



**TURUN
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen
tiedekunta

Lantanoidien luminesenssin sovellukset

Tero Reunanen

Kemia

LuK-tutkielma

Laajuus: 6 op

10.11.2025

Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu

Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

Pääaine: Kemia

Tekijä: Tero Reunanen

Otsikko: Lantanoidien luminesenssin sovellukset

Ohjaaja: Mika Lastusaari

Sivumäärä: 17 sivua

Päivämäärä: 10.11.2025

Tiivistelmä

Luminesenssi on ilmiö, jossa aineen elektronien siirtyessä viritystilasta takaisin perustilaan viritysendergia vapautuu fotoneina eli sähkömagneettisena säteilynä. Lantanoidit ovat metalleja, joista useimmat ovat ionimuodossa luminoivia, ja niiden emissio voi olla aallonpituudeltaan UV-, Vis- tai IR-alueella. Lantanoidien luminesenssi voi aiheutua elektronien sallituista d-f-siirtymistä tai elektronien uudelleenjärjestelystä 4f-orbitaalilla eli f-f-siirtymistä. Käyttämällä eri lantanoidi-ioneja seosioneina eri isäntämateriaaleissa, saadaan erittäin laaja joukko ominaisuuksiltaan vaihtelevia luminoivia materiaaleja erilaisiin käyttötarkoituksiin. Ylöskonvertoivat nanomateriaalit ja LnMOFit ovat esimerkkejä materiaaliluokista, jotka ovat kiinnostuksen kohteena liittyen lantanoidiluminesenssin sovelluksiin.

Lantanoidien luminesenssia hyödynnetään laajasti erilaisissa tukeaineissa ja nykyaikaisissa LEDEihin perustuvissa näytöissä sekä valaistuksessa. Lääketieteessä luminoivat lantanoidimateriaalit ovat tärkeässä asemassa laserkirurgiasta erilaisiin kuvantamistekniikoihin. Lantanoideihin perustuvat laserit ovat myös mahdollistaneet esimerkiksi pitkän matkan langattoman viestinnän ja lidar-tekniikkaan perustuvat etäisyysmittaukset eri aloilla. Erilaisten asiakirjojen ja setelien väärennösten torjunnassa käytettävissä spektroskooppisissa merkkiaineissa luminoivilla lantanoidimateriaaleilla on myös oma paikkansa. Aurinkokennojen absorptiokyvyn parantamisessa lantanoideja sisältävillä materiaaleilla on myös merkittävää potentiaalia, mutta niiden käyttöön liittyvät haasteet ovat vielä toistaiseksi estäneet laajemman hyödyntämisen.

Avainsanat: Lantanoidi, luminesenssi, loisteaine, tukeaine

Sisällysluettelo

1. Johdanto	1
2. Lantanoidit metalliryhmänä	1
3. Luminesenssi	2
4. Lantanoidit valontuotossa	3
5. Radioluminesenssiin perustuvat sovellukset	5
5.1 Tuikeaineet	5
5.2 Turvallisuusala	7
5.3 Lääketieteellinen kuvantaminen	8
6. Lantanoidit turvamerkinnoissä	9
7. Lantanoideihin perustuvat laserit	11
8. Tietoliikenne	12
9. Aurinkoenergian talteenotto	14
10. Johtopäätökset ja yhteenveto	16

Lyhenteitä:

UV = Ultravioletti

Vis = Visible light = Näkyvä valo

IR/NIR = Infrared/Near-infrared = Infrapuna/Lähi-infrapuna

CRT = Cathode ray tube = Katodisädeputki

LED = Light-emitting diode = Valoa emittoiva diodi

w-LED = white-LED = valkoinen LED

LCD = Liquid-crystal display = Nestekidenäyttö

OLED = Organic light-emitting diode

PMT = Photomultiplier tube = Valomonistinputki

CMOS = Complementary metal-oksidi-semiconductor = komplementaarinen metallioksidipuolijohde

SiPM = Silicon photomultiplier = Pii-valomonistin

Si-PD = Silicon photodiode = Pii-fotodiodi

GOS = Gadolinium oxysulfide = Gadoliniumoksisulfidi

TT = Tietokonetomografia

PET = Positron emission tomography = Positroniemissiotomografia

LnMOF = Lanthanide-based metal-organic framework = Lantanoidipohjainen metalliorganinen verkkorakenne

VUV = Vacuum ultraviolet = Tyhjiöultravioletti

UVB = Ultravioletti B

YAG = Yttriumaluminiumgarnet = Yttriumalumiinigranaatti

UC = Upconversion = Ylöskonversio

QC = Quantum cutting = Kvanttileikkaus

DS = Downshifting

1. Johdanto

Lantanoidien tunnistamisen jälkeen kesti pitkään löytää niille sopivia sovelluskohteita. Nykyään ne ovat kuitenkin osana monissa yhteiskunnalle välttämättömissä keksinnöissä. [1] Lantanoidilla seostetut loisteaineet ovat keskeisiä monilla aloilla, ja ne ovatkin harvinaisten maametallien toiseksi tärkein sovelluskohde magneettien jälkeen. [2] Seostamalla eri lantanoidi-ioneja erilaisiin isäntämateriaaleihin saadaan aikaan monipuolinen joukko erilaisia loisteaineita, joiden emissiot voivat esiintyä laajalla sähkömagneettisen spektrin alueella. Merkittävää kaupallista käyttöä lantanoidiloisteaineilla on valaistuksessa ja näytöissä, erilaisissa kuvantamismenetelmissä, lasereissa, turvamerkinnöissä ja televiestinnässä. Aurinkokennoissa kaupallinen käyttö on vielä toistaiseksi vähäistä, mutta tutkimusten edetessä niistä saattaa tulla merkittävä sovelluskohde. Lantanoidien käyttöön liittyy kuitenkin myös haasteita, joista yksi merkittävä on niiden korkea hinta, joka rajoittaa niiden käyttöä tietyissä sovelluksissa. [1]

Tämä tutkielma käsittelee keskeisimpiä lantanoidien luminesenssin sovelluskohteita, joilla on jo laajaa kaupallista käyttöä tai siihen on ainakin merkittävää potentiaalia. Tutkielmassa tuodaan esiin myös lupaavia materiaaleja tai materiaaliluokkia eri sovelluksiin liittyen. Tutkielman aluksi käsitellään lyhyesti luminesenssia ilmiönä ja lantanoidia metalliryhmänä. Tutkielman tavoitteena on tuoda esiin lantanoidien monipuoliset ominaisuudet erilaisissa luminesenssiin perustuvissa sovelluksissa sekä niiden keskeinen merkitys modernin yhteiskunnan toiminnassa.

2. Lantanoidit metalliryhmänä

Lantanoidit ovat metalleiksi luokiteltavia alkuaineita järjestysluvuilla 57-71 eli lantaanista lutetiumiin. Ne muodostavat harvinaisten maametallien ryhmän yhdessä skandiumin ja yttriumin kanssa. Niitä esiintyy yleensä pieninä pitoisuuksina erilaisissa mineraaleissa. [3] Lantanoidit kuuluvat jaksollisen järjestelmän f-lohkoon lukuunottamatta lutetiumia, joka kuuluu d-lohkoon.

Lantanoidilla on samankaltaisia kemiallisia ominaisuuksia. Näitä ovat suuri elektropositiivisuus, kineettinen labiilius sekä esiintyminen yleisimmin hapetusasteella +III. Ne ovat vahvoja Lewis-happoja ja niillä esiintyy suuria koordinaatiolukuja, tyypillisesti 8-12.

Niiden atomi- ja ionisäteet pienenevät tasaisesti siirryttäessä jaksollisessa järjestelmässä jaksossa vasemmalta oikealle. [3] Tämä poikkeuksellinen ilmiö johtuu 4f-orbitaalien heikosta kyvystä suojata ulompien orbitaalien elektroneja ytimen positiiviselta varaukselta, jonka seurauksena ulommat orbitaalit pysyvät odotettua lähempänä ydintä. [4]

Lantanoidien korkea hinta ja louhinnan haasteellisuus jonkin verran rajoittavat niiden käyttöä erilaisissa sovelluksissa, mutta tästä huolimatta monet teollisuuden ja teknologian sektorit sekä tietyt tutkimusalat hyödyntävät niiden monipuolisia ominaisuuksia. [1][3]

Metallimuodossa lantanoidien tärkeimmät sovelluskohteet ovat metallurgia, keramiikka ja katalyyssi, kun taas kaksi-, kolmi- ja neliarvoisina ioneina niiden optiset ja magneettiset ominaisuudet ovat laajalti hyötykäytössä. Monet lantanoidipohjaiset materiaalit ovat luminoivia, ja niiden ominaisuudet vaihtelevat suuresti muun muassa luminesenssin aallonpituuden ja elinajan suhteen. Tämä selittää lantanoidien laajan käytön valoon perustuvissa sovelluksissa. [1]

