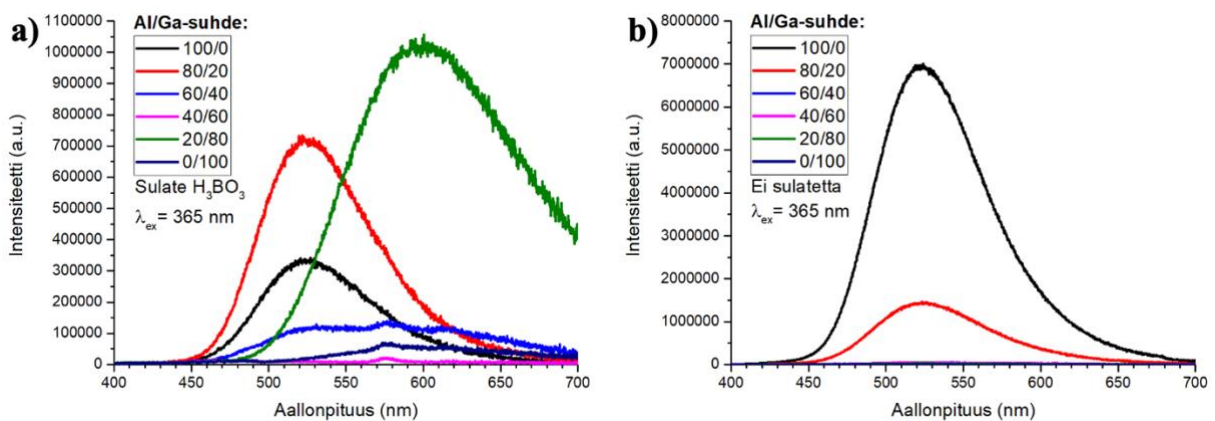
Kuvassa 7 on esitetty Al/Ga-sarjan sulatteellisten ja sulatteettomien tuotteiden valokuvat UV-valossa aallonpituuksilla 254, 302 ja 365 nm.



Kuva 7. Al/Ga-sarjojen näytteet valokuvattuna UV-valossa aallonpituuksilla **a)** 254, **b)** 302 ja **c)** 365 nm. Kuvassa havaittavat intensiteetit ovat suuntaa antavia, eivätkä ne ole suoraan vertailukelpoisia keskenään.

Korkean Al-pitoisuuden tuotteet 100/0 ja 80/20 loistavat SrAl_2O_4 :lle tyypillisesti vihreänä. Emissio havaitaan kirkkaana sekä sulatetta sisältävillä että sisältämättömillä tuotteilla. Ga-pitoisuuden kasvaessa emissio siirtyy kohti oranssia ja punaista aluetta, muistuttaen enemmän SrGa_2O_4 :lle ominaista loistetta. Sulatteellisen 80/20-tuotteen kirkkaan oranssi emissio poikkeaa sarjan muiden Ga-rikkaiden näytteiden tumman punertavasta emissiosta. PXRD-mittausten perusteella kyseinen tuote koostui tavoitellun $\text{SrAl}_{0.4}\text{Ga}_{1.6}\text{O}_4$ -faasin sijasta $\text{Sr}_{2.96}\text{Eu}_{0.04}(\text{BO}_3)_2$ -faasista, joten emission väri on todennäköisesti tyypillinen kyseiselle yhdisteelle. Sulatteellisten ja sulatteettomien tuotteiden emissioiden intensiteetit eivät ole kuvassa suoraan vertailukelpoisia keskenään, sillä kameraa ja kuvaolosuhteita ei ole vakioitu.

Kuvassa 8 on esitetty sulatteellisten ja sulatteettomien Al/Ga-sarjojen tuotteiden emissiospektrit 365 nm:n viritysaallonpituudella.



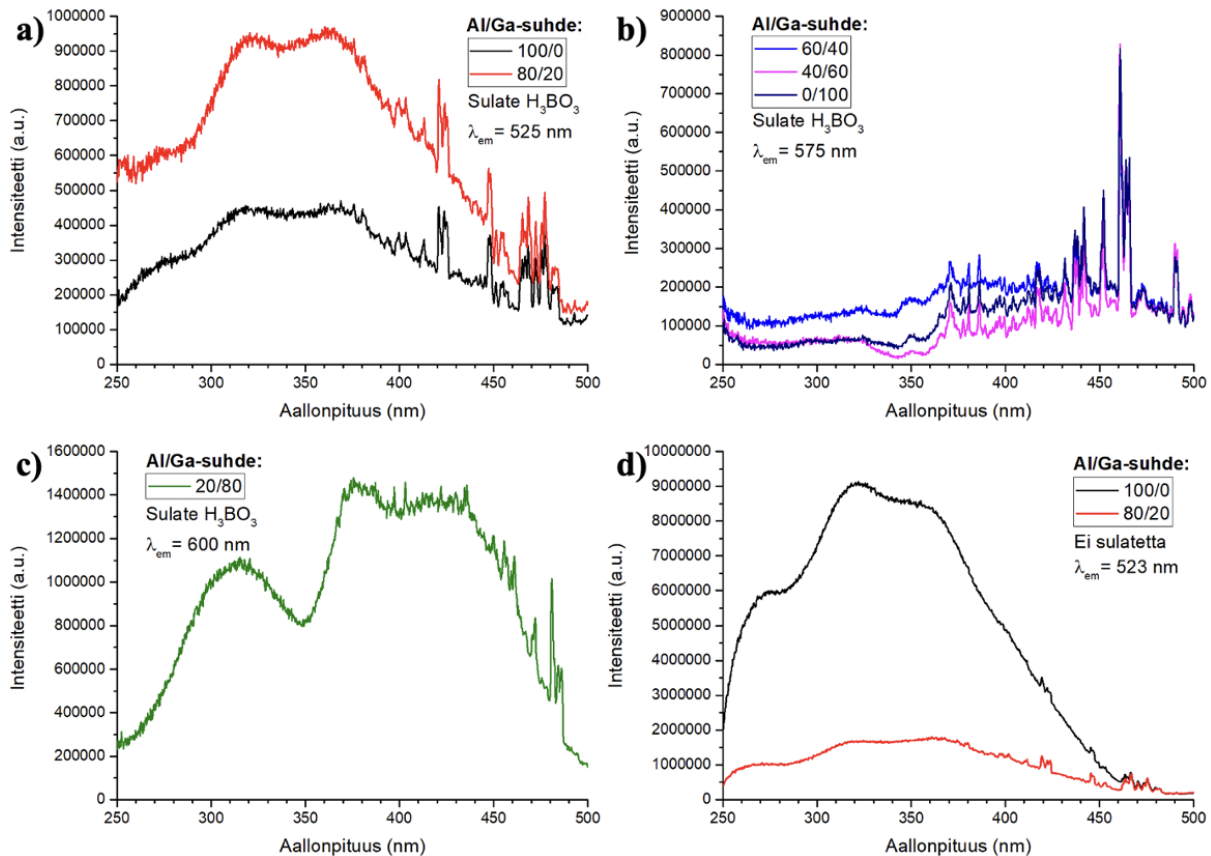
Kuva 8. a) Sulatteellisten ja **b)** sulatteettomien Al/Ga-sarjojen tuotteiden emissiospektrit 365 nm:n virityksellä.

Sekä sulatteellisilla että sulatteettomilla Al/Ga-sarjan näytteillä 100/0 ja 80/20 havaitaan SrAl_2O_4 :lle tyypillinen emissio aallonpituusalueella 450–650 nm, jonka huippu on noin 525 nm:n kohdalla. Huomataan, että sulatteellisen tuotteen 80/20 emission intensiteetti on korkeampi kuin tuotteen 100/0. Vastaavilla sulatteettomilla tuotteilla intensiteetit sijoittuvat päinvastoin ja ovat noin 10-kertaisia verrattuna sulatteellisiin tuotteisiin. Sulatteellisista tuotteista näytteen 60/40 emissio sijoittuu samalle aallonpituusalueelle kuin 100/0 ja 80/20. Sillä havaitaan kolme hieman toisistaan erottuvaa emissio huippua aallonpituuksilla 525, 575 ja 613 nm. Tuotteella 40/60 nähdään pieni emissio aallonpituusalueella 520–530 nm, jonka huippu on noin 525 nm:n kohdalla. Näytteen 0/100 emissio sijaitsee aallonpituusalueella 500–700 nm ja myös sen selkein emissio huippu on 525 nm:ssä. Sulatteellisen Al/Ga-sarjan tuote 20/80 poikkeaa muista sekä emission intensiteetissä että sijainnissa. Sen emissio alkaa 480 nm:stä jatkuen yli 700 nm:iin ja huippu sijoittuu 600 nm:n kohdalle. Tuloksissa aiemmin todettu

epäpuhtausfaasi selittää poikkeavan emissioalueen. Sulatteettoman Al/Ga-sarjan tuotteiden 60/40, 40/60, 20/80 ja 0/100 emissiot eivät näy kuvassa 8 b), koska niiden intensiteetit ovat huomattavasti pienemmät kuin tuotteiden 100/0 ja 80/20. Emission huippuja vastaavat näkyvän valon aallonpituudet ovat linjassa kuvan 7 UV-valossa havaittavien vihreän, oranssin ja punertavien värien kanssa.

Kaikkien näytteiden emissiot sijoittuvat karkeasti aallonpituusalueelle 450–650 nm. Al-rikkailta tuotteilla emission huippu sijoittuu vihreän valon alueelle (500–550 nm), mikä on luminesenssikeskuksena toimivalle Eu^{2+} -ionille tyypillistä. Emission leveä muoto täsmää Eu^{2+} -ionin sallittuihin $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -elektronisiirtymiin. Al/Ga-substituutio muuttaa isäntähilaa vaikuttaen Eu^{2+} -ionien 5d-orbitaalien energioihin, mikä näkyy Ga-rikkaiden faasien emission siirtymisenä pidemmille aallonpituuksille kohti oranssia aluetta. Lisäksi huomataan, että isäntähilan koostumus on yhteydessä emission intensiteettiin, sillä intensiteetti laskee Ga-pitoisuuden kasvaessa. Merkittävän poikkeuksen tähän havaintoon tekee kuitenkin sulatteellinen tuote 80/20, jonka emission intensiteetti on jopa SrAl_2O_4 :a korkeampi.

