

UV-alueen kestoluminesenssimateriaalit ja niiden sovellukset

Joonatan Tuoresjärvi
LuK-tutkielma
Älykkäiden materiaalien kemian tutkimusryhmä
Turun yliopisto
Kemian laitos
Huhtikuu 2024

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

Tiivistelmä

Tässä tutkielmassa tarkastellaan kestoluminesenssi-ilmiötä ja perehdytään sen yhteen alaluokkaan, UV-kestoluminesenssiin. Tarkoituksena on selvittää mitkä tekijät saavat materiaalissa aikaan UV-kestoluminesenssin, mitä ominaisuuksia näillä materiaaleilla on ja mihin niitä voisi käytännössä hyödyntää. Tutkielman lähdeaineena on käytetty kokoelma-artikkelia *Emerging Ultraviolet Persistent Luminescent Materials*.

Kestoluminesenssi on ilmiönä tunnettu jo satoja vuosia, mutta sen toimintaperiaate on saatu selvitettyä vasta hiljattain. Ilmiön toimintaperiaate ei kuitenkaan ole yksiselitteinen ja se on hyvin kiistelty aihe. Kestoluminesenssi perustuu materiaalin kykyyn kaapata johtovyölle virittyneitä elektroneja sen rakenteessa esiintyviin loukkuihin. Loukut johtuvat materiaalin kiderakenteessa esiintyvistä hilavirheistä. UV-kestoluminesenssi on vielä suhteellisen uusi tutkimusaihe ja sen toimintaperiaate on kiistanalainen. Uusia UV-kestoluminoivia materiaaleja kehitetään jatkuvasti ja niille keksitään uusia käyttökohteita.

Kestoluminoivat materiaalit voidaan virittää esimerkiksi auringon säteilyllä tai ulkoisella säteilylähteellä. Ne eivät välttämättä tarvitse ulkoista virtalähdettä ja siksi ne soveltuvat hyvin tiloihin, joissa sähköä ei ole aina saatavilla. UV-säteilyä käytetään sekä desinfioinnissa, että joidenkin ihosairauksien hoidossa. UV-kestoluminesenssimateriaalit voivat tarjota halvempia ja käytännöllisempiä ratkaisuja näihin käyttökohteisiin. Ne tarjoavat myös uusia työkaluja taide- ja tuotevääreännösten havaitsemiseen.

UV-kestoluminesenssi on vielä varsin uusi ilmiö ja vaikka se tarjoaa lupaavia mahdollisuuksia moniin käyttökohteisiin, ovat monet sovellukset ovat vasta teorian tasolla. Ongelmaksi muodostuu usein materiaalin viritys. Viritykseen vaaditaan korkeaenergistä säteilyä, kuten röntgensäteilyä, mikä haittaa käyttöä kuluttajatuotteissa mahdollisten terveystaittojen takia.

Asiasanat: Kestoluminesenssi, UV-kestoluminesenssi

Sisällysluettelo

1.Johdanto	1
2.Luminesenssi.....	1
3.Kestoluminesenssi.....	3
3.1.Historia.....	5
3.2.UV-kestoluminesenssi.....	6
3.3.Toimintaperiaate/meکانismi:.....	7
3.4.Rakenne.....	9
3.5.Kestoluminesenssimateriaalien valmistusmenetelmät.....	11
4.Sovellukset.....	13
5.Johtopäätökset ja yhteenveto	17
Lähteet.....	18

Lyhenneluettelo

PersL = persistent luminescence = kestoluminesenssi

S. Aureus = Staphylococcus aureus -bakteeri

UV = Ultravioletti

NB-UVB = Narrow band UVB-säteily

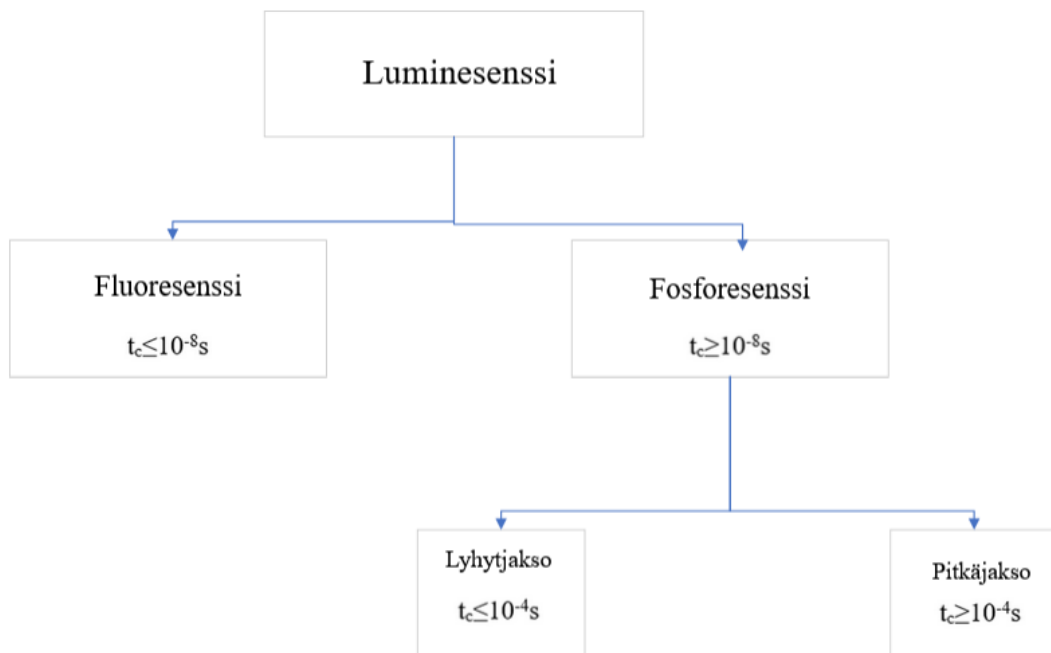
Johdanto

Tässä Luk-tutkielmassa käsitellään UV-alueen kestoluminesenssia ja sen sovelluksia. Tutkielman pohjana käytetään Xianli Wangin ja Yuanbing Maon kokoelma-artikkelia *Emerging Ultraviolet Persistent Luminescent Materials*. [0] Aluksi perehdytään luminesenssi-ilmiöön, rakenteisiin, materiaaleihin ja historiaan. Sitten tarkastellaan muutamia UV-luminoivia materiaaleja ja selitetään, mitkä tekijät vaikuttavat luminesenssin ominaisuuksiin, kuten kirkkauteen ja keston. Sen lisäksi tutkitaan luminoivien materiaalien historiaa ja tarkastellaan luminoivien aineiden rakenteita, jotka vaikuttavat luminesenssin eri ominaisuuksiin. Työn loppuosassa keskitytään UV-luminoivien materiaalien erilaisiin käyttökohteisiin sekä tulevaisuuden sovelluksiin. Kestoluminesenssille on monta eri nimeä, kuten jatkuva luminesenssi, viivästynyt luminesenssi ja jälkiloiste. Näitä termejä käytetään yleisesti, eikä ilmiölle ole valittu vakiintunutta termiä. Tässä tutkielmassa käytetään termiä kestoluminesenssi. Kestoluminesenssi kuvaa ilmiön pitkäkestoisuutta, kun taas jälkiloiste on enemmän arkikielinen ilmaisu, joka on helppo ymmärtää. Ei ole myöskään tarkasti määritelty, kuinka kauan materiaalin täytyy loistaa, jotta ilmiötä voidaan kutsua kestoluminesenssiksi.

Luminesenssi

Luminesenssi on ilmiö, jossa aine emittoi valoa. Emittoituva valo johtuu elektronisen viritystilan purkautumisesta. Viritystilan purkautumisen luonteen perusteella emissiot jaotellaan fluoresenssiin ja fosforesenssiin [1]. Jaottelu fosforesenssin ja fluoresenssin välillä voidaan tehdä emission eliniän perusteella kuvan 1. mukaisesti. Eliniällä tarkoitetaan aikaa aineen virityksen loppumisesta siihen, että emission voimakkuus on alle $1/e$ alkuperäisestä. Luminesenssia ja sen eri emissioita hyödynnetään spektrometriassa, jossa tutkitaan ja tunnistetaan eri aineita sen perusteella, miten ne reagoivat sähkömagneettiseen säteilyyn. Yleisesti ajatellaan, että jos materiaali loistaa UV-lampun alla, sitä kutsutaan fluoresoivaksi ja jos materiaali loistaa pimeässä, sitä kutsutaan fosforoivaksi [17]. Fluoresenssiksi kutsutaan ilmiötä, jossa saman spinin omaavat elektronisysteemin viritystilat purkautuvat [4]. Se on lyhytaikaista fotoluminesenssia, jossa materiaaliin kohdistettu valo saa atomit, ionit tai molekyylit virittyneisiin tiloihin [5]. Fosforesenssi taas on ilmiö, joka johtuu transitoista eri kerrannaisten spintilojen välillä [4]. Fosforesenssi tulee kreikan kielen sanasta *fosforos*, joka tarkoittaa valon kantajaa [8]. Käytännössä sallitusta siirtymästä saadaan fluoresenssia ja kielletystä siirtymästä fosforesenssia ja se, että fluoresenssin elinikä on lyhyempi kuin fosforesenssin, johtuu juuri tuosta, että toinen tapahtuma on sallittu ja toinen on kielletty. IUPAC:n määritelmän mukaan fosforesenssiksi luokitellaan emissiot, joissa ionin spinikerrannaisuus eli spinmultiplisiteetti muuttuu.