3. Luminesenssi

Luminesenssi on ilmiö, jossa aine emittoi näkyvää tai lähes näkyvää sähkömagneettista säteilyä, joka on seurausta muun tyyppisen energian kuin lämpöenergian absorboitumisesta aineeseen. [5] Luminesenssi johtuu atomin elektronien siirtymisestä korkeammille energiatiloille eli virittymisestä ja viritystilän purkautumisesta, jolloin ylimääräinen energia vapautuu fotoneina. Useimmat luminoivat materiaalit noudattavat Stokesin lakia, jonka mukaan emission aallonpituus on pidempi kuin materiaalia virittävän säteilyn aallonpituus. 1960-luvulla havaittiin kuitenkin myös päinvastainen ilmiö, jota kutsutaan ylöskonversioluminesenssiksi. Tällöin materiaali absorboi pidempiaaltoista säteilyä kuin mitä se emittoi. Ylöskonversioluminesenssin tutkimus keskittyy nykyisin suurelta osin nanopartikkeleihin, jotka on seostettu harvinaisilla maametalleilla. [6]

Aineen luminesenssin aiheuttava viritysendergia voi olla peräisin useista eri lähteistä. Fotoluminesenssissa energia on peräisin fotoneista, katodiluminesenssissa elektronien törmäämisestä aineeseen ja elektroluminesenssissa sähkökentän vuorovaikutuksesta. [5] Radioluminesenssilla viitataan ionisoivan säteilyn aiheuttamaan luminesenssiin, ja mekanoluminesenssissa emissio saadaan kiinteille aineille aikaan mekaanisella rasituksella. [7][8] Kemiluminesenssissa energianlähteenä toimivat kemialliset reaktiot,

yleensä redox-reaktiot. [9] Termoluminesenssilla tarkoitetaan ilmiötä, jossa aineeseen aiemmin absorboitunut viritysendergia purkautuu lämmityksen seurauksena synnyttäen emissiota. [7]

Kestoluminesenssi on luminesenssin erityistapaus, jossa emissio jatkuu pitkään virityksen lopettamisen jälkeen. Kestoluminesenssin muodostuminen perustuu materiaalissa oleviin kidevirheisiin, joihin virittyneet elektronit jäävät loukkuun. Elektronit siirtyvät loukuista aktivaattoreihin huoneenlämmössä saatavilla olevan lämpöenergian absorboituessa materiaaliin, mikä johtaa kestoluminesenssiin. [10]

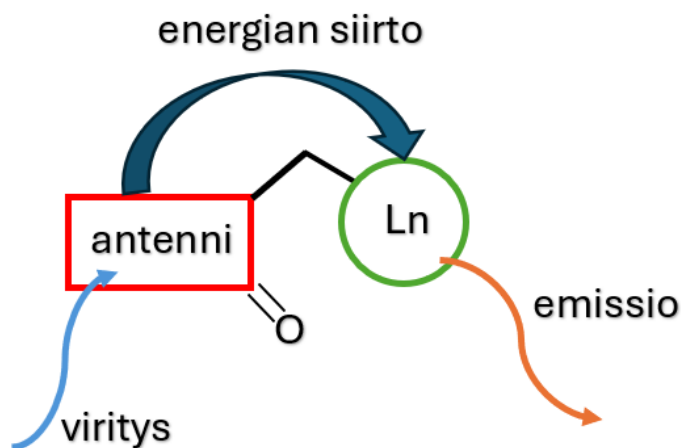
4. Lantanoidit valontuotossa

Lantanoideihin pohjautuvia loisteaineita on käytetty valontuotossa jo pitkään, ja perinteisissä loistemateriaaleissa yleisimmin käytetyt lantanoidit ovat europium ja terbium. Sinistä valoa emittoivat loisteaineet pohjautuvat yleensä Eu^{2+} -ioniin, jota voidaan seostaa useisiin eri isäntämateriaaleihin, kuten aluminaatteihin ja klooriapatiitteihin. Tb^{3+} -ioneilla seostetut oksidisulfidit ja granaatit emittoivat vihreää valoa, ja punaisia loisteaineita voidaan valmistaa seostamalla Eu^{3+} -ioneja esimerkiksi oksideihin, fosfaatteihin ja aluminaatteihin. Edellä mainituilla loisteaineilla on ollut tärkeä asema fluoresenssiin perustuvan valaistuksen ja CRT-väri näyttöjen kehityksessä. Lantanoideihin perustuvilla CRT-näytöillä on vielä tälläkin hetkellä joitakin käyttökohteita, kuten meritutkat ja ilmailuelektroniikan sovellukset. [1]

Nykyään lantanoideja käytetään runsaasti LEDEihin perustuvassa valaistuksessa ja näytöissä. Viimeaikainen tutkimus on keskittynyt keinoihin, joilla siniset LEDit saataisiin emittoimaan samanaikaisesti muita aallonpituuksia, jolloin tuloksena olisi valkoista valoa. Lantanoideilla on tärkeä asema tämän mahdollistamisessa. [1]

Lantanoideja voidaan käyttää LEDEissä kahdella tavalla. Ensimmäinen tapa on seostaa niitä suoraan aktiiviseen puolijohdekerrokseen. Eu^{3+} - ja Tb^{3+} -ioneja seostamalla voidaan saavuttaa hyvä värinpuhtaus näiden ionien kapeiden emissioakaistojen avulla. Toisaalta Eu^{2+} - ja Ce^{3+} -ionien laajoja emissiovöitä hyödyntämällä voidaan tuottaa valkoista valoa. Yleisempi tapa käyttää lantanoideja on päällystää LEDin aktiivinen kerros niitä sisältävillä loisteaineilla niin, että kerrokset eivät ole suorassa kosketuksessa toisiinsa. Tällöin loisteaine absorboi LEDin

lähettämän valon ja muuntaa sen halutun väriseksi. [1][11][12] Sinikeltaista valoa saadaan Ce^{3+} -seostetuilla alumiinigranaateilla, aluminaateilla, silikaateilla ja silikonitrideillä. Eu^{2+} -seostetut oksidit, nitridit ja oksinitridit puolestaan tuottavat sinivihreää valoa. Valkoista valoa voidaan tuottaa päällystämällä LED useilla loisteainekerroksilla, joissa on yhdistetty sinistä valoa tuottavat materiaalit Eu^{2+} - ja Ce^{3+} -seostettuihin piinitrideihin. [1] Lantanoidien absorptio-ominaisuuksien parantamiseksi tutkitaan antenniefektiä, jossa orgaaninen ligandi absorboi ensin LEDin lähettämän valon ja siirtää sen lantanoidikeskukseen. (kuva 1.) [13]



Kuva 1. Antenniefektin mekanismi. Kuva mukailtu lähteestä 13.

Lantanoideilla seostettuja molybdeeniä sisältäviä loisteaineita on tutkittu mahdollisina punaisina loisteaineina modernissa valaistus- ja näyttötekniikassa. [12] Eu^{3+} -ionilla seostettu Sr_3MoO_6 tuottaa voimakkaan punaisen emission n. 95 %:n värinpuhtaudella, joten sitä on pidetty lupaavana materiaalina käytettäväksi w-LEDeissä ja joustavissa näyttökalvoissa. [14] Toinen lupaava molybdeeniä sisältävä loisteaine on Pr^{3+} -seostettu $\text{K}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{MoO}_4$, jonka voimakas punainen emissio havaitaan virittämällä sitä sinisen valon aallonpituudella. [15] Eu^{2+} -ionilla seostettu $\text{Ba}_3\text{LaK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ on puolestaan herättänyt kiinnostusta mahdollisena sinisenä loisteaineena w-LEDeissä, koska viritettäessä 388 nm:n UV-valolla sillä havaitaan vahva emissio sinisen valon aallonpituusalueella. [16] Vanadaatit, joihin on seostettu Dy^{3+} -ionia, ovat herättäneet kiinnostusta niiden keltaisen ja sinisen emission vuoksi, ja yksi lupaavimmista lantanoideilla seostetuista vanadaatiloisteaineista LED-sovelluksiin on $\text{NaSrVO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{La}^{3+}$, joka tuottaa suoraan valkoista valoa. [17]