Kuvassa 9 on esitetty sulatteellisten ja sulatteettomien Al/Ga-sarjojen emissiospektrien perusteella mitatut viritysspektrit.



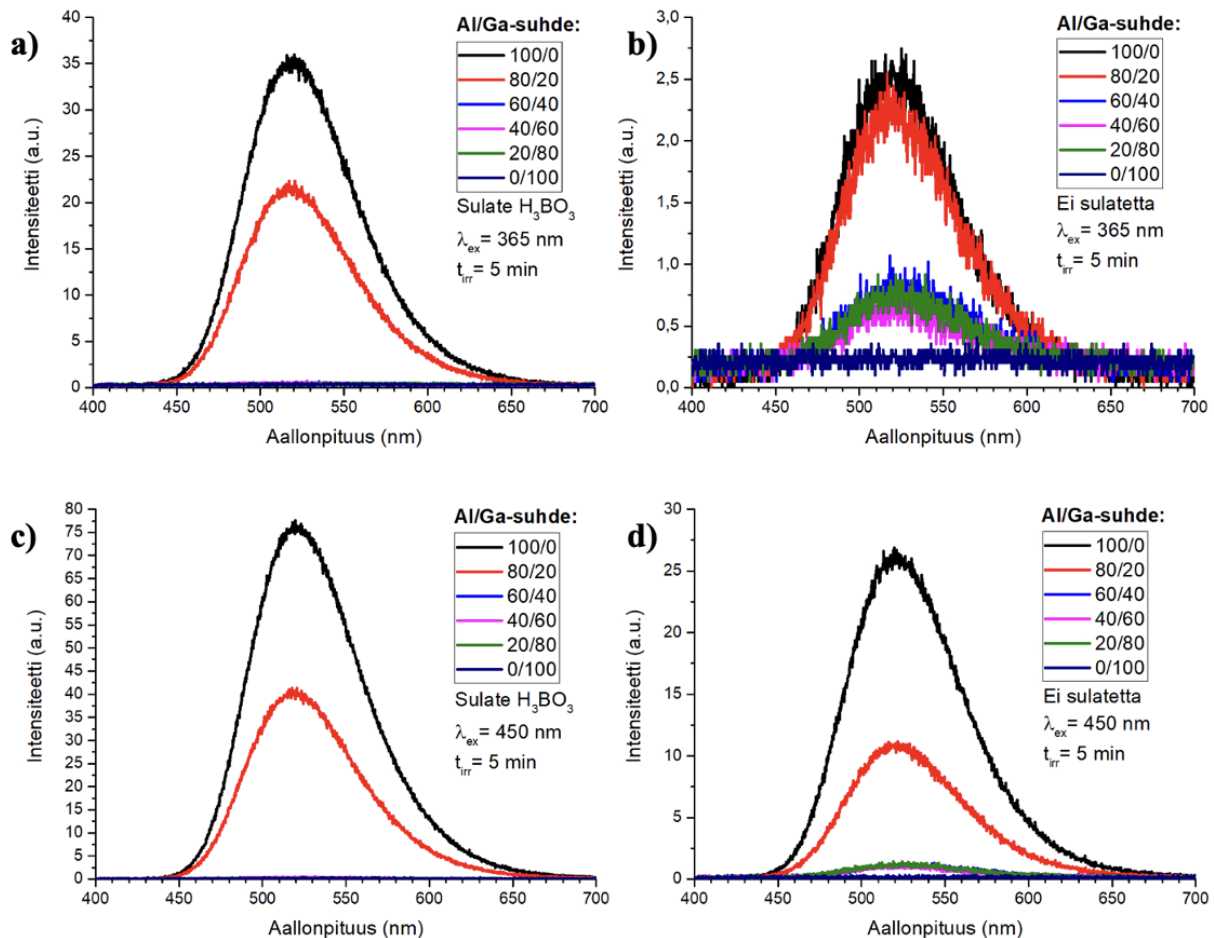
Kuva 9. Al/Ga-sarjojen viritysspektrejä. Sulatteellisten tuotteiden **a)** 100/0 ja 80/20 525 nm:n, **b)** 60/40, 40/60 ja 0/100 575 nm:n ja **c)** 20/80 600 nm:n sekä sulatteettomien tuotteiden **d)** 100/0 ja 80/20 523 nm:n emissioiden viritysspektrit. Spektreissä näkyvät terävät signaalit ovat virityslähteenä käytetyn Xe-lampun viivoja, jotka heijastuvat näytteestä detektorille.

Sulatteellisilla tuotteilla 100/0 ja 80/20 havaitaan 525 nm:n emissiolla laaja viritysalue 250–450 nm, joissa molemmilla näytteillä on kaksi lievästi toisistaan erottuvaa virityshuippua 320 ja 365 nm:n kohdalla. Virityshuiput ovat todennäköisesti peräisin kahdesta eri viritysvyöstä. Tuotteella 60/40 on Ga-rikkaista näytteistä laajin viritysalue 575 nm:n emissiolla, mutta intensiteetti jää selkeästi heikommaksi verrattuna Al-rikkaisiin näytteisiin. Näytteiden 40/60 ja 0/100 virityssignaali on samalla emissioaallonpituudella heikko ja kohiseva. Selkeää virityshuippua ei havaita millään edellä mainituista kolmesta tuotteesta. Epäpuhtaaksi todetun 20/80-näytteen 600 nm:n emission laajassa viritysalueessa 250–490 nm näkyy kaksi toisistaan selkeästi erottuvaa huippua. Ensimmäinen kapeampi huippu sijaitsee 315 nm:n kohdalla ja toinen leveämpi huippu aallonpituusalueella 370–440 nm. Epätasainen viritysprofiili voi viitata esimerkiksi useampaan faasiin. Tämä on mahdollista, sillä isäntähila ei koostunut tavoitellusta $\text{SrAl}_{0.4}\text{Ga}_{1.6}\text{O}_4$:sta. Sulatteettomien tuotteiden 100/0 ja 80/20 viritysspektrit muistuttavat vastaavia sulatteellisia tuotteita ja niilläkin havaitaan emissiohuiput 320 ja 365 nm:n kohdalla. Näiden lisäksi viritysspektreissä näkyy 270 nm:n kohdalla pienet olkapäät, jotka nähdään myös

kyseisillä sulatteellisilla tuotteilla. Pidemmällä aallonpituuksilla esiintyy kapeita viivoja, jotka liittyvät Xenon-lampusta tulevaan häiriösignaaliin.

Emissio- ja viritysspektrit viittaavat siihen, että pieni Ga-substituutio voisi kasvattaa virityksen ja emission intensiteettiä, sillä sulatteellisen tuotteen 80/20 emissio- ja virityksintensiteetit ovat korkeampia kuin seostamattoman SrAl_2O_4 -isäntähilan. Muutoin näyttää siltä, että Ga-pitoisuuden kasvaessa viritystehokkuus laskee. Sulatteen puuttuminen vaikuttaisi parantavan seostamattoman SrAl_2O_4 :n emission ja virityksen intensiteettejä. Sen huomataan kuitenkin toimivan päinvastoin seostettujen tuotteiden kohdalla. Kaikkien näytteiden viritys sijoittuu pääasiassa UV:n ja sinisen valon aallonpituusalueille, mikä on tyypillistä Eu^{2+} -ionin $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ -virityssiirtymille. Virityksen huomataan kuitenkin vähenevän tai se on jo valmiiksi heikkoa siirryttäessä kohti sinisen valon aallonpituusaluetta 400–490 nm. Tämä viittaa siihen, että valmistettujen materiaalien välitön emissio ei ole tehokkaasti viritettävissä Tm^{3+} -ionin sinisellä 475 nm:n upkonversioemissiolla.

