

Luminoivat lantanidiohutkalvot ja niiden käyttö sensoreissa sekä valaistusmateriaaleissa

Kemia (Älykkäiden materiaalien kemia)

Laatija(t):
Aino Karsämänoja

16.4.2024

Turku

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

Oppiaine: Kemia

Tekijä: Aino Kärsämänoja

Otsikko: Luminoivat lantanidihutkalvot ja niiden käyttö sensoreissa sekä valaistusmateriaaleissa

Ohjaaja: Professori Mika Lastusaari

Sivumäärä: 21 sivua

Päivämäärä: 16.4.2024

Metalliorganiset verkkorakenteet eli MOF:t ovat huokoisia, kiteisiä materiaaleja. Niissä metalli-ionit tai metalli-ioneja sisältävät klusterit on liitetty toisiinsa orgaanisilla linkittäjillä, luoden rakenteeltaan kaksi- ja kolmiulotteisia verkkoja. Useat ominaisuudet, kuten laaja pinta-ala, hyvä absorptiokyky sekä huokosten koon muokattavuus, mahdollistavat metalliorganisten verkkorakenteiden käytön monenlaisissa sovelluksissa. Tavallisimpiin käyttötarkoituksiin lukeutuu molekyylien tunnistus, varastointi, katalyysireaktioihin osallistuminen sekä lääkeaineiden kuljetus.

Lantanidipohjaiset metalliorganiset verkkorakenteet eli LnMOF:t ovat yksi MOF:ien alaluokka, jossa metallina toimii jokin lantanidi-ioni, yleensä muodossa Ln^{3+} . LnMOF:ien käyttöä on tutkittu erityisesti kemialliseen tunnistukseen sekä valaistusmateriaaleissa niiden luminesenssin uniikkien ominaisuuksien takia. Luminoivien lantanidien emissiot ovat pitkäikäisiä ja luminesenssin intensiivisyys vaihtelee herkästi lantanidi-ionin ympäristön perusteella. Käyttämällä näitä luminoivia lantanideja MOF:issä, saadaan sekä valmistusvaiheessa että post-synteettisesti muokattavia materiaaleja, jotka toimivat luminesenssin perusteella ionien, molekyylien ja lämpötilan havainnoinnissa sekä valonlähteinä.

LnMOF:iä voidaan valmistaa ohuina kalvoina käyttäen useita eri valmistusmenetelmiä, joista suoraviivaisin sekä yleisin on solvotermien *in situ*-kasvatus, jossa verkkorakenteen ionit ja ligandit ovat lähtötilanteessa nestemäisessä muodossa. Nestefaasitekniikoiden lisäksi ohutkalvoja voidaan valmistaa myös kaasufaasiin perustuvilla tekniikoilla sekä sähkökemiallisesti. Jokaisella valmistusmenetelmällä on kuitenkin omien vahvuuksiensa lisäksi heikkoutensa, mitkä vaikeuttavat lantanidihutkalvojen tuottamista laajemmassa mittakaavassa ja siten myös kaupallistamista.

Lantanidihutkalvoilla on samat ominaisuudet kuin perinteisemmillä, jauhemaisilla LnMOF:illä, mutta niillä on muotonsa vuoksi myös muita vahvuuksia. Ohutkalvojen muotoa sekä kokoa on mahdollista muokata tarpeiden mukaan, ja kalvoja on helppo säilyttää sekä kuljettaa. Niillä on myös hyvä kemiallinen vakaus, ja käyttäen oikeanlaista liuotinta pesemiseen, kalvoja voidaan käyttää uudelleen. Lantanidien käyttöön perustuvat ohutkalvot ovat kuitenkin vielä melko uusia materiaaleja, joiden valmistus ja käyttö vaativat lisää tutkimustyön tekemistä.

Avainsanat: lantanidihutkalvo, metalliorganinen verkkorakenne, luminesenssi

Sisällysluettelo

Lyhenteet	4
1 Johdanto	5
2 Lantanidihutkalvot	7
2.1 Lantanidien luminesenssi	8
2.2 Valmistusmenetelmät	10
2.2.1 Solvo-/Hydroterminen kasvatus	10
2.2.2 Sähkökemiallinen kasvatus	11
2.2.3 Kerros-kerrokselta -kasvatus	12
2.2.4 Kaasufaasitekniikat	12
2.2.5 Ultrasonic spray coating	13
3 Lantanidit sensoreissa	14
3.1 Ionien ja molekyylien havainnointi	15
3.2 Kaasujen havainnointi	16
3.3 Lämpötilan havainnointi	17
4 Lantanidit valaistusmateriaaleissa	18
5 Yhteenveto	20
Viitteet	21

Lyhenteet

MOF	Metalliorgaaninen verkkorakenne
PCP	Huokoinen koordinaatiopolymeeri
IR	Infrapuna
NIR	Lähi-infrapuna
UV	Ultravioletti
ECD	Sähkökemiallinen kasvatus
LPE	Nestefaasiepitaksia
LbL	Kerros kerrokselta -kasvatus
PVD	Fysikaalinen kaasufaasikasvatus
CVD	Kemiallinen kaasufaasikasvatus
ALD/MLD	Atomi-/Molekyylikerroskasvatus
FRET	Försterin resonanssienergiansiirto
DEE	Dexterin energiansiirto
PET	Fotoindusoitu elektroninsiirto

1 Johdanto

Jaksollisessa järjestelmässä alkuaineet järjestysluvusta 57 eli lantaanista järjestyslukuun 71 eli lutetiumiin muodostavat lantanidien joukon sekä yhdessä skandiumin ja yttriumin kanssa harvinaisten maametallien ryhmän. Ensimmäisen lantanidin, ceriumin, löytämisen jälkeen vuodesta 1803 lähtien lantanidien ominaisuuksia ja potentiaalisia sovelluksia on tutkittu kiihtyvällä tahdilla, kiinnostavimman ominaisuuden ollessa niiden luminesenssi eli loisto eri aallonpituuksilla. Merkittäviä edistysaskelia lantanidien monipuolisessa hyödyntämisessä materiaalikemiassa ovat olleet muun muassa niin kutsutun antenniefektin eli luminesenssiherkistymisen havaitseminen 1940-luvulla sekä materiaalien upkonversion löytyminen 1960-luvulla.¹

Viime vuosina erityistä kiinnostusta on herättänyt lantanidien käyttö metalliorgaanisissa verkkorakenteissa (engl. *Metal-Organic Framework*, MOF), joissa metalli-ionit tai -klusterit ovat linkittyneet toisiinsa orgaanisilla ligandeilla. MOF:t ovat rakenteeltaan kiteisiä ja huokoisia, ja niiden ominaisuudet yhdessä lantanideille uniikkien ominaisuuksien kanssa tekevät niistä lupaavia materiaaleja lukuisiin sovelluksiin, kuten biosensoreihin sekä valaistukseen. Haluttujen ominaisuuksien tarkan muuntelun ja valikoinnin MOF:ssä mahdollistaa myös eri metallien ja ligandien käytön lisäksi avoimen verkkorakenteen sisään lisättävät vierasmolekyylit.²