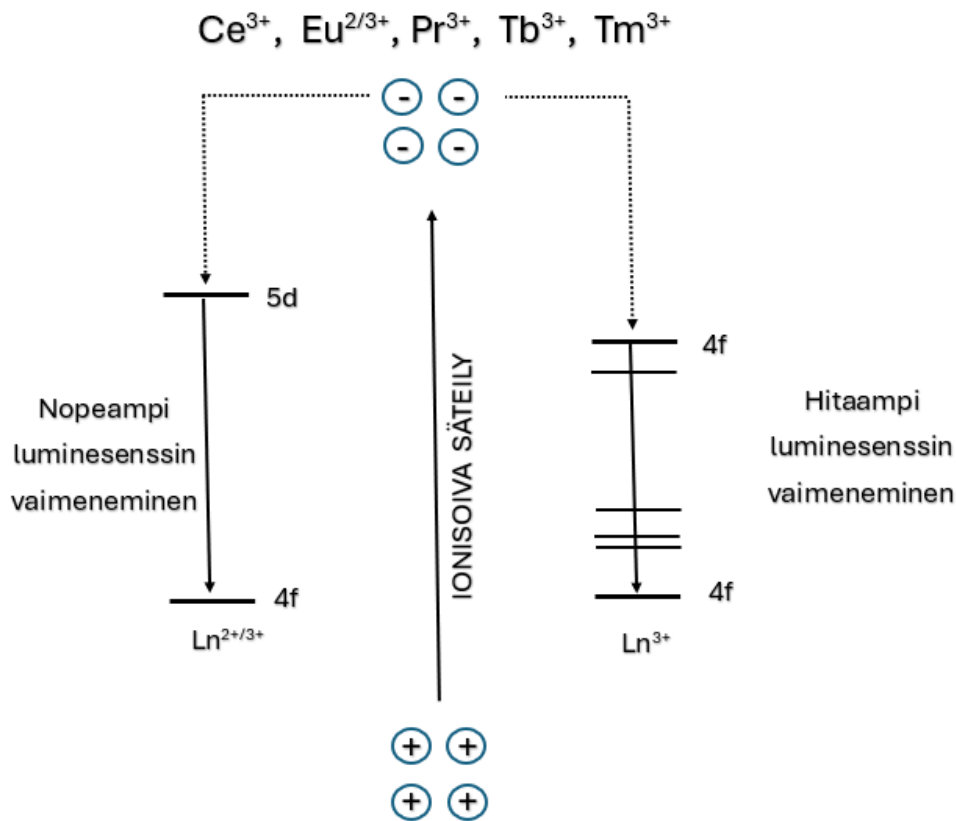
Näytöissä Eu^{3+} -pohjaisiin loisteaineisiin perustuvat punaiset LEDit ovat keskeisimpiä. Lantanoideja sisältävät epäorgaaniset loisteaineet olivat merkittävässä asemassa vielä LCD- eli nestekidenäyttöjen kehityksessä, mutta uusimmissa näyttöteknologioissa orgaaniset loisteaineet ovat alkaneet syrjäyttää perinteisiä epäorgaanisia loisteaineita. Hybridiorgaaniset LEDit eli OLEDit ovat mahdollinen laajempi sovelluskohde lantanoideille tulevaisuudessa. Niillä on parempi resoluutio ja värinvalikoima kuin LEDeillä, joita ne ovat pitkälti alkaneet syrjäyttää nykyaikaisissa näytöissä. Huolimatta lantanoidien hyvistä ominaisuuksista, kuten värinpuhtaudesta, niitä ei juurikaan vielä käytetä OLEDeissä johtuen suurimmaksi osaksi toimitusketjujen epävarmuudesta. Tämä on mahdollisesti muuttumassa lantanoidikaivosten määrän lisääntyessä tulevaisuudessa. [1]

Lantanoideilla seostetuilla loisteaineilla on potentiaalia myös erikoislampuissa. Gadoliniumilla seostettuja loisteaineita on tutkittu mahdollisina materiaaleina valoterapialamppuihin, joilla hoidetaan ihosairauksia. [12] Esimerkkejä näistä materiaaleista ovat $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ ja $\text{CaMgP}_2\text{O}_7:\text{Gd}^{3+}$, jotka kummatkin emittoivat UVB-alueella olevaa valoa viritettäessä niitä n. 275 nm:n säteilyllä. [18][19] Bi^{3+} - ja Sm^{3+} -ioneilla seostettu $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ on puolestaan potentiaalinen materiaali kasvien keinovaloihin. [20]

5. Radioluminesenssiin perustuvat sovellukset

5.1. Tuikeaineet

Radioluminesenssi on ionisoivan säteilyn aiheuttamaa luminesenssia. Tuikeaineet ovat luminoivia materiaaleja, jotka absorboivat ionisoivan säteilyn korkeaenergisiiä fotoneja ja muuttavat ne matalaenergisiksi eli yleensä näkyväksi valoksi. [21] Tuikemateriaaleihin perustuvia ilmaisimia käytetään monissa sovelluksissa, kuten lääketieteellisessä kuvantamisessa ja turvallisuusalan sovelluksissa. Nykyään tehokkaimmat tuikeaineet perustuvat pitkälti lantanoideihin, ja tällä hetkellä merkittävimmät ionit ovat Ce^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Pr^{3+} , Tb^{3+} ja Tm^{3+} (kuva 2.). Näiden lantanoidien hyviä ominaisuuksia ovat suuri valontuotto, sopivat emission aallonpituudet, energian erottelukyky ja lyhyet luminesenssin vaimenemisajat. [1]



Kuva 2. Merkittävimmät tukeaineissa käytettävät lantanoidi-ionit voidaan jakaa kahteen ryhmään luminesenssin syntyvän ja vaimenemisajan perusteella. Sallituista 5d-4f-siirtymistä aiheutuvalla luminesenssilla vaimenemisajat ovat nano- ja pikosekuntiluokassa. Kielletyistä 4f-4f-siirtymistä aiheutuvalla luminesenssilla puolestaan milli- ja mikrosekuntiluokassa. [1] Kuva mukailtu lähteestä 1.

Kolmi- ja kaksiarvoisten lantanoidi-ionien 5d-4f-siirtymiin perustuva luminesenssi on keskeinen tukeilmaisimissa. Yksi yleisimmistä tähän siirtymään perustuvista seosioneista on Ce^{3+} , jolla seostetuilla tukeaineilla luminesenssin vaimenemisajat ovat tyypillisesti hyvin nopeat, 100 ns tai alle. [1][22] Niiden emissioiden aallonpituudet esiintyvät granaattimateriaaleja lukuun ottamatta yleensä välillä 300 — 400 nm, minkä vuoksi ne soveltuvat hyvin PMT-detektoreihin. Ce^{3+} -pohjaisilla granaattimateriaaleilla emissiot esiintyvät tyypillisesti välillä 500 — 550 nm, mikä tekee niistä sopivia Si-PD-tyyppiisiin valodetektoreihin. Myös Pr^{3+} -ioni tuottaa tietyillä isäntämateriaaleilla 5d-4f-siirtymiin perustuvaa luminesenssia, joka on huomattavasti lyhyemmällä aallonpituusalueella verrattuna Ce-seostettuihin tukeaineisiin. [22] Pr^{3+} -ionin heikkouksia ovat melko huono valosaanto sekä emissioiden esiintyminen selkeästi UV-alueella, jonka vuoksi se ei sovellu käytettäväksi

PMT:n tai piidetektorin kanssa. Eu^{2+} -ionilla puolestaan on erittäin korkea valosaanto (120 000 ftonia per MeV), mutta suhteellisen pitkä vaimenemisaika, n. 1 μs . [1] Viime aikoina on myös tutkittu Sm^{2+} -ionin 5d-4f-siirtymään perustuvaa luminesenssia, jonka aallonpituus osuu lähi-infrapuna-alueelle. Sm^{2+} -pohjaiset tuikeaineet voisivat näin ollen sopia käytettäväksi Si-PD-tyyppisissä detektoreissa. [22]

Kielletyt 4f \rightarrow 4f-siirtymät Pr^{3+} -, Eu^{3+} -, Tb^{3+} - ja Tm^{3+} -ioneissa ovat tärkeitä erityisesti lääketieteellisessä kuvantamisessa. Pr^{3+} -ionin $^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_4$ -siirtymästä aiheutuvan emission vaimenemisaika on n. 3 μs , joka on kaikkein lyhin edellä mainittujen ionien 4f \rightarrow 4f-siirtymistä. Eu^{3+} -ionin $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ -siirtymästä aiheutuvan punaisen emission ja Tb^{3+} -ionin $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_5$ -siirtymästä aiheutuvan vihreän emission vaimenemisajat ovat puolestaan millisekuntien luokkaa, mikä rajoittaa niiden käyttöä monissa sovelluksissa. [1]

Kaupallisissa sovelluksissa käytetyt lantanoidipohjaiset tuikeaineet ovat pääasiassa olleet yksikiteisiä, mutta viime aikoina monikiteiset jauheet ja kiteiset kuidut ovat alkaneet yleistyä. Tämä johtuu siitä, että niiden valmistaminen on paljon helpompaa kuin yksittäisen laadukkaan kiteen tuottaminen ja lisäksi ne ovat joustavampia ilmaisimen muodon ja geometrian suhteen. [1]

5.2. Turvallisuusala

Tuikemateriaaleita hyödynnetään turvallisuusalalla esimerkiksi matkatavaroiden ja rahdin valvonnassa. Lantanoidipohjaisia tuikemateriaaleita hyödynnetään näissä sovelluksissa erityisesti gammasädespektroskopiassa, röntgenkuvantamisessa ja tietokonetomografiassa. Menetelmien pitää olla herkkiä ja nopeita, mikä mahdollistaa tehokkaat tarkastukset mm. rajanylityspaikoilla. Tämän vuoksi materiaaleilta vaaditaan suurta valontuottoa, minimaalista jälkiloistetta sekä korkeaa emission lineaarisuutta suhteessa absorboituvaan energiaan. [1]