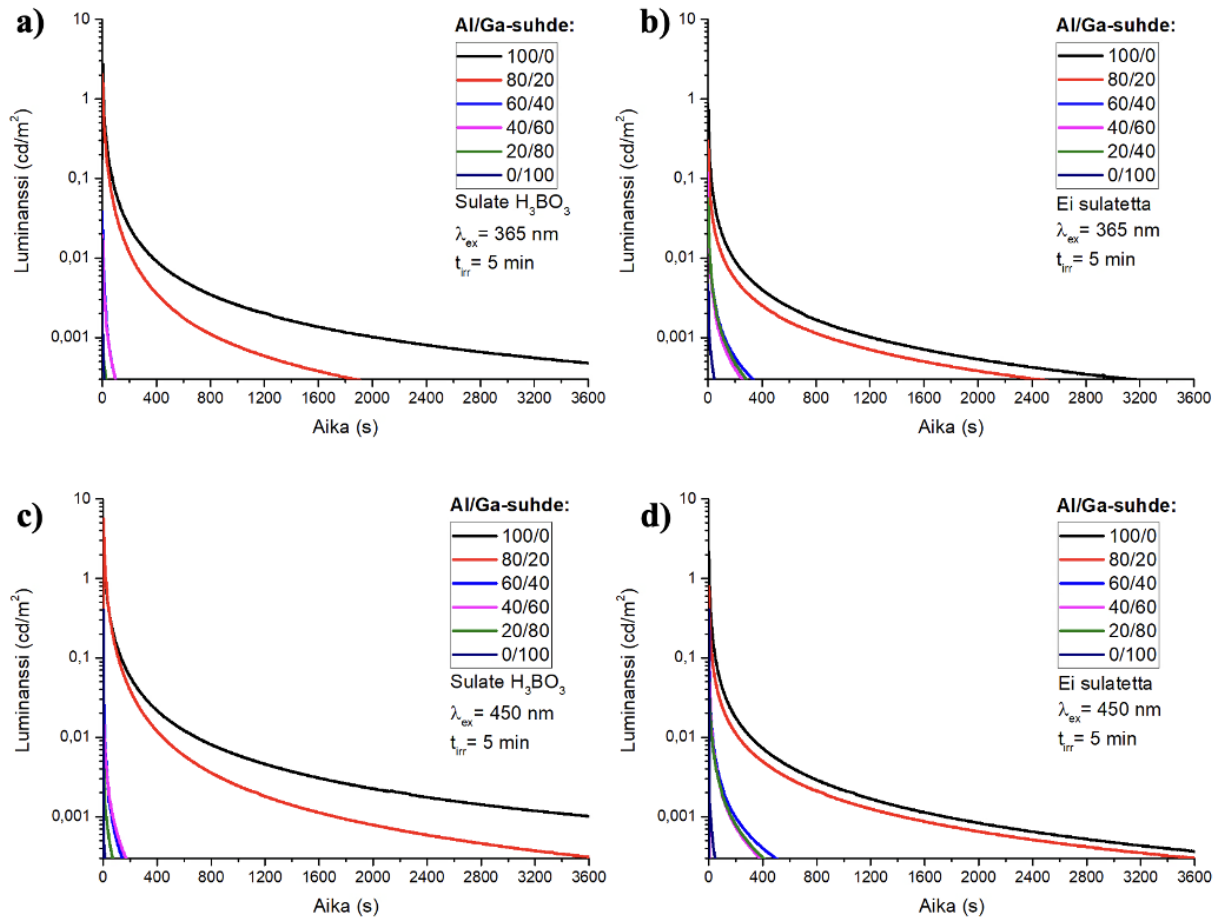
Kuvassa 10 on esitetty sulatteellisten ja sulatteettomien Al/Ga-sarjojen jälkiloisteen emissiospektrit 365 ja 450 nm:n viritysaallonpituuksilla.



Kuva 10. Sulatteellisten ja sulatteettomien Al/Ga-sarjojen jälkiloisteiden emissiospektrejä viritysaallonpituuksilla **a)** ja **b)** 365 sekä **c)** ja **d)** 450 nm.

Näytteiden jälkiloisteiden emissiohuiput sijoittuvat 500–550 nm:n alueelle, mikä vastaa Eu^{2+} -ionin vihreää $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -emissio siirtymää. Tästä voidaan päätellä, että jälkiloiste on peräisin samasta luminesenssikeskuksesta kuin kuvassa 8 esitetty välitön emissio. Sekä sulatteellisista että sulatteettomista tuotteista näytteellä 100/0 havaitaan voimakas jälkiloiste. Näytteellä 80/20 on vielä selkeästi erottuva jälkiloiste, mutta Ga-pitoisuuden edelleen kasvaessa jälkiloiste jää heikoksi tai sitä ei havaita ollenkaan. Tämä viittaa siihen, että Ga-substituutio mahdollisesti vähentää kestoluminesenssiin osallistuvien loukkujen muodostumista tai muuttaa niiden syvyyttä epäedulliseksi. Sulatteellisilla tuotteilla jälkiloisteiden intensiteetit ovat korkeampia ja spektrit tasaisempia kuin sulatteettomilla tuotteilla. Sulatteen voidaan siis todeta parantavan kestoluminesenssiominaisuuksia. Jälkiloisteen voimakkaamman intensiteetin perusteella sininen 450 nm:n viritys vaikuttaisi täyttävän loukut tehokkaammin kuin UV-alueelle sijoittuva 365 nm:n viritys. Tulokset osoittavat, että työssä valmistettujen kestoluminesenssimateriaalien lataaminen Tm^{3+} -ionin 475 nm:n upkonversioemissiolla voisi olla mahdollista, vaikka jälkiloisteen intensiteetti jää yleisesti ottaen heikoksi myös 450 nm:n virityksellä.

Kuvassa 11 on esitetty sulatteellisten ja sulatteettomien Al/Ga-sarjojen tuotteiden keistoluminesenssin sammumisen luminanssimittaukset ajan funktiona 365 ja 450 nm:n viritysaallonpituuksilla.



Kuva 11. Sulatteellisten ja sulatteettomien Al/Ga-sarjojen luminanssit ajan funktiona viritysaallonpituuksilla **a)** ja **b)** 365 sekä **c)** ja **d)** 450 nm. Y-akselin asteikko alkaa $3,0 \cdot 10^{-4}$ cd/m²:sta, joka on standardisilmän havainnointiraja.

Luminanssi vs. aika -mittausten perusteella galliumittoman SrAl₂O₄:n jälkiloiste on pitkäkestoisin, ja se laskee lähelle tai alle standardisilmien havainnointirajaa (kuvassa $3,0 \cdot 10^{-4}$ cd/m²) noin 1 h:ssa. Tuotteella 80/20 havaitaan melkein yhtä hyvä, mutta hieman lyhytkestoisempi jälkiloiste. Poikkeuksen tähän tekee sulatteellinen tuote 365 nm:n virityksellä, jolloin jälkiloiste laskee alle havaitsemisrajan jo noin 30 min:ssa. Muutoin tuotteiden 100/0 ja 80/20 luminanssi vs. aika -kuvaajat noudattavat keistoluminesenssille tyypillisiä piirteitä laskien alussa nopeasti ja ajan kuluessa hitaammin. Alun nopea lasku viittaa matalien loukkujen tyhjenemiseen, kun taas kuvaajan hitaasti laskeva häntä kertoo syvempien loukkujen purkautumisesta¹⁸. Ga-pitoisuuden kasvaessa jälkiloiste sammuu erittäin nopeasti tai sitä ei havaita ollenkaan. Jälkiloisteen emissiomittausten lisäksi myös luminanssimittaukset viittaavat

siihen, että sulate parantaa jälkiloisteen intensiteettiä ja hidastaa loisteen sammumista. Lisäksi mittaukset tukevat johtopäätöstä siitä, että valmistettujen materiaalien lataaminen sinisellä valolla (450 nm) on tehokkaampaa, kuin UV-irityksellä (365 nm).

3.2 Al/Ga-isäntähilat 80/20 ja 40/60 Eu²⁺- ja Ln³⁺-ioneilla seostettuina

Taulukoissa 3 ja 4 on esitetty Al/Ga-isäntähilojen 80/20 ja 40/60 Eu²⁺- ja Ln³⁺-ioneilla seostettujen tuotteiden XRF-mittaustulokset. Tuloksissa esitetään selkeyden vuoksi vain rakenteen kannalta olennaisten alkuaineiden pitoisuudet ja muut alkuaineet on jätetty tarkastelusta pois.

Taulukko 3. Eri koaktivaattori-ioneilla seostetun Al/Ga-isäntähilan 80/20 XRF-tulokset.

| <i>Al/Ga 80/20</i> | Sr (%) | Al (%) | Ga (%) | Eu (%) | Ln (%) |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Eu | 60,0 | 15,1 | 22,9 | 1,0 | - |
| Eu,La | 56,7 | 15,1 | 23,3 | 1,1 | 2,8 |
| Eu,Ce | 59,6 | 14,1 | 23,8 | 1,0 | 0,9 |
| Eu,Pr | 57,8 | 15,3 | 22,9 | 1,7 | 1,6 |
| Eu,Nd | 58,5 | 14,7 | 23,1 | 1,2 | 1,6 |
| Eu,Sm | 59,5 | 14,0 | 23,1 | 1,1 | 1,5 |
| Eu,Gd | 56,1 | 14,5 | 25,7 | 1,1 | 1,6 |
| Eu,Tb | 57,9 | 14,2 | 23,7 | 1,0 | 2,0 |
| Eu,Ho | 60,0 | 14,9 | 22,0 | 1,3 | * |
| Eu,Er | 57,9 | 14,8 | 22,8 | 1,0 | 2,5 |
| Eu,Tm | 56,3 | 16,7 | 22,4 | 1,0 | 2,5 |
| Eu,Yb | 57,1 | 15,9 | 22,4 | 1,2 | 2,3 |
| Eu,Lu | 57,4 | 15,4 | 22,1 | 1,0 | 2,8 |

Taulukko 4. Eri koaktivaattori-ioneilla seostetun Al/Ga-isäntähilan 40/60 XRF-tulokset.