Biosensoriksi voidaan määritellä koetin sekä siihen liitetty ja yhdessä sen kanssa toimiva, biologisia elementtejä tunnistava laite.³ Tällaiset sensorit ovat tärkeitä niin lääketieteen kuin elintarviketurvallisuuden sekä ympäristön tarkkailunkin aloilla. Toiminnaltaan luminesenssiin perustuvissa biosensoreissa koetin tulee kosketuksiin analyytin kanssa tai reagoi ympäristön muutoksiin, mikä ilmenee fotoluminesenssina. Luminoivien ohutkalvojen käyttöä biosensorien koetinmateriaaleina on tutkittu erityisesti niiden vahvuuksien takia perinteisiin jauhemaisiin sensoreihin verrattuna. Siinä missä jauhemaiset sensorit ovat vaikeasti käytettäviä ja kierrätettäviä, metalliorgaanisesta verkkorakenteesta koostuvien ohutkalvojen toimintaa voidaan säätää tarkasti ja niitä voidaan käyttää useita kertoja, mikäli pinnat pestään sopivaa liuotinta käyttäen. Tämän lisäksi ohutkalvoja on helppo kuljettaa sekä säilyttää niiden muodon ja muokattavan koon takia.³

Vaikka lantanidiohutkalvojen käytöllä materiaaleina on useita hyötyjä eri sovelluksissa, liittyy niiden laajempaan hyödyntämiseen kuitenkin myös haasteita. Näistä merkittävimpiä ovat valmistukseen liittyvät ongelmat, kuten tarvittavasta laitteistosta sekä lähtöaineista aiheutuvat kustannukset, valmistusprosessista syntyvä jäte sekä mahdolliset ympäristöhaitat. Näiden

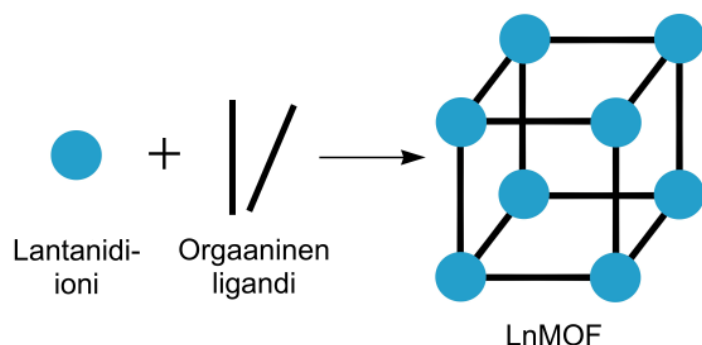
ongelmien ratkaiseminen ja vihreämpien valmistusmenetelmien kehittäminen ovatkin tällä hetkellä keskeisimpiä aiheita lantanidihutkalvoihin liittyvissä tutkimuksissa.²

Tässä kandidaatkielmassa esitellään lantanidihutkalvojen yleinen rakenne ja ominaisuudet sekä lantanidien luminesenssin toimintamekanismi ja merkittävimmät sovelluskohteet. Lantanidihutkalvoissa luminesenssin lähteenä eli luminofooreina toimii usein itse lantanidionit, mutta orgaaniset ligandit sekä verkkorakenteen sisään post-synteettisen muokkauksen kautta lisätyt vierasmolekyylit voivat myös olla luminesenssin aiheuttajia.^{2,3}

2 Lantanidiohutkalvot

Metalliorgaaninen verkkorakenne on huokoinen rakenne, joka koostuu epäorgaanisista metalli-ioneista tai -klustereista sekä näitä toisiinsa yhdistävistä orgaanisista ligandeista (kuva 1). Metallionit ja orgaaniset ligandit muodostavat kaksi- tai kolmiulotteisia verkkoja, joiden kokoa sekä pinta-alaa pystytään muokkaamaan yksityiskohtaisesti. MOF:t poikkeavat kuitenkin muista koordinaatiopolymeereistä siinä, kuinka niillä on avoin rakenne, jonka väleihin voidaan lisätä vierasmolekyylejä materiaalin ominaisuuksien muokkausta varten. Huokoisen rakenteen vuoksi ne tunnetaan myös nimellä huokoiset koordinaatiopolymeerit (engl. *Porous Coordination Polymers*, PCP).^{4,5}

Metalliorgaanisista verkkorakenteista koostuvilla ohutkalvoilla on paljon samoja rakenteellisia, fysikaalisia sekä kemiallisia ominaisuuksia kuin MOF:illä yleisesti, kuten huokoinen ja kiteinen rakenne, hyvä kemiallinen selektiivisyys sekä laaja pinta-ala rakenteen kokoon nähden. Nämä vahvuudet sekä mahdollisuus niiden lähes rajattomaan säätelyyn tekevät ohutkalvoista erinomaisia materiaaleja useisiin sovelluksiin.^{6,7} Jauhemaisiin MOF:iin verraten ohutkalvot ovat kuitenkin huomattavasti käytännöllisempiä, sillä ohuina levyinä niitä on helppo varastoida ja ne ovat uudelleenkäytettäviä. Kiinteän ja pysyvän rakenteen takia ohutkalvojen vuorovaikutuksia analytytien kanssa voidaan myös tutkia yksityiskohtaisesti eivätkä kalvot ole yhtä vahingoittavia organismeille kuin jauhemaiset materiaalit.³ Toisaalta MOF-ohutkalvot ovat myös hyvin hauraita ja särkyvät helposti, mikä puolestaan rajoittaa niiden käytökelpoisuutta joissain sovelluksissa.⁶



Kuva 1. Metallioorganisen verkkorakenteen eli MOF:n yksinkertainen malli, jossa metalli-ionit linkittyvät toisiinsa orgaanisilla ligandeilla.

Lantanidien suuret koordinaatioluvut erottavat ne muista metalleista ja mahdollistavat monipuolisten koordinaatiogeometrioiden hyödyntämisen ohutkalvojen rakenteissa.

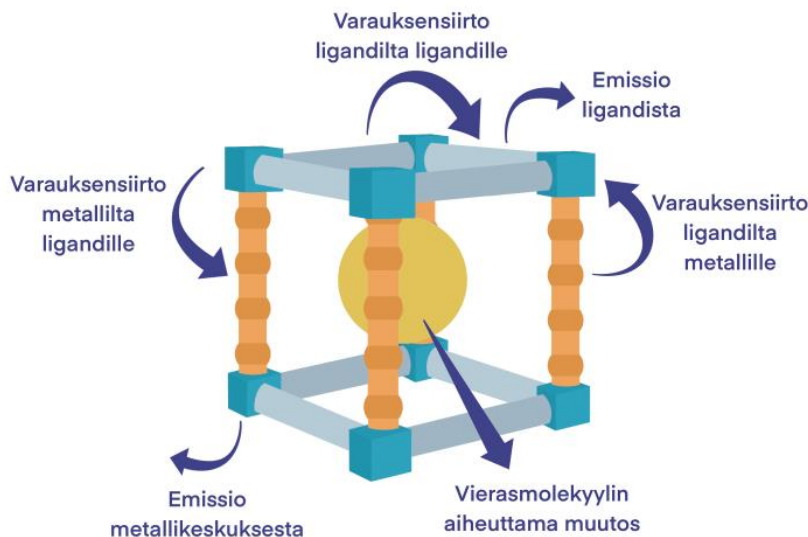
Monenlaisten koordinaatiolukujen sekä liitettävyyden taustalla on lantanidien kuuluminen jaksollisessa järjestelmässä f-lohkoon.^{2,8} Mahdollisuus muokata ja säädellä huokoisia rakenteita halutunlaisiksi ja kyky liittää rakenteeseen sen ominaisuuksiin vaikuttavia vierasmolekyylejä saavat ohutkalvot erottumaan myös muunlaisista huukoista materiaaleista kuten zeoliiteistä.⁹