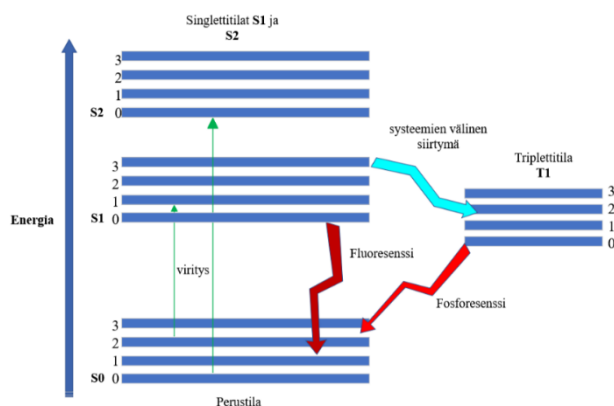
Siinä vaiheessa, kun aineen emissio kestää vähintään muutaman sekunnin voidaan puhua kestoluminesenssista. Seuraavissa luvuissa esiteltävä kestoluminesenssi on helpompi ymmärtää, kun tietää, mitä luminesenssi ja siihen liittyvät käsitteet tarkoittavat.



Kuva 1. Luminesenssin jaottelu fosforesenssiin ja fluoresenssiin

Luminesenssia, jossa materiaali emittoi valoa, kutsutaan fotoluminesenssiksi. Fotoluminesenssi jaetaan eri alalajeihin erilaisten emissioiden mekanismien perusteella. Yksinkertaisin jako tehdään, kun määritellään, miltä virittyneeltä energiatasolta emissio on peräisin. Yleisimpiä emissiotyyppejä ovat singletti- ja triplettiemissiot.[17] Singlettiemissiossa (kuva 2.) viritystilä purkautuu singlettitalalta takaisin perustilalle ja triplettiemissiossa puolestaan triplettilalta. Fluoresenssi ja tripletti-triplettiannihilaatio ovat singlettiemissioita, kun taas triplettiemissiotyyppejä ovat fosforesenssi ja pitkäkestoinen fosforesenssi [17]. tripletti- ja singlettiemissioita tapahtuu systeemeille, joilla on vain s- ja p-orbitaaleja. Kun systeemillä on luminesenssissa mukana myös d- ja f-orbitaaleja on olemassa myös muita spin-kerrannaisuuksia, kuin tripletit ja singletit.

Energiatilojen välillä tapahtuvat energian siirtymät voidaan havainnollistaa Jablonskin diagrammissa [17]. Jablonskin diagrammissa energia kasvaa ylöspäin noustessa ja eri energiatasot värähtelytiloineen on merkitty vaakasuorilla viivoilla. Diagrammissa spintilojen energiatasot on eroteltu toisistaan vaakasuorassa. Jablonskin diagrammissa voidaan selkeästi esittää viritystasojen muutokset, spintilojen muutokset ja emissiot. [17] Jablonskin diagrammilla on helppo kuvata, mitä materiaalin elektroneille tapahtuu, kun materiaalia viritetään ja minkälaisia viritystiloja muodostuu. Diagrammit voivat erota ulkonäöltään toisistaan sen perusteella mitä asioita niillä halutaan esittää. Yleensä niissä on vähintään eri viritystasot vaakaviivoina ja energiatilojen muutokset nuolina. Myöhemmissä luvuissa kestoluminesenssi-ilmiötä kuvataan myös Jablonskin diagrammin avulla.



kuva 2. Jablonskin digrammissa esitetään viritystilojen muutoksia

Kestoluminesenssi

Kestoluminesenssissa emissio kestää pitkään virityksen loputtua ja vaimenee hitaasti ajan kuluessa. Viritys tapahtuu esim. UV-, röntgen- tai α -säteilyllä. [2] Suurin osa jälkiloistavista materiaaleista kuitenkin emittoi näkyvää valoa (400-780 nm) tai säteilyä, jonka aallonpituus on lähellä infrapunäsäteilyä (>1000 nm) ja vain harva materiaali emittoi UV-säteilyä.[3] Kestoluminesenssi voi

kestää sekunteja tai jopa päiviä virityksen loputtua riippuen materiaalista. Kestoluminesenssin loisteen emission kesto voidaan mitata luminanssimittauksella. Kestoluminesenssin emission kestoksi määritellään se aika, kun luminanssi on yli arvon $0,32 \text{ mcd/m}^2$. Tämä arvo vastaa satakertaisesti pimeään tottuneen silmän herkkyyttä.

Kestoluminesenssi eli jälkiloiste on tieteellisestä näkökulmasta lämpöstimuloitua luminesenssia (TSL) tai termoluminesenssia (TL), joka tapahtuu tietyssä lämpötilassa. Useimmat kestoluminesenssimateriaalit toimivat kuitenkin huoneenlämpötilassa. Koska kestoluminesenssin tarkkaa mekanismia ei tunneta, ei sitä voida myöskään esittää yleisessä muodossa. Kestoluminesenssille voidaan kuitenkin esittää peruseriaate ilmiön toiminnasta. Sen toimintamekanismi riippuu isäntähilasta ja läsnä olevista ioneista [7]. Yksinkertaistetun toimintaperiaatteen avulla on helpompi ymmärtää, mitkä tekijät vaikuttavat ilmiöön ja uusien materiaalien kehittäminen helpottuu. Luvussa 3.3. käsitellään tarkemmin kestoluminesenssin toimintaperiaatetta ja tekijöitä, jotka vaikuttavat ilmiöön.

Kestoluminesenssia hyödynnetään esimerkiksi rahtilaivoissa, teollisuushalleissa ja hätäpoistumistieopasteissa. Sähkökatkoksen sattuessa opasteita seuraamalla on helppo havaita poistumistiet myös pimeässä. Myös joidenkin kellojen viisarit on päällystetty kestoluminoivilla materiaaleilla, jolloin viisarit näkyvät myös pimeällä. [3,6] Kaupallisesti saatavilla olevista kestoluminesenssimateriaaleista parhaita ovat $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (sininen, jälkiloisteen kesto $>20 \text{ h}$), $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (vihreä, jälkiloisteen kesto $>20 \text{ h}$) sekä $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, Mg^{2+} , Ti^{4+} (punainen, jälkiloisteen kesto $>5 \text{ h}$). [6] Kestoluminesenssimateriaaleja tutkitaan ja kehitetään jatkuvasti ja 2000-luvulla tutkimus on suuntautunut esimerkiksi lääketieteellisiin kuvantamismenetelmiin sekä valaistuksen sovelluksiin. [8,18]

Kiinnostus kestoluminesenssimateriaaleihin on lisääntynyt, kun ihmisten huoli energiankulutuksesta ja sähköntuotannosta on kasvanut. Kestoluminesenssimateriaaleilla voitaisiin mahdollisesti korvata joitakin nykyisiä valaistusmenetelmiä tulevaisuudessa, koska niihin ei tarvita ulkoista virtalähdettä ja niiden aktivointiin riittää usein vain auringon valo. Toistaiseksi kestoluminesenssimateriaaleista vain muutamia voidaan virittää auringonvalolla ja siksi uusien materiaalien tutkiminen ja kehittäminen on tärkeää. [14] Tutkimukset liittyen kestoluminesenssiin ovat kasvaneet eksponentiaalisesti, mikä kertoo ilmiön kiinnostavuudesta tiedeyhteisössä. [18] Tämän tutkielman tarkoituksena onkin tutustua UV-kestoluminesenssimateriaaleihin liittyviin tutkimuksiin ja selvittää mitä käyttökohteita materiaaleille on kehitteillä.