$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ (GOS:Tb^{3+}) on yksi eniten käytetyistä tuikemateriaaleista digitaalisissa kuvantajissa. Sillä on suuri efektiivinen atomiluku ($Z_{\text{eff}} = 60$) ja tiheys (7,3 g/cm³), joiden ansiosta se absorboi melko tehokkaasti röntgensäteilyä. Muita hyviä ominaisuuksia ovat hyvä valon muunnostehokkuus (19 %) ja suuri valontuotto (60 000 ftonia per MeV). [23]

GOS:Tb^{3+} :sta valmistettuja suuria, litteitä näyttöjä käytetään matkatavaroiden ja rahdin korkean energian röntgenkuvantamisessa, joissa se mahdollistaa paremman resoluution, kuin Tl^{3+} -pohjaiset tuikeaineet suuren valontuoton ja jälkiloisteettomuuden ansiosta. [1]

Tietokonetomografian avulla voidaan havaita myös matalan atomiluvun materiaaleja, kuten muoveja ja tekstiilejä. PMT- ja piidetektorien lisäksi nykyisin on tarjolla Tb^{3+} -ionin vihreälle emissiolle herkkiä CMOS-detektoreja. [1] Yhdistettynä GOS: Tb^{3+} tuikemateriaaliin ne tuovat digitaaliseen röntgenkuvaukseen suuren kuvausnopeuden ja hyvän kuvantarkkuuden. [23]

Gammaspektroskopiassa hyödynnetään myös tuikeaineita, joilta vaaditaan suurta valontuottoa ja hyvää energian erottelukykyä, jotta energialtaan lähellä toisiaan olevat gammasäteet voidaan erottaa toisistaan. Tämä mahdollistaa radioaktiivisten materiaalien, kuten rikastetun uraanin ja plutoniumin, tarkan ja nopean identifioinnin gammasäteilyn luonteen perusteella. [1]

Ce^{3+} -seostettu $LaBr_3$ on laajassa käytössä gammaspektroskopiassa, mutta sen heikkoutena on lantaanin oma radioaktiivisuus, joka häiritsee gammasäteilyn identifiointia synnyttämällä taustakohinaa. Tähän on kehitetty kohinavapaaksi vaihtoehdoksi $CeBr_3$. [1]

Uudempaa kehitystä edustavat kaksoiskäyttöiset tuikemateriaalit, kuten $Cs_2LiYCl_6:Ce^{3+}$ ja $Cs_2LiLa(Br,Cl)_6:Ce^{3+}$, jotka mahdollistavat gammasäteilyn ja neutronien samanaikaisen havainnoinnin. Nämä materiaalit ovat suureksi osaksi korvanneet heliumiin perustuvat neutroni-ilmaisimet. [24] Viime aikoina kiinnostusta on herättänyt $SrI_2:Eu^{2+}$:n mahdollinen hyödyntäminen säteilyn havainnoinnissa. Tämän materiaalin vahvuuksia ovat äärimmäisen suuri, lähellä teoreettista maksimia oleva valontuotto (100 000 fonia per MeV), hyvä energian erottelukyky sekä sininen emissio, joka soveltuu hyvin SiPM-detektorilla havainnointiin. Heikkoutena verrattuna Ce^{3+} -pohjaisiin tuikeaineisiin on hidas luminesenssin vaimenemisaika. [1]

5.3. Lääketieteellinen kuvantaminen

Lantanoidipohjaiset röntgensäteitä varastoivat loisteaineet ovat olleet tärkeitä siirryttäessä nykyaikaiseen digitaaliseen röntgenradiografiaan. Keskeinen materiaali tässä siirtymässä on ollut $BaFX:Eu^{2+}$ ($X = Cl^-, Br^-$), johon perustuvia kuvantamislevyjä alettiin käyttää tietokoneradiografiassa. [25] Vielä nykyäänkin Eu^{2+} -pohjaiset loisteaineet ovat käytetyimpiä tietokoneradiografiaan perustuvissa kuvantamistekniikoissa. Myös GOS: Tb^{3+} soveltuu käytettäväksi erityisesti epäsuorassa röntgenkuvantamisessa, jossa kuva luetaan erillisellä laitteella. [1]

Tietokonetomografia (TT) on toinen lääketieteellinen sovellus, joka hyödyntää lantanoidipohjaisia materiaaleja. CdWO_4 oli aikaisemmin TT-kuvauksessa paljon käytetty tuikeaine sen suuren tiheyden ja hyvän optisen läpinäkyvyyden vuoksi. [1] Sillä oli kuitenkin useita heikkouksia, kuten kadmiumin myrkyllisyys ja tasalaatuisten yksittäiskiteiden kasvatuksen haasteellisuus. [1][26] Tämän takia lantanoideja sisältävät polykiteiset keraamiset tuikeaineet ovat laajalti korvanneet CdWO_4 :n. Tällaisia materiaaleja ovat $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{GOS}:\text{Pr}^{3+}$ ja $\text{GOS}:\text{Pr}^{3+},\text{Ce}^{3+},\text{F}^-$. Nämä tuikeaineet ovat mahdollistaneet ohuemmat ilmaisinpaneelit, joista on seurauksena nopeammat skannaukset ja paremmat signaali-kohinasuhteet. Nämä puolestaan ovat johtaneet parempaan resoluutioon ja potilaiden säteilyannoksen pienenemiseen. [1]

Positroniemissiotomografiassa (PET) hyödynnetään myös lantanoideja sisältäviä tuikemateriaaleja, kuten $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ja $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$. Nykyään on siirrytty laajalti yhdistettyyn PET/TT-kuvantamiseen, mutta vielä ei ole löydetty tuikeainetta, jonka ominaisuudet sopisivat molempiin menetelmiin samanaikaisesti. Tällä hetkellä yhdistetyssä kuvantamisessa $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ja $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ovat käytössä TT-kuvauksessa ja $\text{GOS}:\text{Pr}^{3+}$ PET-kuvauksessa. [1]

Yksi materiaalitieteiden keskeisistä tavoitteista on sellaisten tuikemateriaalien kehittäminen, jotka mahdollistavat lääketieteellisten kuvantamismenetelmien kehittämisen. Tärkeää olisi löytää sellaisia isäntämateriaaleja, jotka mahdollistavat tehokkaamman säteilyn vaimennuksen, suuremman valosaannon, korkeamman energiaresoluution ja paremman optisen läpinäkyvyyden. Lisäksi niitä pitäisi pystyä tuottamaan laadukkaasti alhaisin kustannuksin. Nämä ominaisuudet mahdollistaisivat lantanoidien luminesenssin hyödyntämisen nykyistä tehokkaammin tulevaisuuden kuvantamisilmaisimissa. [1]

6. Lantanoidit turvamerkinnöissä

Monet yritykset suojaavat tuotteitaan käyttämällä loisteaineita spektroskooppisina merkkiaineina. Lantanoidi-ionit soveltuvat hyvin näihin loisteaineisiin, koska ne tuottavat ominaisen ja kirkkaan emissiospektrin. Lantanoidipohjaisia loisteaineita käytetään myös setelien ja muiden asiakirjojen spektroskooppisina merkkiaineina. Näiden loisteaineiden

tarkkaa koostumusta ei kerrota julkisesti turvallisuussyistä, mutta jotain kuitenkin pystytään päättämään niiden emissiospektreistä. [1]

Monien setelien emissiospektreissä on havaittu kapea emissiokaista punaisella aallonpituusalueella, joka on tunnusomainen Eu^{3+} -ionille riippumatta siitä, onko ioni koordinoitunut orgaaniseen molekyyliin vai seostettu epäorgaaniseen materiaaliin. [1][27] Mahdollinen sininen loisteaine setelien turvamerkinnoissä on $(\text{BaO})_x \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, johon on seostettu 2-15 mol% Eu^{2+} -ionia. Kun tätä ionia seostetaan aluminaatti- ja silikaattimateriaaleihin, sallitut 5d-4f-siirtymät vaihtelevat isäntämateriaalin mukaan ja tuottavat sinisiä emissioita. [1] Euroseteleissä on päätelty olevan vihreänä loisteaineena $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, joka tuottaa laajan emission vihreällä aallonpituusalueella. [1][28] Keltaisena loisteaineena seteleissä on mahdollisesti käytetty Ce^{3+} -ionilla seostettua $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:ta, joka on hyvin yleinen materiaali valaistussovelluksissa. [1][29]

Parempien turvaominaisuuksien saavuttamiseksi on kehitetty monimuotoluminoivia materiaaleja, jotka emittoivat valoa eri aallonpituuksilla tai väreillä riippuen käytetystä ärsykkeestä. Pr^{3+} - ja Er^{3+} -ioneilla yhteisseostettu $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ on loisteaine, jolla on dynaaminen monimuotoluminesenssi. Se kattaa fotoluminesenssin, kestoluminesenssin, mekanoluminesenssin, ylöskonversioluminesenssin sekä valostimuloidun luminesenssin. Loisteaineen fotoluminesenssin väriä voidaan muokata punaisesta keltavihreäksi muuttamalla viritysaallonpituutta 254 nm:stä 365 nm:iin. Lisäksi ylöskonversioluminesenssin ja valostimuloidun luminesenssin mekanismien monimutkainen yhteistoiminta mahdollistaa viritettävän värin muuttamisen keltaisesta vihreäksi, kun säteilytusaika 980 nm:n laserilla pitenee. Näin ollen loisteaineiden $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ ja $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ yhdistäminen mahdollistaa uudenlaisen lähestymistavan edistyneisiin väärennöksentorjuntateknologioihin. [30]