2.1 Lantanidien luminesenssi

Muihin MOF:issä käytettäviin metalleihin verrattuna luminoivista lantanideista tekee uniikkeja niiden luminesenssin huomattavan pitkä elinikä, terävät emissiopiikit sekä suuret Stokes-siirtymät. Lantanidiohutkalvot toimivat hyvinä alustoina kemialliselle tunnistamiselle myös siksi, että lantanidien luminesenssin intensiivisyyteen vaikuttaa vahvasti niiden koordinaatioympäristön rakenne.¹⁰ Kun samaan rakenteeseen sisällytetään useampia eri lantanideja yhdenlaisten lantanidien sijasta ja rakenteissa käytettäviä orgaanisia ligandeja vaihdellaan toisiin, saadaan lähes rajaton määrä mahdollisia verkkorakenteita. Tällä tavoin voidaan muokata lantanidiohutkalvon luminesenssin ominaisuuksia, kuten pysyvyyttä, havaittavan emission intensiteettiä sekä mitattavia emissiospektrejä. ² La³⁺- ja Lu³⁺-ioneja lukuun ottamatta lantanidi-ionit aiheuttavat pääasiassa näkyvällä sekä IR-alueella ilmeneviä emissioita. Lantanidi-ionien suorasta virityksestä ei kuitenkaan ole helppoa tuottaa vahvaa luminesenssia.^{2,8} Tämä johtuu lantanidi-ionien Laporten säännön mukaan kielletyistä 4f-4f-siirtymistä sekä rajallisesta absorptiotehokkuudesta. 4f-elektronit ovat lantanidi-ioneissa ulkokuoren 5s²- ja 5p⁶-orbitaalien peittäminä, joten niiden välisten siirtymien emissiot ovat pitkäikäisiä sekä kapeita, mutta absorptiospektrit eivät ole voimakkaita.¹⁰ Ohutkalvojen luminesenssi on siten saatava aikaan muita, tehokkaampia tapoja käyttäen.

LnMOF-ohutkalvoissa luminesenssin lähteenä toimii jokin kolmesta vaihtoehdosta: lantanidi-ionit tai -klusterit, orgaaniset ligandit tai varautuneet vierasmolekyylit (kuva 2). Näistä kolmesta tavasta ensimmäinen pohjautuu kolmivaiheiseen energiansiirtoprosessiin, joka tunnetaan yleisesti niin kutsuttuna antenniefektinä tai luminesenssiherkistymisenä. Prosessissa lantanidikeskusta ympäröivät orgaaniset ligandit absorboivat valoenergiaa, minkä jälkeen energia siirtyy lantanidi-ioneille. Lantanidi-ionit saavat aikaan luminesenssin vastaanotetun energian avulla.² Mikäli ionin herkistys ei ole riittävän tehokasta, MOF:stä voidaan havaita sekä lantanidi-ionin luminesenssi että ligandin jäljelle jäänyt fluoresenssi. Tämä fluoresenssi voi olla suhteellisen vahva varsinkin silloin, kun energiansiirto onnistuu huonosti lantanidi-ionin

lähimpien energiatilojen ollessa ligandin tarjoamaa energiaa alempana.³ Kolmantena tyyppinä luminesenssin voi aiheuttaa LnMOF:iin lisättävät, verkkorakennetta alustana käyttävät vierasmolekyylit, kuten fluoresoivat kvanttipisteet tai lantanidi-ionit ja -kompleksit.²



Kuva 2. Verkkorakenteessa varaus voi siirtyä ligandien, metalli-ionien tai toistensa välillä. Emission lähteenä voi olla näiden lisäksi myös vierasmolekyylit.¹¹

Pitkäikäisyyden lisäksi luminoivat LnMOF:t muodostavat huomattavan teräviä emissiovöitä ja antavat korkeita kvanttisaantoja.⁸ MOF:ssä lantanidien ja niitä ympäröivien orgaanisten ligandien laajan mahdollisen kirjjon takia lantanidi-ionien on havaittu kykenevän absorboimaan fotoneja sekä ultravioletin eli UV:n että lähi-infrapun eli NIR:n alueilta. Erityisesti Yb³⁺-, Nd³⁺- ja Er³⁺-ioneja sisältävillä MOF:illä on havaittu emissioita NIR-alueella muita lantanideja yleisemmin. Tarkoituksellisesti valitsemalla rakenteeseen tiettyjä lantanidi-ioneja, näkyvän valon aallonpituuksien luminesenssin väriin voidaan myös vaikuttaa. Esimerkiksi vihreänä näkyvää luminesenssia saadaan käyttäessä Tb³⁺:aa ja sinistä emissiota käyttäessä Eu³⁺:aa ja Sm³⁺:aa.⁴ Tähän pohjautuu osa menetelmistä käyttää LnMOF:ä valkoisen valon lähteenä valaistusmateriaaleissa. Sisällyttämällä verkkorakenteeseen punaista, vihreää ja sinistä valoa emittoivia lantanideja tai väriin vaikuttavia orgaanisia kromoforeja voidaan näiden yhdistelmänä saada valkoista valoa. Esimerkiksi Eu³⁺-, Tb³⁺- ja Gd³⁺-ioneja sisältävistä kerroksista valmistettu LnMOF-ohutkalvo emittoi valkoisena näkyvää valoa lantanidi-ionien eriväristen luminesenssien yhdistelmänä.^{2,4}

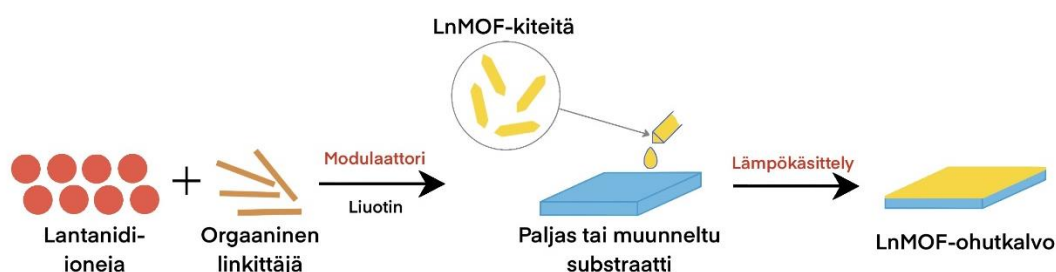
2.2 Valmistusmenetelmät

Metalliorganisten verkkorakenteiden ja siten myös ohutkalvojen valmistukseen on kehitetty useita menetelmiä, mutta uusia menetelmiä pyritään kehittämään ja nykyisiä parantamaan jatkuvasti. Vaikka yleisimmin käytetyt menetelmät mahdollistavat LnMOF:ien helpon valmistuksen laboratorio-olosuhteissa, niihin kuitenkin liittyy useita ongelmia, jotka tekevät kalvojen laajemmasta tuotannosta ja siten kaupallistamisesta vielä nykypäivänä haastavaa.² Tässä tutkielmassa MOF:ien valmistamiseen käytettävät menetelmät jaetaan viiteen ryhmään, joista esitellään niiden tärkeimmät mekanismit, vahvuudet sekä heikkoudet toisiinsa verrattuna.