Historia

Kestoluminesenssi-ilmiö on tunnettu jo satojen vuosien ajan, mutta sen toimintaperiaate oli pitkään tuntematon. Ensimmäiset tutkimukset kestoluminesenssin fyysisestä toimintaperiaatteesta tehtiin vasta 1900-luvun lopulla. [8] Ensimmäinen kirjallinen havainto kestoluminesenssista on yli tuhat vuotta vanha. Se on kiinalaisen Xiāng Shán Yě Lù:n kirjoittama muistiinpano maalauksesta, joka kuvaa navetassa makaavaa lehmää. Muistiinpano on peräisin Song dynastian ajalta 960–1279 jKr. ja teoksen maalaajaksi mainitaan Z.Xu. Maalauksen pystyi näkemään myös öisin ja sen teossa uskottiin käytetyn selittämätöntä taikuutta. Maalauksessa käytettiin niin sanottua ”yömustetta”, jonka uskotaan olleen lähtöisin japanista. Yömusteen arvellaan sisältäneen joko simpukoiden kuorista saatua kalsiumia tai rikkiä tulivuoresta, missä sulfidien synteesiä tapahtuu luonnostaan. [8,10]

Ensimmäisenä keinotekoisesti valmistettuna loisteaineena eli kestoluminesenssimateriaalina pidetään yleisesti Bolognan kiveä. Kertomusten mukaan Bolognasta kotoisin oleva suutari ja toiveikas alkemisti Vincenzo Casciarolo löysi kaupungin eteläisiltä vuorilta painavia ja kiilteleviä kiviä vuonna 1603. Hän teki kiville erilaisia kokeita toivoen niiden sisältävän jalometalleja. Casciarolo toivoi, että kivien avulla pystyisi valmistamaan viisasten kiven (Philosophers' stone). Kun sana ”aurinkokivistä” alkoi levitä, lähetettiin kiviä useille luonnon filosofeille, kuten Galileo Galilei. Hänen kerrotaan kiinnostuneen loistavista kivistä ja kutsuneen niitä myöhemmin luonnon suurimmiksi ihmeiksi. Ensimmäisen kerran kirjallisuudessa Bolognan kivi mainittiin 1612 luonnonfilosofi Giulio Casare La Gallan toimesta. Bolognan kivi oli Bariittia (BaSO_4), joka saatiin luminoimaan kalsinoimalla. [8,9,10] Kalsinoinnissa malma kuumennetaan, jolloin se hajoaa ja helposti hajoavat tuotteet saadaan poistettua. Bolognan kiven mysteeri paljastui lopulta vasta 2012, kun M. Lastusaari ym. todistivat Bolognan kiven jälkihehkun toimintaperiaatteen. Kiven jälkihehku perustuu pelkistyneen mineraalibariitin (BaS) monovalenttien kupariepäpuhtauksien (Cu^+) $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ transiioihin, jotka havaitaan korkeimmillaan 610 nm:ssä. [8]

Varhaisilla tutkijoilla ei ollut tarvittavia mittalaitteita, joilla kestoluminoivien materiaalien toimintamekanismeja olisi voinut tutkia. Kestoluminesenssi-ilmiön tutkimus ja uusien kestoluminoivien materiaalien kehitys alkoi yleistyä vasta 1900-luvun loppupuolella. Siihen asti yleisimmin käytetty kestoluminoiva materiaali oli kuparilla seostettua sinkkisulfidi (ZnS), jota myöhemmin seostettiin radioaktiivisilla alkuaineilla, kuten radiumilla ja prometiumilla pidemmän loisteen aikaansaamiseksi. 1990-luvulla huolestuttiin kestoluminoivien aineiden terveyshaitoista sisältämien radioaktiivisten aineiden takia. Vuonna 1993 Y. Matsuzava ja muut tutkijat kehittivät kestoluminoivan materiaalin ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$), jonka kestoluminesenssi kesti yli 30 tuntia.

Materiaalin vihreän loisteen aallonpituuden huippu oli 520 nm, se ei sisältänyt radioaktiivisia alkuaineita, ja se oli hyvin stabiilia. [8] Kestoluminoiviin materiaaleihin liittyvien tieteellisten julkaisujen määrä alkoi kasvaa lähes eksponentiaalisesti 2000-luvulta alkaen. Aiheeseen liittyvien tutkimusten määrä on lisääntynyt huomattavasti ja tutkimukset ovat kohdentuneet myös UV-kestoluminoiviin materiaaleihin. [18] UV-kestoluminesenssimateriaalit ovat kiinnostavia niiden mahdollisten sovellusten ansiosta. Niitä voidaan hyödyntää kuvantamisessa, desinfioinnissa ja tuoteväärännösten etsimisessä. [8] Lisää UV-kestoluminesenssimateriaalien sovelluksista kerrotaan luvussa 4.

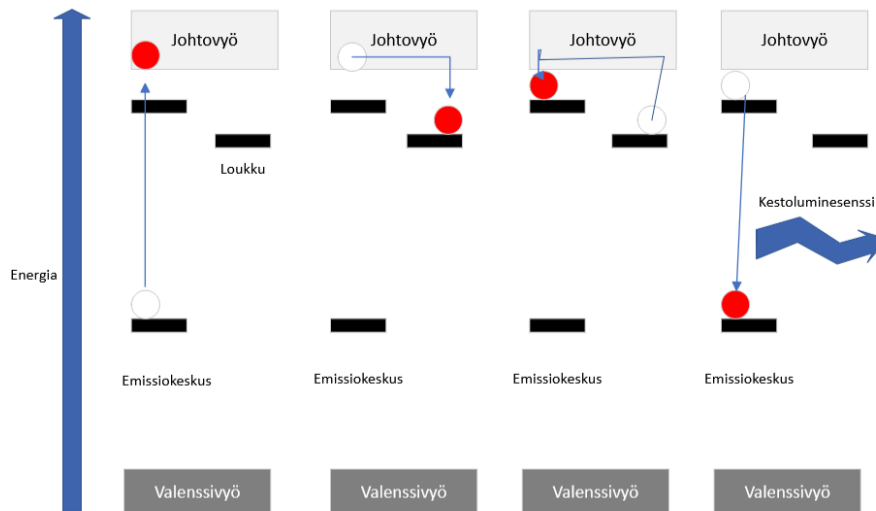
UV-kestoluminesenssi

Nimensä mukaisesti UV-kestoluminesenssilla tarkoitetaan kestoluminesenssi-ilmiötä, jonka emissiossa vapautuu UV-säteilyä. UV-kestoluminesenssi on suhteellisen uusi ilmiö, eikä sitä ole tutkittu vielä kovinkaan paljon. Vasta viime vuosien aikana kestoluminesenssimateriaalien tutkimuksessa on siirrytty UV-säteilyä emittoiviin kestoluminesenssimateriaaleihin. UV-kestoluminesenssimateriaaleja jaetaan kolmeen eri luokkaan materiaalin emission aallonpituuden perusteella: UVA (315–400 nm), UVB (280–315 nm) ja UVC (200–280 nm), vaikka osalla emissio saattaa jatkua koko UV-alueella. [11] Säteilyn aallonpituus vaikuttaa paljon sen ominaisuuksiin esimerkiksi auringon UV-säteilyn aikaansaamat muutokset iholla johtuvat sen eri aallonpituuksista.

UV-kestoluminesenssimateriaalit tarvitsevat sopivan hilarakenteen sekä sopivan aktivaattori-ionin. Sopivilla seostus-ioneilla saadaan hilarakenteeseen muodostumaan virheitä, jotka toimivat loukkuina. Hilarakenteessa esiintyvien loukkukeskusten on oltava sopivalla syvyydellä, jotta elektronit voivat siirtyä loukkuihin virityksen tapahduttua. Kun loukkukeskuksen energia on välillä 0,5–0,6 eV, voi loukkuuntuminen ja varauksen purkautuminen tapahtua huoneenlämmössä. [14,18] Aktivaattori-ionin virittyneen tilan täytyy olla hyvin lähellä johtovyötä, jotta viritys saa elektronit nousemaan aktivaattorin perustilalta johtovyölle. UV-kestoluminesenssin aallonpituus riippuu isäntähilasta, virityksen aallonpituudesta sekä aktivaattori-ionista. [8,18] Koska UV-säteily itsessään on korkeaenergistä sen lyhyen aallonpituuden takia, tarvitaan UV-kestoluminesenssimateriaalien viritykseen myös hyvin korkeaenergistä säteilyä. Sopivia emissiokeskuksia UV-kestoluminesenssille löytyy lantanoideista, siirtymämetalleista, sekä pääryhmistä ja siirtymämetalleista. Lantanidien (Pr) $5d \rightarrow 4f$ ja $4f \rightarrow 4f$ -elektronisiirtymät mahdollistavat kestoluminesenssin ja siirtymämetallien jälkeisillä metalleilla (Pb, Bi) sen mahdollistavat $p \rightarrow s$ -siirtymät. [3,8] UV-kestoluminesenssimateriaalien toimintaperiaatteista ja emissiokeskuksista kerrotaan lisää seuraavassa luvussa.