LnMOF it on yksi materiaaliluokka, joka on herättänyt kiinnostusta väärennöstentorjunnassa. Niillä on useita hyviä ominaisuuksia, kuten tunnusomainen emissio, hyvä värinpuhtaus, myrkyttömyys ja kemiallinen stabiilius. LnMOF ien käyttöön turvamerkinnoissä liittyy kuitenkin vielä haasteita, vaikka edistystä on jonkin verran tapahtunut. Luminoivien LnMOF ien valmistus perustuu pääasiassa Tb^{3+} :n ja Eu^{3+} :n vahvoihin emissioihin, mutta yhtenä isona haasteena on näiden lantanoidien korkea hinta, mikä rajoittaa niiden kaupallista käyttöä. Joissain tutkimuksissa on todettu, että ei-luminoivien lantanoidi-ionien (La^{3+} , Gd^{3+}) seostus LnMOF eihin voisi parantaa luminesenssin intensiteettiä ja jopa toimia

luminesenssiominaisuuksien säätelijänä. Tämän vuoksi voisi olla mahdollista vähentää tuotantokustannuksia korvaamalla osan luminoivista lantanoidi-ioneista ei-luminoivilla. [31]

7. Lantanoideihin perustuvat laserit

Lasereiden kehitys on nykyään nopeaa, ja uusia sovelluksia sekä avaruudessa että maan päällä tulee jatkuvasti. Lantanoidi-ionit ovat merkittävässä asemassa tässä kehityksessä. [1]

Epälineaarisen optiikan sekä erilaisten isäntämateriaalien ja aktivaattori-ionien käyttö on mahdollistanut laajan joukon lasertekniikoita, joissa emission aallonpituudet vaihtelevat VUV:stä NIR:iin. [1][32] Monien kiinteän olomuodon lasereiden vahvistusväliaineessa käytetään luminoivana keskuksena kolmiarvoisia lantanoidi-ioneja, joista NIR-säteilyä emittoivat ionit ovat tähän tarkoitukseen sopivimpia. Nd^{3+} -seostettu yttriumalumiinigranaatti (YAG: Nd^{3+}) on yksi käytetyimmistä lasermateriaaleista, ja se on hyvin yleinen laboratoriolasereissa, erityisesti spektroskopian sovelluksissa. [1]

Materiaalien laserablaatio on yksi sovelluskohde, jossa lantanoideilla on merkittävää potentiaalia. Nd^{3+} - ja Yb^{3+} -ioneihin perustuvia ultranopeita lasereita on hyödynnetty mikro- ja nanomittakaavan ablaatioissa teollisessa tuotannossa. Laserablaatio on tärkeä menetelmä myös kirurgisissa toimenpiteissä. Silmäleikkauksissa on jo vuosikymmeniä käytetty pääsääntöisesti Yb^{3+} -ioneihin perustuvia femtosekuntilasereita, joissa säteilyn aallonpituus on 1030 nm. Nd^{3+} ja Er^{3+} -ioneihin perustuvat NIR-laserit puolestaan soveltuvat ihon epiteelipoikkeavuuksien hoitoon. [1] Laserit ovat myös tatuointien poistossa ensisijainen menetelmä, ja niissä YAG: Nd^{3+} on yksi keskeisimmistä materiaaleista. [1][33]

Vapaan tilan optisessa viestinnässä käytetään myös lantanoidien emissioon perustuvia lasereita sekä maan päällä että avaruudessa. [1] Maanpäällisessä viestinnässä voidaan hyödyntää Er^{3+} :n 1550 nm:n emissiota, mutta meteorologiset häiriöt haittaavat sen käyttöä avaruusviestinnässä. [34] Useimmat avaruusviestinnän vaatimukset täyttävät laserit perustuvat Nd^{3+} :n ja Yb^{3+} :n synnyttämään NIR-säteilyyn. Suurimmat tiedonsiirtonopeudet avaruudesta on saavutettu YAG: Nd^{3+} -lasereilla. [1]

Lidar on laserkoherenssiin perustuva menetelmä, jonka avulla voidaan määrittää esimerkiksi ympäristön topologia tai koostumus mittaamalla kohteesta heijastuvan laserpulsin kulkuaika. [1] NASA on käyttänyt avaruuslennoissaan lantanoideihin perustuvia lasereita hyödyntäviä lidar-tutkia, joissa käytettyjä materiaaleja ovat Ho^{3+} - ja Tm^{3+} -ioneilla

yhtheisseostettu YLiF_4 ja YAG:Nd^{3+} . [1][35] Näitä tutkia on käytetty muun muassa ilmansaastepitoisuuksien ja aerosolien ominaisuuksien seurantaan avaruudesta käsin.

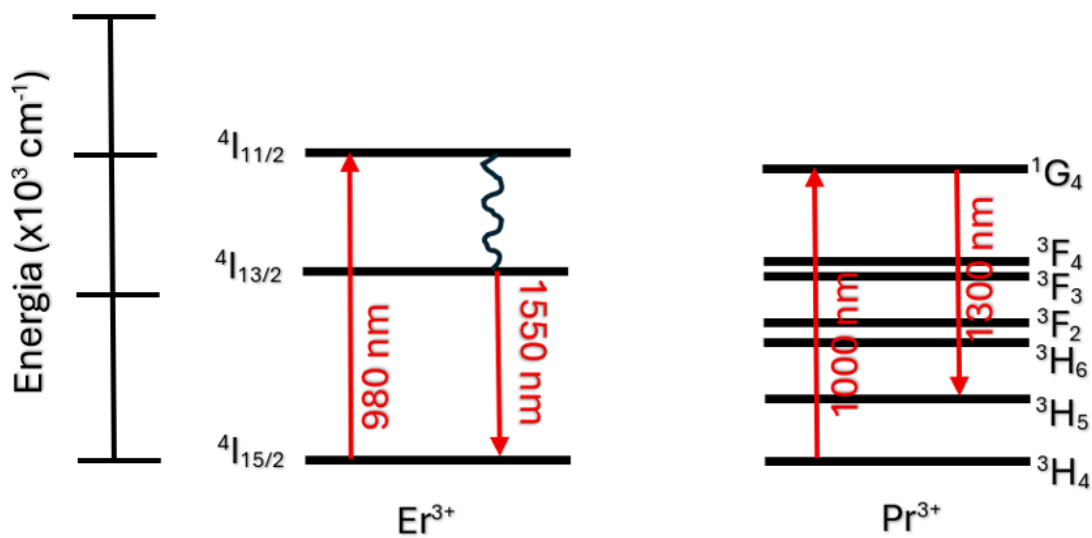
UVB-säteilyyn perustuvilla lasereilla on useita mahdollisia sovelluskohteita, kuten teranostiikka, optinen tiedontallennus, sterilisaatio ja fotodetektorit. Lantanoideilla seostetut ylöskonvertoivat nanokiteet ovat viime aikoina osoittautuneet sopiviksi materiaaleiksi pienikokoisiin UV-lasereihin. Pr^{3+} -, Yb^{3+} — Tm^{3+} - ja Yb^{3+} — Er^{3+} — Tm^{3+} -systeemien UV-emissioita on hyödynnetty optisissa muisteissa, fotodynaamisessa hoidossa sekä veden hajotuksessa. Poikkeuksellinen VUV-alueen ylöskonversioemissio on havaittu Yb^{3+} -, Er^{3+} - ja Gd^{3+} -ioneilla seostetuilla fluoridinanokiteillä viritettäessä 980 nm:n aallonpituudella. Edistyksestä huolimatta lantanoidipohjaisiin UVB-lasereihin liittyy vielä haasteita, erityisesti voimakkaan emission tuottamisessa UVB-alueella. [36]

Useilla eri aallonpituuksilla samanaikaisesti emittoivat laserit ovat lupaavia moniin sovelluksiin. Niiden toiminta riippuu ratkaisevasti tehokkaasta optisesta moduloinnista ja vahvistusväliaineesta, jolla tulee olla laaja spektrin vaste ja korkea luminesenssin hyötysuhde. Lantanoideilla seostetut ylöskonvertoivat nanopartikkelit ovat potentiaalisia materiaaleja myös tähän tarkoitukseen. Niiden suuret anti-Stokes-siirtymät mahdollistavat matalaenergisten fotonien muuntamisen korkeaenergiseksi fotoneiksi. Lantanoidi-ionien seostuksen optimoinnilla ja oikeanlaisella materiaalin rakenteella voidaan kehittää tehokas, useilla aallonpituuksilla emittoiva laser. [37]