2.2.1 Solvo-/Hydroterminen kasvatus

Solvo- tai hydroterminen kasvatus (engl. *Solvo/Hydrothermal Deposition*) on yleinen MOF-ohutkalvojen valmistusmenetelmä, jossa substraattimateriaali sijoitetaan MOF:n nestemäiseen alkuliuokseen.³ Tällä menetelmällä ohutkalvoja voidaan valmistaa joko suoralla *In situ*-kasvulla tai sekundaarisella kasvulla. *In situ*-kasvatuksessa paljaan tai muokatun substraattimateriaalin pinnalle muodostuu MOF-ohutkalvo Ln³⁺-ioneja sekä orgaanisia ligandeja sisältävästä liuoksesta. Kiteet muodostuvat ja kasvavat substraatilla kiinnittyen sen pintaan. Tämä synteesi tapahtuu tyypillisesti suljetussa astiassa, joka lämmitetään liuoksen kiehumispistettä korkeampaan lämpötilaan ja tuloksena saadaan kiinteä, tasaisesti pinnalle jakautunut kalvo (kuva 3).^{2,3}

Sekundaarinen kasvu poikkeaa suorasta *in situ*-kasvatuksesta siinä, että kasvualustana toimiva materiaali, indiumtinaoksidinen lasi, päällystetään tai siihen kasvatetaan siemenkerros. Siemenkerroksena voidaan käyttää tämän lisäksi muita materiaaleja, kuten koordinaatiopolymeerejä tai itse MOF-ohutkalvoja. Tämä menetelmä mahdollistaa muodostuvien ohutkalvojen orientaation sekä kiteiden kasvun tarkemman säätelyn.³



Kuva 3. Lantanidiohutkalvo muodostetaan nestefaasimenetelmiin lukeutuvalla solvotermisellä *in situ*-kasvatuksella substraattimateriaalin pinnalle.²

Solvotermisen synteesi on ohutkalvojen valmistusmenetelmistä massatuotantoon sopivimpia, sillä se on vaiheiltaan yksinkertainen ja toimiva.⁶ Tästä huolimatta menetelmään liittyy haasteita, kuten valmistuksesta syntyvän jätteen määrä sekä prosessiin tarvittavista orgaanisista lähtöaineista aiheutuvat kulut.² Onnistuneesti valmistetut kalvot ovat usein myös pinnaltaan epätasaisia, eikä kasvua pystytä ohjaamaan yhtä tarkasti kuin joitain muita valmistusmenetelmiä käytettäessä.⁶ Tämän lisäksi liuoksessa muodostettujen MOF-rakenteiden kiinnittäminen substraattimateriaaliin on vaikeaa materiaalin pinnan liitoskohtien puutteellisuuden takia. Substraatin pinnan modifiointi on yksi tapa parantaa MOF:ien ja substraatin liittymistä toisiinsa ja edistää ohutkalvon kasvua.³

2.2.2 Sähkökemiallinen kasvatus

Solvotermisen kasvatuksen lisäksi kalvojen yleisimpiin valmistusmenetelmiin lukeutuu sähkökemiallinen kasvatus (engl. *Electrochemical Deposition*, ECD), joka puolestaan voidaan jakaa anodiseen ja katodiseen kasvatukseen sekä elektroforeettiseen kasvatustapaan.⁶

Anodisessa kasvatuksessa MOF muodostuu ohutkalvona elektrodille, kun rakenteessa käytettävä metalli hapetetaan. Metallionit siten reagoivat elektrolyytissä läsnä olevien orgaanisten ligandien kanssa.¹² Katodisessa menetelmässä puolestaan sekä metallit että orgaaniset ligandit ovat läsnä elektrolyytissä. Tällöin MOF rakentuu katodin pinnalle, kun sähköisesti tuotetut hydroksyyli-ionit deprotonoivat elektrolyytissä olevat ligandit. Näiden menetelmien vahvuuksia ovat niiden vaatimat yksinkertaiset olosuhteet synteesille, nopea kasvu, jatkuva tuotanto, sekä mahdollisuus ohjata muodostuvan kalvon paksuutta jännitteeseen tai sähkövirtaan vaikuttamalla.^{6,12}

Elektroforeettista synteesisimenetelmää käytettäessä ohutkalvo muodostetaan suoraan substraatin pinnalle. Menetelmä perustuu kolloidisen MOF-aineen partikkelien pintavarauksiin. MOF:n partikkelit liikkuvat ja muodostavat ohutkalvon halutulle pinnalle sähkökentän aiheuttamana. Tämä saadaan aikaan luomalla jännite kahden kolloidisessa aineessa olevan elektrodin välille.^{2,6} Yksinkertaisesta prosessista ja jatkuvan tuotannon mahdollisuudesta huolimatta elektroforeettisen synteessin sekä muiden sähkökemiallisten menetelmien käyttöä rajoittaa kuitenkin moni tekijä. Ohutkalvon valmistamiseen käytettävien metallien ja yhdisteiden ominaisuudet, kuten elektronien tai protonien johtavuus, vaikuttavat valmistusprosessin onnistumiseen, ja laajemmassa valmistuksessa tarvittavien kemikaalien määrä voi sekä nostaa aiheutuvia kuluja että saastuttaa ympäristöä.^{2,12}

2.2.3 Kerros-kerrokselta -kasvatus

Sekä solvotermisessä että sähkökemiallisessa kasvatuksessa ohutkalvo muodostetaan substraatin pinnalle joko osittain tai kokonaan yhdessä liuoksessa. Näistä menetelmistä poiketen, myös nestefaasiepitaksia eli LPE-menetelmänä tunnetussa, kerros-kerrokselta-kasvatuksessa (engl. *Layer-by-Layer*, LbL) ohutkalvo rakentuu substraattimateriaalin pinnalle yksi kerros kerrallaan. Tällöin muodostuvat kerrokset koostuvat vuorotellen keskenään reagoivista metalli-ioneista ja orgaanisista ligandeista. Metallionit ja ligandit eivät tällöin ole lähtötilanteessa samassa liuoksessa, vaan ne sijoitetaan substraatille erikseen. Jokaisen reaktion välissä substraatti ja siihen rakentuva MOF myös pestään reagoimatta jääneiden aineiden poistamiseksi.^{5,12}

LbL-menetelmässä kalvon substraatti on tyypillisesti ensin modifioitu itsekokoontuneella kerroksella, jonka tarkoituksena on helpottaa MOF:n liittymistä ja kasvamista substraatin pinnalle. Itsekokoontunut kerros liittää metallionit ja orgaaniset ligandit substraatille sisältämillään funktionaalisilla ryhmillä, joilla voidaan käytetyn ryhmän myötä vaikuttaa myös muodostuvan kalvon orientaatioon.⁵ LbL-menetelmän käyttö mahdollistaa ohutkalvon paksuuden tarkan säätelyn sekä tuottaa pinnan karheudeltaan huomattavan sileitä kalvoja. Kuitenkin tällöin valmistusprosessi on pitkäkestoisempi ja työläämpi aiemmin esiteltyihin menetelmiin verrattuna.^{2,12}

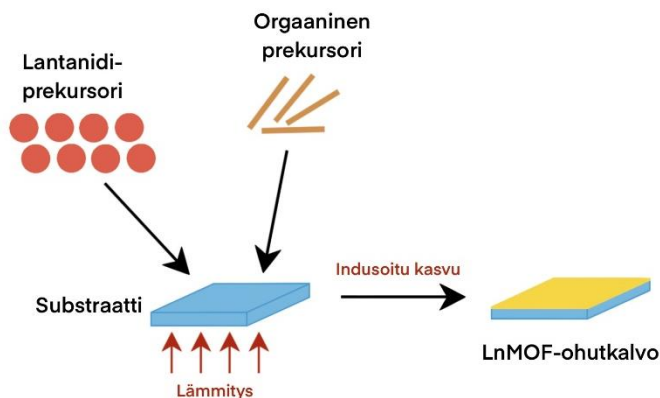
2.2.4 Kaasufaasitekniikat

Edellä esitellyt synteesimenetelmät pohjautuvat kaikki nestefaasiin, josta ohutkalvo muodostuu. Näiden lisäksi ohutkalvoja voidaan valmistaa kaasufaasin käyttöön perustuvilla menetelmillä, joissa kiinteä kalvo muodostetaan substraattimateriaalin pinnalle kaasumaisesta prekursorista. Fysikaalisen kaasufaasikasvatuksella eli PVD:llä muodostuva ohutkalvo saadaan substraatin pinnalle, kun metallionit ja orgaaninen ligandi lisätään kaasumaisessa muodossa substraatille. Prosessin myötä ohutkalvon kaasumainen muoto muuttuu kiinteäksi substraatin pinnalle.¹² Tätä yleisempi menetelmä ohutkalvojen valmistuksessa on kemiallisen kaasufaasikasvatuksen eli CVD, jossa PVD:n tavoin ohutkalvo muuttuu kaasusta kiinteäksi, mutta muutos tapahtuu prekursorin ja substraatin välisillä reaktioilla.⁹