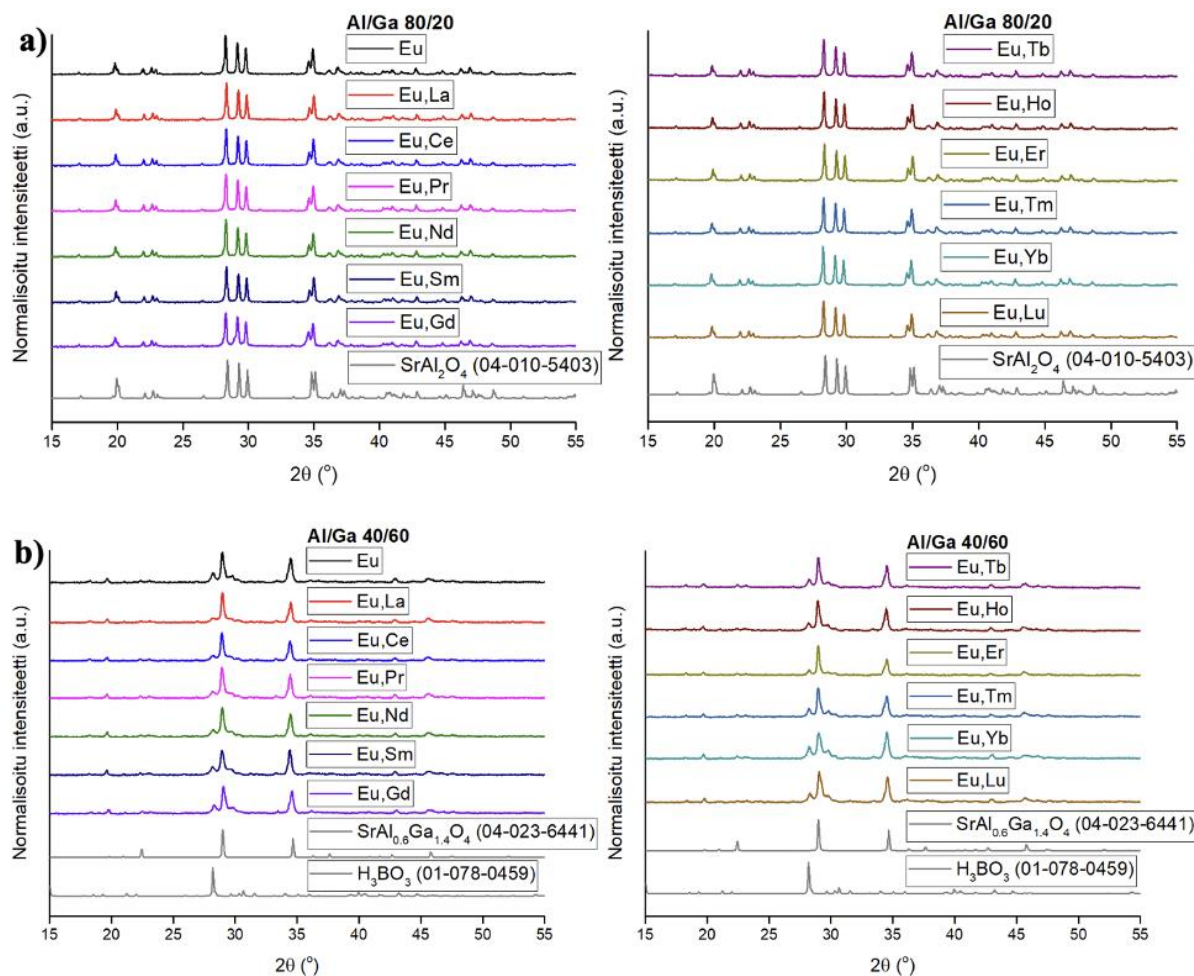
| <i>Al/Ga 40/60</i> | Sr (%) | Al (%) | Ga (%) | Eu (%) | Ln (%) |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Eu | 51,4 | 6,7 | 39,6 | 0,9 | - |
| Eu,La | 50,4 | 6,5 | 39,6 | 0,8 | 2,2 |
| Eu,Ce | 51,5 | 6,7 | 39,2 | 0,8 | 0,9 |
| Eu,Pr | 51,1 | 6,8 | 39,2 | 0,8 | 1,1 |
| Eu,Nd | 50,7 | 7,0 | 39,7 | 0,7 | 1,0 |
| Eu,Sm | 50,1 | 7,0 | 40,5 | 0,9 | 1,0 |
| Eu,Gd | 51,1 | 7,0 | 38,0 | 1,1 | 1,8 |

| | | | | | |
|--------------|------|-----|------|-----|-----|
| Eu,Tb | 50,7 | 6,4 | 39,1 | 0,9 | 1,8 |
| Eu,Ho | 51,8 | 6,5 | 39,0 | 1,0 | * |
| Eu,Er | 49,9 | 7,4 | 38,5 | 0,9 | 2,4 |
| Eu,Tm | 49,9 | 6,7 | 39,4 | 0,8 | 2,2 |
| Eu,Yb | 50,0 | 7,7 | 39,0 | 0,9 | 1,5 |
| Eu,Lu | 49,3 | 7,0 | 38,5 | 1,0 | 2,9 |

* Ho-pitoisuutta ei saatavilla laitteen mittaushäiriön vuoksi.

Koaktivaattorivaihdoistuotteiden koostumukset vastaavat hyvin taulukossa 2 esitettyjen sulatteellisten 80/20- ja 40/60-isäntähilojen pitoisuuksia. Tämä viittaa siihen, että eri Ln³⁺-ionien lisääminen ei merkittävästi muuta pääalkuaineiden suhteita. Eu-pitoisuus on kaikissa tuotteissa noin 1 % ja Ln-pitoisuus muutamia poikkeuksia lukuun ottamatta noin 2 %. Isäntähilan 80/20 tuotteissa Ce-pitoisuus ja vastaavasti isäntähilan 40/60 tuotteissa Ce-, Pr-, Nd- ja Sm-pitoisuudet jäävät tavoiteltua alhaisemmiksi. Tämä voi liittyä esimerkiksi haasteisiin lähtöaineiden sekoittumisessa tai reaktiivisuudessa synteessin aikana. Ho-pitoisuuden määrittäminen ei onnistunut laitteen mittaushäiriön vuoksi. Tulokset kuitenkin viittaavat siihen, että eri lantanidi-ionit seostuvat molempiin isäntähiloihin onnistuneesti.

Kuvassa 12 a) on esitetty isäntähilan 80/20 (SrAl_{1.6}Ga_{0.4}O₄:Eu²⁺,Ln³⁺) ja 12 b) isäntähilan 40/60 (SrAl_{0.8}Ga_{1.2}O₄:Eu²⁺,Ln³⁺) PXRD-kuvioit referenssikuvioineen 2θ-arvoilla 15–55°.



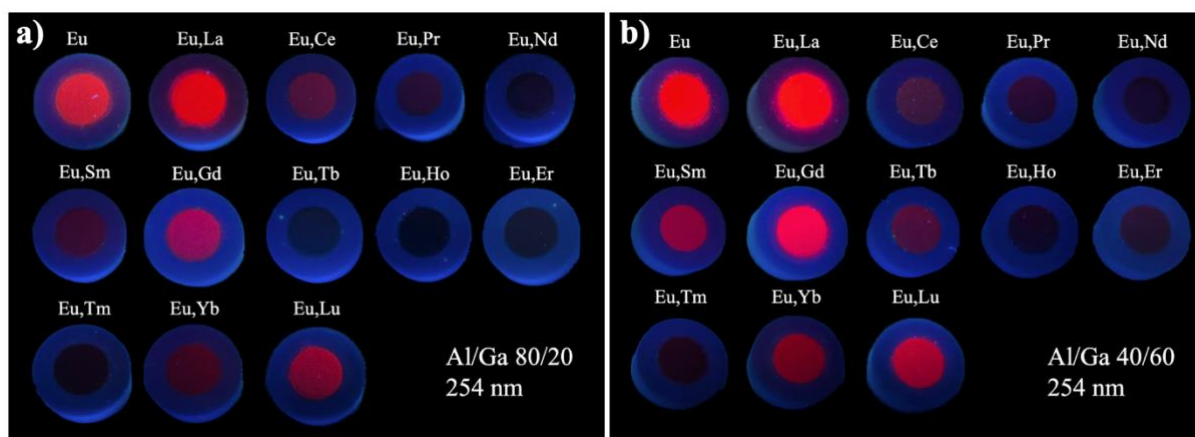
Kuva 12. Eri koaktivaattoreilla seostettujen **a)** 80/20- ja **b)** 40/60-isäntähilojen PXRD-kuviot SrAl_2O_4 - ja H_3BO_3 -referenssikuvioihin verrattuna. Referenssikuvio on otettu PDF-4+ -tietokannasta.

Kuvan 12 a) perusteella isäntähilan 80/20 tuotteiden PXRD-kuviot eri koaktivaattori-ioneilla seostettuina vastaavat hyvin SrAl_2O_4 -referenssikuvioita (04-010-5403), eikä ylimääräisiä faaseja havaita. Heijastusten sijainnit pysyvät samana koaktivaattori-ionista riippumatta, mistä voidaan päätellä Ln^{3+} -ionien seostuvan isäntähilaan onnistuneesti oikeille paikoille. PXRD-kuvioiden perusteella ei voida sanoa, onko rakenteessa tapahtunut $\text{Al} \rightarrow \text{Ga}$ -substituutio. Taulukossa 3 esitetyt XRF-tulokset kuitenkin osoittavat, että kaikissa tuotteissa Ga-pitoisuus on noin 20 %, mistä voidaan päätellä substituution onnistuneen.

Kuvassa 12 b) isäntähilan 40/60 näytteiden PXRD-kuvioissa voidaan huomata merkkejä useammista faaseista. Heijastukset 2θ -arvoilla 28° ja 35° sopivat referenssikuvion $\text{SrAl}_{0.6}\text{Ga}_{1.4}\text{O}_4$ (04-023-6441) intensiivisimpiin piikkeihin. Heijastuksessa 2θ -arvolla 28° huomataan kaikilla tuotteilla olkapäät molemmilla puolilla. Referenssikuviossa $\text{SrAl}_{0.6}\text{Ga}_{1.4}\text{O}_4$ kyseisiä olkapäitä ei nähdä. Koaktivaattorivaihdostuotteet syntetisoitiin hieman matalammassa lämpötilassa kuin alkuperäisen Al/Ga-sarjan näytteet lasittumisen estämiseksi. On mahdollista,

että alennetun reaktiolämpötilan vuoksi näytteisiin on jäänyt epäpuhtauksia H_3BO_3 -faasista. Kolme lähemmäs olevaa heijastusta 2θ -arvolla 28° voivat viitata myös heikosti muodostuneeseen SrAl_2O_4 -faasiin, sillä muoto muistuttaa SrAl_2O_4 -referenssikuviota. Epäpuhtaudet ja useammat faasit liittyvät todennäköisemmin Ga-pitoisuuden kasvuun kuin reaktiolämpötilan laskuun, sillä samalla lämpötilalla syntetisoidulla 80/20-isäntähilalla saadaan yksi puhdas faasi. Toimivien luminesenssiominaisuuksien kannalta tavoitteena on yksifaasinen ja mahdollisimman hyvin kiteytynyt rakenne.

Kuvassa 13 on esitetty isäntähilojen 80/20 ja 40/60 koaktivaattorivaihdostuotteiden valokuvat 254 nm:n UV-valossa. Valokuvia 302 ja 365 nm:n UV-valossa ei esitetä tuloksissa, sillä niissä ei näkynyt kameralla havaittavaa loistetta.