8. Tietoliikenne

Optisessa tietoliikenteessä käytetään NIR-säteilyä aallonpituuksilla 1260 — 1625 nm, koska tällä alueella signaalihäviöt ovat kaikkein pienimpiä. Pitkien matkojen tiedonsiirrossa optisten kuitujen sisällä kulkevat valosignaalit ovat kuitenkin alttiita häviöille yli 100 km:n etäisyyksillä. Vahvistimet ratkaisevat tämän ongelman vahvistamalla signaalia säännöllisesti. Perinteisessä vahvistuksessa tietoliikennejärjestelmissä valosignaali täytyy muuntaa ennen vahvistamista sähkövirraksi ja vahvistuksen jälkeen takaisin valosignaaliksi. Lantanoidien käyttöönotto optisissa vahvistimissa poisti tämän ongelman. 1987 esitelty Er^{3+} -ioneilla seostettu kuituvahvistin on edelleen yleisimmin käytetty optinen kuituvahvistin, ja se toimii pitkien matkojen tiedonsiirrossa niin kutsutulla C-kaistalla eli aallonpituusalueella

1530 —1565 nm. Er^{3+} -ionin $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ -siirtymästä aiheutuva emissio osuu tälle alueelle (kuva 3). [1] Er^{3+} -ionille ominaiset energiatasosiirtymät tuottavat emissiohuippuja IR:stä VIS-alueeseen. Erityisesti NIR-alueen laajakaistainen emissio tekee tästä ionista sopivan optiseen tiedonsiirtoon. [38] Lyhyemmillä etäisyyksillä käytetään Pr^{3+} -ionilla seostettuja kuituvahvistimia, jotka toimivat O-kaistalla eli aallonpituusalueella 1260—1360 nm. Tälle alueelle osuu Pr^{3+} -ionin $1G_4 \rightarrow 3H_5$ -siirtymästä syntyvä emissio (kuva 3). Uudempaa tekniikkaa edustavat Er^{3+} -ionilla seostetut aaltojohtovahvistimet, joissa lantanoidikompleksit on upotettu piidioksidiin. [1]



Kuva 3. Er^{3+} - ja Pr^{3+} -ionien optisissa vahvistimissa käyttökelpoiset viritys- ja emissioaallonpituudet kuvattuna energiatasokaavioilla. Kuva mukailtu lähteestä 1.

Er^{3+} -ioneilla seostettua gadoliniumborogermanaattilaseja (GdBGGe) on tutkittu potentiaalisina materiaaleina optisiin vahvistimiin. Nämä materiaalit absorboivat UV-, Vis- ja NIR-alueen fotoneja ja tuottavat voimakkaan IR-emission n. 1500 nm:n aallonpituudella. Tutkimuksissa voimakkain emissio saavutettiin lasilla, johon on seostettu 3.0 mol% Er_2O_3 :a. Tämän materiaalin laaja luminesenssikaista kattaa tiedonsiirron S-, C, ja L-kaistat. [38]

Viime aikoina on myös ensimmäistä kertaa tutkittu Cr^{3+} -, Tm^{3+} - ja Ho^{3+} -ioneilla seostettujen bariumgallogermanaattilasien (BGG) NIR-emissioita. Viritettäessä materiaalia 600 nm:n säteilyllä tapahtuu energiansiirtoprosessi Cr^{3+} - ionien ja Ln^{3+} -ionien ($\text{Ln} = \text{Tm}$ ja Ho) välillä, jonka seurauksena materiaali emittoi laajalla spektrialueella NIR-säteilyä. Tutkimustulokset

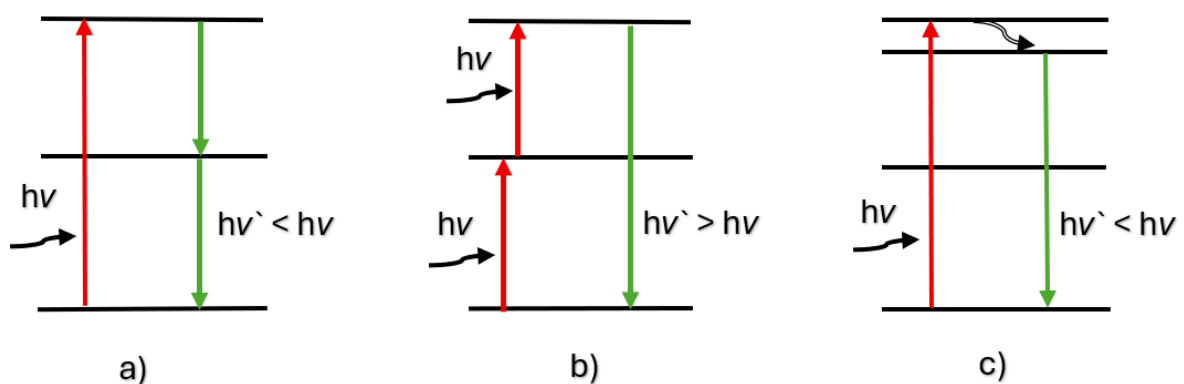
osoittavat, että BGG:Cr³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ on lupaava materiaali NIR-luminesenssisovelluksiin, kuten optisiin vahvistimiin. [39]

Er³⁺-, Yb³⁺- ja Tm³⁺-ioneilla seostetut La₂O₃-Al₂O₃-lasit ovat myös potentiaalisia materiaaleja optiseen viestintään. Erittäin lupaavaksi tutkimuksissa on osoittautunut materiaali, jonka koostumus on 5Er₂O₃-5Yb₂O₃-0.2Tm₂O₃-43.8La₂O₃-46Al₂O₃. Se tuottaa ultralaajakaistaisen NIR-emission, jonka vuoksi se on sopiva materiaali erittäin laajakaistaisiin sirulle asennettaviin aaltojohtovahvistimiin. [40]

Globaalin viestinnän tärkeys tulee todennäköisesti vain kasvamaan tulevaisuudessa, mikä johtaa edelleen suurempien datamäärien siirtämiseen aiempaa nopeammin. Lantanoideja sisältävät materiaalit ovat todennäköisesti jatkossakin merkittävässä asemassa uusien televiestintäteknologioiden kehityksessä. [1]

9. Aurinkoenergian talteenotto

Aurinkokennoissa käytetyt materiaalit pystyvät absorboimaan vain osan Auringon säteily spektristä, mikä asettaa rajat kennojen tehokkuudelle. [1] Lantanoideihin perustuva spektrin muuntamistekniikka on potentiaalinen keino absorptiokyvyn parantamiseksi. [1][41] Siinä lantanoidien absorboimat aallonpituudet muunnetaan pidemmiksi tai lyhyemmiksi aallonpituuksiksi, joita aurinkokennot pystyvät absorboimaan paremmin. Muuntaminen voi tapahtua ylöskonversion (UC), kvanttileikkauksen (QC) tai downshifting-prosessin (DS) eli tavallisen luminesenssimekanismin kautta (kuva 4.). [1]



Kuva 4. Kvanttileikkauksen (a), ylöskonversion (b) ja downshifting-prosessin (c) mekanismit energiatasokaavioilla esitettynä.

UC:ssä tapahtuu kahden tai useamman matalaenergisen fotonin absorptio ja muuntuminen yhdeksi korkeaenergiseksi fotoniksi. Sen avulla voidaan muuntaa NIR-säteilyä lyhyemmiksi aallonpituuksiksi. QC:ssä ja DS:ssä puolestaan tapahtuu korkeaenergisen fotonin muuntuminen yhdeksi tai useammaksi matalaenergiseksi fotoniksi. Nämä prosessit soveltuvat UV-Vis-säteilyn muuntamiseen pidempiaaltoiseksi säteilyksi. Ln³⁺-ionien 4f-4f-siirtymien kapeat emissiovyöhykkeet mahdollistavat Auringon säteilyspektrin muuntamisen aurinkokennoille sopivammiksi aallonpituuksiksi. [1]

Er³⁺-ioni yksinään tai yhdessä Yb³⁺-ionin kanssa soveltuu NIR-säteilyn keräämiseen ja muuntamiseen alhaisemmaksi aallonpituudeksi UC:n avulla. Er³⁺-ioni voi absorboida n.1550 nm:n aallonpituutta, josta seuraa piiaurinkokennoihin hyvin absorboituva 980 nm:n emissio. Vastaavasti Er³⁺- ja Yb³⁺-ionit voivat yhdessä absorboida 980 nm:n aallonpituutta, josta seuraa GaAs-aurinkopaneelille hyvin sopiva vihreä emissio. QC- ja DS-prosesseihin perustuvassa spektrimuuntamisessa eniten käytetty lantanoidi-ioni on Eu³⁺, joka pystyy absorboimaan UV-alueen säteilyä ja emittoimaan sen seurauksena punaista valoa. Tb³⁺ soveltuu myös UV-säteilyn QC/DS-muuntamiseen, mutta sen emittoima vihreä valo ei absorboidu kovin hyvin piiaurinkokennoihin. Ce³⁺-ioni soveltuu myös käytettäväksi aurinkokennoissa, mutta yleensä yhdessä muiden lantanoidien kanssa, jolloin se absorboi UV-valoa ja siirtää energiaa muille lantanoidi-ioneille, jotka sitten emittoivat sopivalla aallonpituudella. Lantanoidien absorptiokykyä aurinkokennoissa voidaan monesti vielä parantaa hyödyntämällä antenniefektiä. [1]