CVD:n perusteella toimiviin tekniikoihin lukeutuu atomi- ja molekyylikerroskasvatus (engl. *Atomic Layer Deposition/Molecular Layer Deposition*, ALD/MLD), joka on yksiä uudempia ohutkalvojen valmistukseen kehitettyjä menetelmiä (kuva 4). ALD/MLD-tekniikkaa käytettäessä ohutkalvon kaikki lähtöaineet ovat aluksi kaasumaisessa olomuodossa. Kaasu

reagoi kemiallisesti substraatin pinnan kanssa, jolloin MOF muodostuu sen osasta kalvoksi substraattimateriaalille.²

ALD/MLD-tekniikka voidaan laskea CVD:n lisäksi myös yhdenlaiseksi LbL-tekniikan alalajiksi, sillä kalvo valmistetaan kerros kerrokselta. Reagoivia aineita lisätään pinnalle vuorotellen niin, että vuorot erotetaan toisistaan käyttämällä inerttiä kaasua puhdistamiseen.¹² Tekniikkaa käytettäessä ohutkalvon kasvu on luonteeltaan itserajoittava, joten ohutkalvon paksuutta pystytään säätämään nanometrin tarkkuudella. Myös ohutkalvon rakennetta sekä affiniteettia voidaan muokata tällä menetelmällä. Tuotannon kannalta ALD/MLD-tekniikka sekä muut kaasun perustuvat menetelmät ovat kiinnostavia, sillä ne eivät vaadi liuosten käyttöä eivätkä siten tuota ympäristölle haitallista jätettä. Menetelmät ovat kuitenkin hitaita ja tarvittavat laitteistot kalliita, mikä vaikeuttaa menetelmien käyttöä laajemmin.^{2,6}



Kuva 4. Atomi- ja molekyylikerrospinnoituksen aikana kaasumaiset prekursorit reagoivat substraatin kanssa ja muodostavat ohutkalvon.²

2.2.5 Ultrasonic spray coating

Ultrasonic spray coating tai Ultrasonic spray deposition on yksi merkittävä uudempi ohutkalvojen valmistusmenetelmä, joka vaikuttaa lupaavalta ohutkalvojen kaupallistamisen kannalta sen halvan ja nopean tuotannon takia.² Tekniikkaa käytettäessä metalli-ionit ja orgaaninen ligandi ovat erillisinä liuksina, jotka siirretään ultraäänisumuttimiin. Reagoivat aineet sumutetaan ultrahienona sumuna kaasuvirtaukseen, joka johtaa sumut sekoittumaan keskenään. Saatu sumu sijoitetaan substraattimateriaalille ja liuottimet haihtuvat, minkä tuloksena ohutkalvo muodostuu nopeasti substraatille.¹³ Tällä tavalla valmistetut ohutkalvot ovat matriisittomia, ja niiden rakenteeseen sekä luminesenssin ominaisuuksiin kuten intensiteettiin vaikuttaa käytetyn substraatin lämpötila.^{2,13} Ultrasonic spray coating on kuitenkin vielä hyvin uusi menetelmä, jolla valmistettujen kalvojen ja tehtyjen tutkimusten määrä on vähäinen.

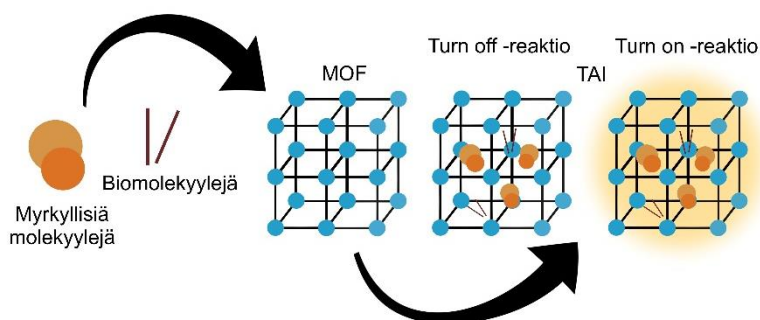
3 Lantanidit sensoreissa

Sensoreiden tehtävänä on reagoida johonkin kyseisellä sensorilla tutkittavaan, spesifiin kohteeseen eli analyyytiin. Yleisesti sensoreilta toivottuja ominaisuuksia ovat korkea herkkyys analyyytiä kohtaan sekä selektiivisyys eli kyky reagoida vain haluttuun kohteeseen ja sivuuttaa muut analyytin kanssa mahdollisesti läsnä olevat aineet. Metalliorgaanisia verkkorakenteita on perinteisemmin käytetty sensoreina jauhemaisessa muodossa ohutkalvojen sijaan. Ohutkalvot ovat kuitenkin viime vuosikymmenen aikana nousseet lupaavaksi vaihtoehdoksi jauheiden rinnalle niiden muodosta aiheutuvien vahvuuksien takia.²

LnMOF:ien käyttö sensoreissa perustuu erityisesti Ln³⁺-ionien luminesenssiin ja muutoksiin luminesenssin ilmentymisessä analyytin vaikutuksesta. Eri valmistusmenetelmin kehitettyjä lantanidiohutkalvoja on onnistuttu käyttämään muun muassa yksittäisten ionien ja molekyylien tunnistukseen, ja selektiivisen tunnistuksen on todettu toimivan sekä nestemäisille ja kiinteille että kaasumaisille analyyteille.² Luminoivista lantanidiohutkalvoista tekee muiden MOF:ien tavoin kiinnostavia ja toimivia sensorimateriaaleja niiden pysyvästi huokoiset rakenteet, joiden pinta-alat ovat kalvojen kokoon nähden laajoja, ja joita kyetään valmistusmenetelmästä riippuen synteessin aikana tai post-synteettisesti muokkaamaan juuri halutunlaisiksi. Nämä MOF:ille tyypilliset rakenteet sekä rakenteiden sisältämät erilaiset funktionaaliset ryhmät, kuten Lewisin emäkset ja hapot, ja mahdolliset vierasmolekyylit vaikuttavat kaikki osaltaan ohutkalvojen toimivuuteen sensoreina. Edistämällä analyyttien kykyä tulla kosketuksiin itse MOF-rungon kanssa, ne parantavat sekä ohutkalvojen selektiivisyyttä että herkkyyttä analyyttejä kohtaan.^{10,14} Lantanidiohutkalvoilla on lisäksi suhteellisen matala myrkyllisyys biologisissa ympäristöissä kuten soluissa, mikä on sensoreiden lääketieteellisessä käytössä ehdottoman tärkeää.¹⁵