Toimintaperiaate/mekanismi:

Kestoluminesenssissa on kaksi aktiivista keskusta: emissiokeskus sekä loukkukeskus. Emissiokeskus muodostuu yleensä lantanidi-ionista tai siirtymämetalli-ionista. Loukkukeskukset ovat yleensä joko tarkoituksella lisättyjä seosioneja tai epäpuhtauksia ja hilarakenteessa esiintyviä poikkeamia. Mekanismi jaetaan yleensä neljään vaiheeseen: viritys, loukutus, purkaminen ja rekombinaatio.



Kuva 3. kestoluminesenssin toimintaperiaate piirretty lähteessä [7] esitettyä mukailleen

Kun ainetta viritetään optisesti esimerkiksi UV-lampulla, saa viritys varauksen kantajat (elektronit ja/tai aukot) vapautumaan emissiokeskuksen perustasolta, kun käytetään sopivaa aallonpituutta. Stimuloinnin seurauksena elektronit siis nousevat emissiokeskuksen perustilalta korkeammalle viritystasolle tai johtovyölle. Loukutuksessa elektronit siirtyvät johtovyöltä ei säteilyllisesti loukkuihin, jotka sijaitsevat johtovyön alareunan lähistöllä. Purkautumisvaiheessa loukuissa olevat elektronit stimuloituvat lämpötilan vaikutuksesta ja siirtyvät johtovyölle. Lopuksi vapautetut elektronit palautuvat johtovyöltä emissiokeskukseen. Emissiokeskuksessa tapahtuu elektronin ja aukon rekombinaatio, jolloin tapahtuu viivästetty emissio, joka on emissiokeskukselle ominainen. Kestoluminesenssi voi kestää jopa useita tunteja ja siihen vaikuttavat loukkujen määrä ja syvyys sekä virityssäteilyn voimakkuus. Jos loukkuja on paljon voivat loukutus- ja purkautumisvaihe tapahtua useita kertoja peräkkäin ennen rekombinaatiota. [7,15] Varauksen loukutusta tapahtuu sekä elektroneille, että aukoille. Molemmissa varauksenkantajat yhdistyvät vastakappaleensa kanssa emissiokeskuksessa ja syntyy luminesenssia. [18] Joidenkin kestoluminoivien materiaalien emissiokeskus koostuu kahdesta erillisestä ionista. Tällöin toinen ioni toimii herkistimenä ja toinen

aktivaattorina. Virityksessä herkistimenä toimiva ioni virittyy ja sen elektronisen viritystilan purkautuminen saa aikaan aktivaattorina toimivan ionin virittymisen, jonka jälkeen varauksen loukkuuntuminen alkaa ja kestoluminesenssi-ilmiö tapahtuu. [20] Yleensä ei-säteilevien relaksaatioiden jälkeen virittyneet elektronit rekombinoituvat muodostuneiden aukkojen kanssa vapauttaen alhaisemman energian fotoneja. Tätä ilmiötä kutsutaan fotoluminesenssiksi.

UV-kestoluminoivien materiaalien toimintaperiaate mukaillee kestoluminesenssia, mutta ne vaativat sopivan rakenteen, jotta varauksen purkautuessa syntyy UV-luminesenssia. Tarkkaa toimintaperiaatetta sille ei ole kuitenkaan saatu selvitettyä useista yrityksistä huolimatta.[18] Siitä huolimatta osataan valmistaa monenlaisia UV-kestoluminoivia materiaaleja, joiden luminesenssiominaisuudet poikkeavat toisistaan. Yleisiä viritysioneja UV-kestoluminesenssimateriaaleille ovat Ce^{3+} , Gd^{3+} , Bi^{3+} ja Pr^{3+} ionit. Näistä Ce^{3+} -seostetut materiaalit tuottavat UVA-säteilyä, Gd^{3+} -seostetut materiaalit tuottavat UVB-säteilyä, kun taas Bi^{3+} - ja Pr^{3+} -seostetut materiaalit tuottavat säteilyä koko UV-alueella. [18] UV-kestoluminesenssimateriaalien emissioiden pituudet vaihtelevat paljon, mutta pitkä kesto ei automaattisesti tarkoita, että materiaali olisi käyttökelpoinen sovelluksissa. Materiaalin käyttöön sovelluksissa vaikuttavat enemmän muut ominaisuudet, kuten emission aallonpituus ja materiaalin viritykseen vaadittava energia.

UV-kestoluminesenssimateriaalien viritys voidaan suorittaa käyttämällä suurempaa energiaa johtovyön läpi liikkumiseen tai matalampaa energiaa, jolloin saadaan lokalisoitumpi viritys. Näiden periaatteiden avulla voidaan UV-kestoluminesenssin toimintaperiaate jakaa kahteen luokkaan, delokalisoituun- ja lokalisoituun mekanismiin. Delokalisoitussa mekanismissa varauksen lokkuuntuminen ja vapautuminen tapahtuu johtovyöllä tai valenssivyöllä elektroneille ja aukoille; kun taas lokalisoitussa loukkuuntuminen ja vapautuminen tapahtuu samoin kuin molekyyლისysteemeissä.[18]

Lokalisoitu mekanismi perustuu vastapaikka-kidevirheisiin (antisite defect) luminesenssikeskuksen lähellä. Vastapaikka-kidevirheet johtuvat A ja B ionien paikanvaihdoksista AB_2O_4 -kiderakenteessa. Lokalisoitussa mekanismissa emissiokeskus vapauttaa elektroni-aukko parin virityksessä, ilman hapetusluvun muutosta. Mekanismissa varausten ei tarvitse liikkua johtovyön lävitse. [18] Seuraavaksi esittelen kaksi UV-kestoluminesenssimateriaa ryhmää ja niiden toimintaperiaatteita viritystapojen mukaan.

Vismutti-ionilla seostetut materiaalit ovat yksi UV-kestoluminesenssimateriaaliryhmistä. Vismutti-ionilla (Bi^{3+}) seostettujen materiaalien UV-luminesenssi perustuu vismutin elektronirakenteeseen.[3] Bi^{3+} -ionin elektronirakenne vastaa

Ksenonin (Xe) elektronirakennetta $4f^{14}5d^{10}6s^2$. Sen perustila on 1S_0 ja viritystiloja ovat triplettilat 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 ja singlettitila 1P_1 . Esimerkiksi $\text{CaZnGe}_2\text{O}_6$:n UV-kestoluminesenssi aallonpituudella 300-400 nm perustuu triplettilan $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ -siirtymään [3].

Toinen UV-kestoluminesenssiryhmä on lyijyionilla (Pb^{2+}) seostetut materiaalit. Myös lyijyionilla on ksenonin elektronirakenne. Lyijyionilla (Pb^{2+}) seostetun strontiumoksidin (SrO), kestoluminesenssi perustuu lyijyionin $^3P_0 \rightarrow S_0$ -siirtymään. Sen emissiopiikki havaitaan aallonpituudella 390 nm. [3] Myös $\text{Sr}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7$ on lyijyseostettu materiaali, joka tuottaa laajan emissiovyön, jonka huippu on aallonpituudella 370 nm. Emissio johtuu lyijyionin $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ -elektronisiirtymästä. Sen emissio voidaan havaita yli 12 tunnin ajan.[3] Seuraavassa luvussa esittelen kestoluminesenssimateriaalien rakenteita ja selitän, miten eri rakenteet vaikuttavat kestoluminesenssiin.

Rakenne

Kestoluminesenssimateriaalit koostuvat kahdesta osasta, isäntähilasta ja aktivaattorista. [7,14] Aktivaattorina toimii usein jokin metalli-ioni. UV-kestoluminesenssimateriaaleissa aktivaattorina ovat yleensä lantanoidi-ionit niiden sopivan elektronirakenteen vuoksi.[16] Lantanoidien kestoluminesenssi perustuu yleensä $4f \rightarrow 4f$ -siirtymiin. Lantanoidien 4f-elektronikuorten energiatasot ovat varsin lähellä toisiaan mikä mahdollistaa elektronitransitioiden tapahtumisen.[8]

Kestoluminoivien materiaalien luminesenssi perustuu niiden rakenteeseen. Granaattirakenne on yleinen kestoluminoivien materiaalien rakenne. Niiden rakenteessa on kolmiulotteinen verkosto, joka koostuu tetraedreista, oktaedreista ja muista monitahokkaista [8,13]. Tätä voidaan havainnollistaa käyttämällä $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:n rakennetta. kiderakenne koostuu kolmesta erilaisesta kolmiulotteisesta rakenteesta $\{A\}_3$, $[B]_5$ ja $(C)_{12}$. Granaattirakenteessa dodekaedrit(A), oktaedrit(B) ja tetraedrit (C) ovat sitoutuneet toisiinsa ja monikulmioiden kulmissa on happiatomeja. Kestoluminoivassa granaattirakenteessa nämä kolme rakennetta voivat muodostuvat vain tietyistä atomeista. A voi muodostua harvinaisista maametalli-ioneista tai divalenteista kationeista, B voi muodostua esim. Al^{3+} -, Ga^{3+} - tai Mg^{2+} -ioneista ja C voi muodostua Ga^{3+} - ja Al^{3+} -ioneista. Kestoluminoivien materiaalien synteeseissä nämä monikulmioiden väliset sidokset muuttuvat, kun osa ioneista korvautuu seostusioneilla ja samalla rakenteeseen muodostuu hilavirheitä. [8]