BaAl₂O₄: Eu²⁺, Nd³⁺ on yksi lupaava loisteaine aurinkokennoihin. Tässä materiaalissa Eu²⁺-ioni absorboi UV-Vis-alueen säteilyä ja toimii herkistimenä Nd³⁺-ionille. Prosessissa Eu²⁺ siirtää energiaa Nd³⁺-ionille, joka sitten emittoi NIR-säteilyä. Ionien välistä energian siirtoa voidaan parantaa muuttamalla isäntämateriaalia, jolloin Eu²⁺:n absorptioaallonpituus muuttuu. Tätä materiaalia voitaisiin hyödyntää spektrimodulaattorina piiaurinkokennojen pinnalla. [42]

Toinen potentiaalinen loisteaine aurinkokennoihin on Eu²⁺- ja Nd³⁺-ioneilla seostettu Ca₃SchfAlSi₂O₁₂, jolla on erittäin laaja absorptiokaista UV- ja näkyvän valon alueella välillä 250—750 nm ja laaja emissiokaista NIR-alueella. Tutkimuksissa tästä materiaalista valmistetun fotonikonversiokerroksen integrointi aurinkokennoihin paransi niiden ftoniherkkyyttä ja hyötysuhdetta merkittävästi aallonpituusalueella 300—800 nm. Tämä osoittaa kerroksen parantavan kennon absorptio- ja energiamuunnoskykyä merkittävästi.

Tämä voi ennakoida erittäin laajakaistaisen absorptiokyvyn omaavien loisteaineiden hyödyntämistä aurinkoenergian talteenotossa. [43]

Edellä mainituista seikoista huolimatta, lantanoideihin perustuvat aurinkokennoteknologiat eivät ole saavuttaneet laajaa kaupallista suosiota, vaikka niitä on tutkittu pitkään.

Lantanoideilla on ominaisuuksien osalta vahvoja etuja verrattuna orgaanisten molekyylien käyttöön aurinkokennoissa, mutta kustannuskysymykset ovat muodostuneet esteeksi laajemmalle käytölle. Hybridimateriaalit, joissa on sekä orgaanisia että epäorgaanisia komponentteja, saattavat edesauttaa lantanoidien laajempaa hyödyntämistä aurinkokennoissa. [1]

10. Johtopäätökset ja yhteenveto

Lantanoideja sisältäviä luminoivia materiaaleja on erittäin laaja joukko, ja niiden ominaisuudet vaihtelevat riippuen isäntämateriaaleista ja seostetuista lantanoidi-ioneista. Nämä materiaalit ovat keskeisessä asemassa monissa modernin yhteiskunnan toiminnalle tärkeissä sovelluksissa, kuten valaistuksessa, lääketieteellisessä kuvantamisessa ja turvallisuusalalla. [1]

Valaistuksessa ja näytöissä lantanoidipohjaisten loisteaineiden käyttö keskittyy LEDeihin, joissa niiden pääasiallinen tehtävä on mahdollistaa valkoisen valon tuotto. Tärkeimmät lantanoidi-ionit kaupallisesti tässä sovelluksessa ovat $\text{Eu}^{2+/3+}$, Tb^{3+} ja Ce^{3+} useisiin eri isäntämateriaaleihin seostettuna. Tutkimuksissa on löytynyt myös uusia lupaavia loisteaineita, ja antenniefektiä tutkitaan ratkaisuna lantanoidien luonnostaan heikkoon valon absorptiokykyyn. Näyttöpuolella OLEDit tulevat olemaan mahdollisesti tärkeä sovelluskohde lantanoideille tulevaisuudessa. [1]

Lantanoidipohjaisilla tuikemateriaaleilla on tärkeä asema erityisesti kuvantamistekniikoissa turvallisuusalalla ja lääketieteessä. Gammaspektroskopia, röntgenkuvantaminen, TT-kuvaus ja PET-kuvaus ovat sovelluksia, joissa hyödynnetään lantanoidipohjaisia materiaaleja. Nykyisin keskeisimmät ionit tuikemateriaaleissa Ce^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$ ja Tm^{3+} . [1]

Väärennöstenestossa käytettävissä spektroskooppisissa merkkiaineissa hyödynnetään myös lantanoideja sisältäviä loisteaineita. [1] LnMOFit ja monimuotoluminoivat materiaalit ovat herättäneet kiinnostusta tähän sovellukseen liittyen. [30][31] Optisessa tiedonsiirrossa

puolestaan Er^{3+} - ja Pr^{3+} -ionit ovat osoittautuneet erittäin käyttökelpoisiksi, ja niiden NIR-emissiot ovat keskeisessä asemassa nykyaikaisessa datansiirrossa käytettävissä vahvistimissa.

[1] Tutkimuksissa on myös löydetty uusia materiaaleja, jotka ovat mahdollisesti käyttökelpoisia tulevaisuuden yhä kehittyneemmissä datansiirtoteknologioissa. [39][40] Laserit ovat myös tärkeä luminoivien lantanoidimateriaalien sovelluskohde, joka kattaa teollisuudessa, kirurgiassa, vapaan tilan optisessa viestinnässä ja lidar-teknologiassa käytettäviä lasereita. [1] Lantanoideihin perustuvat UVB-laserit ovat vielä osittain kehitysvaiheessa. [36]

Aurinkoenergian talteenotossa lantanoidipohjaisten materiaalien tärkein tehtävä on saada parannettua aurinkokennojen absorptiokykyä, jotta suurempi osa Auringon säteily spektristä saadaan talteen. Tämä tapahtuu muuntamalla Auringon säteilemän sähkömagneettisen säteilyn aallonpituutta aurinkokennoille sopivammaksi. Tässä sovelluksessa lantanoidipohjaisten materiaalien kaupallinen käyttö on vielä nykyään pientä, mutta tulevaisuudessa käyttö tulee todennäköisesti lisääntymään.[1]

Kaiken edellä mainitun perusteella voidaan todeta, että luminoivat lantanoidimateriaalit ovat tärkeä materiaalityyppi monilla aloilla. Tutkimusmenetelmien kehittyessä ja tiedon lisääntyessä on todennäköisesti odotettavissa yhä kehittyneempiä luminoivia lantanoidimateriaaleja ja mahdollisesti täysin uusia sovelluskohteita niille.

Lähteet

1. G. Tessitore, G. A. Mandl, S. L. Maurizio, M. Kaur, J. A. Capobianco, The role of lanthanide luminescence in advancing technology, *RSC Adv.*, **2023**, *13*, 17787-17811, <https://doi.org/10.1039/D3RA00991B>
2. J. G. Bünzli, Rising Stars in Science and Technology: Lanthanide Luminescent Materials, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, *2017*, 5058 —5063, <https://doi.org/10.1002/ejic.201701201>
3. T. Cheisson, E. J. Schelter, Rare earth elements: Mendeleev`s bane, modern marvels, *Science*, **2019**, *363*, 489-493, doi: 10.1126/science.aau7628
4. S. C. Bart, What is the "lanthanide contraction"?, *Inorg. Chem.*, **2023**, *62*, 3713-3714, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00440>
5. A. Dalaj, K. Nehra, A. Hooda, D. Singh, P. Kumar, S. Kumar, R. S. Malik, B. Rathi, Luminous lanthanide diketonates: Review on synthesis and optoelectronic characterizations, *Inorg. Chim. Acta*, **2023**, *550*, 121406, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121406>
6. N. Xin, D. Wei, Y. Zhu, M. Yang, S. Ramakrishna, O. Lee, H. Luo, H. Fan, Upconversion nanomaterials: a platform for biosensing, theranostic and photoregulation, *Mater. Today Chem.*, **2020**, *17*, 100329, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100329>
7. M. C. S. Nunes, M. L. Rodrigues, W. J. R. Silva, R. S. Silva, N. K. Umisedo, E. M. Yoshimura, N. M. Trindade, A custom-made integrated system for thermoluminescence and radioluminescence spectroscopy, *Appl. Radiat. Isot.*, **2024**, *214*, 111516, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2024.111516>
8. P. Jha, B. P. Chandra, Mechanoluminescence of SrAl₂O₄:Eu,Dy nanophosphors induced by low impact velocity, *Luminescence*, **2017**, *32*, 171-176, <https://doi.org/10.1002/bio.3162>
9. Y. Li, F. Wu, A. Zhang, H. Lu, Z. Chen, Q. Zhang, Recent advances in glow-type chemiluminescence: Systems, strategies and analytical applications, *Trends Anal. Chem.*, **2025**, *192*, 118393, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2025.118393>
10. L. Huang, M. Xue, Y. Wei, J. Wang, Improving persistent luminescence by defect engineering, *Coord. Chem. Rev.*, **2026**, *546*, 217088, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217088>