Luminesenssin pohjalta toimivissa sensoreissa analyyytiin reagointi näkyy muutoksina fluoresoivan koetinmateriaalin emissiospektrissä. Näiden muutosten tyyppi riippuu koetinmateriaalista ja analyytistä sekä niiden välisistä reaktioista. Kuten muidenkin lantanidipohjaisten MOF:ien, lantanidiohutkalvojen toimiessa sensoreina analyyttien havainnointi toimii usein luminesenssin emission sammuttamisen eli turn off -reaktion tai parantamisen eli turn on -reaktion muodossa (kuva 5).⁸ Tarkemmin selitettynä, kun analyytin ja MOF:n välillä tapahtuu elektronin- tai energiansiirtoprosessi, prosessi vaikuttaa ohutkalvon luminesenssiin prosessiin osallistuvista puolista riippuvalla tavalla, kuten sammuttamalla eli heikentämällä jotakin emissiosignaalia tai -signaaleja, tai päinvastoin parantamalla eli siirtämällä olemassa olevaa tai luomalla uuden emissiosignaalin. Luminesenssin sammumisen

lisäksi rakenteen reagointi analyytin kanssa ja läsnä olevan analyytin konsentraatio voidaan havainnoida myös muun muassa emission intensiivisyyden, värin tai eliniän muutoksina.^{9,14}



Kuva 5. Kohdemolekyylit ovat vuorovaikutuksessa ohutkalvon kanssa ja aiheuttavat luminesenssissa turn on- tai turn off- reaktion.⁸

Emission sammuminen tapahtuu analyytin absorboidessa sensorin luminoivan koetinmateriaalin energiaa tai kilpaillen koettimen kanssa säteilevästä viritysenergiasta. Emission vahvistuessa luminoiva koetinmateriaali on puolestaan päinvastoin se, joka vastaanottaa analyytiltä sen absorboimaa viritysenergiaa.¹⁶ Luminesenssin tapahtuessa elektroninsiirron myötä on kyseessä Försterin resonanssienergiansiirto eli FRET, Dexterin energiansiirto eli DEE tai fotoindusoitu elektroninsiirto eli PET. Näistä ensimmäinen perustuu ei-säteilevään, donorin ja akseptorin väliseen dipoli-dipoli-vuorovaikutukseen. DEE-reaktiossa donorin ja akseptorin orbitaalien välillä on päällekkäisyyttä, ja PET-reaktiossa luminesenssin sammuminen tapahtuu hapetuspelkistysreaktion eli redox-reaktion kautta.⁸

3.1 Ionien ja molekyylien havainnointi

Metalli-ionien sekä molekyylien tunnistaminen ympäristöstä, kuten erilaisista vesistöistä sekä maaperästä, on kasvavissa määrin tärkeää. Teollisuuden, suurten kaupunkiasutusten ja näiden myötä lisääntyvien jätteiden sekä saasteiden takia useille eliöille haitallisia ioneja ja molekyyliä päätyy ympäristöön jatkuvasti enemmän ja enemmän. Aiempaa toimivammille saasteiden tunnistukseen käytettäville sensoreille on siten tarvetta.¹¹ Tähän tarkoitukseen lantanidiohutkalvot ovat soveltuva vaihtoehto kiitos niiden selektiivisyyden sekä rakennetta ja sen osia muokkaamalla paranneltavan herkkyuden spesifiä analyyttiä kohtaan.¹⁴

Raskasmetallien ioneista elimistölle vahingollisimpiin lukeutuu muun muassa Hg^{2+} , Cd^{2+} sekä Pb^{2+} . Näiden lisäksi ihmiselle hyödylliset metalli-ionit kuten Cu^{2+} ja Fe^{3+} voivat

kääntyä haitallisiksi niiden määrien kasvaessa elimistössä liian suuriksi. Ympäristön saastumisen takia nämä metallit päätyvät myrkyttämään vesistöjä, mikä puolestaan johtaa ionien päätymiseen ihmisten ja muiden eläinten elimistöihin.¹¹ Esimerkki selektiivisestä raskasmetalli-ioniin reagoivasta sensorista on Li ym. valmistama Eu-IPA MOF, jonka Eu-ionien viritysendergiaa biologisessa liuoksessa absorboi ja siten sammuttaa imidatsoli. Koska Hg^{2+} muodostaa imidatsolin kanssa stabiilin Hg/Imd-kompleksin, Hg^{2+} -ionien lisääminen liuokseen palauttaa MOF:n fluoresenssin. MOF siten toimii elohopealle spesifinä sensorina, joka reagoi analytyttiin biologisissa liuoksissa nopeasti ja tarkasti.⁷

Metalli-ionien tavoin LnMOF:iä käytetään yleisesti myös orgaanisten molekyylien, kuten erilaisten lääkeaineiden sekä myrkkujen, havainnointiin. Vuonna 2017 Gao ym. tutkivat terbiumia ja europiumia sisältävän lantanidihutkalvon soveltuvuutta lääkkeiden havainnoinnissa.¹⁷ $\text{Eu}_{0,01}\text{Tb}_{0,99}$ -BTC-MOF eli MLMOF-3 valittiin koetinmateriaaliksi, josta ohutkalvo valmistettiin. Upottamalla kalvo useita lääkeaineita sisältävään liuokseen, tutkimustulosten perusteella lantanidipohjaisten ohutkalvojen todettiin mahdollisesti toimivan käytännöllisinä ja luotettavina sensoreina. Ohutkalvo toimi itsekalibroituvasti ja sen luminesenssin ominaisuudet muuttuivat kunkin lääkeaineen läsnäolon ja pitoisuuden mukaan. Lääkeainemolekyylien konsentraation havaittiin olevan tiettyjen rajojen puitteissa lineaarisesti suhteessa ohutkalvon emission intensiteettien suhteen muutoksiin.¹⁷

3.2 Kaasujen havainnointi

Kaasuja havainnoidessa sensoreina toimivat jauhemaiset MOF:t eivät kestä räjähdysmäistä kaasuvirtausta, eikä niiden uudelleenkäyttäminen ole helppoa. Molemmista syistä ohutkalvojen käyttäminen tähän tarkoitukseen on huomattavasti toimivampi vaihtoehto.³ Kaasujen havainnointi toimii pääasiassa samoilla mekanismeilla kuin muidenkin analytyttien havainnointi. Kohteena oleva kaasu eli analytytti reagoi ohutkalvon kanssa tavalla, joka riippuu sekä analytyttistä että ohutkalvon rakenteesta ja aikaansaa muutoksia luminoivan kalvon emissiossa.^{3,9}

Ympäristön olosuhteiden seuraamisen kannalta kaasujen havainnointi on tärkeää, erityisesti kun havainnoitavat kaasut ovat ympäristölle ja ihmisille tietyissä pitoisuuksissa haitallisia. Tällaisia kaasuja ovat muun muassa materiaalien valmistuksessa käytettävä formaldehydi sekä suolahappo.¹⁶ Näiden lisäksi lantanideja, joista erityisesti terbiumia, käytetään myös happimolekyylien tunnistamiseen. Happimolekyylit häiritsevät antenniefektiä

Tb³⁺-ionin ja orgaanisen ligandin välillä reagoimalla virittyneen ligandin kanssa, mikä johtaa luminoivan Tb³⁺:n emission sammumiseen.^{9,16}

