

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Jev up-konverze iontů vzácných zemin

Jan Pavlík

Bakalářská práce

2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Pavlík**
Osobní číslo: **C15176**
Studijní program: **B3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Název tématu: **Jev up-konverze iontů vzácných zemin**
Zadávací katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s literárně dostupnými informacemi o jevu up-konverze se zaměřením na ionty vzácných zemin.
2. Popište jev up-konverze z pohledu excitačních a deexcitačních mechanismů.
3. Přehledně zpracujte údaje o materiálech pro up-konverzi včetně excitačních zdrojů.
4. Podejte přehled up-konverzních barev a využití up-konverze v polygrafii a dalších aplikačních oblastech.
5. Vyhodnoťte a diskutujte nalezené poznatky s ohledem na současný i budoucí potenciál.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlášení autora

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 3. 7. 2018

Jan Pavlík

Děkuji panu prof. Ing. Petru Němcovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, ochotu a trpělivost při řešení této bakalářské práce.

Dále děkuji své rodině a svým blízkým za pomoc a podporu během studia.

Anotace

Tato práce popisuje jev upkonverze, problematiku syntézy upkonverzních materiálů, zejména nanočástic a současné aplikace v různých odvětvích. Šíře je popsáno použití upkonverzních materiálů v oboru polygrafie a rovněž je diskutováno budoucí využití těchto materiálů.

Klíčová slova

Upkonverze, nanomateriály, lanthanoidy, dopování, transfer energie

Title

Up-conversion phenomenon in rare earth ions

Annotation

This work describes phenomenon of upconversion, problematics of upconversion nanomaterial synthesizing, especially nanoparticles and current applications in various fields. Applications of upconversion materials in the field of printing technologies is described in more detail; future applications of these materials are discussed as well.

Keywords

Upconversion, Nanomaterials, Lanthanides, Doping, Energy Transfer

Obsah

0 Úvod	12
1 Luminiscence	13
1.1 Fluorescence	15
1.1.1 Popis děje	15
1.1.2 Materiály	16
1.1.3 Aplikace v polygrafii	17
1.2 Fosforescence	17
1.2.1 Popis děje	17
1.2.2 Materiály	19
1.2.3 Aplikace v polygrafii	19
2 Jev upkonverze	20
2.1 Excitační mechanismy	21
2.1.1 Energetický transfer	21
2.1.2 Absorpce v excitovaném stavu	26
2.1.3 Fotonová lavina	26
2.2 Materiály	28
2.2.1 Prvky vzácných zemin	28
2.2.1.1 Ytterbium	30
2.2.1.2 Erbium	31
2.2.1.3 Thulium	32
2.2.1.4 Holmium	33
2.2.1.5 Praseodym	34
2.2.2 Příprava upkonverzních materiálů	36
2.2.2.1 NaYF ₄	37
2.2.2.2 YVO ₄	44
2.2.2.3 Y ₂ O ₃	45
2.2.3 Zlepšení vlastností upkonverzních nanočástic	46
2.2.3.1 Zvýšení účinnosti luminiscence	46
2.2.3.2 Zlepšení hydrofility a biokompatibility nanočástic	47

3 Upkonverzní materiály v polygrafii	49
3.1 Barvy a jejich využití různými technologiemi	49
3.1.1 Inkousty	50
3.1.2 Barvy	51
3.2 Využití	52
3.2.1 Ceninový tisk	52
4 Další aplikace	54
4.1 Biochemie	54
4.2 Sledování přijímatosti léčiv	55
4.3 Upkonverzní lasery	56
5 Závěr	58
6 Reference	59

Seznam ilustrací

Obrázek 1: Emisní spektrum zdroje a absorpční spektrum vzorku, minimální překryv. [3]	14
Obrázek 2: Jablonského diagram [3]	15
Obrázek 3: Spiny excitované částice v různých stavech [9]	16
Obrázek 4: Spektrální posun záření absorbovaného a záření emitovaného u fluorescence i fosforescence	18
Obrázek 5: Základní představa procesů ET: zářivý (a) a nezářivý (b) ET se znázorněna úlohy senzibilizátoru (S) a aktivátoru (A). [9]	22
Obrázek 6: Schéma EFE [10]	24
Obrázek 7: Schéma SET [10]	24
Obrázek 8: Schéma CR [10]	25
Obrázek 9: Schéma CS [10]	25
Obrázek 10: Schéma CL [10]	25
Obrázek 11: Schéma ESA [10]	26
Obrázek 12: Schéma PA [10]	27
Obrázek 13: Schéma periodické soustavy prvků s vyznačenými prvky vzácných zemin	28
Obrázek 14: Znázornění časových úseků podle těžby kovů vzácných zemin [16]	29
Obrázek 15: Čisté ytterbium, 2 gramy [18]	31
Obrázek 16: Čisté erbium, 25 gramů [19]	32
Obrázek 17: Čisté thulium, 22,3 gramů [20]	33
Obrázek 18: Čisté Holmium, 17 gramů [21]	34
Obrázek 19: Čistý Praseodym v ochranné atmosféře argonu, 1,5 gramu [22]	35
Obrázek 20: Molekula TOPO	41
Obrázek 21: Molekula CTAB	42
Obrázek 22: Molekula PEI	42
Obrázek 23: Nasnímané upkonverzní tisky a tradiční tisk s měřítkem. [30]	53

Seznam tabulek

Tabulka 1: Způsoby emitace „studeného světla“ a potřebné způsoby excitace k jejich dosažení.	13
Tabulka 2: Upkonverzní materiály (základní mřížky a vhodné dopanty) a maxima jejich emisních spekter.	36
Tabulka 3: Rozdílné metody syntézy upkonverzních materiálů a jejich výhody a nevýhody	37
Tabulka 4: Rozdílné metody zobrazování v biologické tkáni a jejich výhody a nevýhody	54
Tabulka 5: Některé lasery dopované různými materiály, jejich emisní maxima a mechanismus upkonverze	55

Seznam zkratek

UV	Ultrafialové záření
IČ	Infračervené záření
VIS	Viditelné spektrum/viditelné záření
ET	Transfer energie
ESA	Absorpce v excitovaném stavu
PA	Fotonová lavina
EFE	ET následovaný ESA
SET	Postupný transfer energie
CR	Křížová relaxace
CS	Společná senzibilizace
CL	Společná luminiscence
EDTA	Ethylendiamintetraoctová kyselina
ODE	1-octadecin
OA	Kyselina olejná
OM	Oleyamin
TOPO	Trioktylfosfin-oxid
CTAB	Hexadecyltrimethylamoniumbromid
PEI	Polyethylenimin
PAA	Kyselina polyakrylová
QR	Quick response
PMMA	Polymethylmetakrylá

0 Úvod

Absorpce záření nižší intenzity následovaná emisí záření o intenzitě vyšší je způsobena jevem zvaným upkonverze. Upkonverze je intenzivně studována už od 60. let minulého století. V poslední dekádě vzrostl zájem o upkonverzní materiály díky výzkumu upkonverzních nanočástic. Tento zájem se zakládá na slibných pokrocích v technologii biologického zobrazování ve zkoumaných tkáních, zlepšení a tvorbě nových výkonných laserů nebo v nových ochranných prvcích na cenných papírech. Z hlediska biologických aplikací je nutné překonat různá omezení vzorků. Autofluorescence pozadí je stálým problémem dosud používaných metod zobrazování. Dalším problémem je vysoký poměr šumu a očekávaného signálu. Pro efektivní zobrazení je často nutné ozařovat vzorky UV zářením, které ale biologickou tkáň může nenávratně poškodit. Tyto i další důvody jsou hlavními příčinami potřeby nového efektivnějšího způsobu biozobrazování ve tkáních živých i neživých vzorků. Cenné tiskoviny jsou v mnoha zemích velmi dobře chráněny, avšak mnoho z těchto technologií již je zastaralých a možná falsifikace tedy není vyloučena. Vzniká tak potřeba vynalézat stále nové a efektivní metody ochrany cenných tiskovin. Upkonverzní materiály mají velmi specifické vlastnosti, které jsou jen těžko kopírovatelné.

S postupujícím výzkumem upkonverze se rozšiřují nové technologie výkonných laserů s levnějším provozem. Ačkoli je tento vývoj stále na počátku, nové laserové technologie jsou již testovány.

Upkonverzní materiály mají vysoké budoucí potenciální využití ve všech zmíněných i mnoha dalších aplikacích.

V této práci je v kapitole 1 základní seznámení s luminiscencí, zejména pak s fluorescencí a fosforescencí jako teoretickými základy k následujícím kapitolám. Jev upkonverze je popsán ze svého fyzikálního hlediska v kapitole 2. Též je podrobně probrána metodika přípravy upkonverzních nanočástic a jejich využití. V kapitole 3 jsou porovnány rozličné upkonverzní barvy a jejich potenciální aplikace v polygrafické výrobě. Další aplikace jsou vypsány v kapitole 4.

1 Luminiscence

Luminiscencí rozumíme jev, kdy látka s excitovanými elektrony vyzařuje ultrafialové (UV), viditelné (VIS) nebo infračervené (IČ) záření. Pojem Luminiscence (z latinského lumen = světlo) byl poprvé představen v němčině jako *luminescenz* v roce 1888 fyzikem Eilhard Wiedemannem. Jde o pojem všeobjímající veškeré excitované zářivé přechody, které nejsou způsobeny vysokou teplotou. Z toho důvodu, se o luminiscenčním záření mluví jako o *studeném světle*. Opačným jevem je *incandescence*, což je záření vytvořené rozžhavením látky a je známo jako *horké světlo*.¹ Jako příklad *incandescence* může posloužit zářící rozžhavené železo ve výhni.

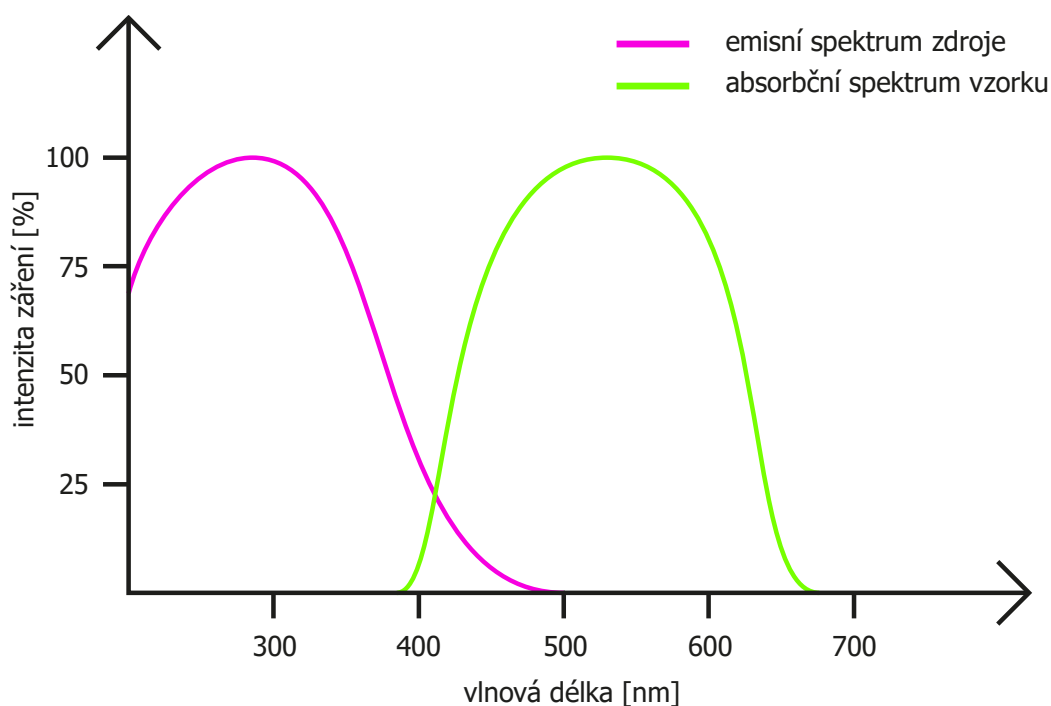
Luminiscence jako taková je velmi široký pojem a jsou jí různé druhy (tabulka 1). Předmětem zájmu této práce je zejména fotoluminiscence, protože do ní spadá i jev upkonverze.

Tabulka 1: Způsoby emitace „studeného světla“ a potřebné způsoby excitace k jejich dosažení.

Jev	Způsob excitace
Fotoluminiscence	Absorpce fotonů
Radioluminiscence	Rentgenové záření, alfa, beta, gama záření
Katodoluminiscence	Elektronový paprsek
Elektroluminiscence	Elektrické pole
Termoluminiscence	Ohřev po předchozí excitaci elektronů (za studena)
Chemiluminiscence	Chemická reakce
Bioluminiscence	Biochemická reakce
Triboluminiscence	Tření a elektrostatické síly
Sonoluminiscence	Ultrazvuk

$$H_1 = H_2 ; E_1 \cdot t_1 = E_2 \cdot t_2 \quad (1)$$

Fotoluminiscence je, stejně jako všechny ostatní luminiscence jev, při kterém látka vyzáří kvantum energie ve formě světla. Excitace elektronů v tomto případě probíhá absorpcí fotonů dopadajícího záření. Fotoluminiscence je tedy vyzařování částicemi, které byly přímo excitovány dopadajícím světlem.² S tímto souvisí tři fotochemické zákony: Reciproční zákon,



Obrázek 1: Emisní spektrum zdroje a absorpční spektrum vzorku, minimální překryv. [3]

zákon ekvivalence a absorpční zákon. Reciproční zákon říká, že počet excitovaných částic se bude rovnat, pokud součin doby a intenzity záření bude stejný jako součin jiné doby a jiné intenzity záření (rovnice 1). Zákon ekvivalence říká, že počet excitovaných částic nikdy nepřekročí počet absorbovaných fotonů, takže může být jedině menší nebo stejný. Skrze tento zákon pak počítáme kvantový výtěžek, což je vlastně poměr excitovaných (aktivovaných) částic ku absorbovaným fotonům (rov. 2). Třetím zákonem je zákon absorpční, který říká, že látka se bude nejlépe excitovat právě takovým zářením, v jehož spektrálním maximu má nejvyšší absorpční. Pokud tedy na excitovaný vzorek svítím fialovým světlem a on fialové odráží a absorbuje v zelené oblasti, k efektivní excitaci nedojde a vzorek se excituje minimálně ne-li vůbec (obrázek 1). Posledním velmi důležitým aspektem, s nímž se u fotoluminiscence setkáváme, je rozdíl vlnových délek záření absorbovaného (excitačního) a záření vyzářeného (deexcitačního). Tato barevná změna se u *fluorescence* nazývá *Stokesův posuv*, u *fosforescence* jde o celkovou změnu spektrální křivky (její zmenšení a větší oddálení).³

$$\Phi = \frac{N_{\text{aktivovaných částic}}}{N_{\text{absorbovaných částic}}} \quad (2)$$

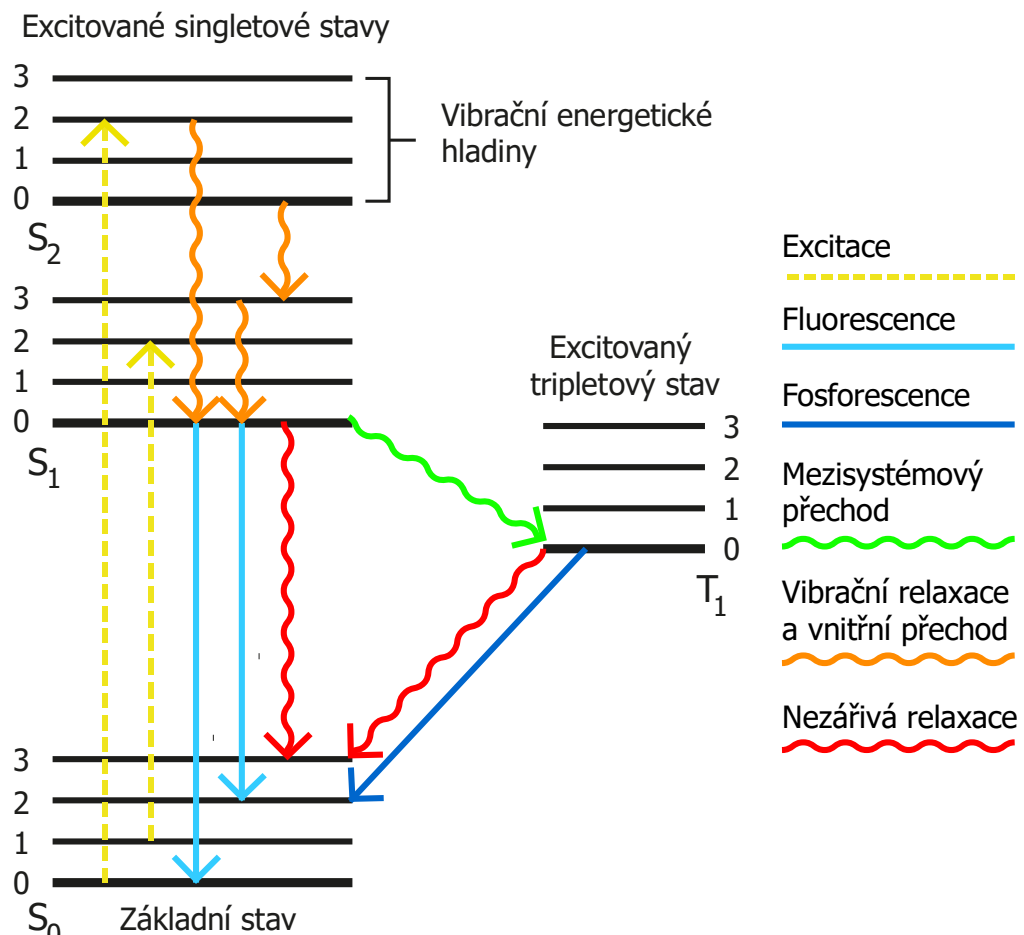
Fotoluminiscenční děje dělíme na dva základní a nejčastější. Jsou to fluorescence a fosforescence. Dříve byly tyto dva jevy rozdělovány jen skrze jejich délku trvání (fluorescence byla obecně brána jako jev, jež trvá pouze po dobu ozařování materiálu a končí

s ukončením ozařování a fosforescence jako jev trvající dlouho po zastavení excitace) a materiály, z nichž jsou tyto fotoluminiscenty tvořeny. Dnes už víme, že takovéto dělení je nedostatečné, jelikož máme i dlouhotrvající fluorescence (soli Eu^{2+}) a krátkodobé fosforescence (fialová luminiscence sulfidu zinečnatého) jejichž životnosti jsou srovnatelné (stovky nanosekund).⁴