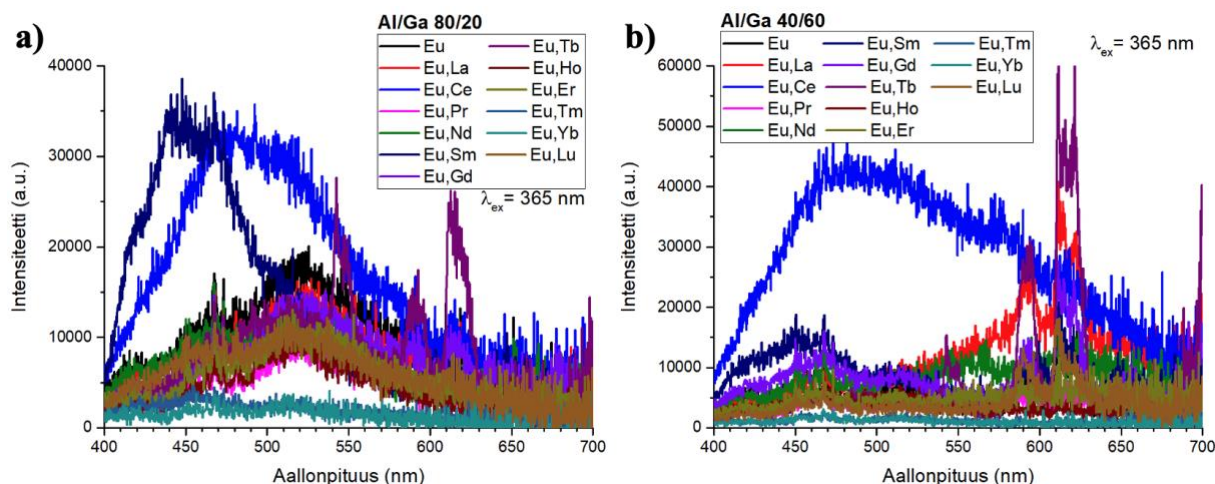


Kuva 13. Eri koaktivaattoreilla seostettujen **a)** 80/20- ja **b)** 40/60-isäntähilojen näytteet valokuvattuna 254 nm:n UV-valossa. Kuvassa havaittavat intensiteetit ovat suuntaa antavia, eivätkä ne ole suoraan vertailukelpoisia keskenään.

Sekä isäntähilan 80/20 että 40/60 tuotteissa eri koaktivaattori-ioneilla seostettuina nähdään punainen emissio 254 nm:n UV-valossa. Tämä viittaa siihen, että Eu^{3+} -ionit eivät ole pelkistyneet synteesivaiheessa Eu^{2+} -ioneiksi. Reaktiossa Eu^{3+} -ionien kuuluisi sijoittua rakenteessa Sr^{2+} -ionien paikoille ja pelkistyä. Punainen loiste on peräisin Eu^{3+} -ionien $4f \rightarrow 4f$ -siirtymistä¹⁹. Työssä tavoiteltu vihreä loiste syntyy Eu^{2+} -ionien siirtymästä 5d-orbitaalilta 4f-orbitaalille. Kuvassa 12 esitettyjen PXRD-tulosten perusteella molemmat isäntähilat sisältävät haluttuja $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$ -faaseja. Vaikuttaa siltä, että oikea tuote on muodostunut, mutta pelkistyminen on jäänyt riittämättömäksi. Selkeää syytä pelkistysreaktion epäonnistumiselle ei ole. Tuotteet valmistettiin useassa erässä pelkistävässä kaasussa, eikä kaasuvirran kulussa havaittu häiriöitä. Aiemmin valmistetut Al/Ga-sarjat pelkistyivät, joten isäntähilan koostumuskaan ei selitä havaintoa. Ainoa synteesiolosuhteissa muuttunut tekijä oli lämpötilan laskeminen 50°C :lla, joten on mahdollista, että se on voinut vaikuttaa

pelkistysreaktioiden kulkuun. Tuotteiden emissioiden intensiteetit eivät ole kuvassa suoraan vertailukelpoisia keskenään.

Kuvassa 14 on esitetty eri koaktivaattoreilla seostettujen isäntähilojen 80/20 ja 40/60 emissiospektrit 365 nm:n viritysaallonpituudella.



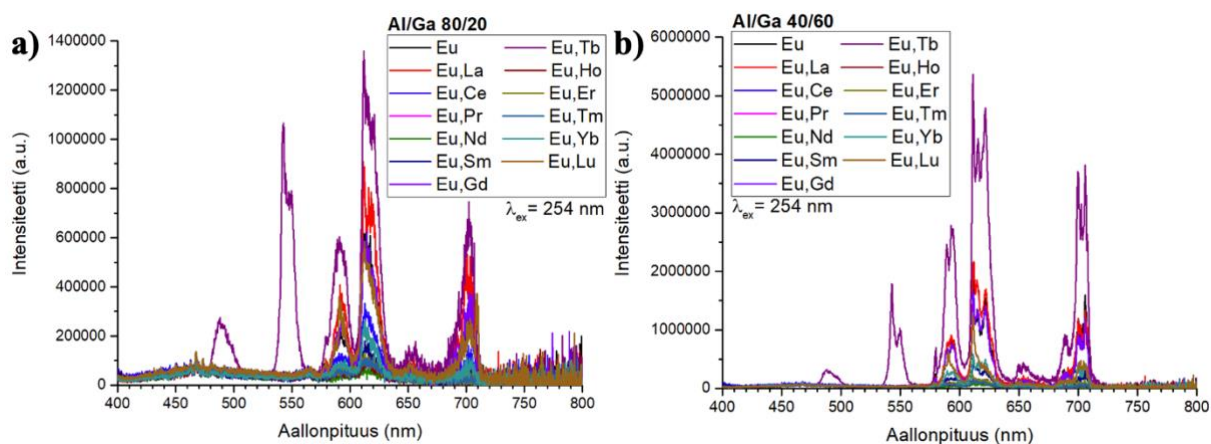
Kuva 14. Eri koaktivaattoreilla seostettujen **a)** 80/20- ja **b)** 40/60-isäntähilojen emissiospektrit 365 nm:n virityksellä.

Kuvasta 14 a) huomataan, että 80/20-isäntähilan emissiospektrien huiput eri koaktivaattoreilla sijoittuvat keskimäärin aallonpituusalueelle 500–550 nm, mikä vastaa Eu^{2+} -ionien vihreää $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -siirtymää. Emission leveä muoto viittaa siihen, että Eu^{2+} -ionit toimivat edelleen luminesenssikeskuksina ja muoto täsmää myös tuotteeseen, johon on seostettu vain Eu^{2+} -ioneja. Kapeat emissioviivat ovat tyypillisiä Ln^{3+} -ioneille ja ne perustuvat $4f \rightarrow 4f$ -siirtymiin. Kuvassa 13 esitettyjen valokuvien punaisen loisteen perusteella tuotteiden emissio on pääosin peräisin pelkistymättömistä Eu^{3+} -ioneista. Kuitenkin tuotteella Eu,Tb nähdään Tb^{3+} -ionille tyypilliset, kapeat emissioviivat aallonpituuksilla 545, 590 ja 620 nm. Koska kyseisiä viivoja ei havaita muilla tuotteilla, myös Tb^{3+} -ionit saattavat osallistua emissioon. Koaktivaattoreiden Ce^{3+} ja Sm^{3+} kohdalla emissiospektrien huiput ovat siirtyneet selkeästi lyhyemmille aallonpituuksille. Siirtymä voi selittyä sillä, että koaktivaattorit ovat muuttaneet emissioympäristöä vaikuttamalla esimerkiksi Eu^{2+} -ionien 5d-orbitaalien energioihin. Sinisiirtymän voi aiheuttaa kuitenkin myös Ce^{3+} -ionin sinisenä havaittava $5d \rightarrow 4f$ -emissio²⁰. Huomataan, että koaktivaattoreilla Tm^{3+} ja Yb^{3+} emissiota ei havaita, mikä voi viitata kyseisten lantanidien toimivan materiaalissa luminesenssin sammuttajina.

Kuvasta 14 b) nähdään, että isäntähilan 40/60 emissioiden huippujen paikat eri koaktivaattoreilla pysyvät kutakuinkin samoina kuin isäntähilalla 80/20, mutta intensiteetit

500–550 nm:n aallonpituudella laskevat huomattavasti. Vain koaktivaattorilla Ce^{3+} voidaan nähdä selkeästi voimakkaampi emissio, jonka huippu sijoittuu alueelle 450–500 nm. Kuvaan 14 a) verrattuna kyseinen emissio havaitaan leveämpänä ja korkeammalla intensiteetillä, mikä liittyy todennäköisesti isäntähilan koostumuksen muutokseen. Koaktivaattorilla Sm^{3+} nähdään matalampi, mutta muista hieman erottuva emissio samalla aallonpituusalueella. Yleisesti voidaan todeta, että Eu^{2+} -emission intensiteetit laskevat huomattavasti isäntähilan Ga-pitoisuuden kasvaessa 20 %:sta 60 %:iin. Isäntähilan 40/60 Eu,La, Eu,Gd ja Eu,Lu tuotteilla nähdään todennäköisesti pelkistymättömistä Eu^{3+} -ioneista peräisin olevat kapeat emissioviivat aallonpituuksilla 590 sekä 620 nm. Tämä viittaisi siihen, että Eu^{3+} -ionit osallistuvat kilpaileviin energiansiirtoprosesseihin Eu^{2+} -ionien kanssa, mikä voi osaltaan selittää Eu^{2+} -emission intensiteetin laskun. Kyseisiä emissioviivoja ei esiinny koostumuksella 80/20, mikä tukee havaintoa, että ne ovat peräisin Eu^{3+} -ioneista eikä koaktivaattori-ioneista. Tuotteen Eu,Tb emissioviivat aallonpituuksilla 545, 590 ja 620 nm ovat todennäköisesti peräisin Tb^{3+} -ioneista, sillä ne havaitaan myös koostumuksella 80/20.