Esimerkiksi Hackmaniitin ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) rakenteessa aluminaatti- ja silikaattitetraedrit (AlO_4^{5-} , SiO_4^{4-}) ovat liittyneet kärjistä toisiinsa ja muodostavat huokoisen

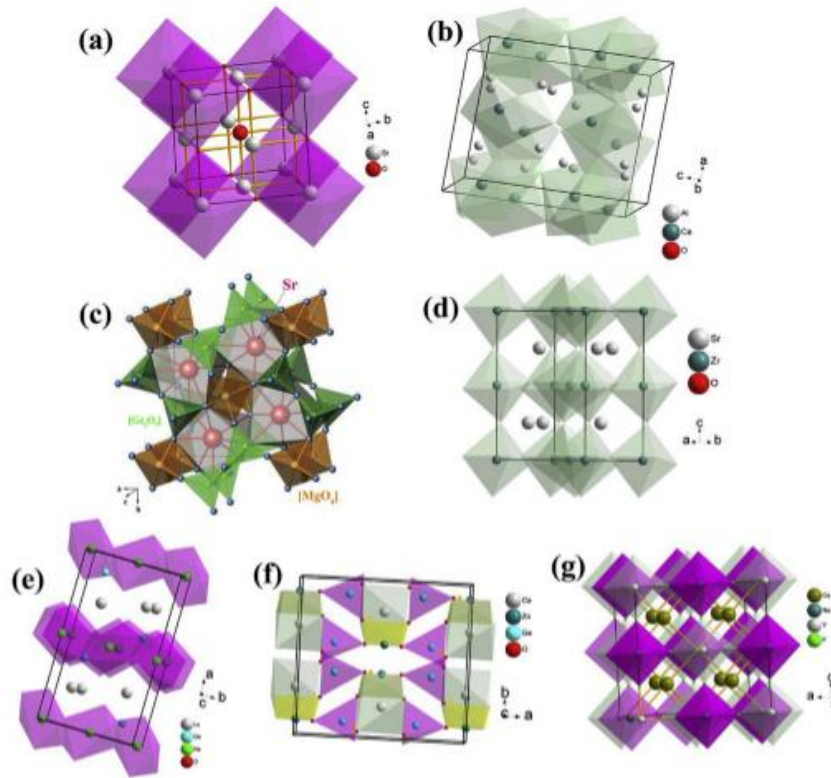
sodaliitihäkkirakenteen. Tämän häkkirakenteen huokosissa sijaitsevat ClNa_4 -yksiköt [13]. Kestoluminesenssimateriaalin ominaisuuksia, kuten viritysentergiaa, emission taajuutta ja loukkujen sijaintia voidaan muokata tekemällä muutoksia granaattirakenteeseen. Muuttamalla seostusioneja tai granaattirakenteen osien ioneja saadaan rakenteessa aikaan erilaisia hilavirheitä, jotka muuttavat materiaalin ominaisuuksia. Hilavirheet muuttavat loukkujen sijaintia ja syvyyttä, jolloin ominaisuudetkin muuttuvat. [8]

UV-kestoluminesenssimateriaaleja tunnetaan jo kymmeniä, mutta niiden valmistukseen käytetään vain muutamaa isäntähilarakennetta. Yleisimmät hilarakenteiden kiderakenteet ovat pintakeskeinen kuutiohila, perovskiitti, tridymiitti, oliiviini, katapleiitti ja meiliitti. [3] Yleisimmät UV-kestoluminesenssimateriaalien isäntärakenteet on esitetty kuvassa 2.

Materiaaleilla, joilla on perovskiittirakenne, kuten SrZrO_3 kestoluminesenssi muodostuu, kun zirkonium- ja strontiumatomit epäjärjestyvät rakenteessa, jolloin muodostuu happivakansseja. Nämä happivakanssit toimivat elektroniloukkuina ja toimivat elektronien loukutuksessa ja varauksen purkautumisessa.[3] Jotkin materiaalit, kuten SrZrO_3 voivat tuottaa kestoluminesenssia ilman seostusioneja, mutta emissiosta saadaan pidempi seostamalla rakenteeseen ioneja. [18] Seostamalla voidaan vaikuttaa myös muihin kestoluminesenssin ominaisuuksiin.

$\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (SYGO) on synteettisesti valmistettu materiaali, jolla havaitaan UV-alueen kestoluminesenssia ja pitkä emissio (< 40 h), kun siihen seostetaan Bi^{3+} -ioneja. Sen kristallirakenne koostuu kolmenlaisista monitahokkaista. Monitahokkaita ovat vääristynyt dodekaedri (SrO_8), oktaedri (YO_6) ja tetraedri (GeO_4) [14]. SYGO:n kiderakenteen monitahokkaat ovat liittyneet toisiinsa kulmista, ja rakenteen sisälle on muodostunut tyhjiä tiloja. Seostusionit saavat aikaan nämä kiderakenteen hilavirheet, jotka toimivat kestoluminesenssissa loukkuina. [14]

Toinen UV-kestoluminoiva materiaali on $\text{Mg}_2\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Bi}^{3+}$ (MLG). MLG:n erikoisuutena on se, että sen kestoluminesenssiemissiossa ei synny ollenkaan näkyvää luminesenssia, vaan emissio tapahtuu kokonaan UV-alueella. Kun MLG:n rakenteessa lutetium korvattiin jollain toisella lantanoidiatomilla, myös yhdisteen kiderakenne muuttuu, mikä vaikuttaa materiaalin vaatimaan viritysentergiaan sekä emissioon.[16] Kestoluminesenssin tuottaminen ainoastaan UV-alueella on varsin hyödyllinen ominaisuus. Sitä voidaan käyttää hyödyksi esimerkiksi tiedon salauksessa ja väärennösten torjumisessa. Näistä sovelluksista kerrotaan lisää luvussa 4.



Kuva 4. Eri UV-kestoluminesenssimateriaalien isäntähilojen rakenteet a.) haliitti, SrO b.) tridymiitti, CaAl_2O_4 c.) meiliitti, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ d.) perovskiitti, SrZrO_3 e.) NaLuGeO_4 f.) pyrokseeni, CaZnGeO_6 g.) tuplaperovskiitti, Cs_2NaYF_6 [3]

Kestoluminesenssimateriaalien valmistusmenetelmät

Erilaisia kestoluminesenssimateriaaleja tunnetaan paljon ja niitä on osattu valmistaa jo satoja vuosia. Historialluvussa mainittiin, kuinka Bolognan kiveä osattiin valmistaa jo 1600-luvulla, vaikka sen kestoluminesenssin loisteen toimintaperiaate ei ollut tiedossa. Nykyisin kestoluminoivien materiaalien valmistukseen on olemassa monta erilaista menetelmää. Erilaisilla valmistusmenetelmillä voidaan vaikuttaa materiaalien kiderakenteeseen, hiukkaskokojakautumiseen, morfologiaan ja kestoluminesenssin suorituskykyyn ja ominaisuuksiin. [18] Valmistusmenetelmät jaetaan tavanomaisiin ja epätavanomaisiin menetelmiin.

Perinteisesti kestoluminesenssimateriaaleja on valmistettu kiinteän olomuodon synteisillä. Kiinteän olomuodon synteisin periaatteena on, että haluttu materiaali valmistetaan käyttämällä kahta tai useampaa materiaalin esiastetta. Esiasteita punnitaan stoikiometriset määrät ja ne jauhetaan sekaisin perusteellisesti joko käsin tai käyttämällä kuulamylyä. Tämän jälkeen sekoitettua jauhetta kuumennetaan korkeassa lämpötilassa pitkiä aikoja. Jotkin materiaalit vaativat useita jauhamis- ja kalsinointivaiheita, jotta yhdisteet sekoittuvat kunnolla ja tuotetta voi syntyä.