1.1 Fluorescence

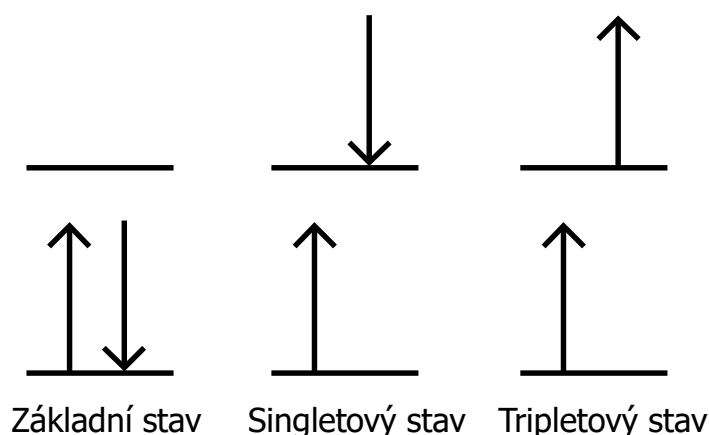
1.1.1 Popis děje

Fluorescence je děj, při kterém fluoreskující excitovaná látka vyzáří energii okamžitě po jejím přijetí nebo s minimálním zpožděním. Název *fluorescence* poprvé použil fyzik a matematik Sir George Gabriel Stokes někdy v půlce 19. století. Zpočátku tento jev pojmenoval *dispersioní reflexe*, ale pak název změnil na nynější, kvůli minerálu fluoritu. Ačkoli tento minerál sám není fluorescentní, souvislost je v tom, že jiné minerály podobného názvu končící v angličtině *-spar* (*Fluorspar*) díky určitým obsaženým látkám fluorescentní vlastnosti mají.¹



Obrázek 2: Jablonského diagram [3]

Excitací elektronů materiálu dochází k získání energie k vyzáření. Po excitaci může dojít k několika jevům. Jak je zobrazeno v Jablonského diagramu (obr. 2), k deexcitaci může dojít různými způsoby. Rovné linky znázorňují zářivé přechody, vlnité linky jsou nezářivé přechody. Po excitaci ze základního stavu do vibračního stavu vyššího, dochází k *vibrační relaxaci* do stabilnějšího stavu singletového, toto trvá 10^{-14} až 10^{-13} sekund. Poté může dojít ke *vnitřnímu přechodu*, což je děj, při kterém se částice dále stabilizuje a trvá přibližně 10^{-11} s. Jedná se o nezářivý přechod mezi dvěma singletovými hladinami. Z tohoto singletového stavu poté, energetickým poklesem na stav základní, dochází k zářivému přechodu *fluorescenci*, která je ze zmíněných dějů nejpomalejší s poločasem trvání přibližně 10^{-9} až 10^{-8} s.⁵ Změna energie v těchto stavech je dána změnou spinů elektronů a energetickou hladinou těchto elektronů: V základním stavu jsou spiny opačné a na stejné hladině, kdežto v singletovém stavu je jeden ze spinů na vyšší hladině než druhý (obr. 3).⁶



Obrázek 3: Spiny excitované částice v různých stavech [9]

V průběhu výše popsaného děje dochází, díky všem zmíněným změnám, k úniku energie ve formě tepla, některé částice se deexcitují, aniž by uvolnily energii ve formě záření. Díky tomuto se projevuje *Stokesův posuv*. Excitační energie záření je vyšší a jeho vlnové délky nižší, ale při odchodu energie ze vzorku jsou vyzářeny vyšší vlnové délky o menší energii. *Stokesův posuv* se na spektrální křivce projevuje jejím zrcadlením a posunem do vyšších vlnových délek (obr. 4). *Stokesův posuv* je přímo měřitelná veličina, je to rozdíl píků obou spekter a vyjadřuje se v nm .^{1,3}

1.1.2 Materiály

Materiály pro fluorescenci jsou organické látky. Často používanými fluorescenčními materiály jsou deriváty Fluoresceinu, Rhodaminu nebo Erythrocinu s funkčními amino a sulfhydrylovými (thiolovými) skupinami. Vlastnosti těchto aromatických uhlovodíků se ovlivňují podle potřeby

pozicí a vlastnostmi substituentu na molekule. Lze ovšem použít i funkční skupiny alifatické s dvojnými vazbami. Jednoduché aromatické substituenty nefluoreskují, ale složitější substituenty z několika spojených cyklů ano. Problémem pro fluorescenci mohou být těžké atomy, které zvyšují molekulovou hmotnost a způsobují vyšší šanci k *mezisystémovému přechodu* na tripletový stav.^{1;6}

1.1.3 Aplikace v polygrafii

Fluorescenční pigmenty se připravují zamísením fluorescenčního barviva do roztoku polymeru (pro vyšší odolnost vůči rozpouštědlům se používají reaktoplasty). Po zatuhnutí je polymer rozdrcen a vzniklý pigment lze zamístit do tiskové barvy. Je nutné, aby pigment odolával rozpouštědlům. Takto připravené barvy lze dělit na dvě skupiny podle záření na které reagují: *denní*, které reagují na nízké osvětlení a lze je použít například na cedulích a *UV*, které emitují až po excitaci UV zářením.³

Fluorescenční barvy se používají v ceninovém tisku pro ochranné prvky na bankovkách, jako designové prvky na plakátech, poutačích, obalech či reklamních předmětech.

Za zmínku stojí i využití fluorescenčních materiálů ve rtuťových zářivkách jako luminoforu, použití ve zvýrazňovacích fixech, použití v biomedicině k rozzáření různých oblastí tkání fluorescenčním barvivem nebo v textilním průmyslu.

1.2 Fosforescence

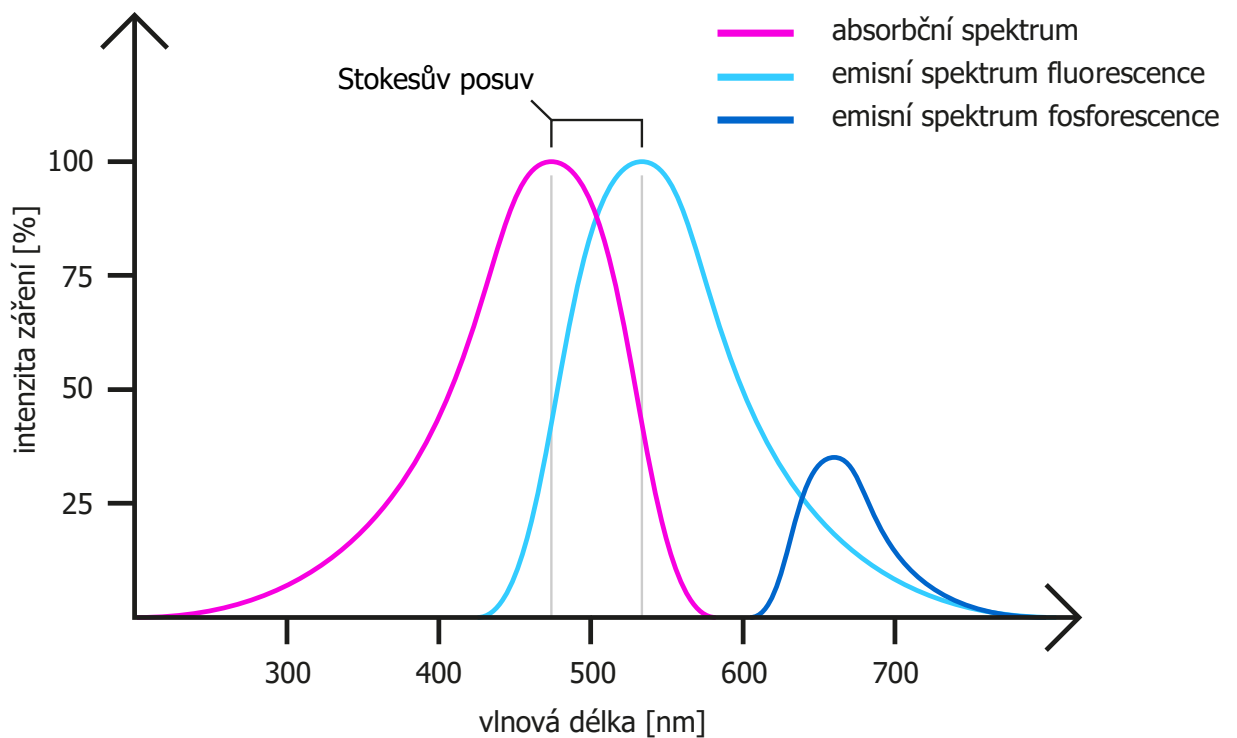
1.2.1 Popis děje

Při fosforescenci, oproti fluorescenci, dochází k tomu, že se excitovaná látka „nabíjí“ a poté vyzáří tuto energii. Doba, jakou trvá přechod do stavu, kdy může dojít k vyzáření je podstatně delší a zároveň i doba samotného vyzáření trvá mnohem déle. Název *fosforescence* pochází z řeckého názvu pro světlo = fos. Fosforeskování látek je pozorováno už od středověku na vzorcích různých minerálů.

Po excitaci na vyšší vibrační stav singletové hladiny může dojít jako v případě *fluorescence* k *vibrační relaxaci* a poté může dojít i k *vnitřnímu přechodu*. Místo přímého přechodu ze singletové hladiny na hladinu základní, dochází k *mezisystémovému přechodu*, kdy se

excitovanému elektronu otočí spin (obr. 3), takže jsou v částici dva paralelní a částice tak přejde na stav tripletový.⁶ Poté dochází k *vibrační relaxaci* na základní tripletový stav. Nyní může dojít buď k úplné *nezářivé relaxaci* na základní stav, nebo k *fosforescenci* s poločasem trvání od 10^{-3} až 1 sekundu i více.⁵

Podobně jako u *fluorescence*, i u fosforescence se projeví ztráta energie ve formě tepla, ke které dochází při změnách excitovaného stavu. U *fosforescence* je ztráta vyšší tím, že přechod mezi singletovým a tripletovým stavem je tzv. zakázaný, čímž je mnohem náročnější ho docílit a více částic se zbaví své energie uvolněním tepla, než aby přešla na tento stav. Spektrální rozdíl je mnohem markantnější než u *fluorescence*, emitované spektrum má nižší intenzitu než absorpční a má mnohem delší vlnové délky (obr. 4).⁴



Obrázek 4: Spektrální posun záření absorbovaného a záření emitovaného u fluorescence i fosforescence. Zobrazení Stokesova posuvu. [3]

1.2.2 Materiály

Materiály pro fosforescenci jsou minerální látky. V dnešní době se jako fosforescenční materiál používá sulfid zinečnatý (ZnS) dopovaný různými ionty jako například: Ag^+ , Au^+ , Al^+ , Cu^+ , či

Cl⁻. Dalšími materiály pro fosforescenci jsou, též dopované, Y₂O₂S; Y₂O₃ nebo Zn₂SiO₄ a další.⁷ Momentálně nejlepší volbou pro fosforescenci je hlinitan strontnatý aktivovaný (dopovaný) europiem a/nebo dysprosiem. Tato látka je sice dražší oproti konvenčně používaným materiálům, ale má mnohem lepší luminiscenční vlastnosti, vydrží déle zářit o lehce (zpočátku velmi) vyšší intenzitě.⁸

1.2.3 Aplikace v polygrafii

Fosforescenční barviva jsou minerálního původu, a tak jsou rovnou dodávána jako pigment zamísitelný do barev.

Nachází své využití převážně v ceninovém tisku. Dokáží převést excitační záření z UV oblasti až do IČ oblasti.³

Mimo jiné se fosforeskující látky používají v různých cedulích (krizové směrové cedulky v budovách), dětských hračkách či v náramkových hodinkách (ve tmě viditelný ciferník a ručičky).

2 Jev upkonverze

Upkonverze je děj probíhající při absorpci dvou a více fotonů a jejich následné společné emisi. Z tohoto důvodu má tato emise záření vyšší energii než záření přijaté. V předchozí kapitole byla rozebrána fotoluminiscence, která je downkonverzí. Jev downkonverze je úbytkem energie způsobeným nezářivými přechody probíhajícími při excitaci částice jediným fotonem. Upkonverze je vizuálním opakem downkonverze. I přes vnitřní přechody způsobující úbytek energie, dochází k emisi díky dvojí či vícere absorpci fotonu. V této práci je popisována upkonverze jako fotoluminiscenční děj, tedy upkonvertované záření vyvolané po předchozím přijetí excitačního záření.⁹

Jedná se o emisi záření o vyšší energii, než byla energie přijatá. Tuto emisi zprostředkovávají speciální nanočástice ze sloučenin kovů vzácných zemin a různých jiných prvků, vykazujících vhodné energeticky absorpční vlastnosti pro upkonverzi. Emise záření o vyšší energii je způsobena vícero excitací dvěma nebo více fotony upkonverzního materiálu. Pro dosažení vyšší energetické hladiny, než z excitace jednoduché, je zapotřebí dvou, či více (nejčastěji však dvou) fotonů. U některých materiálů dochází k vícere excitaci jedné částice a u materiálů jiných jde o předání energie jiné, již excitované, částici. Proces vedoucí k upkonverznímu záření může proběhnout třemi mechanismy: transferem energie (energy transfer - ET), absorpcí v excitovaném stavu (excited state absorption - ESA) a fotonovou lavinou (photon avalanche - PA). Tyto mechanismy vedou k absorpci dvou či více excitačních fotonů a k následnému vyzáření.¹⁰

Postupným excitováním na, pro upkonverzi, požadovanou energetickou hladinu je získáno dostatek energie a ta je vyzářena společně. Vyzářená energie má tedy, který vlnovou délku. Tato excitace může proběhnout několika možnými způsoby popsány v následujících kapitolách. Excitace nemusí vždy probíhat pouze jedním ze způsobů, ale i jejich kombinací.^{9;10}

Při pozorování absorpčního a emisního záření na reflexním spektru lze pozorovat Stokesův posuv. V případě klasického Stokesova posuvu je známo, že dochází k přijetí energie a vyzáření energie nižší, tedy výsledná účinnost nemůže být vyšší než 1. Pro jev upkonverze však platí toto pravidlo opačně, účinnost každé zářící částice musí být vyšší než 1, jelikož každá tato částice přijala energii více než jednoho fotonu. Tento jev je znám jako anti-Stokesův posuv.

Typickým jevem pro upkonverzní materiály a nezbytným požadavkem pro průběh upkonverze je dlouhá doba života excitovaného stavu (obvykle mikrosekundy), která dovoluje materiálům dále absorbovat energii.^{10;11}

2.1 Excitační mechanismy

2.1.1 Energetický transfer

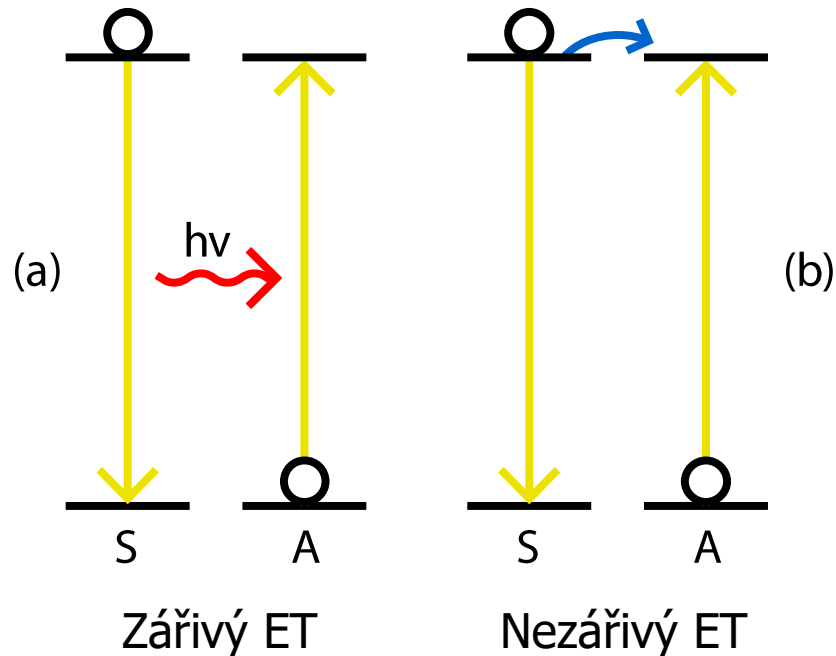
Pro názornost budou nejprve vysvětleny pojmy aktivátor a senzibilizátor.