Kuvassa 15 on esitetty eri koaktivaattoreilla seostettujen isäntähilojen 80/20 ja 40/60 emissiospektrit 254 nm:n viritysaallonpituudella.

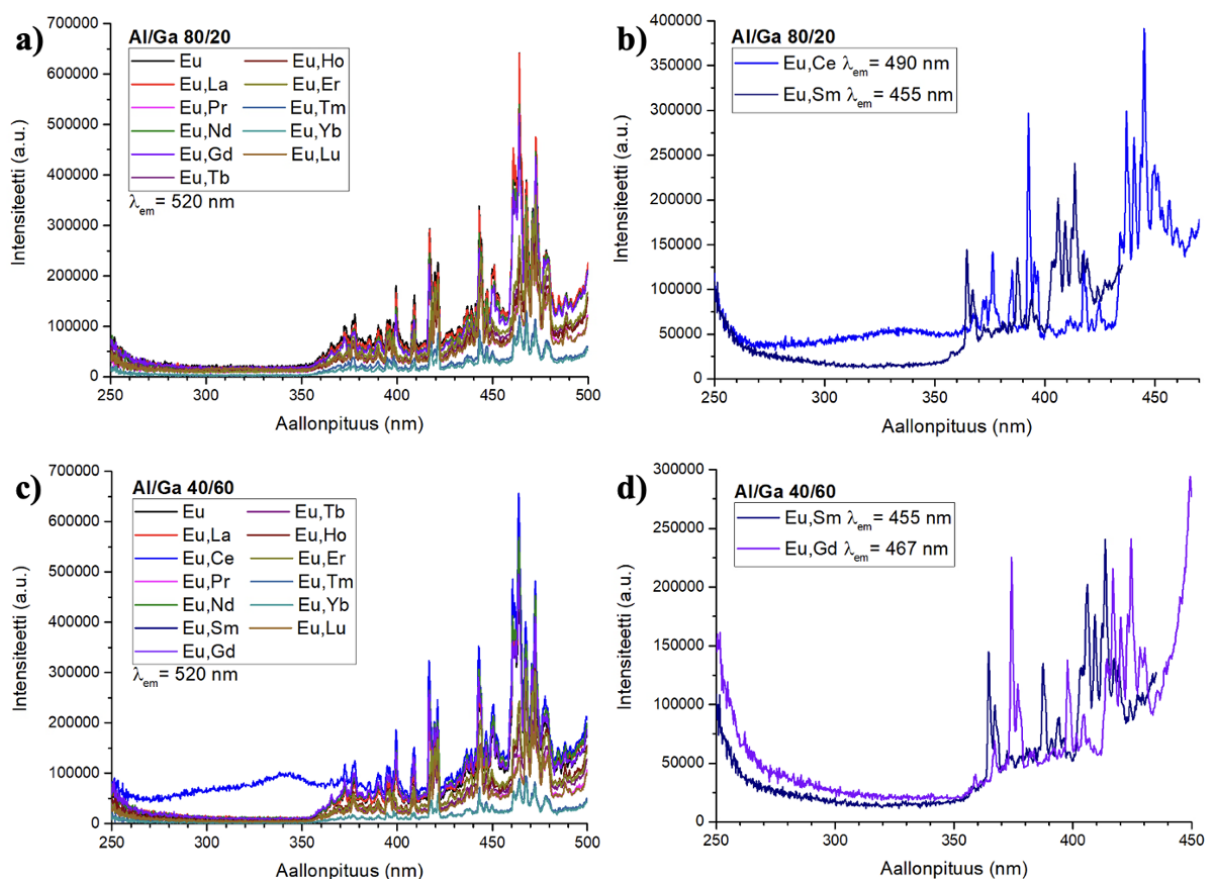


Kuva 15. Eri koaktivaattoreilla seostettujen **a)** 80/20- ja **b)** 40/60-isäntähilojen emissiospektrit 254 nm:n virityksellä.

Sekä 80/20- että 40/60-koaktivaattorivaihdostuotteilla havaitaan useita kapeita emissioviivoja oranssin ja punaisen valon aallonpituusalueilla. Kapeat emissioviivat ovat tyypillisiä Ln^{3+} -ionien $4f \rightarrow 4f$ -siirtymille ja tukevat havaintoja siitä, että materiaaliin on jäänyt pelkistymättömiä Eu^{3+} -ioneja. Eu^{3+} -ionien punainen emissio nähdään voimakkaasti erityisesti 254 nm:n viritysaallonpituudella. Lisäksi eri koaktivaattori-ionit vaikuttavat emissioviivojen suhteellisiin intensiteetteihin, mikä viittaa muutoksiin emissioympäristössä. Molemmilla

koostumuksilla tuotteella Eu,Tb havaitaan jälleen muista tuotteista erottuvat voimakkaat emissioviivat aallonpituuksilla 490, 545, 590, 620 ja 700 nm. Osa näistä emissioviivoista voi olla peräisin Tb^{3+} -ioneista.

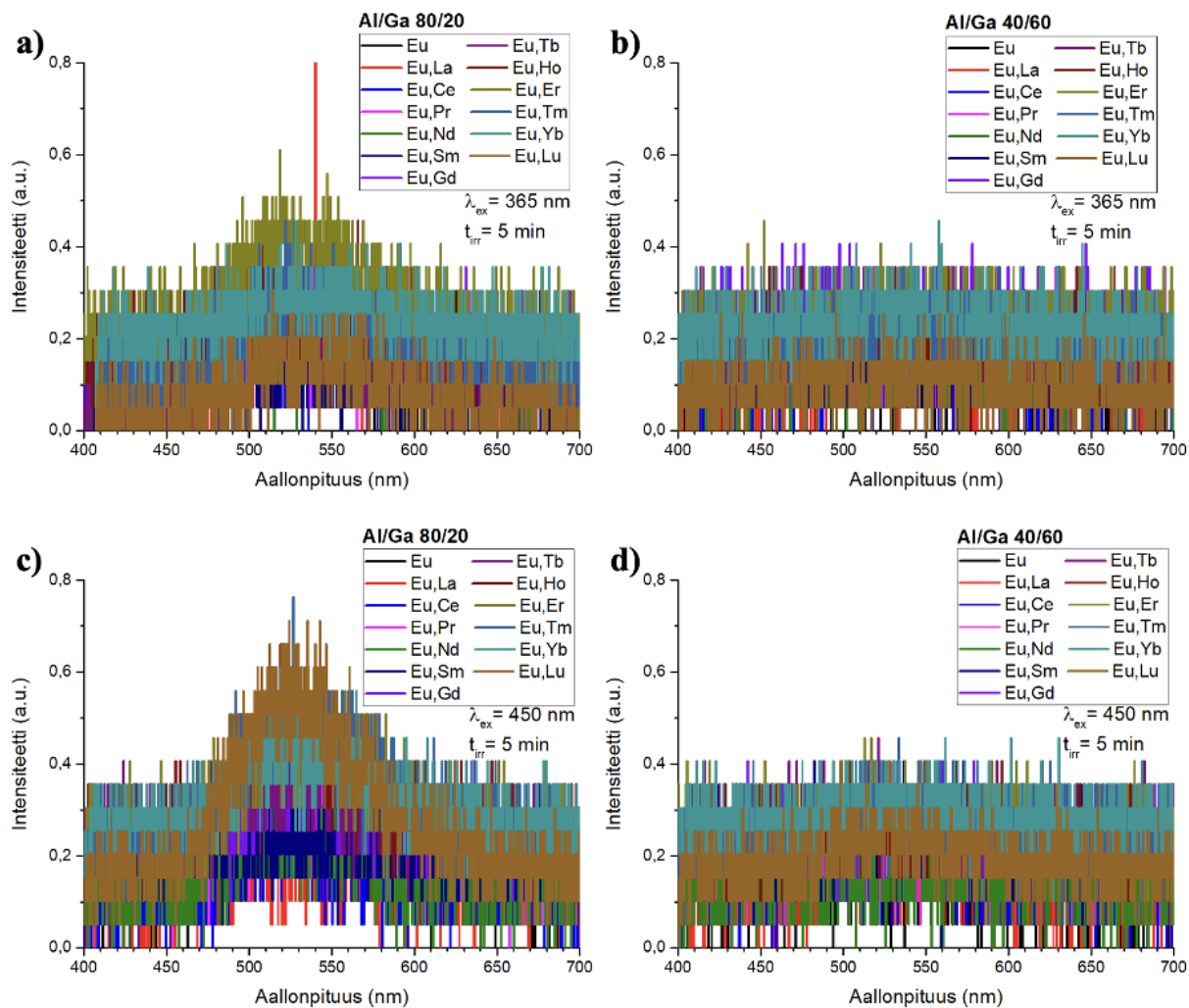
Kuvassa 16 on esitetty 365 nm:n emissiospektrien huippujen perusteella mitatut viritysspektrit koaktivaattorivaihdostuotteille.



Kuva 16. Viritysspektrejä **a)**, **b)** 80/20-isäntähilan sekä **c)**, **d)** 40/60-isäntähilan tuotteille. Spektreissä näkyvät terävät signaalit ovat virityslähteenä käytetyn Xe-lampun viivoja.

Isäntähilan 80/20 viritysspektreissä havaitaan heikkoa viritystä UV:n ja sinisen valon alueilla, mikä voidaan yhdistää Eu^{2+} -ionien $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ -siirtymiin. Viritysspektrien muoto on kaikilla koaktivaattoreilla suunnilleen samankaltainen, mutta intensiteeteissä havaitaan eroja. Tämä viittaa siihen, että koaktivaattorin valinnalla on vaikutusta viritystehokkuuteen. Pidemmällä aallonpituuksilla esiintyvät emissioviivat ovat pääasiassa Xenon-lampusta tulevaa häiriösignaalia.