AB₂O₄-tyyppiset spinellirakenteet vaativat jopa 1400°C:n lämpötilan, jotta tuotetta saadaan valmistettua.[18] Kiinteän olomuodon synteeseillä saadaan varsin yksinkertaisesti valmistettua kestoluminesenssimateriaaleja. Zhou et al. valmistivat kiinteän olomuodon synteeseillä Pr seostettua UV-kestoluminesenssimateriaalia, jota voitiin hyödyntää bakteerien tuhoamisessa [19]. Ongelmaksi kiinteän olomuodon synteeseissä muodostuu kuitenkin vaadittava korkea lämpötila ja synteessin kesto. Synteessin muodostumiseksi lähtöaineiden täytyy olla korkeassa lämpötilassa useita tunteja, mikä tarkoittaa, että reaktion aikaansaamiseen vaaditaan todella paljon energiaa. Kiinteän olomuodon synteetit eivät ole kovin energiatehokkaita ja siten ne voivat olla hyvin kalliita.

Epätavanomaiset menetelmät ovat sellaisia, jotka eivät edellytä vaiheita, joissa materiaalia jauhetaan ja kuumennetaan jatkuvasti korkeissa lämpötiloissa. Ei perinteisiä menetelmiä kutsutaan märkäkemiallisiksi menetelmiksi. Niitä ovat muun muassa Sooli-geelimenetelmä, hydroterminen-menetelmä ja Pechini-menetelmä. [18]

Sooli-geelimenetelmällä voidaan valmistaa monia eri kestoluminesenssimateriaaleja, sillä voidaan myös valmistaa materiaaleja, joilla on UV-kestoluminoivia ominaisuuksia. Menetelmään kuuluu sekä kemiallisia, että fysikaalisia prosesseja. Se koostuu ainakin kuudesta vaiheesta, jotka ovat: hydrolyysi, polymerisaatio, geelinmuodostus, kuivaus, vedenpoisto ja tiivistäminen. Sooli-geelimenetelmällä valmistetut materiaalit ovat yhtenäisiä, ja niillä on hyvä kiderakenne sekä morfologia. [18] Kiinteän olomuodon synteisiin verrattuna sooli-geelimenetelmä ei vaadi läheskään niin paljon energiaa. Siinä on kuitenkin paljon vaiheita, minkä takia materiaalien valmistaminen ei ole kovin nopeaa.

Polttomenetelmässä (combustion method) käytetään polttoaineena ureaa, hydratsiinia tai glysiiniä. Polttoaineella on suuri merkitys reaktion leviämisessä kerroksittain lämmönsiirrossa. Reaktiotuotteet ovat suurimmaksi osaksi jauhemaisia, mutta myös vaahtoa ja kasaumia voi muodostua. Koska reaktio on eksoterminen, siihen vaaditaan korkea lämpötila. Korkean lämpötilan takia reaktiota käytetään yleensä oksidien valmistukseen. Nykyisin reaktion vaatima lämpötila saadaan aikaan käämällä tai laserilla. Kun reaktio on käynnistynyt ei lämmitystä enää vaadita, vaan reaktio pysyy käynnissä polttoaineen avulla. Palamisreaktiossa on tärkeää, että valmistettava lopputuote kestää korkeita lämpötiloja, jotta se ei hajoa valmistuksessa. Myös lähtöaineista muodostuvan liuoksen oltava hyvin erillään ja niillä on oltava korkea kemiallinen energia. [18] Polttomenetelmän hyötynä on se, että kun reaktion käynnistymiseen vaadittu lämpötila on saavutettu, pysyy reaktio käynnissä niin kauan, kun polttoainetta on saatavilla. Haasteiksi muodostuvat lähtöaineiden rajoitteet, kuten lähtöaineiden korkea kemiallinen energia. Reaktio on kuitenkin varsin nopea ja saanto on hyvä.

Hydrotermisellä menetelmällä voidaan valmistaa nanokokoluokan kestoluminesenssimateriaaleja. Reaktiossa lähtöaineista valmistetaan liuos suspensiomuodossa. Lähtöaineita voivat olla esim. oksidit, hydridit tai metallijauheet. Tärkeää reaktion muodostumiselle on, että olosuhteet ovat optimaaliset. Lämpötilan on oltava noin 573 K ja paineen noin 100 MPa. Olosuhteita muuttamalla voidaan vaikuttaa lopputuotteena muodostuvien nanohiukkasten kokoon ja muotoon. Reaktio käynnistyy nukleaatiolla, jonka jälkeen kiteet kasvavat, kun lämpötila ja paine pidetään optimaalina. Hydrotermisellä menetelmällä voidaan valmistaa monenlaisia tuotteita, kuten oksideja ja metallinanohiukkasia. [18] Muihin valmistusmenetelmiin verrattuna hydrotermisessä menetelmässä on vähemmän vaiheita, eikä siinä vaadita kovinkaan suurta lämpötilaa. Hydrotermisessä reaktiossa vaadittu korkea paine saattaa muodostua ongelmaksi. Korkean paineen tuottaminen vaatii energiaa ja reaktiossa vaaditaan astioita, jotka kestävät kovan paineen. Astian rikkoutuessa näin korkea paine aiheuttaa vaarallisia tilanteita.

Pechini- ja sitraattigeelimenetelmä on kehitetty jo 1970-luvulla. Synteesissä pH:ta säädellään välillä 6–7,5 jotta suolojen esiastenitratit saadaan liukenemaan sitruunahappoliuokseen. Reaktiossa moniemäksinen kelaatinmuodostaja muutetaan ensin hartsiksi ja sen jälkeen läpinäkyväksi geeliksi, minkä jälkeen geeli pyrolysoidaan jolloin muodostuu nanohiukkasia. Viime aikoina tästä metodista on kehitetty tehokkaampi. Tässä modifioidussa menetelmässä suositetaan polymerisoituvia komplekseja, koska niitä lisäämällä voidaan kontrolloida reaktion kasvukinetiikkaa. [18]

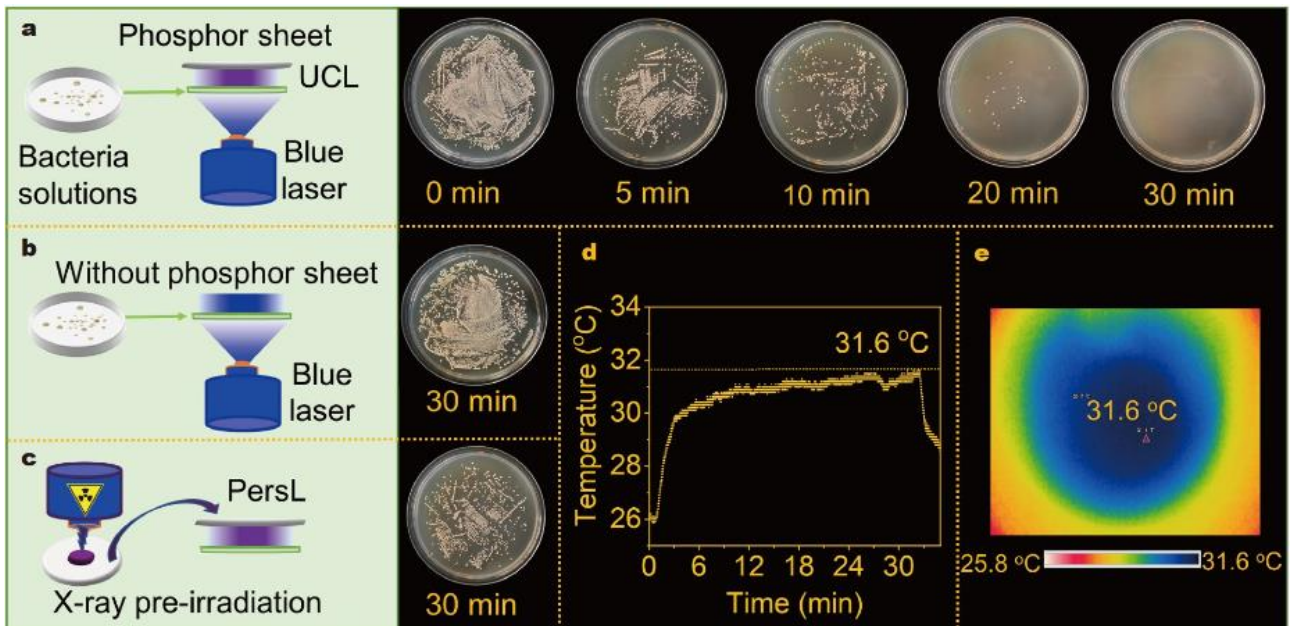
Sovellukset

UV-kestoluminesenssimateriaaleille on vasta hiljattain keksitty erilaisia käyttökohteita. Materiaalien mahdollisia käyttökohteita tutkitaan paljon ja siksi on tärkeää tuntea ilmiö mahdollisimman hyvin. Toistaiseksi UV-kestoluminesenssimateriaaleja on käytetty vain vähän, koska aihetta on tutkittu vasta suhteellisen vähän. UV-kestoluminesenssimateriaaleja voidaan hyödyntää esimerkiksi uudenaikaisissa valaisinratkaisuissa, pintojen ja tavaroiden desinfiointissa sekä tuoteväärengösten tunnistamiseen ja niiden levityksen estämiseen [3,12,14,16]. Myös erilaisten ihosairauksien hoidossa voitaisiin hyödyntää UV-kestoluminoivia materiaaleja [20].