Procesy provázející ET začínají na různých částicích. Tento základní iont se nazývá senzibilizátor (někdy též donor, ale tento název je matoucí, jelikož se používá u polovodičů) a je to iont, na kterém dojde k prvotní excitaci a který přijímá excitační záření. Senzibilizátor musí být tvořen materiálem s velmi jednoduchým schématem energetických hladin. Pro tento účel je ideální například Yb^{3+} . Iont, na který se energie ze senzibilizátoru transferem přesune se nazývá aktivátor (někdy též akceptor, ale vzniká stejný problém jako s donorem). Aktivátor je ta částice, která později vyzáří foton a musí to být látka s více energetickými hladinami, což odpovídá většině iontů vzácných zemin.

Pokud se na exponované látce zvyšuje koncentrace excitovaných iontů dochází k migraci energie excitovaných částic mezi částicemi. ET probíhá v systémech, kde absorpce a emise záření neprobíhá na stejných centrech. Může k nim dojít i bez přímého přesunu energie a tehdy mluvíme o *zářivém*, *nezářivém*, *rezonančním* či *fotonově podpořeném* ET. Efektivita ET by se měla jevit jako poloviční, to ale pouze z mikroskopického hlediska, kde je známo, že ze dvou procesů vzniká jedna zářivá emise s kratší vlnovou délkou. Z makroskopického hlediska tomu tak není, protože dochází k energetickým transferům hlouběji v objemu látky a ke zvýšení upkonverzní účinnosti. Problém je též s podobností iontů. Pokud jsou aktivátor i senzibilizátor identické ionty, může docházet k nezářivým zpětným ET a postupnému zhášení excitovaných stavů procesem křížové relaxace, kdy žádný iont nebude schopen dosáhnout vyšší energetické hladiny.

Uvažme případ dvou iontů, které mají oba jednu excitační hladinu a stejné množství energie potřebné pro dosažení tohoto stavu, ze stavu základního. Pokud je ET zářivý, pak dochází k vyzáření fotonů senzibilizátorem a tyto fotony následně absorbuje aktivátor (obr. 5a) ve

vhodné vzdálenosti. Tento proces je velmi ovlivněn tvarem vzorku, který má vliv na cestu přecházejícího záření. Též záleží na emisním spektru senzibilizátoru a absorpčním spektru aktivátoru. V závislosti na jejich překryvu a koncentraci aktivátoru se mění struktura emisního spektra senzibilizátoru. Životnost excitovaného stavu senzibilizátoru není závislá na koncentraci aktivátoru, protože k emisi dojde v každém případě. Tyto tři faktory jsou určující pro identifikaci zářivých a nezářivých ET.



Obrázek 5: Základní představa procesů ET: zářivý (a) a nezářivý (b) ET se znázorněna úlohy senzibilizátoru (S) a aktivátoru (A). [9]

Pomocí rovnice 3 je možné vypočítat pravděpodobnost ET u dvou dostatečně vzdálených iontů, kde R je vzdálenost iontů, σ_A je integrovaná pravděpodobnost absorpce fotonu aktivátorem, τ_S je střední doba života excitovaného stavu senzibilizátoru a integrál reprezentuje spektrální překryv emisního spektra senzibilizátoru a absorpčního spektra aktivátoru. Vzhledem k faktu, že pravděpodobnost kvadraticky klesá se změnou R^2 , dochází tak k difuzi energie mezi identickými ionty a k zachycování fotonů ve vzorku. Tyto zachycené fotony prodlouží dobu ET a tím i upkonverze. Tento efekt se velmi projeví u upkonverzních materiálů dopovaných dopanty Cr^{3+} a Yb^{3+} . ET obecně nejčastěji probíhá u materiálů s vysokými koncentracemi dopantů.^{9;10}

$$p_{SA}(R) = \frac{\sigma_A}{4\pi R^2 \tau_S} \int g_S(\nu) g_A(\nu) d\nu \quad (3)$$

Znovu uvažme stejnou situaci jako v případě obr. 5a. V tomto případě ale mluvíme o nezářivém předání energie (obr. 5b). Excitační energie přeskočí z jednoho iontu na druhý dříve, než dojde k fluorescenci senzibilizátoru. Probíhající dějem je Van der Waalsovsa dipól-dipólová interakce. Pravděpodobnost ET lze v tomto případě spočítat pomocí rovnice 4, kde p_{SA} je úměrné šesté odmocnině vzdálenosti iontů, H_{SA} je Hamiltonův operátor elektrické dipól-dipólové interakce úměrný třetí odmocnině vzdálenosti iontů a ρ_E je hustotou energetických stavů danou vibračními pohyby. Vzhledem k tomu, že prvotní stav iontů je excitovaný senzibilizátor a aktivátor v základním stavu a koncový stav po přesunu energie je senzibilizátor v základním stavu a aktivátor v excitovaném, je možné počítat pravděpodobnost zjednodušeně dle rovnice 5. V rovnici 5 je τ_S doba života excitovaného stavu senzibilizátoru i se započtenou ztrátou, ke které dochází po excitaci působením nezářivých energetických úbytků, při přechodech mezi vibračními stavy¹² a R_0 je kritická hranice vzdálenosti, kdy šance na uskutečnění ET je stejná jako šance na spontánní deaktivaci senzibilizátoru.⁹

$$p_{SA} = \frac{2\pi}{h} |\langle S^* A^0 | H_{SA} | S^0 A^* \rangle|^2 \rho_E \quad (4)$$

$$p_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (5)$$

Dále následuje výčet jednotlivých známých procesů zahrnujících ET, způsobujících vyzáření záření s vyšší energií, než byla energie záření absorbovaného.¹⁰

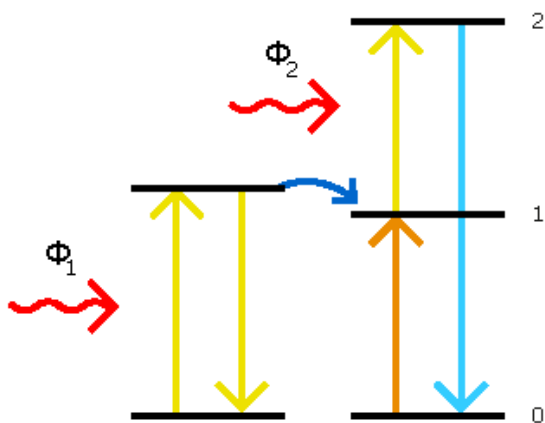
ET následovaný absorpcí v excitovaném stavu (ET followed by ESA - EFE)

Senzibilizátor je absorpcí záření excitován a následným ET je tato energie přenesena na aktivátor v základním stavu (0). Aktivátor je tak excitován do excitovaného stavu 1. Dalším krokem je přímá absorpce záření v tomto excitovaném stavu, kdy se aktivátor sám chová jako senzibilizátor a excituje se tak na energetickou hladinu 2. Poté aktivátor vyzáří svou energii (Obr. 6).

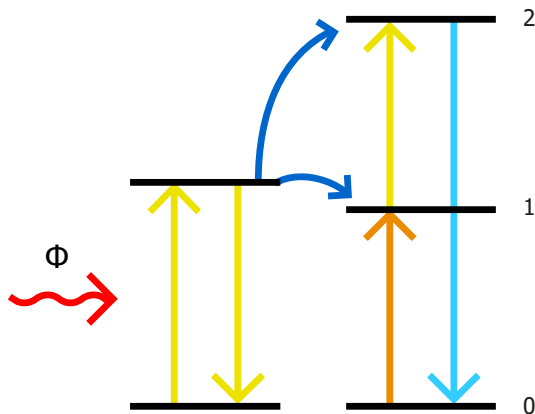
Postupný ET (Successive ET - SET)

Senzibilizátor je excitován absorpcí záření a následně ET procesem předá svou energii aktivátoru v základním stavu, který je tak excitován na energetickou hladinu 1. Poté

senzibilizátor znovu absorbuje záření a ET předá svou energii aktivátoru na energetické hladině 1 a excituje aktivátor na hladinu 2 (Obr. 7).



Obrázek 6: Schéma EFE [10]



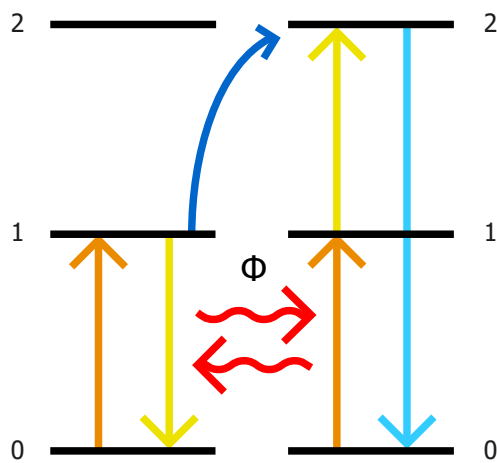
Obrázek 7: Schéma SET [10]

Křížová relaxace (Cross relaxation - CR)

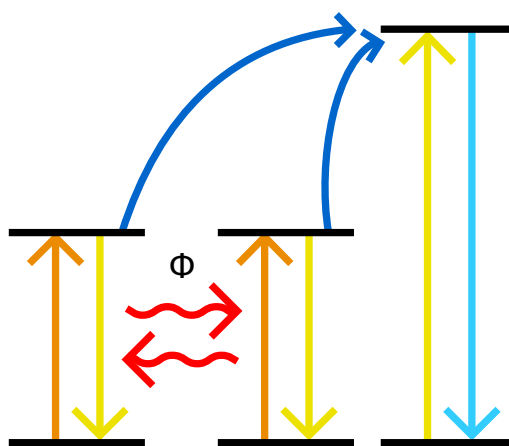
V případě CR jsou senzibilizátor i aktivátor stejné ionty. Oba dva absorbují dopadající záření a oba jsou tak excitovány na energetickou hladinu 1. V této fázi se jeden z iontů zachová jako senzibilizátor a druhý jako aktivátor. Senzibilizátor předá svou energii aktivátoru pomocí ET a deexcituje se na základní stav. Aktivátor je tak excitován na energetickou hladinu 2 (Obr. 8).

Společná senzibilizace (Cooperative sensitization - CS)

Při CS je potřeba tří částic. Dva senzibilizátory jsou absorbovaným zářením excitovány na jejich vyšší energetické hladiny. Poté je nashromážděná energie předána aktivátoru pomocí ET, čímž je aktivátor okamžitě ze základního stavu excitován na hladinu odpovídající společně předané energii a následně tuto energii vyzáří (Obr. 9).



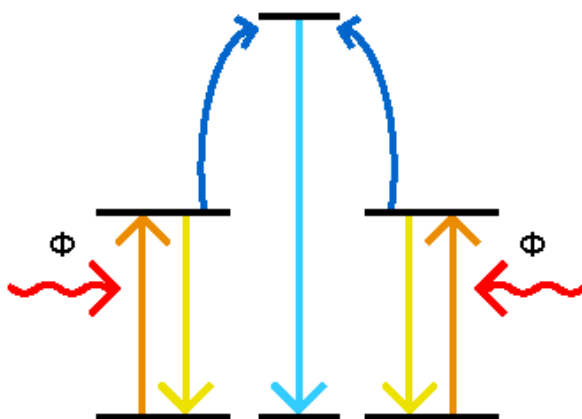
Obrázek 8: Schéma CR [10]



Obrázek 9: Schéma CS [10]

Společná luminiscence (Cooperative luminescence - CL)

Všechny upkonverzní ionty se chovají jako senzibilizátor i aktivátor najednou. Dva ionty absorbují dopadající záření a jsou tak excitovány na vyšší hladinu. Poté společně vyzáří spojenou energii jako jedno kvantum s vyšší energií, než byla energie kvant přijatých (Obr. 10).

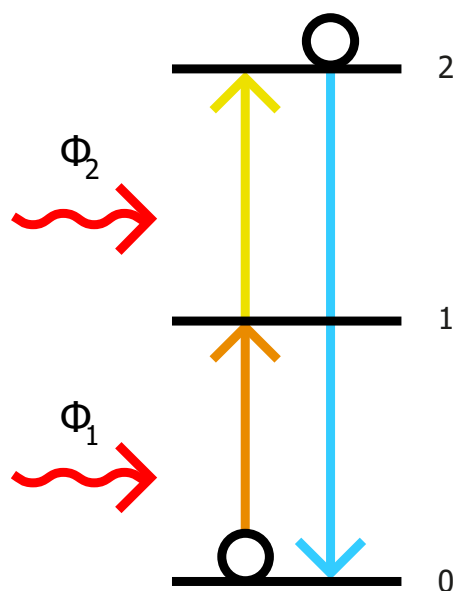


Obrázek 10: Schéma CL [10]

2.1.2 Absorpce v excitovaném stavu

Absorpce v excitovaném stavu využívá stejných principů jako upkonverze ET. Pro úspěšnou upkonverzi však není potřeba senzibilizátoru a aktivátoru jako dvou odlišných materiálů. Materiály s velmi nízkou koncentrací iontů dopantu vykazují upkonverzi mechanismem ESA, zatímco u materiálů s vyšší koncentrací dopantů upkonverze probíhá pomocí ET nebo PA.

ESA je též známá jako postupná absorpce dvou fotonů a je to jeden z neakceptovanějších modelů upkonverze. Ion dopantu absorbuje energii dopadajícího záření, což způsobí jeho excitaci ze základní hladiny 0 na vyšší energetickou hladinu 1. Tento proces je nazýván absorpce v základním stavu. V tomto stavu iont zůstává po dlouhou dobu, než dojde k další excitaci. Následně absorbuje další příchozí energii a je excitován na energetickou hladinu 2. Poté dochází k upkonverznímu vyzáření (Obr. 11).¹⁰

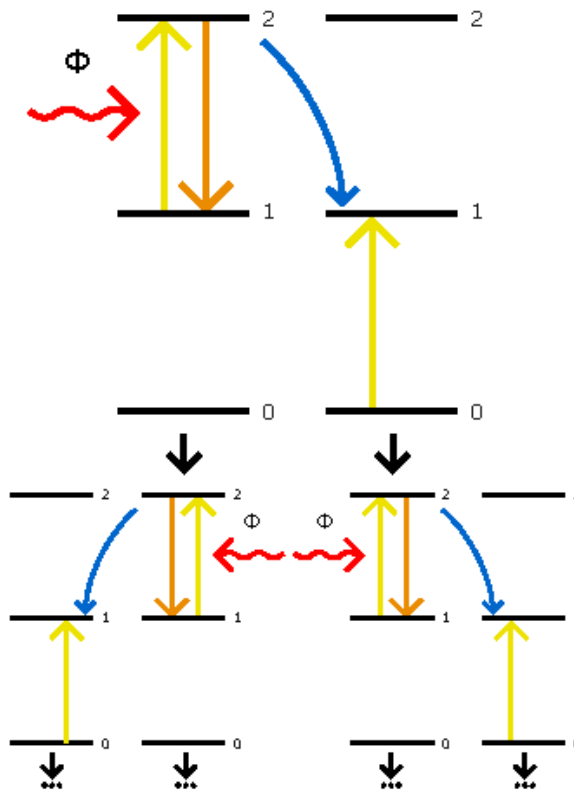


Obrázek 11: Schéma ESA [10]

2.1.3 Fotonová lavina

PA, je jeden z nejpozději objevených upkonverzních procesů. Je též známá jako absorpční lavina. Jedná se o jeden z nejefektivnějších upkonverzních pochodů. Poprvé byla objevena a popsána Chivianem v roce 1979. PA₁₃ je ovšem i nejméně obvyklým procesem probíhajícím při upkonverzi. Ke spuštění jevu ESA dochází absorpcí záření o určité energii. Pokud je tato energie vyšší (avšak stále za hranicí viditelného světla) dochází k upkonverzi jevem PA. Jedná se o soustavu ESA navázaných na CR, což vede k PA. Ion je excitován ESA na energetickou

hladinu 2, kde ale nedochází k vyzáření, nýbrž k přenosu energie. Postupným přijímáním energie záření vzniká stále více "aktivovaných" iontů, které následně předávají svou energii dalším, čímž roste množství těchto iontů, které se drží ve stabilním mezistavu 1. PA je tedy charakterizovatelná přenosy energie na relativně velké vzdálenosti, postupnou emisí a časem „nabití“, kdy dochází emisi nahromaděné energie po energetickém překročení určité hranice. Časy od začátku ozařování vzorku až po prvotní emisi byly pozorovány v rozmezí sekund až minut.