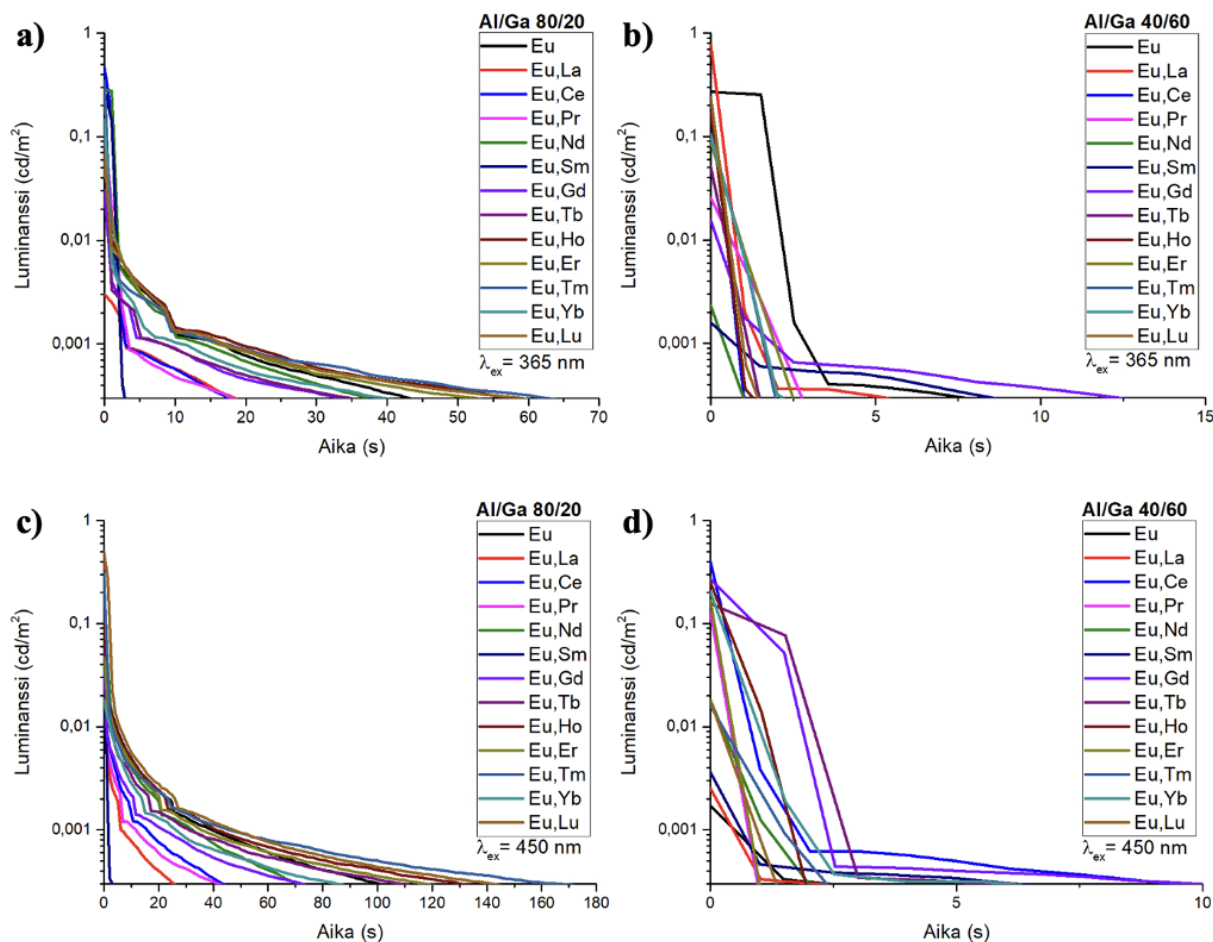
Kuvassa 17 on esitetty koaktivaattorivaihdostuotteiden jälkiloisteiden emissiospektrit 365 ja 450 nm:n viritysaallonpituuksilla.



Kuva 17. Jälkiloisteiden emissiospektrejä isäntähiloille 80/20 ja 40/60 a), b) 365 sekä c), d) 450 nm:n virityksellä.

Isäntähilan 80/20 eri koaktivaattoreiden jälkiloistespektreissä näkyy heikot emissiot, joiden huiput sijoittuvat aallonpituusalueelle 500–550 nm. Huippujen aallonpituus vastaa Eu^{2+} -ionin $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ -siirtymää. Viritysaallonpituudella 450 nm mitatut emissiot ovat hieman voimakkaampia verrattuna 365 nm:n viritykseen, mikä viittaa tehokkaampaan viritysprosessiin kyseisellä aallonpituudella. Kuitenkin signaalien mataluus ja voimakas kohina vaikeuttavat eri koaktivaattoreiden vertailua. Isäntähilalla 40/60 ei havaita jälkiloistesignaalia millään koaktivaattorilla ja mittausdata jää kohinan tasolle. Jälkiloisteominaisuudet tulevat Eu^{2+} -ioneista ja tuotteissa on todennäköisesti pääasiassa vain Eu^{3+} -ioneja pelkistysreaktion epäonnistumisen vuoksi. Tämä selittää sen, että kunnollista jälkiloistetta ei havaita.

Kuvassa 18 on esitetty kestoluminesenssin sammumisen luminanssi ajan funktiona isäntähilojen 80/20 ja 40/60 tuotteille 365 ja 450 nm:n viritysaallonpituuksilla.



Kuva 18. Luminanssi ajan funktiona isäntähiloille 80/20 ja 40/60 **a), b)** 365 sekä **c), d)** 450 nm:n virityksellä. Y-akselin asteikko alkaa $3,0 \cdot 10^{-4}$ cd/m²:sta, joka on standardisilmän havainnointiraja.

Luminanssi vs aika -käyrissä nähdään kestoluminesenssille tyypillinen muoto, jossa alkuvaiheessa intensiteetti laskee nopeasti matalien loukkujen tyhjentymässä ja sitten hitaammin syvien loukkujen purkaantuessa. Isäntähilan 80/20 jälkiloiste kestää 365 nm:n virityksellä enimmillään noin 60 s ja 450 nm:n virityksellä noin 160 s. Kestoluminesenssi näyttäisi olevan paremmin ladattavissa 450 nm:n virityksellä, mutta sen kesto jää silti vielä heikoksi. Pitkäkestoisimmat jälkiloisteet havaitaan Tm³⁺-koaktivaattorin sisältävillä tuotteilla ja selkeästi lyhytkestoisin jälkiloiste Sm³⁺-koaktivaattorin tuotteilla. Muut koaktivaattorit sijoittuvat tasaisesti näiden kahden välille. Isäntähilalla 40/60 kaikkien tuotteiden jälkiloiste sammuu sekunneissa. Lyhyt jälkiloiste viittaa siihen, että rakenteessa on joitakin pelkistyneitä Eu²⁺-ioneja, mutta pääasiassa pelkistysreaktiot ovat jääneet tapahtumatta.

4 Johtopäätökset

Tässä työssä tutkittiin isäntähilan Al/Ga-suhteen vaikutusta $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ -materiaalien kestoluminesenssiominaisuuksiin. Valmistetuista Al/Ga-sarjoista valittiin kaksi isäntähilakoostumusta, joihin seostettiin eri Ln^{3+} -koaktivaattoreita Dy^{3+} -ionin tilalle. Tavoitteena oli syntetisoida materiaali, joka olisi tehokkaasti viritettävissä Tm^{3+} -ionin upkonversioemissiolla biofotonisia implanttisovelluksia varten.

Tuotteiden koostumusta ja rakennetta tutkittiin XRF- ja PXRD-mittauksilla. Tulosten perusteella valmistettujen isäntähilojen Al/Ga-suhde ja hilarakenne muuttuivat onnistuneesti. Välikoostumuksissa SrAl_2O_4 :lle tyypillinen heijastus 2θ -arvolla 35° siirtyi pienemmille kulmarvoille Ga-pitoisuuden kasvaessa, mikä viittaa hilarakenteen laajenemiseen Ga^{3+} -ionien suuremman ionisäteen vuoksi. Myös Ln^{3+} -ionit seostuivat koaktivaattorivaihdoistuotteisiin onnistuneesti. H_3BO_3 -sulatteen käyttö paransi materiaalin kiteytymistä ja optisia ominaisuuksia, kuten luminesenssin intensiteettiä ja jälkiloisteen kestoä. Korkeilla Ga-pitoisuuksilla sulatteen havaittiin kuitenkin mahdollisesti osallistuvan reaktioon, mikä saattoi selittää epäpuhtausfaasien muodostumisen.

Valmistettujen $\text{SrAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$ -materiaalien optisia ominaisuuksia tutkittiin emissio-, viritys-, jälkiloiste- ja luminanssimittauksilla. Tuloksista havaittiin, että erityisesti isäntähilan Al/Ga-suhde, koaktivaattorin valinta sekä käytetty viritysaallonpituus vaikuttivat materiaalien luminesenssiominaisuuksiin. Al-rikkaille tuotteilla havaittiin SrAl_2O_4 :lle tyypillinen vihreä emissio, joka siirtyi kohti oranssia ja punaista aallonpituusaluetta Ga-pitoisuuden kasvaessa. Leveä emissioakaista aallonpituusalueella 500–550 nm on tyypillinen Eu^{2+} -ionin $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -siirtymälle. Al/Ga-substituution havaittiin vaikuttavan emissioympäristöön, mikä näkyi Ga-rikkaiden faasien emission siirtymisenä kohti pidempiä aallonpituuksia. Sekä välittömän emission että jälkiloisteen intensiteetit heikkenivät kuitenkin merkittävästi Ga-pitoisuuden kasvaessa.