3.3 Lämpötilan havainnointi

Lämpömittarit voidaan jakaa kahteen ryhmään sen perusteella, millaisessa kontaktissa sensori on mitattavan kohteen kanssa. Ensimmäisen ryhmän lämpömittareissa koetin ja kohde ovat fyysisesti kontaktissa keskenään, kun toisen ryhmän lämpömittareissa ne ovat puolestaan etäällä toisistaan.¹⁸ Toista jaottelutapaa käyttäen lämpömittarit jakaantuvat primäärisiin ja sekundäärisiin mittareihin. Primäärisissä lämpömittareissa kohteen lämpötila lasketaan tunnettujen termodynaamisten lakien pohjalta. Sekundäärisiksi taas lasketaan kaikki sellaiset lämpömittarit, joissa kohteen lämpötila saadaan vertaamalla mittaustuloksia ulkoisiin viitearvoihin. Luminesenssin muutoksiin perustuvissa lämpömittareissa koetin ja mitattavan kohteen välillä ei ole fyysistä kontaktia, ja mittarit kuuluvat tyypillisesti sekundäärisiin mittareihin.^{16,18}

Ionien ja molekyylien tunnistuksen lisäksi lantanidiohutkalvojen potentiaalia on myös tutkittu lämpötilan havainnoinnissa. Lukuisiin muihin lämpömittarien materiaaleihin verrattuna LnMOF:istä tekee oivia vaihtoehtoja muun muassa niiden ei-invasiivisuus sekä spatiaalinen resoluutio. Toisin kuin sähköllä toimivat mittarit, niitä voidaan myös käyttää ongelmitta vahvoissa sähkö- sekä magneettikentissä.² Kuten aiemmin esitellyissä sensoreissa, myös lämpömittareissa energiansiirtoprosessit metalli-ionien ja orgaanisten ligandien välillä vaikuttavat koetinmateriaalien emissioihin. Muista sensoreista poiketen tällöin energiaa ei kuitenkaan siirry koettimena toimivan ohutkalvon rakenteen ja analyytin välillä, vaan lämpötilan muutoksen vaikutuksesta energiaa siirtyy joko metalli-ionilta toiselle tai orgaaniselle ligandille verkkorakenteessa.¹⁸

Lämpötilan muutoksen voi osoittaa esimerkiksi lantanidiohutkalvon värin muutos. Vuonna 2012 Chen ym. havaitsivat sekoitetusti Eu³⁺ ja Tb³⁺-ioneja sisältävän ohutkalvon muuttuvan väritään vihertävän keltaisesta Eu³⁺-ioneille tyypillisen punaiseksi lämpötilan noustessa 10 kelvinitä 300:an kelviniin. Alhaisemmissa lämpötiloissa verrattavissa olevien Eu³⁺ ja Tb³⁺-ionien merkittävimpien emissiovöiden huomattiin myös muuttuneen 300 kelvinissä niin, että europiumionin emissiovyö oli huomattavasti laajempi kuin terbiumionin. Lämpötilan nousun seurauksena energiaa siis siirtyy Tb³⁺-ioneilta Eu³⁺-ioneille, saaden aikaan emission värinmuutoksen.^{10,16}

4 Lantanidit valaistusmateriaaleissa

Harvinaisten maametallien, kuten lantanidien, luminesenssia on jo jonkin aikaa hyödynnetty lukuisissa sovelluksissa valonlähteenä. Sekä lantanidien d-f- että f-f-siirtymien luminesenssille löytyy käyttöä muun muassa tietokoneiden ja televisioiden näytöissä, tiemerkinnoissa sekä LED-lampuissa.¹ Kun luminoivat lantanidit ovat osana metalliorgaanisia verkkorakenteita, joko rakenteen metallikeskuksina tai erillisinä vierasmolekyyleinä, on tärkeimpänä käyttötarkoituksena usein saada ne muunvärisen luminesenssin sijaan emittoimaan nimenomaan valkoista valoa.

Valkoisena näkyvää valoa emittoiville materiaaleille on nykypäivänä suuri tarve näyttöjen ja valaisimien takia. Koska pelkästään yhdestä lähteestä luminoivan ohutkalvon emissio voi kattaa vain tietyn osan näkyvän valon aallonpituuksista, valkoisen valon saavuttamiseksi materiaalissa on käytettävä useampia luminesenssin lähteitä. Tällöin sama verkkorakenne voi sisältää useita erivärisinä luminoivia lantanidi-ioneja tai hyödyntää lantanidien lisäksi fluoroforeina toimivia orgaanisia ligandeja sekä vierasmolekyylejä.¹⁰ Valkoinen valo voidaan saada aikaan esimerkiksi yhdistämällä punaista, vihreää ja sinistä tai sinistä ja oranssia valoa emittoivia metalli-ioneja ja orgaanisia molekyylejä. Tätä tarkoitusta varten onkin kehitetty yksi LnMOF:ien alalaji, surface-supported MOF:t eli Ln-SURMOF:t. Tällaisessa verkkorakenteessa erivärisinä luminoivat kerrokset kasataan kerros kerrokselta menetelmällä yhdeksi kokonaisuudeksi, jonka kerrosten emissiot tuottavat yhdessä lopputuloksena valkoista valoa.^{2,4}

Edellä esitetyllä tavalla da Luz ym. valmistivat $[\text{Ln}_2(\text{Mell})(\text{H}_2\text{O})_8]\text{-MOF:n}$, jossa Ln on kalvon kerroksesta riippuen luminesenssin väriltään punainen Eu^{3+} -, vihreä Tb^{3+} - tai sininen Gd^{3+} -ioni ja Mell on mellitaattianioni.¹⁹ Vaihtelemalla ohutkalvojen kerroksissa olevien lantanidi-ionien järjestystä havaittiin, että kerrosten välisen energiansiirron vaikutus muodostuvan luminesenssin ominaisuuksiin oli huomattavan vähäinen. Kaikki lantanidi-ionit vaikuttivat puolestaan valkoisena nähtävän luminesenssin muodostumiseen omalta osaltaan itsenäisesti. Kansainvälisen valaistuskomission (*Commission internationale de l'éclairage*, CIE) mukaiset täysin valkoisen valon koordinaatit ovat (0,333, 0,333). Da Luz ym. valmistamien ohutkalvojen emissiot saatiin vastaamaan valkoista valoa lähes täydellisesti, kun virityksen aallonpituutta säädeltiin hienovaraisesti (taulukko 1).^{4,19}

Taulukko 1. Ohutkalvojen emissioiden Kansainvälisen valaistuskomission mukaiset koordinaatit eri viritysaallonpituuksilla.¹⁹

	Viritysaallonpituus (nm)	CIE-koordinaatit
RGB-MOF	361	(0,337, 0,336)
	363	(0,328, 0,315)
RBG-MOF	346	(0,334, 0,322)
	347	(0,339, 0,330)
BRG-MOF	377	(0,337, 0,327)
	378	(0,338, 0,337)
BGR-MOF	360	(0,333, 0,336)
	361	(0,326, 0,336)

Näkyvän valon aallonpituuksien lisäksi lantanidi-ionit, varsinkin Yb^{3+} -, Er^{3+} - ja Nd^{3+} -ionit, luminoivat myös NIR-aallonpituuksilla.⁴ Valitsemalla tällaisia ioneja sekä niiden linkittämiseen sopivia orgaanisia ligandeja voidaan valmistaa LnMOF:iä, joilla on käyttöä NIR-alueen luminesenssia hyödyntävissä sovelluksissa. Tällaisten näkyvän valon aallonpituuksien ulkopuolella luminoivien rakenteiden käyttöä on tutkittu ja niiden on todettu soveltuvan hyvin esimerkiksi viivakoodien sovelluksiin sekä luonnonvalossa näkymätöntä loistoa hyödyntävien materiaalien tietoturvasovelluksiin.⁴