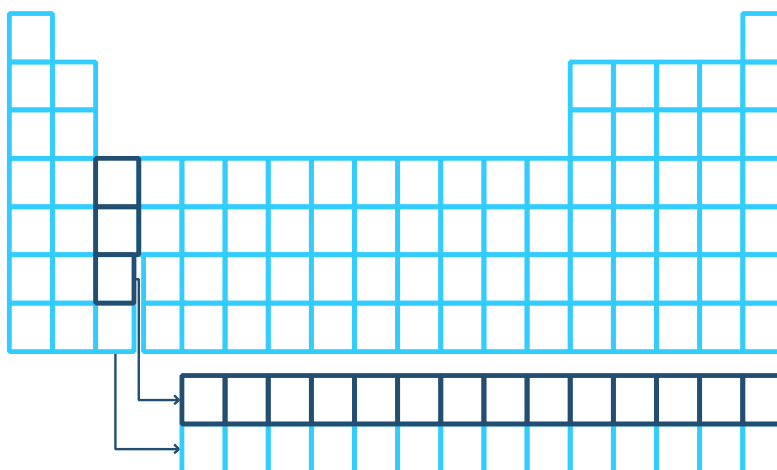
Obrázek 12: Schéma PA [10]

Prvotním krokem je ESA způsobená dopadajícím excitačním zářením, která je následovaná CR. Na počátku je senzibilizátor ozářen a excitován ze základního stavu na vyšší excitovanou hladinu 1. Druhým krokem je ESA na vyšší excitovaný stav 2, po které následuje křížová relaxace, kdy iont ve druhém excitovaném stavu předá pomocí ET(CR) část své energie iontu v základním stavu a oba se tak stanou ionty v prvním excitovaném stavu. Oba tyto ionty jsou znovu pomocí ESA excitovány na druhý excitovaný stav a opět pomocí ET(CR) předají část energie dalším iontům v základním stavu. Každý takto excitovaný iont se stává senzibilizátorem pokračujícím v reakci a každý krok zdvojnásobuje počet aktivních iontů. K vyzáření následně dochází nahromaděním energie v jedné oblasti, kdy si ionty energii nemohou již předávat mezi sebou, a proto jsou deexcitovány emisí krátkovlnného záření (Obr. 12).^{9,10}

2.2 Materiály

2.2.1 Prvky vzácných zemin

Podle nomenklatury IUPAC nazýváme lanthanoidy prvky od lanthanu až po lutecium. Slovo lanthanoid sice znamená „jako Lanthan“, tudíž by lanthan být započten mezi lanthanoidy neměl. Existuje více přístupů k problematice nomenklatury. Tato práce využívá nomenklatury prezentované v Red Book. Za třetí skupinu prvků jsou považovány všechny prvky pod Skandiem a Skandium, tudíž Sc, Y, Lanthanoidy a Aktinoidy. V této třetí skupině je podskupina prvků vzácných zemin. Prvky vzácných zemin jsou Sc, Y a lanthanoidy (Obr. 13). Právě prvky vzácných zemin jsou anorganickými materiály používanými v upkonverzních materiálech zpravidla jako dopantové ionty, ale v případě vhodných sloučenin i jako základní mřížka.^{14; 15}

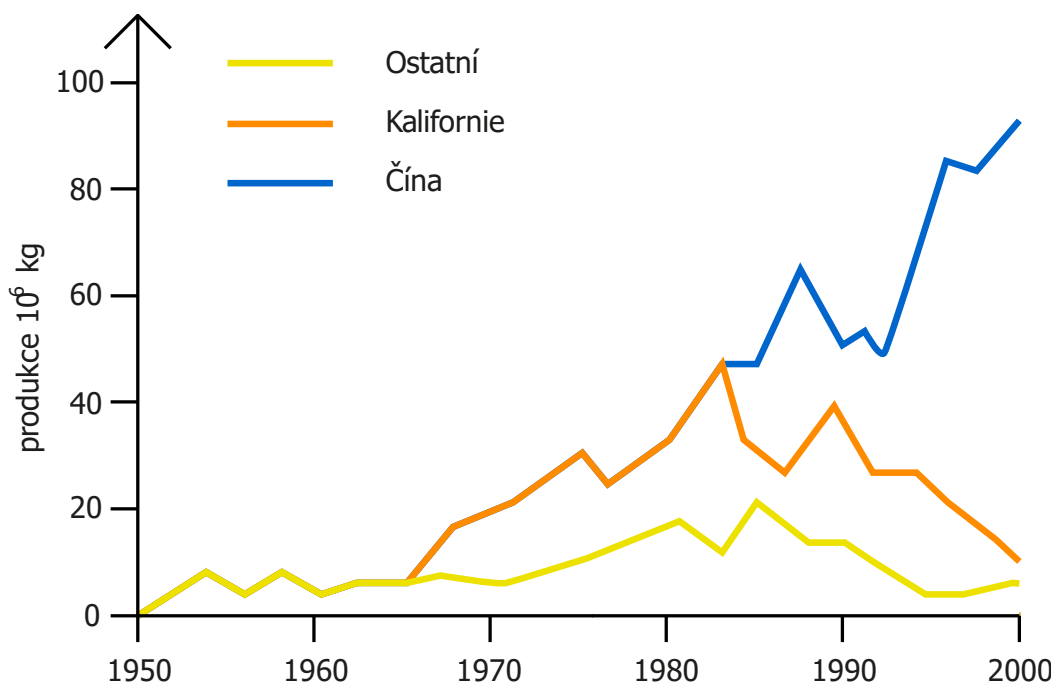


Obrázek 13: Schéma periodické soustavy prvků s vyznačenými prvky vzácných zemin

Skandium a Yttrium vykazují podobné chemické vlastnosti a elektronovou konfiguraci jako lanthanoidy a často jsou též nalezeny ve stejných rudách jako lanthanoidy. Tyto kovy nejsou tak vzácné, jak by se podle názvu mohlo zdát některé jsou běžnější než například měď. Název „vzácné“ se udržel z dob kdy byly vzácné jen proto, že nebyly známé. Velice zřídka jsou nalezeny jako samostatný prvek, nejčastěji jsou ve formě minerálů. Prvním nalezeným minerálem tohoto typu by Gadolinit, též Ytterbit, který se skládal z různých prvků vzácných zemin a dalších přechodných kovů, jako například železo.¹⁶

V době, kdy se prvky vzácných zemin počaly průmyslově využívat se také začalo s jejich těžbou. Prvními kroky byla těžba rud v jižní Africe, Indii a Brazílii. To byla éra monazitových (monazit: minerál obsahující několik kovů vzácných zemin) ložisek počátkem 50. let. USA dokázaly svou

těžební produkcí dodávat dostatek surovin pro americký průmysl - éra horského průmyslu v Kalifornii od poloviny 60. let. Časem však s postupem technologií bylo stále častější, že byly využity i méně časté prvky vzácných zemin. V 80. letech začala s těžbou Čína a časem se stala hlavním dodavatelem veškerých prvků vzácných zemin pro celosvětový průmysl s těmito materiály. Nastala tzv. Čínská éra. I dnes je však aktivní těžba v Indii, jižní Africe a Kalifornii (Obr. 14). V roce 2013 objevila skupina Y. Takaya zdroj prvků vzácných zemin v podmořském bahně jihovýchodně od Japonska v Tichém oceánu. Materiály jsou sedimentované v bahně a lze je pomocí různých metod extrahovat a dále zpracovávat.^{16; 17}



Obrázek 14: Znárodnění časových úseků podle těžby kovů vzácných zemin [16]

Prvky vzácných zemin mají široké využití. Barevné katodové trubice v televizorech a tekuté krystaly v počítačích využívají Europium jako luminofor červené barvy. Kvůli svému nízkému výskytu a vysoké poptávce je cena Europa poměrně vysoká, kolem 40 dolarů za gram vysoce čistého (99,99%) Eu_2O_3 . Moderní komunikační technologie využívají optická vlákna, která umožňují přenášet signály na velké vzdálenosti, protože obsahují ionty Er^{3+} , které zesilují signál. Běžnější a levnější prvky kovů vzácných zemin mají také široká uplatnění. Oxid Ceričitý je například vhodný leštící prostředek na sklo. Kovové slitiny obsahující Neodym, Samarium, Gadolinium, Dysprosium nebo Praseodym jsou důležité pro výrobu permanentních magnetů. Tyto magnety jsou velmi malé, lehké a účinné, čímž umožnily miniaturizaci součástek v elektronice. Díky tomu pokročil vývoj počítačů, audio zařízení, video zařízení,

komunikačních systémů a vojenského vybavení. Pro snížení znečištění životního prostředí automobilovým průmyslem je používáno katalyzátorů, jejichž důležité součásti jsou též vyrobeny za použití prvků vzácných zemin. Pro spojené státy by jejich větší zavedení znamenalo snížení ekologického znečištění ekvivalentní odstranění třetiny všech automobilů. La-Ni-H baterie postupně nahrazují Ni-Cd i baterie obsahující olovo. V polygrafické výrobě je možné nahradit určité pigmenty obsahující některé toxické těžké kovy některými lanthanoidy. Další aplikací v budoucnu může být využití magnetického chlazení za pomoci prvků vzácných zemin, které mají specificky vysoké magnetické momenty (např. Gd^{3+} a Tm^{3+}). Použití takových materiálů může časem nahradit současné chladicí technologie.¹⁶

V následujícím části v několika odstavcích zmíním prvky vzácných zemin důležité pro upkonverzi a jejich vlastnosti. Tyto prvky jsou použity jako dopanty. Vynechám ty prvky, ze kterých se skládá základní mřížka, protože ta je tvořená různými sloučeninami, které mají potřebné vlastnosti, u dopantů hledáme přímo ty potřebné vlastnosti daného prvku.

2.2.1.1 Ytterbium

Tento prvek je ze všech kovů vzácných zemí nejtěžavější. Je to měkký, poddajný a stříbřitý kov (Obr. 15), který působením vzdušného kyslíku na povrchu zešedne. Z tohoto důvodu je nutné ho skladovat ve vakuu nebo v inertním plynu. Je snadno rozpustný ve zředěných kyselinách s výjimkou fluorovodíku, jehož působením se na povrchu kovu vytvoří ochranná vrstva YbF_3 , která brání další reakci. Ytterbium je lehce paramagnetické s velmi nízkou zmagnetizovatelností. Poprvé bylo získáno Švýcarským chemikem Jean-Charles Galkissard de Marignacem v roce 1878 a pojmenováno po městě Ytterby.

Sloučeniny Ytterbia se získávají buď extrakcí z roztoku (za použití polárního a nepolárního rozpouštědla) nebo iontovou výměnou. Elementární Yb je vyráběno metalotermicky redukcí Yb_2O_3 pomocí kovového Lanthanu a následně vakuově destilováno pro získání čistého kovu.

Yb existuje v třech strukturních formách: hexagonální α -fáze, kterou Yb zaujímá pod $7\text{ }^\circ\text{C}$, kubická fcc β -fáze, kterou Yb zaujímá při pokojové teplotě a kubická bcc γ -fáze, kterou zaujímá při teplotě nad $763\text{ }^\circ\text{C}$.



Obrázek 15: Čisté ytterbium, 2 gramy [18]

Ytterbium má sedm isotopů, obvyklý oxidační stav III, který lze upravit na méně častý oxidační stav II. Atomární hmotnost Yb je 193,04, bod tání je 819 °C, bod varu 1196 °C a elektronová konfigurace [Xe] 4f¹⁴ 6s².

Tento prvek ve formě iontů Yb³⁺ je kvůli svému vhodnému schématu energetickým hladin obvyklým dopantem používaným jako senzibilizátor.¹⁸

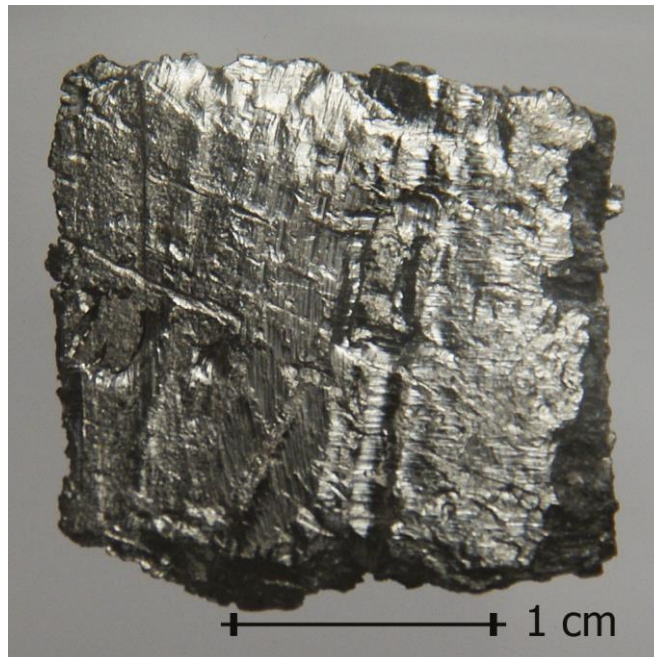
2.2.1.2 Erbium

Čisté Er je stříbrný kov (Obr. 16) poměrně stabilní na vzduchu. Je dobře rozpustné ve zředěných kyselinách a pomalu reaguje s vodou. Ve fluorovodíku se na povrchu Erbiumu, jako v případě Ytterbia, tvoří ochranná pasivační vrstva ErF₃. Nad -188 °C se chová paramagneticky, do -253 °C antiferomagneticky a pod tuto hranici je kov feromagnetický. Er objevil v roce 1842 Carl Gustaf Mosander. Nachází se v zemské kůře asi tak často, jako tantal a olovo a je součástí mnoha minerálů kovů vzácných zemin.

Sloučeniny erbia se stejně jako u Yb buď pomocí extrakcí z roztoků nebo iontovou výměnou. Čistý kov je získáván metalotermicky, a to redukcí bezvodého fluoridu erbitého za použití vápníku.

Erbium nabývá pouze jednoho strukturního uspořádání a to hexagonálního.

Erbium má šest stabilních izotopů. Stabilním oxidačním stavem erbia je III. Atomární hmotnost Er je 167,26, bod tání je 1529 °C, bod varu 2868 °C a elektronová konfigurace je [Xe] 4f¹² 6s².



Obrázek 16: Čisté erbium, 25 gramů [19]

Sloučeniny erbité mají využití v optických vláknech a laserech. Díky svým magnetickým vlastnostem při nízkých teplotách je použit Er₃Ni jako regenerační materiál v kryochladičích.¹⁹

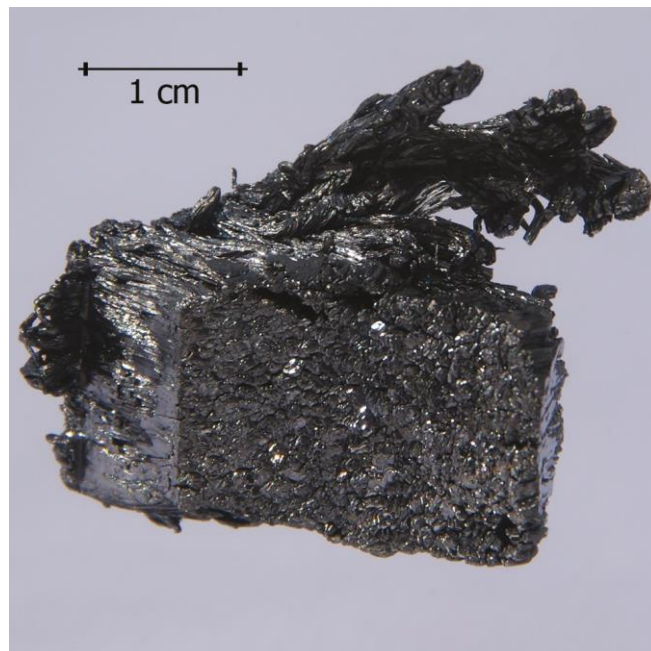
2.2.1.3 Thulium

Poměrně tvrdý stříbrně bílý kov (Obr. 17), který je na vzduchu stabilní. Jako ostatní lanthanoidy je rozpustný ve zředěných kyselinách, až na HF, kde tvoří fluorid thulitý TmF₃ jako pasivační vrstvu. Je silně paramagnetické nad -217 °C, do -241 °C je antiferomagnetické a pod tuto hranici je feromagnetické. Th objevil v roce 1879 Per Teodor Cleve, který kov pojmenoval po dávném slově označujícím Skandinávii. V zemské kůře je asi tak četné jako antimon či jód. Je poměrně vzácné a nachází se v minerálech jako například euxenit spolu s dalšími prvky vzácných zemin.

Syntéza probíhá, stejně jako u Yb buď pomocí extrakce z roztoků nebo iontovou výměnou z monazitu. Čisté kovové thulium se získává metalotermickou redukcí lanthanoidy následovanou destilací pro čistého kovu.

Je známa jen jedna strukturní konfigurace, kterou Thulium nabývá a to hexagonální.

Thulium má pouze z jeden stabilní izotop Thulium-169. Dominantním oxidačním stavem je III nicméně lze získat i II. Tento iont thulia není stabilní ve vodě, ve které je krátkodobě vidět jako fialovorudě zbarvený roztok a následně se oxiduje na Tm_2O_3 . Ve svém stabilním III stavu vytváří zeleně zbarvené soli. Atomární hmotnost Tm je 168,93, bod tání je $1545\text{ }^\circ\text{C}$ a bod varu $1950\text{ }^\circ\text{C}$. Elektronová konfigurace Thulia je $[\text{Xe}] 4f^{13} 5d^0 6s^2$.



Obrázek 17: Čisté thulium, 22,3 gramů [20]

Kromě výzkumu není Tm příliš využíváno. Spolu s Yb je součástí vysokoteplotních supravodivých oxidů. Nestabilní izotop Thulium-170 se používá v přenosných rentgenových zařízeních.²⁰

2.2.1.4 Holmium

Poměrně tvrdý stříbřitě bílý kov (Obr. 18), který je na vzduchu stabilní. Jako ostatní lanthanoidy je rozpustný ve zředěných kyselinách, až na HF, kde tvoří fluorid holmitý HoF_3 jako pasivační vrstvu. Nad $-140\text{ }^\circ\text{C}$ je velmi paramagnetické, do $-254\text{ }^\circ\text{C}$ je antiferomagnetické a pod tuto hranice je feromagnetické. Holmium objevili Jacques-Louis Soret a Marc Delafontaine a nezávisle na nich o rok později Per Teodor Cleve, který odvodil název od města Stockholm. Četnost holmia v zemské kůře je velmi nízká. Je přibližně tak čtené jako thallium.