11. R. Marin, D. Jaque, Doping Lanthanide Ions in Colloidal Semiconductor Nanocrystals for Brighter Photoluminescence, *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, 1425-1462, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00692>
12. A. Tiwari, S. J. Dhoble, Tunable lanthanide/transition metal ion-doped novel phosphors for possible application in w-LEDs: a review, *Luminescence.*, **2020**, *35*, 4-33, <https://doi.org/10.1002/bio.3712>
13. A. K. R. Junker, L. R. Hill, A. L. Thompson, S. Faulkner, T. J. Sørensen, Shining light on the antenna chromophore in lanthanide based dyes, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 4794-4803, <https://doi.org/10.1039/C7DT04788F>
14. Y. Hua, S. K. Hussain, J. S. Yu, Eu³⁺-activated double perovskite Sr₃MoO₆ phosphors with excellent color purity for high CRI WLEDs and flexible display film, *Ceram. Int.*, **2019**, *45*, 18604-18613, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.084>
15. Q. Li, J. Huang, D. Chen, A new Pr³⁺-activated molybdate-based phosphor for application to white LEDs with blue excitation, *Luminescence*, **2011**, *26*, 349-355, <https://doi.org/10.1002/bio.1236>
16. X. Ma, L. Mei, H. Liu, L. Liao, K. Nie, Y. Liu, Z. Li, Synthesis and luminescence properties of Eu²⁺-activated phosphor Ba₃LaK(PO₄)₃F for n-UV white LEDs, *Polyhedron*, **2016**, *119*, 223-226, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.09.001>
17. M. Chen, K. Qiu, P. Zhang, W. Zhang, Q. Yin, Enhancement of NaSrVO₄:Dy³⁺-white-phosphor photoluminescence via La³⁺ co-doping, *Ceram. Int.*, **2019**, *45*, 22547-22552, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.282>
18. A. O. Chauhan, A. B. Gawande, S. K. Omanwar, Narrow band UVB emitting phosphor LaPO₄:Gd³⁺ for phototherapy lamp, *Optik.*, **2016**, *127*, 6647-6652, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.131>
19. R. G. Kunghatkar, V. L. Barai, S. J. Dhoble, Synthesis route dependent characterizations of CaMgP₂O₇: Gd³⁺ phosphor, *Results. Phys.*, **2019**, *13*, 102295, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102295>
20. Y. Zhang, X. J. Zhang, L. L. Zheng, Y. Zeng, Y. Lin, Y. L. Liu, B. F. Lei, H. Zhang, Energy transfer and tunable emission of Ca₁₄Al₁₀Zn₆O₃₅:Bi³⁺,Sm³⁺ phosphor, *Mater. Res. Bull.*, **2018**, *100*, 56-61, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.003>
21. M. Nikl, A. Yoshikawa, Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection, *Adv. Opt. Mater.*, **2015**, *3*, 463-481, <https://doi.org/10.1002/adom.201400571>

22. T. Yanagida, Inorganic scintillating materials and scintillation detectors, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B Phys. Biol. Sci.*, **2018**, *94*, 75-97, <https://doi.org/10.2183/pjab.94.007>
23. D. Linardatos, V. Koukou, N. Martini, A. Konstantinidis, A. Bakas, G. Fountos, I. Valais, C. Michail, On the Response of a Micro Non-Destructive Testing X-ray Detector, *Materials*, **2021**, *14*, 888, <https://doi.org/10.3390/ma14040888>
24. J. Glodo, Y. Wang, R. Shawgo, C. Brecher, R. H. Hawrami, J. Tower, K. S. Shah, New Developments in Scintillators for Security Applications, *Phys. Procedia*, **2017**, *90*, 285-290, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.09.012>
25. P. Leblans, D. Vandembroucke, P. Willems, Storage Phosphors for Medical Imaging, *Materials*, **2011**, *4*, 1034-1086, <https://doi.org/10.3390/ma4061034>
26. C. W. E. van Eijk, Inorganic scintillators in medical imaging, *Phys. Med. Biol.*, **2002**, *47*, R85-106, doi: [10.1088/0031-9155/47/8/201](https://doi.org/10.1088/0031-9155/47/8/201)
27. K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *295*, 1-45, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>
28. Z. Xinmin, W. Hao, Z. Heping, S. Qiang, Luminescent Properties of SrGa₂S₄:Eu²⁺ and Its Application in Green-LEDs, *J. Rare Earths*, **2007**, *25*, 701-705, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60010-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60010-1)
29. V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, Temperature Quenching of Yellow Ce³⁺ Luminescence in YAG:Ce, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 2077-2084, <https://doi.org/10.1021/cm8030768>
30. J. Zhang, X. You, T. Wang, Y. Cai, C. Wang, X. Li, Z. Liu, H. Dai, A. N. Yakovlev, X. Xu, J. Yu, Achieving dynamic quintuple-mode luminescence in Ca₃Ti₂O₇:Pr³⁺, Er³⁺ phosphor for anti-counterfeiting applications, *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 13725-13732, <https://doi.org/10.1039/D3TC02783J>
31. J. Wang, M. Cui, J. Dong, H. Yao, X. Li, F. Wang, Recent progress of luminescent lanthanide-based metal-organic frameworks for anti-counterfeiting application, *Coord. Chem. Rev.*, **2025**, *544*, 216976, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216976>
32. F. Jobin, P. Paradis, Y. O. Aydin, T. Boilard, V. Fortin, J.-C. Gauthier, M. Lemieux-Tanguay, S. Magnan-Saucier, L.-C. Michaud, S. Mondor, L.-P. Pleau, L. Talbot, M. Bernier, R. Vallée, Recent developments in lanthanide-doped mid-infrared fluoride fiber lasers, *Opt. Express*, **2022**, *30*, 8615-8640, <https://doi.org/10.1364/OE.450929>
33. L. Hernandez, N. Mohsin, F. S. Frech, I. Dreyfuss, A. Vander Does, K. Nouri, Laser tattoo removal: laser principles and an updated guide for clinicians, *Lasers Med. Sci.*, **2022**, *37*, 2581-2587, <https://doi.org/10.1007/s10103-022-03576-2>

34. L. Flannigan, L. Yoell, C. Q. Xu, Mid-wave and long-wave infrared transmitters and detectors for optical satellite communications—a review, *J. Opt.*, **2022**, *24*, 043002, <https://doi.org/10.1088/2040-8986/ac56b6>
35. G. J. Koch , B. W. Barnes , M. Petros , J. Y. Beyon , F. Amzajerian , J. Yu , R. E. Davis , S. Ismail , S. Vay , M. J. Kavaya, U. N. Singh, Coherent differential absorption lidar measurements of CO₂, *Appl. Opt.*, **2004**, *43* , 5092-5099, <https://doi.org/10.1364/AO.43.005092>
36. L. Jin, Y. Wu, Y. Wang, S. Liu, Y. Zhang, Z. Li, X. Chen, W. Zhang, S. Xiao, Q. Song, Mass-Manufactural Lanthanide-Based Ultraviolet B Microlasers, *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, 1807079, <https://doi.org/10.1002/adma.201807079>
37. J. Wu, D. Yang, J. Chen, X. Huang, W. Chen, J. Qiu, Z. Yang, G. Dong, Tapered fiber coupling of nanoparticle-coated silica microspheres for multi-wavelength upconversion whispering gallery mode lasers, *Photon. Res.*, **2025**, *13*, 2668-2678, <https://doi.org/10.1364/PRJ.561705>
38. N. Wantana, F. Khrongchaiyaphum, E. Kaewnuam, K. Kirdsiri, P. H. Minh, S. Kothan, J. Kaewkhao, New Er³⁺-doped gadolinium borogermanate glasses for optical telecommunication, *Radiat. Phys. Chem.*, **2024**, *225*, 112088, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112088>
39. W. A. Pisarski, M. Kuwik, J. Pisarska, Cr³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ triply doped barium gallo-germanate glasses for near-infrared luminescence applications, *Ceram. Int.*, **2025**, *51*, 46184-46189, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.270>
40. Z. Li, M. Zhang, Y. Chen, J. Lu, Z. Wen, B. Wei, M. Wang, J. Xu, Q. Zhang, Er³⁺-Yb³⁺-Tm³⁺ tri-doped La₂O₃-Al₂O₃ glasses for low-power-consumption ultrawideband on-chip optical waveguide amplifiers, *Adv. Photonics Nexus*, **2024**, *3*, 066013, <https://doi.org/10.1117/1.APN.3.6.066013>
41. R. A. S. Ferreira, S. F. H. Correia, A. Monguzzi, X. Liu, F. Meinardi, Spectral converters for photovoltaics – What’s ahead, *Mater. Today*, **2020**, *33* , 105-121, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.10.002>
42. G. Song, C. Lou, R. Zhu, H. Diao, B. Shen, Broadband sensitized near-infrared emission in Eu²⁺-Nd³⁺ co-doped BaAl₂O₄ as a potential spectral modulator for silicon solar cells, *Luminescence*, **2024**, *39*, e4836, <https://doi.org/10.1002/bio.4836>
43. Z. Li, Q. Bian, G. Zhu, Z. Wang, Q. Zhu, Y. Cong, X. Bai, J. -G. Li, B. Dong, Full-spectrum driven UV–visible to NIR photon down-conversion phosphors toward

crystalline silicon solar cell applications, *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, *695*, 137729,
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137729>