5 Yhteenveto

Metalliorgaanisista verkkorakenteista koostuvat ohutkalvot ovat kaikkiaan vielä suhteellisen uusia materiaaleja. Lantanidiohutkalvot erityisesti ovat näistä materiaaleista vielä uudempi alalaji, joten niiden valmistuksesta sekä käytöstä löytyy paljon tutkittavaa. Viimeisen vuosikymmenen aikana tehtyjen tutkimusten perusteella lantanidiohutkalvot vaikuttavat kuitenkin erittäin lupaavilta materiaaleilta monenlaisten sovellusten kannalta. Varsinkin niiden toimivuus sensori- sekä valaistusmateriaaleissa on viime vuosina saanut kasvavissa määrin kiinnostusta tähän mennessä tehtyjen tutkimusten tulosten pohjalta. Tästä huolimatta aihe kaipaa vielä paljon työtä ennen kuin ohutkalvoja voidaan alkaa tuottamaan ja käyttämään suuremmissa mittakaavassa laboratorioiden ulkopuolella.^{2,15}

Erityisesti ohutkalvojen valmistusmenetelmissä on kehittämisen varaa. Jokaisesta tässä tutkielmassa esitellystä menetelmästä löytyy omat vahvuutensa, mutta myös heikkoutensa. Valmistusprosessin vaatiman laitteiston hinta on useiden menetelmien suurin ongelma, ja erityisesti liuos pohjaisten menetelmien aiheuttamien päästöjen vähentäminen kaipaa myös ratkaisuja. Tässä tutkielmassa käsitellyn Ultrasonic spray coatingin kaltaiset uudet menetelmät vaikuttavat perinteisempiin menetelmiin verrattuina lupaavilta, sillä niihin ei liity samanlaisia haasteita. Menetelmien uutuus kuitenkin merkitsee myös sitä, että ohutkalvojen valmistusta on tutkittava pidemmälle, jotta voidaan varmemmin tietää, millaisia rajoitteita ja mahdollisia haasteita niihin prosesseihin liittyy.^{6,13}

Ohutkalvojen käyttöä vaikeuttaa myös osa niiden ominaisuuksista. Vaikka kalvot toimivatkin jauhemaisia MOF-rakenteita huomattavasti paremmin useissa sovelluksissa niiden rakenteen takia, ne ovat kuitenkin myös hyvin hauraita ja särkyvät helposti. Lantanidiohutkalvot vaativat siten huolellista ja tarkkaa käsittelyä, eikä niitä voida käyttää monissa kestävyyttä vaativissa olosuhteissa. Huolimatta niiden selektiivisyydestä ja tarkkuudesta sensorimateriaaleina toimiessa, suoriutumiseen vaikuttaa merkittävästi ohutkalvojen paksuus. Sillä monet lantanidiohutkalvojen muut puolet, kuten pysyvästi huokoinen rakenne sekä helposti säädeltävät luminesenssin ominaisuudet, tekevät niistä monella tavoin kiinnostavia ja hyödyllisiä materiaaleja, tulevien tutkimusten toivotaan johtavan toimiviin ratkaisuihin haasteiden vähentämiseksi.^{2,6}

Viitteet

1. Bünzli, J.-C. G. On the Design of Highly Luminescent Lanthanide Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 293–294, 19–47.
2. Brunckova, H.; Mudra, E.; Shepa, I. Recent Advances in Lanthanide Metal–Organic Framework Thin Films Based on Eu, Tb, Gd: Preparation and Application as Luminescent Sensors and Light-Emitting Devices. *Inorganics* 2023, 11 (10), 376.
3. Liao, Z.; Xia, T.; Yu, E.; Cui, Y. Luminescent Metal–Organic Framework Thin Films: From Preparation to Biomedical Sensing Applications. *Crystals* 2018, 8 (9), 338.
4. Saraci, F.; Quezada-Novoa, V.; Donnarumma, P. R.; Howarth, A. J. Rare-Earth Metal–Organic Frameworks: From Structure to Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49 (22), 7949–7977.
5. Liu, J.; Wöll, C. Surface-Supported Metal–Organic Framework Thin Films: Fabrication Methods, Applications, and Challenges. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46 (19), 5730–5770.
6. Shi, X.; Shan, Y.; Du, M.; Pang, H. Synthesis and Application of Metal–Organic Framework Films. *Coord. Chem. Rev.* 2021, 444, 214060.
7. Younis, S. A.; Bhardwaj, N.; Bhardwaj, S. K.; Kim, K.-H.; Deep, A. Rare Earth Metal–Organic Frameworks (RE-MOFs): Synthesis, Properties, and Biomedical Applications. *Coord. Chem. Rev.* 2021, 429, 213620.
8. Sahoo, S.; Mondal, S.; Sarma, D. Luminescent Lanthanide Metal Organic Frameworks (LnMOFs): A Versatile Platform towards Organomolecule Sensing. *Coord. Chem. Rev.* 2022, 470, 214707.
9. Ellis, J. E.; Crawford, S. E.; Kim, K.-J. Metal–Organic Framework Thin Films as Versatile Chemical Sensing Materials. *Mater. Adv.* 2021, 2 (19), 6169–6196.
10. Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G. Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Luminescent Sensing and Light-Emitting Applications. *Coord. Chem. Rev.* 2014, 273–274, 76–86.
11. Samanta, P.; Let, S.; Mandal, W.; Dutta, S.; Ghosh, S. K. Luminescent Metal–Organic Frameworks (LMOFs) as Potential Probes for the Recognition of Cationic Water Pollutants. *Inorg. Chem. Front.* 2020, 7 (9), 1801–1821.
12. Crivello, C.; Sevim, S.; Graniel, O.; Franco, C.; Pané, S.; Puigmartí-Luis, J.; Muñoz-Rojas, D. Advanced Technologies for the Fabrication of MOF Thin Films. *Mater. Horiz.* 2021, 8 (1), 168–178.
13. Balderas, J. U.; Navarro, D.; Vargas, V.; Tellez-Cruz, M. M.; Carmona, S.; Falcony, C. Ultrasonic Spray Deposition as a New Route to Luminescent MOF Film Synthesis. *J. Lumin.* 2019, 212, 322–327.
14. Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. Luminescent Metal–Organic Frameworks for Chemical Sensing and Explosive Detection. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43 (16), 5815–5840.
15. Gorai, T.; Schmitt, W.; Gunnlaugsson, T. Highlights of the Development and Application of Luminescent Lanthanide Based Coordination Polymers, MOFs and Functional Nanomaterials. *Dalton Trans.* 2021, 50 (3), 770–784.
16. Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K. Metal–Organic Frameworks: Functional Luminescent and Photonic Materials for Sensing Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46 (11), 3242–3285.
17. Gao, Y.; Yu, G.; Liu, K.; Wang, B. Luminescent Mixed-Crystal Ln-MOF Thin Film for the Recognition and Detection of Pharmaceuticals. *Sens. Actuators B Chem.* 2018, 257, 931–935.
18. Brites, C. D. S.; Balabhadra, S.; Carlos, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. *Adv. Opt. Mater.* 2019, 7 (5), 1801239.
19. Da Luz, L. L.; Lucena Viana, B. F.; Da Silva, G. C. O.; Gatto, C. C.; Fontes, A. M.; Malta, M.; Weber, I. T.; Rodrigues, M. O.; Júnior, S. A. Controlling the Energy Transfer

in Lanthanide–Organic Frameworks for the Production of White-Light Emitting Materials. *Cryst. Eng. Comm* 2014, *16* (30), 6914–6918.