Tradičními metodami výroby byly frakční krystalizace a srážecí metoda. Pozdější metody mísením dvou roztoků a iontová výměna umožnily syntézu velkých množství vysoce čistého oxidu holmitého Ho_2O_3 . Čistý kov je produkován metalotermickou redukcí bezvodého fluoridu holmitého pomocí vápníku.

Je známa jen jedna strukturní konfigurace holmia a to hexagonální.

Holmium má jediný přírodní stabilní izotop holmium-165. Oxidační stav Ho je III. Atomární hmotnost je 164,93. Bod tání je $1474\text{ }^\circ\text{C}$ a bod varu $2700\text{ }^\circ\text{C}$. Elektronová konfigurace Ho je $[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$.



Obrázek 18: Čisté Holmium, 17 gramů [21]

Holmium formuje žlutohnědé soli, z nichž je většina získána rozpuštěním Ho_2O_3 ve vhodné kyselině. Používá se především výzkumně. Ion Ho^{3+} je používán jako katalyzátor mezi ortho a para pozicemi vodíku.²¹

2.2.1.5 Praseodym

Je to poměrně měkký stříbřitě bílý (Obr. 19), poddajný kov, který rychle nahrazuje vodíkový atom ve vodných roztocích kyselin, kromě HF. Na vzduchu oxiduje do pasivační vrstvy. Je proto nutno kovový Pr skladovat v plastových nádobách v inertní atmosféře nebo vakuu. Pr je silně paramagnetický. Bez působení napětí bude v antiferomagnetickém stavu a s působením

napětí se budou spiny v materiálu (a tím i dipóly) orientovat stejně, což způsobí feromagnetismus. Tento prvek objevil Carl Auer von Welsbach v roce 1885. Nachází se též například v monazitu.

Pr byl na počátku extrahován ve formě oxidu z didymia pomocí frakční krystalizace. Nyní jsou užívány metody mísením dvou roztoků a iontové výměny. Čistý kov je připravován hydrolyzou spojených bezvodých halogenů či metalotermickou redukcí chloridů nebo fluoridů praseodymu pomocí vápníku.



Obrázek 19: Čistý Praseodym v ochranné atmosféře argonu, 1,5 gramu [22]

Strukturní konfigurace praseodymu jsou známy dvě a to α -fáze, která je hexagonální a bcc kubická β -fáze.

Jediným stabilním izotopem je přírodní praseodym-141. Obvyklým oxidačním stavem je III, kdy například existují zeleně zbarvené oxidy Pr_2O_3 , dobře rozpustné v kyselinách, za vzniků příslušných solí. Černofialový PrO_2 není nijak častý. Atomární hmotnost Pr je 140,91, bod tání je $931\text{ }^\circ\text{C}$, bod varu $3520\text{ }^\circ\text{C}$ a elektronová konfigurace je $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$.

Používá se do různých např. do permanentních magnetů $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, díky čemuž není potřeba tak vysoké množství neodymu v materiálu magnetu. Směs Pr a Nd se používá do skel pro žáruvzdorné ochranné brýle. Pr se také používá v keramických barvách.²²

2.2.2 Příprava upkonverzních materiálů

Ve většině případů jsou tyto upkonverzní materiály tvořeny ze tří komponent: podkladového (základního) materiálu, senzibilizátoru a aktivátoru. Základní materiál je důležitý, protože přímo určuje optické vlastnosti upkonverzního materiálu, účinnost luminiscence a emisní spektrum. Senzibilizátor lze efektivně excitovat energetickým zdrojem záření a poté je tato energie přenášena na aktivátor, jehož funkcí je vyzářit záření vyšší energie. Pro tyto účely je tedy aktivátor luminiscenčním centrem upkonverzních nanočástic a senzibilizátor dále posiluje účinnost luminiscence. Dopanty, senzibilizátory a aktivátory jsou do základní mřížky přidávány v koncentracích přibližně 20 molárních % pro senzibilizátory a méně než 2 molární % pro aktivátory.

Tabulka 2: Upkonverzní materiály (základní mřížky a vhodné dopanty) a maxima jejich emisních spekter.

Základní mřížka	Senz. / aktivátor	Emisní maxima (nm)	Základní mřížka	Senz. / aktivátor	Emisní maxima (nm)
Oxidy			Wolframáty		
Y ₂ O ₃	Yb/Er	660	NaY(WO ₄) ₂	Yb/Er	526, 553, 660
	Yb/Tm	450, 480		Yb/Tm	476, 647
	Yb/Ho	549, 666	Galáty		
Lu ₂ O ₃	Yb/Er	662	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	Yb/Tm	454, 484, 640-680
	Yb/Tm	477, 490	Vanadáty		
La ₂ O ₃	Yb/Er	530, 549, 659, 672	YVO ₄	Yb/Er	547, 554, 660-670
Gd ₂ O ₃	Yb/Er	520-580, 650-700	Fluoridy		
Sulfoxidy			LaF ₃	Yb/Er	521, 545, 659
Y ₂ O ₂ S	Yb/Er	520-560, 650-680		Yb/Tm	475, 689, 800
	Yb/Tm	450-500, 650, 690		Yb/Ho	541, 643
Gd ₂ O ₂ S	Yb/Er	520-580, 650-700	YF ₃	Yb/Er	411, 526, 552, 664
La ₂ O ₂ S	Yb/Pr	500, 508, 830		Yb/Tm	347, 363, 454, 477
Fluoroxidy			LuF ₃	Yb/Tm	481
GdOF	Yb/Er	521, 545, 659	NaYF ₄	Yb/Er	525, 547, 660
YOF	Yb/Er	525, 545, 659		Yb/Tm	450, 476
Fosfáty				Yb/Ho	541
LaPO ₄	Yb/Er	535-556	LiYF ₄	Yb/Tm	361, 450, 479, 647
LuPO ₄	Yb/Tm	476	NaGdF ₄	Yb/Ho	541, 647, 751
Molybdáty			KY ₃ F ₄	Yb/Er	522, 545, 656
La ₂ (MoO ₄) ₃	Yb/Er	519, 541	KGd ₂ F ₇	Yb/Er	525, 552, 666
	Yb/Tm	472, 647	BaYF ₅	Yb/Tm	475, 650, 800

Trivalentní ionty kovů vzácných zemin vykazují velmi podobnou velikost i chemické vlastnosti. Bylo ukázáno, že jejich anorganické sloučeniny jsou vhodné pro základní mřížky upkonverzních materiálů. Je však nutné využít základní mřížku s nízkými hladinami fononových energií, aby nedocházelo k nežádoucímu úbytku energie a byla tak maximalizována zářivá upkonverze. Ion Yb³⁺, který má extrémně jednoduché schéma energetických hladin, je vhodný pro užití jako senzibilizátor upkonverzního procesu. Většina iontů kovů vzácných zemin (kromě La³⁺, Ce³⁺, Yb³⁺ a Lu³⁺) mají více než jednu excitovatelnou hladinu a jsou tak vhodné pro užití jako

aktivátory. Er^{3+} , Tm^{3+} a Ho^{3+} ionty mají vhodnou strukturu energetických hladin a jsou tak nejčastějšími aktivátory. V *tabulce 2* jsou uvedeny různé typy známých upkonverzních materiálů a jejich luminiscence při excitaci zářením v blízké infračervené oblasti spektra (970 – 980 nm).

Jak je vidět v *tabulce 2*, existuje mnoho různých kombinací materiálů základní mřížky a iontů dopantů propůjčující jim specifické upkonverzní vlastnosti. Ionty dopantů v různém poměru mění emisní spektra látek a další vlastnosti. V této kapitole je dále uvedeno, jaké jsou možnosti syntézy dopovaných upkonverzních materiálů, jejich vlastnosti, výhody a nevýhody. V *tabulce 3* je vypsáno několik způsobů syntézy různých upkonverzních materiálů. Některé z nich jsou popsány v této kapitole.

Tabulka 3: Rozdílné metody syntézy upkonverzních materiálů a jejich výhody a nevýhody

Metoda syntézy	Příklady vzniklých základních mřížek	Výhody	Nevýhody
Srážecí metoda	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, BaYF_5 , NaYF_4 , LuPO_4 , YbPO_4	Rychlá syntéza, nízká cena a jednoduchý postup	Nemožnost kontroly velikosti částic, dochází ke shlukování, obvykle potřeba vysokoteplotní kalcinace
Termální rozklad	LiYF_4 , NaYF_4	Vysoká kvalita částic, monodisperzní nanokrystaly	Finančně náročné, reaktanty jsou citlivé na vzduch, vznikají toxické vedlejší produkty
Sol-gel proces	YVO_4 , $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, BaTiO_3 , TiO_2 , ZrO_2	Levné reaktanty	Potřeba vysokoteplotní kalcinace, značné shlukování částic
Spalovací metoda	YVO_4 , LaPO_4 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	Rychlá syntéza, energeticky nenáročná	Značné shlukování částic, nemožnost kontroly velikosti částic, nízká čistota produktu
Plamenná metoda	YVO_4 , La_2O_3 , Gd_2O_3	Rychlá syntéza, velký výtěžek	Značné shlukování částic, nemožnost kontroly velikosti částic, nízká čistota produktu
Hydrotermální a solvotermální metoda	LuF_3 , NaYF_4 , Ba_2YF_7 , ZnGa_2O_4 , YVO_4	Vysoce kvalitní krystaly s možností kontroly velikosti částic, tvarů a dopantových koncentrací	Nemožnost pozorovat růst nanokrystalů

2.2.2.1 NaYF_4

Z mnoha dostupných základních materiálů pro upkonverzi se fluoridy ukázaly být dobrou volbou vzhledem k jejich nízkým energiím fononů a vysoké chemické stabilitě. Bylo zjištěno, že NaYF_4 dopované ionty Yb^{3+} nebo Tm^{3+} vhodné materiály pro zelenou a modrou emisi.

NaYF₄ při laboratorních podmínkách existuje ve dvou krystalografických modifikacích: kubická α -fáze a hexagonální β -fáze. Výzkumy prokázaly, že termodynamicky stabilnější β -fáze může vzniknout z α -fáze. Vzhledem k tomu, že energetická bariéra pro transformaci z α -fáze do β -fáze je velmi vysoká, je častěji pozorována termodynamicky metastabilní α -NaYF₄. Ve většině případů může být β -NaYF₄ získán žiháním, hydrotermálně nebo solvotermálně v náročných podmínkách za vysokých teplot a dlouhých reakčních časů.

Intenzita upkonverze NaYF₄ dopovaného ionty vzácných zemin závisí na fázi, ve které se základní mřížka nachází. Zelená emise β -NaYF₄:Yb,Er je desetkrát silnější, než zelená emise α -NaYF₄:Yb,Er a celková emise (zelená s červenou) je 4,4 vyšší než u α -fáze.¹⁰

Existuje mnoho různých metod syntézy NaYF₄ dotovaného ionty vzácných zemin; některé z nich jsou uvedeny níže:

a) Srážecí metoda

Tato metoda je jednou z nejjednodušších a nejobvyklejších způsobů syntézy NaYF₄ dopovaného ionty vzácných zemin. Výhody této metody spočívají v dostupných reakčních podmínkách, nízké ceně potřebného vybavení, jednoduchých postupech a krátkých reakčních časech.¹⁰

Yi G. S. a spolupracovníci poprvé publikovali tuto metodu při syntéze nanočástic NaYF₄:Yb, Er za pomoci kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA). Komplex iontů vzácných zemin s EDTA byl smíšen s roztokem NaF a rychle míchán. To zapříčinilo homogenní nukleaci α -NaYF₄:Yb,Er. Velikosti vznikajících nanočástic bylo možno kontrolovat v rozmezích 37 až 166 nm v závislosti na molárním poměru EDTA a iontů vzácných zemin. Vzniklou kubickou fází lze žiháním převést na hexagonální fází. Tím dojde k výraznému zvýšení intenzity luminiscence, odhadem až čtyřicetkrát. Při žihání ale dochází k nárůstu velikosti nanočástic a jejich shlukování, pokud proces žihání překročí 400°C. Růst lze omezit zvýšením pH, nicméně tento postup zamezuje přechodu mezi kubickou a hexagonální fází.

Wei Y. a spolupracovníci použili stejnou metodu jako Yi a syntetizovali $\text{NaYF}_4: \text{Yb, Tm}$ za přítomnosti EDTA. Pro úpravu morfologie materiálu využili změn pH reakční směsi. Ukázalo se, že při pH 10 se částice začínají shlukovat a při pH 12 už tvoří větší shluky.

Pro reálné užití $\text{NaYF}_4: \text{Yb, Tm}$ je vždy nutné žihání, které způsobuje nárůst částic a jejich shlukování. EDTA zde figuruje též jako omezovač jejich růstu, což ale může vést až k zamezení přechodu z kubické na hexagonální fázi. Po žihání může dojít ke karbonizaci EDTA a snížení přijímavosti vody. Hydrofilitu je možné opětovně navýšit pokrytím vrstvou oxidu křemičitého, díky čemuž mohou nanočástice opětovně narůstat, což umožňuje přechod z α do β fáze.¹⁰

b) Metoda termálního rozkladu

Termální rozklad je všeobecná metoda pro získávání monodisperzních a fázově čistých upkonverzních nanočástic, které jsou rovnoměrně a periodicky rozmístěny po celém objemu vzorku. Tato metoda má i jisté nevýhody (náročné reakční podmínky - obvykle vysoká teplota, dlouhé reakční časy a bezvodé prostředí bez přístupu kyslíku). Dále termálním rozkladem vznikají vysoce toxické fluorované a oxyfluorované uhlíkaté látky. Kvůli použití různých rozpouštědel postupně dochází k hydrofobii povrchu materiálu, který tak nelze úplně dobře využít a je nutno ho opětovně upravit pro dosažení lepší přijímavosti vody, aby byla možná tvorba vodou rozpustných látek.¹⁰

Protože trifluoracetáty kovů mohou být tepelně rozloženy na fluoridy těchto kovů, lze například tepelným rozkladem $\text{La}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ připravit monodisperzní LaF_3 . Od objevu této techniky Zhangem Y. V. a jeho skupinou je tato metoda široce používána pro syntézu vysoce kvalitních dopovaných NaYF_4 nanočástic.

Mai H. X. a spolupracovníci popsali syntézu vysoce kvalitních monodisperzních a dobře tvarovaných NaREF_4 (RE = od Pr do Lu a Y) nanočástic za použití $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$ a $\text{RE}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ jako reaktantů. Kombinovaným rozpouštědlem byla směs z koordinačního a nekoordinačního rozpouštědla. Jako nekoordinační rozpouštědlo byl použit 1-octadecin (ODE), který má vysoký bod varu. Tato vlastnost je důležitá, protože reakce probíhá za vysoké teploty. Kyselina olejná (OA) a oleyamin (OM), které mají vhodné koordinační vlastnosti, byly použity jako koordinační rozpouštědla. Tato dvě rozpouštědla umožňují pokrytí povrchu nanočástic, díky kterému nedochází ke shlukování nanočástic. Experimenty prokázaly, že

v náročných podmínkách (vysoká teplota, vysoký poměr Na/ionty vzácných zemin a dlouhé reakční časy) lze z OA-ODE systému získat čistý β -NaYF₄ a též velmi kvalitní α -NaYF₄ nanočástice ze systému OA-OM-ODE za relativně mírných podmínek. Později bylo zjištěno, že intenzita emisního spektra v zelené až červené oblasti je velmi závislá na průběhu růstu a na nukleaci dopovaného NaYF₄. Tato informace umožnila další zkoumání průběhu nukleace a růstu krystalů.

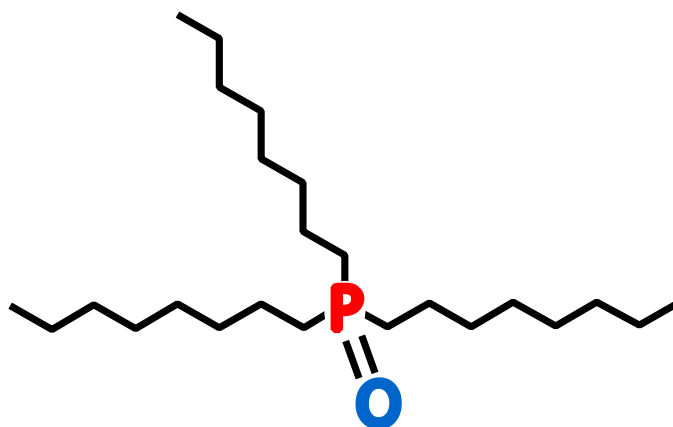
Boyer J. C. a spolupracovníci též využili termálního rozkladu. Jako reaktanty použili Na(CF₃COO) a lanthanoidy dopovaný (CF₃COO)₃. Vznikající částice měly velikost 10 až 60 nm. Proto byl využit postup postupného přilévání rozpuštěných reaktantů do reakční směsi, kdy byly získány částice monodisperzního α -NaYF₄: Yb,Er/Tm. Velikost těchto částic se pohybovala v rozmezí od 22 do 32 nm. Ukázalo se, že průběžným dodáváním reaktantů do reakční směsi lze kontrolovat rychlost termálního rozkladu a morfologii produktů. Tímto způsobem tedy lze oddělit fázi nukleační od fáze růstové, což vede ke zjištěným výhodám.