Koaktivaattorivaihdoistuotteilla emissiot havaittiin valokuvissa punaisina isäntähilasta riippumatta, mikä viittaa siihen, että osa Eu^{3+} -ioneista jäi pelkistymättä synteesivaiheessa. Tämä korostui erityisesti 254 nm:n viritysaallonpituudella, jolloin emissiospektreissä näkyi useita kapeita emissioviivoja oranssin ja punaisen valon alueella. Kapeat emissioviivat ovat tyypillisiä Ln^{3+} -ionien $4f \rightarrow 4f$ -siirtymille. Tb^{3+} -koaktivaattoria sisältävillä tuotteilla havaittiin muista tuotteista poikkeavia, voimakkaita emissioviivoja, minkä perusteella kyseiset ionit

saattavat osallistua emissioon. Koaktivaattoreiden Ce^{3+} ja Sm^{3+} kohdalla emissio siirtyi lyhyemmille aallonpituuksille, mikä voi liittyä muutoksiin emissioympäristössä tai Ce^{3+} -ionin siniseen $5d \rightarrow 4f$ -emissioon. Jälkiloistemittausten perusteella materiaalit sisälsivät sekä matalia että syviä loukkuja. Lisäksi huomattiin, että 450 nm:n virityksellä saavutettiin joissakin tuotteissa voimakkaampi jälkiloiste verrattuna 365 nm:n viritykseen. Näkyvän valon alueella tapahtuva virittyminen voisi mahdollistaa materiaalien tehokkaamman virittämisen upkonversioemissiolla biofotonisia implanttisovelluksia ajatellen.

Tulosten perusteella $SrAl_2O_4$ - ja $SrGa_2O_4$ -isäntähilojen yhdistäminen sekä alumiinia että galliumia sisältäväksi $SrAl_{2-x}Ga_xO_4:Eu^{2+},Ln^{3+}$ -faasiksi on mahdollista. Al/Ga-suhde vaikutti emission aallonpituuteen siten, että Al-rikkailla tuotteilla havaittiin vihreä emissio, kun taas Ga-rikkailla tuotteilla emissio siirtyi kohti oranssin ja punaisen valon aallonpituusalueita. Työn tavoitteena oli saavuttaa materiaali, jolla olisi tehokkaasti virittyvä, pitkäkestoinen ja voimakas emissio. Ga-pitoisuuden kasvattamisen huomattiin kuitenkin heikentävän Eu^{2+} -emission intensiteettiä ja kestoä merkittävästi. Valmistetuista isäntähiloista koostumukseltaan lupaavimmaksi osoittautui Al/Ga 80/20, jolla havaittiin jopa puhdasta $SrAl_2O_4$:a voimakkaampi välitön emissio ilman jälkiloisteen keston huomattavaa lyhentymistä korkeamman Ga-pitoisuuden tuotteisiin verrattuna.

Työssä valmistetut koaktivaattorivaihdostuotteet eivät pelkistyneet täysin, mikä saattoi liittyä reaktiolämpötilan laskemiseen 1300 °C:sta 1250 °C:seen tuotteiden lasittumisen estämiseksi. Tämän työn laajuuden puitteissa ei ollut mahdollista selvittää tarkempaa syytä pelkistymisen epäonnistumiselle. Tutkimusta voitaisiin jatkaa esimerkiksi kokeilemalla tuotteiden uudelleenpelkistämistä, sillä synteesissä muodostui kuitenkin toivottu faasi. Tämän lisäksi mahdollisia keinoja voisi olla reaktioajan pidentäminen 1250 °C:ssa tai reaktiolämpötilan nostaminen takaisin 1300 °C:seen. Mikäli tuotteiden lasittuminen olisi edelleen ongelmana korkeammalla lämpötilalla, synteesiä voitaisiin kokeilla käyttäen eri sulatetta, kuten B_2O_3 :a. Pelkistyneiden tuotteiden joukosta voisi löytyä isäntähila- ja koaktivaattoriyhdistelmä, joka mahdollistaisi pitkäkestoisen emission ja virittymisen näkyvällä valolla biofotonisia implanttisovelluksia ajatellen.

Tässä tutkielmassa keskityttiin $SrAl_{2-x}Ga_xO_4:Eu^{2+},Ln^{3+}$ -kestoluminesenssimateriaalien synteesin kehittämiseen, valmistettujen tuotteiden rakenteen varmistamiseen sekä optisten ominaisuuksien tutkimiseen. Jotta työssä valmistettuja materiaaleja voitaisiin hyödyntää biofotonisissa implanttisovelluksissa, täytyisi tutkia materiaalien yhdistämistä bioaktiivisiin

tukirakenteisiin sekä niiden vaikutuksia bioaktiivisen lasin huokoisuuteen, mekaanisiin ominaisuuksiin ja hydroksiapatiittikerroksen muodostumiseen. SrAl_2O_4 - ja SrGa_2O_4 -pohjaiset materiaalit eivät ole alun perin suunnattu biosovelluksiin, joten työssä valmistettujen välifaasien bioyhteensopivuutta täytyisi tutkia huolellisesti. Bioyhteensopivuuteen vaikuttaa esimerkiksi materiaalista liukenevat ionit, jotka voivat olla yhteydessä materiaalin toksisuuteen, soluyhteensopivuuteen ja biologiseen vasteeseen elimistössä. Soveltuvan kestoluminesenssimateriaalin kehittämisen jälkeen seuraavassa vaiheessa voitaisiin kokeilla materiaalin virittämistä $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -upkonversioemissiolla. Tämä olisi merkittävä askel kohti biofotonisia implanteja, joissa NIR-viritystä hyödynnetään valokytettävien lääkeaineiden hallitussa vapauttamisessa.

Lähteet

1. Kim, D. Recent Developments in Lanthanide-Doped Alkaline Earth Aluminate Phosphors with Enhanced and Long-Persistent Luminescence. *Nanomaterials* **11**, 723 (2021).
2. Aoki, Y., Takeuchi, N. & Murayama, Y. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. (1996).
3. Magalhães, E. S. *et al.* 3D printed glass-based biophotonic scaffolds for in situ activation of photoswitchable drugs. *J. Eur. Ceram. Soc.* **46**, 117777 (2025).
4. Upadhyay, M. M., Shwetabh, K. & Kumar, K. Comparative studies of upconversion luminescence and optical temperature sensing in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped LaVO₄ and GdVO₄ phosphors. *RSC Adv.* **13**, 20674–20683 (2023).
5. Hu, T. *et al.* A polymorphic SrGa₂O₄:Eu²⁺ red phosphor for warm illumination and *operando* visualization of H₂O₂ catalytic reaction. *J. Mater. Chem. C* **12**, 19476–19486 (2024).
6. Fritzen, D. L., Giordano, L., Rodrigues, L. C. V. & Monteiro, J. H. S. K. Opportunities for Persistent Luminescent Nanoparticles in Luminescence Imaging of Biological Systems and Photodynamic Therapy. *Nanomaterials* **10**, 1–36 (2020).
7. Van der Heggen, D. *et al.* Persistent Luminescence in Strontium Aluminate: A Roadmap to a Brighter Future. *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2208809 (2022).
8. Kar, A., Kundu, S. & Patra, A. Lanthanide-Doped Nanocrystals: Strategies for Improving the Efficiency of Upconversion Emission and Their Physical Understanding. *ChemPhysChem* **16**, 505–521 (2015).
9. Gao, Y., Seles, M. A. & Rajan, M. Role of bioglass derivatives in tissue regeneration and repair: A review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **62**, 20220318 (2023).
10. Ghanavati, S. *et al.* Biophotonic composite scaffolds for controlled nitric oxide release upon NIR excitation. *Mater. Des.* **247**, 113369 (2024).
11. Liu, Y., Wang, T. & Wang, W. Photopharmacology and photoresponsive drug delivery. *Chem. Soc. Rev.* **54**, 5792–5835 (2025).
12. Kim, K., Park, H. & Lim, K. M. Phototoxicity: Its Mechanism and Animal Alternative Test Methods. *Toxicol. Res.* **31**, 97–104 (2015).
13. Marcu, L., Boppart, S. A., Hutchinson, M. R., Popp, J. & Wilson, B. C. Biophotonics: the big picture. *J. Biomed. Opt.* **23**, 021103 (2017).
14. Gan, G., Cheng, J., Shen, Z., Yin, D. & Hu, J. Emerging frontiers in long-wavelength light-triggered nitric oxide release for therapeutic applications. *Chem. Commun.* **61**, 13080–13093 (2025).
15. Ye, J. *et al.* Near-Infrared Light and Upconversion Nanoparticle Defined Nitric Oxide-Based Osteoporosis Targeting Therapy. *ACS Nano* **15**, 13692–13702 (2021).

16. Ghanavati, S. *et al.* Novel 3D-Printed Biophotonic Scaffold Displaying Luminescence under Near-Infrared Light for Photopharmacological Activation and Biological Signaling Compound Release. *Adv. Healthcare Mater.* **15**, e02163 (2025).
17. Sepahvandi, A., Eskandari, M. & Moztarzadeh, F. Fabrication and characterization of SrAl₂O₄:Eu²⁺Dy³⁺/CS-PCL electrospun nanocomposite scaffold for retinal tissue regeneration. *Mater. Sci. Eng. C* **66**, 306–314 (2016).
18. Van der Heggen, D. *et al.* The almost hidden role of deep traps when measuring afterglow and thermoluminescence of persistent phosphors. *J. Lumin.* **226**, 117496 (2020).
19. Chen, N., Wang, Y., Li, L., Geng, L. & Zhang, M. Synthesis, Photoluminescent Characteristics and Eu³⁺-Induced Phase Transitions in Sr₃Zr₂O₇:Eu³⁺ Red Phosphors. *Nanomaterials* **13**, 1446 (2023).
20. Zhou, L. *et al.* Luminescence, cathodoluminescence and Ce³⁺ → Eu²⁺ energy transfer and emission enhancement in the Sr₅(PO₄)₃Cl:Ce³⁺,Eu²⁺ phosphor. *J. Mater. Chem. C* **1**, 7155–7165 (2013).