UV-säteilyn aallonpituus on pienempi, kuin näkyvän valon ja siksi se on korkeaaenergisempää. UV-C säteilyllä voidaan tappaa bakteereja ja sitä voidaankin käyttää desinfiointiin ja juomaveden puhdistukseen.[3] Yleisesti käytössä oleva UV-säteilyn lähde on elohopeahöyrypurkauslamppu. Muita UV-säteilyn lähteitä ovat erilaiset puolijohdelaserit ja eksiimeerilamput. Näilläkin säteilylähteillä on erilaisia rajoitteita, kuten kallis hinta ja lyhyt

käyttöikä. [19] Varsinkin elohopea on myrkyllinen raskasmetalli, joten on hyödyllistä kehittää uudenlaisia UV-säteilyn lähteitä, jotka eivät sisällä myrkyllisiä alkuaineita. Kuluttajille myydään erilaisia UV-lamppuja, joita käytetään esim. kirurgien leikkausvälineiden sterilointiin, kaivoveden puhdistukseen tai sisäilman puhdistamiseen. [21] UV-kestoluminesenssimateriaaleista voitaisiin kehittää erilaisia desinfiointiin tarkoitettuja laitteita, jotka eivät tarvitse ulkoista virtalähdettä [3]. Xiong, P:n & Peng, M:n suorittamassa lupaavassa kokeessa havaittiin, että UV-C lampulla voitiin parantaa TiO₂:n fotokatalyyttisiä ominaisuuksia spesifien bakteeri tappamisessa. Veden puhdistuksen piti tapahtua nopeasti, mutta altistusajan täytyi olla noin 3–4 minuuttia. Tähän ongelmaan ratkaisu voisi olla kestoluminoivalla materiaalilla kapseloitu UVC-led-lamppu. [3]

S. aureus on stafylokokkeihin kuuluva bakteeri, jota esiintyy ihmisten suun ja nenän limakalvoilla ja iholla. Se voi aiheuttaa ihmisille hengenvaarallisia infektioita ja aiheuttaa vakavaa kansanterveydellistä uhkaa. [19] Zhou et al., kehittivät UV-kestoluminesenssimateriaalin (Li₂CaGeO: Pr³⁺), jolla voitiin tappaa *S. aureus* bakteereita. *S. aureus* bakteereita sisältäneitä kuoppalevyjä käsiteltiin eri menetelmillä. Kuoppalevyn päälle asetettiin heidän kehittämää UV-luminoivaa materiaalia ja sitä indusoitiin sinisellä laserilla. Levyllä olevien bakteerien määrää mitattiin eri aikaväleillä ja 30 minuutin kuluttua kaikki levyllä olleet bakteerit olivat kuolleet. Laserilla indusointi sai materiaalissa aikaan upkonversioita, joiden UV-emissiot saivat bakteerit tuhoutumaan. Kun samaa materiaalia viritettiin ensin röntgensäteilyllä ja siirrettiin se *S. aureus* -bakteereita sisältävän kuoppalevyn päälle, huomattiin että 30 minuutin kuluttua bakteerien määrä oli vähentynyt huomattavasti. Materiaalin kestoluminesenssilla voitiin siis tappaa *S. aureus* -bakteereita. Laserin vaikutus ja lämpötilan muutos haluttiin poissulkea bakteerien kuolinsyyksi, joten bakteereita sisältänyttä kuoppalevyä osoitettiin pelkällä sinisellä laserilla. 30 minuutin kuluttua havaittiin, että bakteerien määrä ei ollut muuttunut. Kuoppalevyn lämpötila ei myöskään muuttunut juurikaan kokeiden aikana, joten lämpötilan muutoksista johtuva bakteerien tuhoutuminen voitiin myös poissulkea. [19]



kuva 5. bakteerien tuhoaminen $\text{Li}_2\text{CaGeO:Pr}^{3+}$:n avulla

Koska UV-luminesenssia ei voi havaita paljaalla silmällä se voisi sopia hyvin esimerkiksi taide- ja tuoteväärengösten havaitsemiseen. Euroopan komission mukaan vuonna 2022 EU:n alueella takavarikoitiin tuoteväärengöksiä yli 2 miljardin euron arvosta. Tuoteväärengökset aiheuttavat vuosittain suuria tappioita yrityksille ja ne voivat olla terveydelle vaarallisia tai turvallisuusriski. Lisäksi tuoteväärengösten myynnillä rahoitetaan usein rikollisuutta.

UV-kestoluminesenssimateriaalilla voidaan merkitä esineitä tai tavaroita, jolloin niitä voidaan jäljittää. Wang & Mao suorittivat kokeen, jossa kokeiltiin Pr^{3+} -seostetun materiaalin ($\text{Ca}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{(Al}_{3.5}\text{Si}_{1.5}\text{)O}_{12}$ (CYAS-Pr) UV-kestoluminesenssia ulkotiloissa. Tavaraan tehty merkintä voitiin havaita kymmenien metrien päästä sopivalla kameralla riippuen merkin koosta. Kokeen alussa merkkiä piti virittää UV-lampulla, jotta se voitiin havaita kameralla. Tämä heikentää käyttömahdollisuuksia, kun materiaali täytyy erikseen virittää lampulla. [12]

Tuoteväärengösten estämiseksi tuotteisiin voidaan maalata koodi tai merkki UV-luminoivalla materiaalilla, jota ei voi havaita paljaalla silmällä ilman UV-lamppua. Merkki on havaittavissa vain sopivalla detektorilla ja paljaalla silmällä, kun sitä valaistaan sopivalla UV-valolla (254 nm).[16] $\text{Mg}_2\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Bi}^{3+}$ (MLG) on materiaali, jonka UVB-luminesenssiemissio tapahtuu välillä 310–350 nm. Sillä ei havaita emissiota ollenkaan näkyvän valon aallonpituudella, joten se sopii hyvin merkkiaineeksi, jolla ehkäistään tuoteväärengösten leviäminen kuluttajamarkkinoille. Liu et al. valmisti materiaalia, jota käytettiin yhdessä kaupallisten fluoresoivien- ja kestoluminesenssimateriaalien kanssa ja sillä tehtiin erilaisia merkintöjä. Näitä kolmea materiaalia

käyttämällä voitiin valmistaa esimerkiksi erilaisia merkkejä, joiden yksityiskohdista osa oli nähtävissä vain sopivissa olosuhteissa. [16] Kun merkin kaikki yksityiskohdat eivät ole helposti havaittavissa on väärentäjien vaikeampi imitoida alkuperäisten tuotteiden merkintöjä. Samatyyllisiä menetelmiä on käytetty jo pitkään seteleiden turvamerkinnoissä. Osa merkinnöistä on havaittavissa paljaalla silmällä ja seteliä kallistamalla, mutta kaikkia merkintöjä ei pysty havaitsemaan ilman sopivia laitteita. MLG materiaalia käytettiin myös QR-koodien ja tavaramerkkimerkintöjen valmistukseen. Kun QR-koodin tekemiseen käytettiin MLG-materiaalia, saatiin tehtyä kolme erilaista koodia, joista yksi näkyy paljaalla silmällä, toinen 254 nm:n UV-lampun alla ja kolmas vain sopivalla detektorilla [16]. Näin valmistetulla QR-koodilla voidaan lisätä yksi turvatoimi lisää väärennöksien havaitsemiseen ja estämiseen.