Shan J. N. a spolupracovníci vyvinuli pro syntézu β -NaYF₄: Yb, Er/Tm/Ho alternativní metodu termálního rozkladu. Místo dříve zmíněných koordinačních a nekoordinačních rozpouštědel použil jako rozpouštědlo trioktylfosfin-oxid (TOPO; obr. 20). TOPO při varu udržovalo růst nanokrystalů udržením vhodné reakční teploty. Takto připravené nanočástice měly velikost přibližně 10 nm a vysokou luminiscenční účinnost. Díky použití TOPO jako rozpouštědla byla snížena aktivační energie pro překonání bariéry k přechodu mezi kubickou a hexagonální fází, což umožnilo snazší přechod do této fáze. Na základě série experimentů bylo stanoveno, že růst nanočástic β -fáze lze rozdělit na dva základní kroky. Prvním z nich je srážením kontrolovaný kinetický krok vedoucí ke vzniku α -fáze. Druhým krokem je difuzí kontrolovaný růst a udržování morfologie nanočástic, které přecházejí do β -fáze.

Chen D. P. a spolupracovníci popsali novou metodu syntézy α a β -NaYF₄: Yb, Er nanočástic za použití lanthanoidy dopovaného komplexu kyseliny olejné a ODE jako ředidla. Rozdílné fáze lze získat rozdílnou reakční teplotou. NaYF₄ v kubické fázi lze získat po 6 hodinách při 210 °C a hexagonální fázi lze získat po 6 hodinách při 260 °C. Teplota pro získání β -fáze je oproti ostatním termálním postupům přípravy NaYF₄ nanočástic relativně nízká.

c) Hydrotermální a solvotermální metody

Tyto metody jsou prováděny v uzavřeném prostředí s výchozími materiály podrobenými vysokým tlakům a teplotám. Pro vhodné reakční prostředí jsou často používány autoklávy. Použití hydrotermální a solvotermální syntézy přináší nesporné výhody: vysoká čistota výsledného produktu, snadná kontrola velikosti struktury a morfologie nanočástic, reakční teploty obvykle maximálně 200 °C a poměrně nenáročný proces syntézy s nenáročným vybavením. Vzhledem k použití hydrofóbních organických sloučenin je poté potřeba dalších úprav, aby se materiál stal rozpustným ve vodě.¹⁰

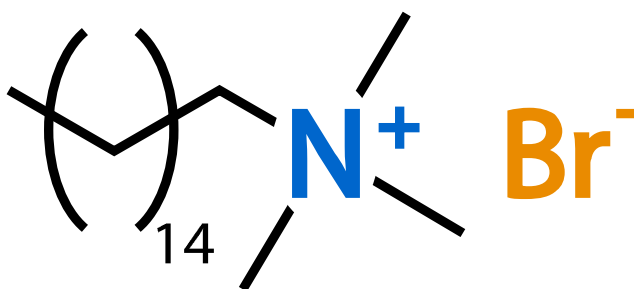


Obrázek 20: Molekula TOPO

Sun Y. J. a spolupracovníci popsali hydrotermální syntézu nanočástic α a β -fáze pomocí lanthanoidy dopované EDTA nebo dopovaným komplexem citrátu. EDTA či citrát byly použity jako ligand pokrývající povrch částic kvůli kontrole velikosti a morfologie nanočástic. Zjistily, že velikost těchto částic přímo závisí na rychlosti nukleace, která může být kontrolována koncentrací reaktantů, molárním poměrem zvolených dopantů a volbě druhu povrchového ligandu.

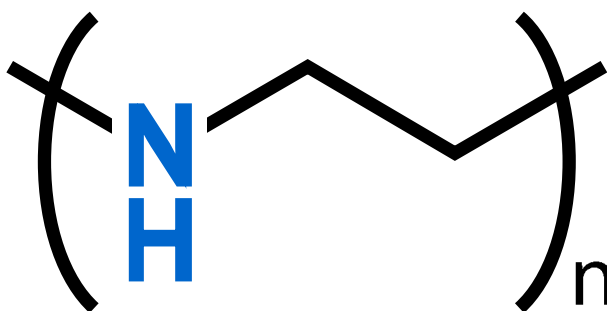
Liang X. a spolupracovníci navrhli solvotermální metodu syntézy nanočástic NaYF_4 : Yb, Er nanočástic pomocí sloučeniny se strukturálním názvem hexadecyltrimethylamoniumbromid (triviálně cetrimoniumbromid; CTAB; obr. 21) ve vodném roztoku metanolu. CTAB bylo použito jako regulačního činidla pro dosažení větveného růstu nanotyčinek, které pak umožní vícefunkčnost látky, do které jsou zavedeny. Díky tomuto větvení je možné zavést tyto nanotyčinky do struktury polystyrenu a vytvořit tak polymer se zeleným emisním spektrem excitovatelný 980 nm zářením.

Zeng J. H. a spolupracovníci také využili solvotermální syntézu pro přípravu β -NaYF₄: Yb, Er nanočástic. Materiály byly syntetizovány v různých rozpouštědlech (voda, etanol, OA) a jako regulační činidla morfologie a velikosti nanočástic bylo použito EDTA a CTAB. Přítomnost EDTA vedla ke snížení velikosti nanočástic a CTAB pro úpravu morfologie. Použitím CTAB je možné vytvořit nanotyčinkovité uspořádání materiálu. Touto metodou lze vytvářet i další fluoridové upkonverzní nanomateriály jako je NaGdF₄ či NaCeF₄.



Obrázek 21: Molekula CTAB

Wang F. a spolupracovníci popsali jednokrokovou solvotermální syntézu s využitím polyethyleniminu (PEI; obr. 22), který slouží k pokrytí povrchu nanočástic NaYF₄: Yb, Er/Tm. Je to vodou rozpustitelná a biokompatibilní látka. PEI byl použit pro kontrolu velikosti nanočástic a pro zamezení jejich shlukování. Volné aminové skupiny na povrchu nanočástic se mohou vázat s molekulami biologického vzorku, což umožňuje použití tohoto upkonverzního materiálu v biologii. Bylo též dokázáno, že tyto nanočástice jsou kompatibilní s buňkami savců. Podobným způsobem syntézy PEI pokrytých nanočástic bylo později prokázáno použití etylenglykolu jako reakčního rozpouštědla. Takto vznikají tři dopované (Yb, Er a Tm) nanočástice, která podle úpravy mohou emitovat různé barvy od bílé po modrou.



Obrázek 22: Molekula PEI

Wang X. a spolupracovníci syntetizují nanočástice pomocí suspenzního roztoku. Syntéza sestává ze dvou hlavních kroků: fázového přechodu a fázové separace. Tímto postupem lze vytvořit krystalické nanotyčinky, nanodesičky a nanočástice NaYF₄: Yb, Er. Tyto nanomateriály vykazují chování polovodičů, mají fluorescenční, magnetické a dielektrické vlastnosti a dosažením vhodných reakčních podmínek dochází k epitaxiálnímu růstu těchto nanomateriálů.

Wang M. a spolupracovníci popsali dvoufázovou solvotermální syntézu NaYF₄: Yb, Er provedenou ve směsi vody, ethanolu a kyseliny olejové. Lanthanoidy dopované stearáty byly použity jako reaktant. Tato skupina později popsala jednokrokové řešení syntézy polymerem pokrytých nanočástic. Použitými polymery byly PVP, polyethylenglykol, PEI či kyselina polyakrylová. Takto upravené nanočástice jsou hydrofilní a neshlukují se.

d) Další metody

Je známo, že polyoly s vysokými body varu a dobrou rozpustností ve vodě lze použít jako vhodná rozpouštědla pro přípravu různých nanomateriálů.¹⁰

Wei Y. a spolupracovníci vyzkoušeli a ověřili metodu přípravy NaYF₄: Yb,Er/Tm nanočástic pomocí polyolů. Tři druhy polyolů (polyethylen glykol, polydiethylen glykol a polyglycerol) byly využity nejen jako rozpouštědla, ale též jako ligandy pokrývající povrch částic zamezující dalšímu růstu nanočástic a stabilizující je, aby nedocházelo k dalšímu shlukování. Po solvotermální proceduře byly nanočástice přeměněny z α do β -fáze. Protože jsou polyoly rozpustné ve vodě mohou být tyto upkonverzní částice rozpuštěny ve vodném rozpouštědle. Tuto metodu lze využít i pro syntézu dalších fluoridových nanočástic.

Li Z. Q. a spolupracovníci provedli dvou krokovou syntézu β -NaYF₄: Yb, Er/Tm s dobrými luminiscenčními vlastnostmi. Prvním krokem je nukleace při laboratorní teplotě a druhým růst částic za zvýšené teploty. Podobně jako v případě metody tepelného rozkladu, byla pro přechod mezi kubickou a hexagonální fází použita OA a ODE. Pro druhou fázi je potřeba splnit podmínku bezvodého prostředí bez přístupu vzduchu.

Heer S. a spolupracovníci pracovali v prostředí N-(hydroxyethyl)-ethylendiaminu, přičemž spolu reagují kationty Na^+ , kationty lanthanoidů a anionty F^- . Vzniklé nanočástice pak jsou dispergovány v dimethyl sulfoxidu aby bylo dosaženo koloidního roztoku.

2.2.2.2 YVO_4

Předchozí upkonverzní nanočástice na bázi NaYF_4 jsou materiály s dosud nejlepší upkonverzní luminiscencí. Jsou však efektivní primárně s organickými rozpouštědly. Po rozpuštění ve vodě nemívají takovou účinnost luminiscence jako v organickém rozpouštědle. Proto jsou hledány upkonverzní materiály s lepší kompatibilitou s vodou. Jednou z variant je YVO_4 . Částice YVO_4 o velikosti 10 nm mají výrazně lepší luminiscenci ve vodném prostředí oproti stejně velkým částicím NaYF_4 .

Masfer H. A. a spolupracovníci popsali syntézu YVO_4 : Er, Yb s vysokým stupněm krystalinity nakapáním roztoku $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pomocí peristaltické pumpy, za neustálého míchání, do roztoku vanadátu sodného (Obr. 15) s NaOH. NaOH bylo do roztoku přidáno pro udržení vhodného pH (nad hodnotou 11). Kyselinou polyakrylovou (PAA) byl roztok stabilizován tak, aby nedocházelo ke shlukování. Smíšením $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ s etanolem a vodou (pH = 1,25) za neustálého míchání v teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny vznikla sol-gel matrice oxidu křemičitého pro udržení velikosti částic v průběhu žíhacího procesu. Proti dalšímu shlukování při žíhání byl do roztoku přidán kopolymer Pluronic PE6800. Roztok byl vysušen ve vakuu a vzniklý prášek rozdrcen. Poté byl kalcinován a následně žíhán při 1000 °C. Poté byly částice obnoveny rozpuštěním ve fluorovodíku, filtrovány a promyty čistou vodou a vysušeny.¹¹

Yanjie L. a spolupracovníci popsali syntézu YVO_4 : Yb, Er následovně. Do vodného roztoku $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ byly vmíchány roztoky dopantových iontů $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ a $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ při konstantním udržování 80 °C. Do reakční směsi byl přidán EDTA a pevná kyselina citronová. Molární poměr EDTA:kyselina citronová:ionty kovů byl udržován 1:1,5:1. Hydroxidem amonným bylo upraveno pH na hodnotu přibližně 6. Oxid amonovanadičný byl přidán do reakční směsi a po hodinovém míchání byla směs v autoklávu ohřívána na 180 °C po dobu 24 hodin. Výtěžkem je prášek upkonverzních mikročástic.²³

Zheng Q. X. a spolupracovníci popsali metodu, kdy v autoklávu byly smíšeny základní reaktanty, $Y(NO_3)_3$, V_2O_5 , KOH ve vodném roztoku a doplněny na 100 ml. Po promíchání směsi byla přivedena do vysoké reakční teploty. Reakce proběhla za rostoucí teploty od 300 °C do 380 °C. Tlakové změny v autoklávu odpovídají 9 MPa pro 300 °C a 24MPa pro 380 °C. Sraženiny získané tímto procesem byly promyty a vysušeny. Dopovaný YVO_4 byl připraven stejným způsobem jako nedopovaný. Do čistého YVO_4 byly dopovány lanthanoidy ve formě dusičnanů. Takto syntetizované nanočástice mají téměř perfektně kubický tvar a dosahují velikostí od 50 do 200 nm a jejich morfologie přímo závisí na koncentraci přidaného KOH . Čím vyšší koncentrace, tím méně se projevil kubický tvar nanočástic.²⁴

2.2.2.3 Y_2O_3

Tento materiál není pro své upkonverzní vlastnosti tak často používán jako ostatní materiály. Oxidy všeobecně jsou, co se týče upkonverzní luminiscence méně používány než fluoridy, a to z důvodu jejich nízké luminiscenční účinnosti. Důvodem proč zvolit oxidy jako upkonverzní materiály jsou jejich fyzikální vlastnosti a snadná syntéza nanočástic. Intenzita luminiscence lanthanoidových dopantů a střední doba života excitovaných stavů je závislá na velikosti částic Y_2O_3 .²⁵

Fujii M. a spolupracovníci syntetizovali Y_2O_3 dopované Yb a Er homogenní srážecí metodou. $(NH_3)_2CO$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ a $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ byly rozpuštěny v deionizované vodě. Po promíchání byla směs ohřata na 100 °C a udržena na této teplotě po dobu jedné hodiny. Nanočástice Y_2O_3 : Yb, Er byly odfiltrovány a žihány na 850 °C po dobu dvou hodin. Pro zlepšení rozpustnosti ve vodě a ochranu nanočástic pro další zpracování, byly tyto nanočástice pokryty ochranou vrstvou SiO_2 Stöberovou metodou. Tímto postupem byly získány částice velikosti přibližně od 92 do 116 nm.²⁶

Vetrone F. a spolupracovníci připravili nanokrystaly YVO_4 : Er, Yb dvěma způsoby. Prvním způsobem použitým touto skupinou byla spalovací reakce provedená vháněním hořlavého plynu do reakční směsi $Y(NO_3)_3$, $Er(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$ a glycinu, který sloužil jako palivo pro spalovací reakci. Přítomností nitrátu dochází k jeho oxidaci. Po této reakci je výsledný produkt žihán při 500 °C po dobu jedné hodiny. Tím byl zajištěn rozklad zbytkových nitrátových iontů.

Takto vytvořené nanokrystaly nabývají velikostí kolem 20 nm a udržují si přibližně kubickou strukturu.

Dalším způsobem je tzv. mokrá syntéza. Alkoholový roztok obsahující $Y(NO_3)_3$, $Er(NO_3)_3$ a $Yb(NO_3)_3$ a roztok látky upravující povrch pozdějších nanočástic (β -alanin s polyoxyethylen (20) sorbitan monooleát 1:1) reagují za dostatku vody, potřebné k hydrolyze. Tato reakce probíhá při pH vyšším než 10. Vzniklý gel je následně centrifugován po dobu jedné hodiny při 3000 rpm. Po odstranění vodného roztoku byl výtěžek vysušen při 70 °C po dobu jednoho dne a následně žíhán v muflové peci 12 hodin při teplotě 500 °C. Takto připravené nanokrystaly mají kubickou strukturu a dosahují rozměrů přibližně 10 nm.²⁵

2.2.3 Zlepšení vlastností upkonverzních nanočástic

Upkonverzní nanomateriály přinášejí výhodu excitace zářením o nižší energii a vyzářením obvykle viditelného záření. Tento efekt přináší nová potenciální využití. Vznikají nové požadavky na tyto materiály, což vede k potřebě jejich úpravy tak, aby vyhovovaly těmto požadavkům v různých aplikacích. Příkladem může být problém s toxicitou nanomateriálů vzniklých za použití některých toxických rozpouštědel, jako např. rozpouštědla CTAB, které je toxické vůči buňkách už mikromolárních koncentracích.

2.2.3.1 Zvýšení účinnosti luminiscence

Účinnost luminiscence u neupravených nanočástic není příliš vysoká. Je to z toho důvodu, že dopantové ionty na povrchu nanočástic nejsou dobře chráněny základní mřížkou a při přijetí excitačního záření rychle dochází k nezářivým procesům. Tento problém lze vyřešit "skořápkou" ze samotné krystalické základní mřížky. Tím budou dopanty odděleny od okolního prostředí vrstvou základní mřížky obvykle o tloušťce 2 nm. U $NaYF_4: Yb, Er$ s povrchovou vrstvou $NaYF_4$ bylo pozorováno sedminásobné zvýšení účinnosti luminiscence a u $NaYF_4: Yb, Tm$ bylo toto zlepšení až 29násobné. Pro nanočástice $NaGdF_4: Yb, Er$ s povrchem nedopovaného $NaGdF_4$ bylo též pozorováno výrazné zvýšení účinnosti luminiscence. Zvýšení účinnosti použitím nedopované základní mřížky je výrazné, lze však použít i jiný materiál jako např. karbonizovanou glukózu nebo jinou amorfni "skořápkou". U amorfni "skořápek" lze kontrolovat zvýšení účinnosti pomocí její tloušťky, ale toto zvýšení je omezeno energetickými ztrátami v amorfni slupce jejichž vliv je s rostoucí tloušťkou této slupky stále markantnější.¹³

Další metodou zvýšení účinnosti luminiscence je pokrytí nanočástic kovovými "víčky". Tato "víčka" mají obvykle tvar polokoule a z poloviny pokrývají nanočástici. Jsou z ušlechtilých kovů a nejčastěji je využito zlato nebo stříbro. Tato úprava výrazně zvyšuje účinnost luminiscence zejména v oblastech zelené a červené barvy. Při aplikaci "nanovíček" na nanočástice $Y_2O_3: Yb, Er$ bylo pozorováno zvýšení účinnosti luminiscence v oblasti zelené barvy 23násobně a 48násobně u záření červeného. Efekt se prohlubuje se zvětšováním tloušťky těchto "víček". Při překročení tloušťky 20 nm již není zlepšení výrazné. Tento efekt je způsoben zářivými přechody energie z kovového víčka do samotné nanočástice. Plazmony absorbují energii dopadajících fotonů o stejné vlnové délce jaká odpovídá oscilacím plazmonu a fokusují tuto energii svými rezonancemi na nanočástice, které ji též vyzáří. Je možné upravit rezonanční vlnovou délku plazmonů tak, aby se překrývala s absorpčním spektrem nanočástice, což vede k předávání energie nanočástici.²⁷

2.2.3.2 Zlepšení hydrofility a biokompatibility nanočástic

Pro aplikace v biologii a medicínských vědách je nutná rozpustnost ve vodě. Většina upkonverzních nanočástic je připravena syntézami za vysokých teplot, mají nízkou rozpustnost ve vodě a jejich aplikace v biologii jsou velmi omezené. Proto je nutná povrchová úprava funkcionalizací povrchu pomocí hydrofilních ligandů. Pro dosažení vhodných hydrofilních a biokompatibilních vlastností bylo navrženo pět metod: silanizace povrchu, ligandová výměna, oxidace ligandů, přitahování ligandů a elektrostatické navrstvování.¹³

Povrchová silanizace je nejčastěji užívaným procesem povrchové modifikace nanočástic díky již dobře vyvinutým metodám povrchové aplikace oxidu křemičitého a možnosti aplikace na hydrofilní i hydrofobní materiály. Johnson a spolupracovníci popsali metodu silanizace $NaYF_4$ stabilizovaného PVP. PVP umožnilo dobré rozpuštění v etanolu a také efektivní růst povrchové skořápky oxidu křemičitého o tloušťce přibližně 9 nm.^{10; 13}

Kromě nejčastější povrchové silanizace jsou využívány i další metody. Chatterjee a spolupracovníci vyvinuli metodu, kdy pomocí upravené hydrotermální syntézy nanесли vrstvu PEI na povrch nanočástic. Hilderbrand a spolupracovníci použili metodu elektrostatického navrstvování nanočástic. Elektrostaticky nanесли vrstvu kyseliny polyakrylové (PAA), jejíž

karboxylová skupina byla kovalentně spojena s polyethylenglykolem modifikovaným amino skupinou což vedlo k hydrofilně nanočástic. Yi a Chow použili metodu ligandové výměny, kdy oleyaminem (OM) stabilizované NaYF₄: Yb, Er měly vyměněny aminovou skupinu OM a ta byla nahrazena hydrofilní dvou funkční organickou molekulou. Pro funkcionalizaci nanočástic a zlepšení jejich biokompatibility bylo využito ligandové výměny. Ta proběhla u nanočástic pokrytých PEI nebo PAA a PVP. PEI a PAA mají lepší afinitu k lanthanoidovým iontům než PVP.¹³

Schafer a spolupracovníci popsali metodu zlepšení hydrofility za použití organického ligandu 1-hydroxyethan-1,1-difosfonové kyseliny. Výsledné nanočástice NaYF₄: Yb, Er/Tm byly vodou rozpustné. Provedení této povrchové modifikace vyžaduje vakuum a relativně vysokou reakční teplotu (180 - 320 °C).¹⁰

3 Upkonverzní materiály v polygrafii

Upkonverzní materiály v dnešní době nalézají hlavní využití v biomedicině pro zobrazování a pozorování buněk a tkání in vitro a in vivo. Též jsou využívány v solárních článkách pro zvýšení jejich účinnosti. Jejich využití je však i v polygrafické výrobě. Jsou součástí tiskových barev a ačkoli nejsou nijak častým jevem v oboru, přesto jsou oblasti, kde nacházejí své uplatnění.

3.1 Barvy a jejich využití různými technologiemi

Syntetizované upkonverzní nanočástice mají formu velmi jemného prášku. Po povrchové úpravě obvykle dochází k nárůstu jejich velikosti, ale stále jsou mnohem menší než tradiční tiskové pigmenty. Jejich velikost umožňuje použití v inkjetových tiskárnách jako inkoustu. Teoreticky by neměl být problém použít tyto nanočástice v sítotisku. Vzhledem k charakteru takových barev je pravděpodobné, že nebudou příliš často využívány a největší uplatnění tedy naleznou v digitálním tisku. Největšími tiskovými náklady budou pravděpodobně ceninové tisky, zejména pak bankovky.

Pro technologii ofsetového tisku jsou tyto pigmenty vhodné z toho důvodu, že mají velmi malé částice. Též je možné vytvořit hydrofilní i hydrofobní nanočástice. Hydrofobní nanočástice jsou pro princip ofsetového tisku ideální, protože ofsetová barva musí mít hydrofobní vlastnosti. Vzhledem k tloušťce nanosené vrstvy technologií ofsetu je nutné zvýšit obsah upkonverzního pigmentu v ofsetové barvě. Ofset je ovšem technika pro velké náklady tisků a upkonverzní potisk tedy nebude poptáván ve velkých nákladech. I vzhledem k náročnosti výroby některých upkonverzních materiálů a cenám takové výroby by taková zakázka byla přinejmenším velmi drahá.

Flexotisková technologie je též možností, ale vzniká stejný problém s nákladem výtisků. Upkonverzní efekt nenajde tak časté uplatnění v tisku i přesto, že flexotiskové barvy s tímto pigmentem by byly kvalitní. Flexotisk tedy též nebude vhodnou tiskovou technologií, pokud nevznikne potřeba tisknout větší náklad. Vyjímkou je tisk bankovek. Pro vytištění ochranného prvku, kterým je motiv projevující se upkonverzí, je flexotisk ideální technologií. Při nákladech tisku bankovek je flexotisk ideální volbou pro tisk ochranného upkonverzního obrazce.

Barvy pro hlubotisk s upkonverzním pigmentem je též možno použít, ale obvyklé náklady výtisků hlubotisku značně převyšují jakoukoli potřebu upkonverzního tisku.

Pro aplikace vrstev s větší tloušťkou je vhodný sítotisk. Velikost částic pigmentu není problémem, a tudíž je sítotisk vhodná metoda při nižším nákladu výtisků, např. jednoduchých ochranných prvků na tiskopisu.

Souhrnně lze tedy konstatovat, že v případě potřeby tisku většího nákladu s využitím nedigitální konvenční technologie, je nejvhodnější flexotisk. U upkonverzního tisku není nutné příliš vysoké rozlišení a výroba štočku není náročná ani drahá. Pro potřebu tisku s větší tloušťkou nanesené vrstvy je ideální volbou sítotisk. Všechny ostatní aplikace dobře zaopatrí digitální technologie inkjetu.

3.1.1 Inkousty

Jon J. Kellar a spolupracovníci vytvořili upkonverzní inkoust pro testovací tisk QR (Quick response) kódu. V jejich výzkumu zjišťovali, zda lze využít upkonverzní inkoust pro bezpečnostní tisk QR kódů a jaké jsou možnosti využití takového tisku. Pro svou práci využili pigmentový inkoust. Upkonverzním pigmentem byl hexagonální β - NaYF_4 : Yb, Er. Nanočástice měly velikost přibližně 60 nm. Jako pojivo byl použit polymethylmetakrylát (PMMA). Nanočástice a PMMA byly rozmíchány v rozpouštědle skládajícím se z toluenu a methylbenzoátu v poměru 9:1. Dlouhodobým mícháním byl polymer rozpuštěn a nanočástice dispergovány. Množství použitých nanočástic jako pigmentu byla 2 hmotnostní % a 1 hm.% PMMA. Tento inkoust má emisní maxima při 540 nm (zelená) a 660 nm (červená). Pro změnu barevnosti je nutné změnit prvotní reaktanty při syntéze nanočástic. Poměr Yb a Er je důležitý pro barevnost finálních nanočástic.²⁸

Minli Y. a spolupracovníci též vytvořili inkjetový pigmentovaný inkoust. Syntetizovali NaYF_4 : Yb, Tm nanočástice, které následně povrchově upravili metodou ligandové výměny. Pro své testy připravili dva druhy inkoustů, hydrofóbní s roztokem cyklohexanu a glycerolu v poměru 9:1 a hydrofilní s roztokem etanolu a glycerolu v poměru 85:15. Jejich výzkum neprokázal rozdílné luminiscenční vlastnosti mezi vodným a ředidlovým inkoustem.²⁹

Khaydukov E. V. a spolupracovníci syntetizovali $\text{NaYF}_4: \text{Yb}, \text{Tm}$ nanočástice s vnější skořápkou z nedopovaného NaYF_4 . Tyto nanočástice byly použity jako pigment do vodného inkjetového inkoustu pro bezpečnostní tisk. Nanočástice byly v inkoustu dobře dispergovány a takový inkoust vydržel stabilní po dobu dvou měsíců. Byla testována možnost tisku QR kódů a kvalitu tisku při vytištění složitějšího motivu. Autoři výzkumu zjistili, že lze upravit poměr dopantů tak, aby bylo možné i barvu skenovaného upkonverzního tisku použít jako ochranný prvek. Byla testována i toxicita takového tisku, přičemž bylo zjištěno, že tisk je netoxický. QR kód je dobře čitelný a zařízení ho dobře snímá. Obrázek se složitější grafikou má též dobré rozlišení, ale z testů skupiny Jona Kellara²⁸ je známo, že tisky inkjetovými upkonverzními inkousty nejsou příliš odolné mechanickému poškození.³⁰

Metoda Kellara a jeho skupiny prokázala, že je možné vytvořit efektivní upkonverzní pigmentové inkousty. Vzhledem k charakteru upkonverzních nanočástic lze předpokládat, že jako pigment je možné je použít stejně jako jiný luminiscenční pigment používaný v polygrafii. Oproti tradičním luminiscenčním pigmentům mají upkonverzní pigmenty výrazně nižší velikost. U luminiscenčních pigmentů je obvyklá velikost v jednotkách mikrometrů. Některé upkonverzní nanočástice však lze syntetizovat do větších rozměrů. Aby bylo zamezeno problémům při tisku (například ucpávání trysky, shlukování částic či změny trajektorie) je nutné, aby částice pigmentu v inkoustu neměly větší průměr než 1/50 trysky, což je podmínka, kterou většina upkonverzních nanočástic splňuje. Při dobře dispergovaném pigmentu v rozpouštědle je tedy možné inkoust použít pro inkjetový tisk. Pro udržení kvalitního tisku je důležitá viskozita inkoustu. Pokud je viskozita příliš nízká, dochází k oscilaci inkoustu v trysce, což vede k různé velikosti kapek. Pokud je viskozita příliš vysoká, kapky mohou ucpávat trysku.

3.1.2 Barvy

Na základě informací dostupných z literárních pramenů lze usuzovat, že upkonverzní tiskové barvy pro konvenční tiskové technologie mají analogickou recepturu jako barvy tradiční a nevzniká potřeba jakékoli speciální úpravy.

3.2 Využití

Vzhledem k nízké, ale stále přítomné toxicitě upkonverzních nanočástic není možné uvažovat tisk na potravinové obaly. Ty jsou navíc tištěny v nákladech, které by upkonverzní technologie výrazně zdražila. Ceninový tisk je vhodné odvětví tisku pro využití upkonverze, která se v oboru polygrafie objevila poměrně nedávno a není tudíž tolik probádanou oblastí případnými plagiátory. Výrazným odvětvím využívající upkonverze jsou biologické a medicínské vědy.

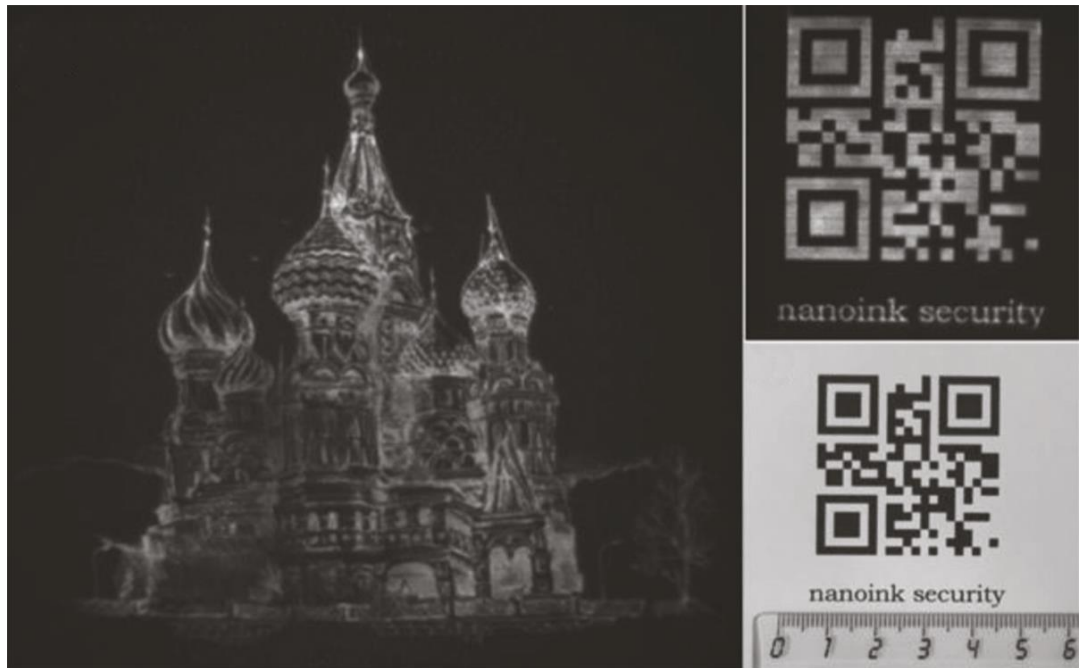
3.2.1 Ceninový tisk

V oboru ceninového tisku již je mnoho technologií ochrany proti plagiátorství různých tiskovin. K ochraně tiskovin před plagiátory jsou využity speciální barvy. Tyto barvy mohou mít speciální vlastnosti (například mohou fluoreskovat nebo fosforeskovat), díky kterým je tisk lépe chráněn. Tisky jsou též chráněny speciálními tiskovými zařízeními, které mají unikátní vlastnosti a parametry tisku (například perfektně pasující oboustranný tisk na bankovkách). Dalším vylepšením v tomto oboru je právě využití upkonverzní barvy.

Skupina E. V. Khaydukova vytvořila upkonverzní inkoust pro klasickou inkjetovou tiskárnu HP photosmart C4283. Tisknuto bylo na klasický kancelářský papír. Vytisknut byl rastrový obrázek a vygenerovaný QR kód. Obrazy byly ozářeny a nasnímány fotoaparátem s vhodným filtrem. Oba použité motivy byly dobře viditelné a QR kód čitelný zařízením s vhodným softwarem (Obr. 23). Pro otestování stability byly tisky vystaveny tahovému napětí v různých směrech, avšak i po tomto testu byly dobře viditelné a nepoškozené. Byly studovány konkrétní úpravy poměru iontů dopantů pro získání různých barevných odstínů vyzářeného světla. Zvýšením poměru Er proti Tm dochází k posunu z modrozelené směrem k červené barvě. Je tedy možné využít i barevnost tisku jako nosič určité informace a z hlediska ochranného tisku je složitější napodobit takovýto výtisk kvůli potřebě specifického poměru dopantů. Tato skupina též testovala toxicitu tohoto inkoustu na tkáních. Procento přeživších buněk lidských i zvířecích vzorků se blížilo 100 %.³⁰

Tisk upkonverzních ochranných prvků na bankovky je krokem k jejich další ochraně. Problémem je cena upkonverzních tiskových barev, jelikož pouze základní komponenty pro výrobu barvy, a to zejména původní reaktanty mnoha z různých vyvinutých nanočástic jsou velmi finančně náročné. U většiny nanočástic jsou též potřeba další úpravy různými

technologii, což nadále výrazně zvyšuje jejich cenu a nanočástice, které nejsou příliš náročné výrobně ani v pozdějších modifikacích, nemusejí mít vhodné vlastnosti pro toto využití.



Obrázek 23: Nasnímané upkonverzní tisky a tradiční tisk s měřítkem. [30]

Dnešní výrobní cena různých bankovek se pohybuje mezi 1,60 Kč za stokorunu až 2,30 Kč za petitisícikorunu.³¹ Je zřejmé, že při použití takovéto dodatečné ochrany by se výrobní cena bankovek značně zvýšila.