UV-säteilyllä tiedetään olevan parantavia vaikutuksia joihinkin ihosairauksiin. Auringonvalon UVB-säteilyä on käytetty erilaisten ihosairauksien, kuten psoriaasin ja vitiligon hoitoon jo vuosisatojen ajan. 1970-luvulla tutkimuksissa saatiin selville, että NB-UVB-säteily (310–313 nm) toimii parhaiten valohoidossa. Nykyään dermatologisessa hoidossa käytetään paljon keinotekoisia valonlähteitä, jotka hyödyntävät NB-UVB-säteilyä. [20] Valohoitoa hyödynnetään paljon varsinkin maissa, joissa on vaikeaa saada ympärivuotista altistusta auringonvalolle. Siksi olisi hyvä kehittää uusia menetelmiä näiden ihosairauksien hoitoon, joissa voitaisiin hyödyntää UV-kestoluminoivia materiaaleja. Wang et al. tutkivat Gd^{3+} -aktivoituja NB-UVB-luminesenssilähteitä, joissa hyödynnettäisiin UVC- tai UVB-kestoluminoivien materiaalien Pr^{3+} -, Pb^{2+} - tai Bi^{3+} -ioneja jatkuvan energiansiirron lähteinä Gd^{3+} -ioneille. Tutkimuksissa löydettiin useita materiaaleja, jotka tuottivat NB-UVB-kestoluminesenssia. Parhaimmillaan materiaalin emissio kesti 10 tuntia. NB-UVB-kestoluminoivista materiaaleista olisi ainakin teoriassa mahdollista valmistaa laastarin kaltaisia lappuja, joita voitaisiin käyttää eri ihosairauksien hoitoon. Lappua viritettäisiin UV-säteilyllä, jonka jälkeen sen NB-UVB-kestoluminesenssi kestäisi useita tunteja. Näin hoidossa ei tarvittaisi erillistä valonlähdettä, eikä hoitaminen rajoittaisi potilaan päivittäistä elämää [20]. Ihotautien hoitoon käytettävät UV-kestoluminesenssimateriaalit ovat kuitenkin vasta teorian tasolla, eikä niitä ole vielä kokeiltu käytännössä. Halvempi hinta, kannettavuus, ääretön latauskertojen määrä sekä yksilöllinen räätälöinti ovat kuitenkin ominaisuuksia, jotka kannustavat laastarien kehitystä. [20] Niissä on paljon potentiaalia, mutta teorian soveltamisesta valmiiseen tuotteeseen on vielä pitkä matka.

Johtopäätökset ja yhteenveto

Kestoluminesenssi on hyvin vanha ja viime aikoina paljon tutkittu ilmiö. Tutkimusten myötä lukuisia erilaisia synteettisiä kestoluminoivia materiaaleja osataan valmistaa ja niiden ominaisuuksia voidaan muokata tarpeiden mukaan. UV-kestoluminesenssi on yksi kestoluminoivien materiaalien osa-alueista. Se on mielenkiintoinen ja vasta hyvin vähän tutkittu ilmiö, jonka sovelluksissa on paljon potentiaalia. UV-kestoluminesenssin toimintaperiaate on ollut kiistelyn aiheena pitkään, eikä siitä vielä ole päästy yhteisymmärrykseen. Vaaditaan vielä paljon lisää tutkimusta aiheeseen liittyen, jotta saadaan selville, mitkä tekijät vaikuttavat materiaalin kykyyn tuottaa UV-kestoluminesenssia.

UV-säteily sisältää paljon energiaa, joten sitä voidaan hyödyntää monissa sovelluksissa. Ongelmaksi UV-kestoluminesenssimateriaaleissa muodostuu viritykseen vaadittu korkeaenerginen säteily. Koska viritykseen vaadittavan säteilyn täytyy olla UV-säteilyä korkeaenergisempää, voi käytännöllisten sovellusten kehittäminen olla hankalaa. Upkonversioita hyödyntämällä voidaan saada UV-kestoluminoivista materiaaleista enemmän hyötyä irti, koska siihen ei tarvita niin korkeaenergistä säteilyä.

UV-säteily on myös haitallista silmille ja iholle, mikä voi aiheuttaa ongelmia kuluttajille suunnatuissa käytännön sovelluksissa. Kuluttajamarkkinoilla ollaan hyvin tarkkoja tuotteiden turvallisuudesta, minkä takia UV-säteilyä emittoiva laite vaatii tarkat turvallisuusmääräykset, jotta kuluttajille ei aiheudu terveyshaittoja. Teollisuudessa UV-kestoluminesenssimateriaalit tarjoavat suuria mahdollisuuksia. Tuotteiden merkitseminen vääreännösten torjumisessa ja pintojen desinfiointi ovat lupaavia sovelluksia, joita voidaan soveltaa isossa skaalassa. Kaiken kaikkiaan UV-kestoluminesenssi on kiehtova ilmiö, jonka sovelluksia nähdään varmasti tulevaisuudessa, kun tutkimus aiheeseen lisääntyy.

Lähteet

aineistoartikkeli:

0.Wang X & Mao P., 2022 Emerging Ultraviolet Persistent Luminescent Materials

1.Lakowicz, J., 2006 Principles of Fluorescence Spectroscopy. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4> (open acces)

2.Baran et al., 2023 Bi³⁺ - doped garnets as possible ultraviolet persistent phosphors. Optical Materials 137. 113584. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113584>

3.Xiong, P. & Peng, M., 2019 Recent advances in ultraviolet persistent phosphors Optical Materials: X. 2. 100022. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100022> (open acces)

4.Mutanen, J., 1999. Fluoresoivat värit. Pro gradu -tutkielma. Joensuun yliopisto. <https://cs.uef.fi/pub/color/theses/mutanen/02/index.html>

5.<https://www.rp-photonics.com/fluorescence.html>. <https://doi.org/10.61835/wd3>. Viitattu 28.1.2024

6.Norrbö et al., 2017 Lanthanide and Heavy Metal Free Long White Persistent Luminescence from Ti Doped Li–Hackmanite: A Versatile, Low-Cost Material. Advanced Functional Materials. 27, 17.,1606547. <https://doi.org/10.1002/adfm.201606547>

7.Vastamäki, R., 2023 Hackmaniitin valmistus mikroaaltosynteesillä ilman zeoliittilähtöainetta. Pro gradu -tutkielma. Turun yliopisto, Kemian laitos (open access)

8.Xu, J & Tanabe, S., 2019 Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. Journal of luminescence. 205, S.581-620. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.047>

9.Principe, L.M., 2016 Chymical Exotica in the Seventeenth Century, or, How to Make the Bologna Stone. Ambix. 63, 2. S. 118–144. <https://doi.org/10.1080/00026980.2016.1213011>

10.Smet, P et al., 2010. Luminescence in sulfides: A rich history and a bright future. Materials. 3,4. S. 2834-2883. <https://doi.org/10.3390/ma3042834> (open access)

11.Nilova et al., 2023 Ultraviolet-C persistent luminescence and defect properties in Ca₂Al₂SiO₇:Pr³⁺ Journal of Luminescence. 263., 120105. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120105>

12.Wang & Mao, 2022. Achieving Ultraviolet C and Ultraviolet B Dual-Band Persistent Luminescence by Manipulating the Garnet Structure. Advanced Optical Materials. 10, 5., 2102157. <https://doi.org/10.1002/adom.202102157>

13. Materiaaliekemia ja kestävä kehitys KEMI6151. Luentodiat Turun yliopisto

14.Zhou et al., 2021. Rechargeable and sunlight-activated Sr₃Y₂Ge₃O₁₂:Bi³⁺ UV–Visible-NIR persistent luminescence material for night-vision signage and optical information storage. Chemical Engineering journal. 421.,127820. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127820>

- 15.Lindström M., 2012 Punaisen kestoluminesenssin materiaalit. Pro gradu -tutkielma. Turun yliopisto, Kemian laitos
- 16.Liu et al., 2022. Disguise as fluorescent powder: Ultraviolet-B persistent luminescence material without visible light for advanced information encryption and anti-counterfeiting applications. Chemical Engineering Journal. 430., 132884. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132884>
- 17.Rouhio, O., 2021. Luminoivat volframikompleksit. Pro gradu -tutkielma. Turun yliopisto Kemian laitos. (open acces)
- 18.Sharma et al., 2023 UV-A, B,C Emitting Persistent Luminescent Materials. Materials. 236,16,1. <https://doi.org/10.3390/ma16010236> (open access)
- 19.X. Zhou et al., 2022 Multi-responsive deep-ultraviolet emission in praseodymium-doped phosphors for microbial sterilization. Science China materials. vol 65. 4. <https://doi.org/10.1007/s40843-021-1790-1> (open access)
20. X.Wang et al., 2021 Gd³⁺-activated narrowband ultraviolet-B persistent luminescence through persistent energy transfer. Dalton transactions. 10. <https://doi.org/10.1039/D1DT00120E>
21. <https://www.digikey.fi/fi/articles/ultraviolet-radiation-attributes-and-benefits>. Viitattu 6.4.2024

kuvat ja kuvaajat:

kuva 1. kuva piirretty lähteen [4] kuvaa mukaillen

kuva 2. piirretty itse lähteen mukaan

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jablonski_Diagram_of_Fluorescence_Only.png (CC0)

kuva 3. piirretty itse lähteen [7] avulla.

kuva 4. Xiong, P. & Peng, M., 2019 Recent advances in ultraviolet persistent phosphors Optical Materials: X. 2. 100022. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100022>(open acces)

kuva 5. X. Zhou et al., 2022 Multi-responsive deep-ultraviolet emission in praseodymium-doped phosphors for microbial sterilization. Science China materials. vol 65. 4. <https://doi.org/10.1007/s40843-021-1790-1> (open access)