4 Další aplikace

4.1 Biochemie

Pro potřebu zobrazování ve tkáních musí být dosaženo dobré vodné rozpustnosti a nízké nebo žádné toxicity. Problémy při zobrazování ve tkáních, které nově řeší upkonverzní materiály jsou vysoká autofluorescence, kdy vzorek absorbuje příchozí záření a emituje vlastní rušivé záření (nejčastěji se projevuje vlivem UV), šum v pozadí, nedostatečná hloubka penetrace záření a toxicita. Vzhledem k povaze upkonverzního jevu nedochází k poškození vzorků tkáně při osvětlení, protože infračervené záření nemá tak vysokou energii, kdežto UV při delší expozici způsobuje poškození tkáně. V tabulce 4 jsou vypsány starší metody biologického zobrazování porovnané s metodou využívající upkonverzní nanočástice.

Tabulka 4: Rozdílné metody zobrazování v biologické tkáni a jejich výhody a nevýhody

Materiál sond	Výhody	Nevýhody
Organické fluorofory	Citlivá detekce signálu, vysoké rozlišení	Autofluorescence, blednutí
Zlato	biokompatibilní	Signál výrazně slábne v hloubce, nízký kontrast
Kvantové tečky	Vysoký jas, upravitelné emisní spektrum	Toxické, signál výrazně slábne v hloubce
Luminiscenční transmitní kovové komplexy	Dobrá rozpustnost ve vodě, nedochází k chemickým interakcím v látce, velký Stokesův posuv	Toxické, autofluorescence, signál výrazně slábne v hloubce
Upkonverzní nanočástice	Velký Stokesův posuv, neblednoucí, bez autofluorescence, hluboký dosah záření, dobrá biokompatibilita	Nízká účinnost luminiscence

Zlaté nanotyčinky a kvantové tečky byly široce využívány, ale pro zeslabování signálu a další jejich nevýhody bylo nutné nalézt vhodnou alternativu. Kvantové tečky jsou lepší variantou, ale problémem je jejich toxicita, která omezuje využití při biologickém zobrazování. Nejvhodnějším materiálem pro zobrazování ve tkáních jsou upkonverzní nanočástice. Je možné efektivně pozorovat různé tkáně (například karcinogenní buňky různých typů).¹³

Poprvé bylo zobrazování buněk pomocí upkonverzních nanočástic vyzkoušeno Zijlmansovou skupinou v roce 1999. Byly použity nanočástice $Y_2O_3S: Yb, Tm$, přičemž bylo zkoumáno

prostorové rozmístění určitého antigenu v lidské tkáni prostaty. Právě absence autofluorescence umožňuje velmi kvalitní snímky tkáně.¹³

Skupina výzkumníka Lima testovala upkonverzní zobrazování v živé tkáni červů, kterým byly naočkovány nanočástice $Y_2O_3: Yb, Er$. Takto byl sledován zaživací systém v živém hmyzu. V živém tvorů též úspěšně vyzkoušela upkonverzní zobrazování skupina výzkumníka Chatterjeeho. Roztok s $NaYF_4: Yb, Er$ byl vstříknut pod kůži krysy. Luminiscence byla dobře pozorovatelná až do hloubky 10 mm, což je mnohem hlouběji než pro dříve používané

Upkonverzní materiál	Emisní maxima (nm)	Upkonverzní mechanismus
Krystalické lasery		
$YAlO_3: Er$ 1 %	550	ESA
$LiYF_4: Er$ 1 %	551	ET
$LiYF_4: Tm$ 1 %	450; 453	ESA
$LiYF_4: Nd$ 1 %	413	PA
$LaF_3: Nd$ 1 %	380	ESA
$CaF_2: Er$ 5 %	855	ET
$BaY_2F_8: Er$ 5 %	470; 552	ESA
$Y_3Al_5O_{12}: Tm$ 3 %	486	ESA
$LaCl_3: Pr$ 7 %	644	PA
Fluoridové vláknové lasery		
<i>Dopované Tm</i>		
1000 ppm	480	ESA
10000 ppm	1064	ESA
<i>Dopované Yb + Tm</i>		
4000 ppm Yb + 1000 ppm Tm	650	ESA
<i>Dopované Er</i>		
500 ppm	546	ESA
1000 ppm	544	ESA
<i>Dopované Yb + Pr</i>		
20000 ppm Yb + 1000 ppm Pr	635	ET
10000 ppm Yb + 1000 ppm Pr	635	ET
20000 ppm Yb + 3000 ppm Pr	491-493; 517-540; 605-622; 635-637	PA

metody.¹³

Tabulka 5: Některé lasery dopované různými materiály, jejich emisní maxima a mechanismus upkonverze

4.2 Sledování přijímatelnosti léčiv

Za pomoci upkonverzních nanočástic lze sledovat příjem léčiva organismem. Skupina Gaie vyzkoušela jako nosič léku využít multifunkční kompozitní materiál dvojité povrchově modifikovaný $Fe_3O_4@nSiO_2@NaYF_4: Yb, Er$. Upkonverzní záření bylo velmi nízké z důvodu

zhášení excitovaných stavů organickými substituenty léků. Čím více léku bylo absorbováno organismem, tím méně docházelo ke zhášení. Tímto způsobem je možné sledovat množství absorbovaného léku.¹³

4.3 Upkonverzní lasery

Tradiční lasery vyzařují vlnovou délku delší, než je vlnová délka "čerpacího" záření. Jeden "čerpací" foton vygeneruje jeden foton laserového záření. Upkonverzní lasery mají kratší vlnovou délku vyzářeného fotonu než fotonu "čerpacího". Souhrn materiálů pro upkonverzní lasery, jejich emisní maxima a mechanismus upkonverze podává *Tabulka 5*.

První upkonverzní laser byl vyzkoušen v roce 1971. Jednalo se o BaY_2F_8 : Yb, Ho / Yb, Er. Upkonvertor byl excitován infračervenými lampami. Dvojnásobným procesem SET proběhla excitace a následně byla pozorována zelená emise iontů Ho^{3+} a červená emise iontů Er^{3+} . Až do roku 1986 nebyly takové lasery hlouběji studovány, nicméně s objevem účinných čerpacích diodových laserů se zájem obnovil. Dále byly zkoumány upkonverzní lasery čerpané infračervenými laserovými diodami, a to jak lasery využívající upkonverzních skel, tak následně lasery s upkonverzními krystaly, které vykazují nejvyšší upkonverzní účinnost. Z oxidů se přešlo na fluoridy (např. LiYF_4 s různými koncentracemi dopantů).

V současnosti jsou pro upkonverzní lasery využívány fluoridy, jelikož mají nízké energie fononů, což implikuje dlouhé doby života elektronů v excitovaném metastabilním stavu. Pro spuštění laserového efektu je systém buzen pomocí ESA, ET nebo PA. PA se ukázalo být jako nejefektivnější řešení díky svému delšímu nástupu a snadnému předávání energie mezi ionty dopantů. Nejlepších výsledků bylo dosaženo za nízkých teplot, jelikož absorpce i emisní intenzita klesají s rostoucí teplotou. Vzhledem k tomu, že amorfni materiály mají širší emisní spektrum, je vhodnější použít krystalickou látku. Výhodou amorfniích látek je naopak jejich širší absorpční spektrum, díky kterému je možné materiál budít zářením s odchylkami vlnových délek až několika nanometrů za stále stability emitovaného laserového záření. U některých materiálů uvedených v *Tabulce 5* je jako dopant použit pouze jeden iont vzácných zemin. Pokud má excitovaná částice různě široká energetická pásma (energie mezi základním stavem a metastabilním stavem versus energie mezi metastabilním stavem a vyšším excitovaným stavem), která má excitaci překonat, je

nutné využít dva ionty dopantu, kdy excitační hladina každého z nich odpovídá jednomu z pásem. Pokud excitovaný iont má obě hladiny stejně vzdálené, stačí využít jednoho iontu.³²

5 Závěr

V této práci bylo vysvětleno, jakými způsoby dochází k upkonverznímu záření. Bylo popsáno několik metod syntézy různých upkonverzních nanočástic, z nichž jako nejúčinnější a nejuniverzálnější byly vyhodnoceny nanočástice NaYF₄. Byly popsány různé možnosti využití v polygrafii, a to u různých tiskových technologií. Již značně otestovaná je aplikace inkjetem. Ostatní konvenční tiskové technologie nejsou příliš vhodné vzhledem k obvyklým tiskovým nákladům. Digitální technologie má výhodu variabilních možností tisku. Bylo též zmíněno další využití upkonverzních materiálů v různých vědních odvětvích.

Upkonverzní nanočástice jsou jednou z velmi moderních technologií a ačkoli nejsou doposud dostatečně prozkoumány, již nyní nabízejí široké uplatnění.

Dalším zajímavým výzkumem, eventuálně navazujícím na tuto rešeršní práci by mohl být experimentální výzkum tiskových barev, testování konkrétních receptur pro různé tiskové techniky a testování upkonverzních výtisků a účinnosti luminiscence na těchto výtiscích. Též by bylo zajímavé zjistit odolnosti vůči různým vlivům prostředí a světlostalost tisku

.

6 Reference

- [1] VALEUR, Bernard. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 69469
Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2002. ISBN 3-527-29919-X.
- [2] BRASLAVSKY, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC
Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2007, 79(3), 293-465. DOI:
10.1351/pac200779030293. ISSN 1365-3075. Dostupné z:
[http://www.degruyter.com/view/j/pac.2007.79.issue-
3/pac200779030293/pac200779030293.xml](http://www.degruyter.com/view/j/pac.2007.79.issue-3/pac200779030293/pac200779030293.xml)
- [3] KAPLANOVÁ, Marie, Miroslav DOHNAL, Markéta DRŽKOVÁ, et al. *Moderní
polygrafie*. 3. vydání. Hálkova 2, 120 00 Praha 2: Svaz polygrafických podnikatelů, 2012.
ISBN 9788025442302.
- [4] VALEUR, Bernard a Mário N. BERBERAN-SANTOS. A Brief History of Fluorescence
and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *Journal of Chemical
Education* [online]. 2011, 88(6), 731-738. DOI: 10.1021/ed100182h. ISSN 0021-9584.
Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed100182h>
- [5] JAFFE, H. H. a Albert L. MILLER. The fates of electronic excitation energy. *Journal of
Chemical Education* [online]. 1966, 43(9),. DOI: 10.1021/ed043p469. ISSN 0021-9584.
Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed043p469>
- [6] SKOOG, Douglas A., James F. HOLLER a Stanley R. CROUCH. *Principles of
Instrumental Analysis*. 6. 10 Davis Drive, Belmont, CA 94002-3098 USA: Thomas Higher
Education, 2007. ISBN 978-0-495-01201-6.
- [7] FELDMANN, C., T. JÜSTEL, C.R. RONDA a P.J. SCHMIDT. *Inorganic Luminescent
Materials: 100 Years of Research and Application*. *Advanced Functional Materials* [online].
2003, 13(7), 511-516. DOI: 10.1002/adfm.200301005. ISSN 1616301X. Dostupné z:
<http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200301005>

- [8] CLEGG, Brian. Strontium aluminate. Chemistry World [online]. Dostupné z: www.chemistryworld.com/podcasts/strontium-aluminate/3008606.article
- [9] AUZEL, François. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. Chemical Reviews [online]. 2004, 104(1), 139-174. DOI: 10.1021/cr020357g. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020357g>
- [10] WANG, Meng, Gopal ABBINENI, April CLEVINGER, Chuanbin MAO a Shukun XU. Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine [online]. 2011, 7(6), 710-729. DOI: 10.1016/j.nano.2011.02.013. ISSN 15499634. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1549963411000979>
- [11] ALKAHTANI, Masfer H, Fahad S ALGHANNAM, Carlos SANCHEZ, Carmen L GOMES, Hong LIANG a Philip R HEMMER. High efficiency upconversion nanophosphors for high-contrast bioimaging. Nanotechnology [online]. 2016, 27(48), 485501. DOI: 10.1088/0957-4484/27/48/485501. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/27/i=48/a=485501?key=crossref.f768fe1c3a752e1e4628792dd09fab5e>
- [12] AUZEL, F. Multiphonon Processes, Cross-Relaxation and Up-Conversion in Ion-Activated Solids, Exemplified By Minilaser Materials. DIBARTOLO, Baldassare a Velda GOLDBERG, ed. Radiationless Processes [online]. Boston, MA: Springer US, 1981, 1980, s. 213-286. DOI: 10.1007/978-1-4613-3174-2_6. ISBN 978-1-4613-3176-6. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4613-3174-2_6
- [13] CHIVIAN, Jay S. a Case W. E. The photon avalanche: A new phenomenon in Pr³⁺-based infrared quantum counters. Applied Physics Letters. P.O. Box 226144, Dallas, Texas 75266: Vought Corporation Advanced Technology Center, 1979, 35(2), 124-125. DOI: 10.1063/1.91044.

[14] International Union of Pure and Applied Chemistry. Red Book. Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK: The Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 0-85404-438-8.

[15] International Union of Pure and Applied Chemistry, E. Fluck, ed. New notations in the periodic table. *Pure and Applied Chemistry*. 1988, (60), 431-436.

[16] HAXEL, Gordon B., Greta J. ORRIS, Gordon B. HAXEL a Sara BOORE, STAUFFER, Peter H. a James W. HENDLEY, ed. Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology. USGS Fact Sheet. 2002.

[17] TAKAYA, Yutaro, Kazutaka YASUKAWA, Takehiro KAWASAKI, et al. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Scientific Reports* [online]. 2018, 8(1). DOI: 10.1038/s41598-018-23948-5. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-23948-5>

[18] Ytterbium (Yb). *Encyclopaedia Britannica* [online]. 2012. Dostupné z: <https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/ytterbium/78098>

[19] Erbium (Er). *Encyclopaedia Britannica* [online]. 2012. Dostupné z: <https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/ytterbium/32865>

[20] Thulium (Tm). *Encyclopaedia Britannica* [online]. 2012. Dostupné z: <https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/thulium/72316>

[21] Holmium (Ho). *Encyclopaedia Britannica* [online]. 2012. Dostupné z: <https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/ytterbium/40820>

[22] Praseodym (Pr). *Encyclopaedia Britannica* [online]. 2012. Dostupné z: <https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/ytterbium/61204>

- [23] LIANG, Yanjie, Kangning SUN, Weili WANG, Pengfei CHUI a Xiaolin SUN. Hydrothermal synthesis and characterization of YVO₄: Yb³⁺,Er³⁺ microspheres. *Materials Letters* [online]. 2012, 79, 125-127. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.04.004. ISSN 0167577X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X1200482X>
- [24] ZHENG, Q.X., B. LI, M. XUE, H.D. ZHANG, Y.J. ZHAN, W.S. PANG, X.T. TAO a M.H. JIANG. Synthesis of YVO₄ and rare earth-doped YVO₄ ultra-fine particles in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. 2008, 46(2), 123-128. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.04.014. ISSN 08968446. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S089684460800137X>
- [25] VETRONE, Fiorenzo, Christopher J. BOYER a John A. CAPOBIANCO. Effect of Yb³⁺ Codoping on the Upconversion Emission in Nanocrystalline Y₂O₃:Er³⁺. *The journal of physical chemistry B*. 2003, 107(5), 1107-1112. DOI: 10.1021/jp0218692.
- [26] YAMAMOTO, Kaoru, Minoru FUJII, Shunji SOWA, Kenji IMAKITA a Kanna AOKI. Upconversion Luminescence of Rare-Earth-Doped Y₂O₃ Nanoparticle with Metal Nano-Cap. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2015, 119(2), 1175-1179. DOI: 10.1021/jp508443g. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp508443g>
- [27] YAMAMOTO, Kaoru, Minoru FUJII, Shunji SOWA, Kenji IMAKITA a Kanna AOKI. Upconversion Luminescence of Rare-Earth-Doped Y₂O₃ Nanoparticle with Metal Nano-Cap. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2015, 119(2), 1175-1179. DOI: 10.1021/jp508443g. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp508443g>
- [28] MERUGA, Jeevan M, William M CROSS, P STANLEY MAY, QuocAnh LUU, Grant A CRAWFORD a Jon J KELLAR. Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks. *Nanotechnology* [online]. 2012, 23(39), 395201. DOI: 10.1088/0957-4484/23/39/395201. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=39/a=395201?key=crossref.c1654c8905c3322a28e1f2f6c5905959>

- [29] YOU, Minli, Junjie ZHONG, Yuan HONG, Zhenfeng DUAN, Min LIN a Feng XU. Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications. *Nanoscale* [online]. 2015, 7(10), 4423-4431. DOI: 10.1039/C4NR06944G. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4NR06944G>
- [30] KHAYDUKOV, E. V., V. V. ROCHEVA, K. E. MIRONOVA, A. N. GENERALOVA, A. V. NECHAEV, V. A. SEMCHISHEN a V. Ya. PANCHENKO. Biocompatible upconversion ink for hidden anticounterfeit labeling. *Nanotechnologies in Russia* [online]. 2015, 10(11-12), 904-909. DOI: 10.1134/S1995078015060051. ISSN 1995-0780. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S1995078015060051>
- [31] M. LJUNG, osobní sdělení
- [32] JOUBERT, Marie-France. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. Elsevier Science. 1999, 11(2-3), 191-203.

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Jev up-konverze iontů vzácných zemin
Autor práce	Jan Pavlík
Obor	Polygrafie
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
Anotace	Tato práce popisuje jev upkonverze, problematiku syntézy upkonverzních materiálů, zejména nanočástic a současné aplikace v různých odvětvích. Šíře je popsáno použití upkonverzních materiálů v oboru polygrafie a rovněž je diskutováno budoucí využití těchto materiálů.
Klíčová slova	Upkonverze, nanomateriály, lanthanoidy, dopování, transfer energie