

مروری بر روش‌های سنتز و کاربرد نانوذرات فراتبدیل نوری

معصومه کاویانی دارانی^۱، سعید باستانی^{۲*}، مهدی قهاری^۳، پونه کاردر^۴

۱- گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

۲- گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

۳- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

۴- گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

۵- گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

چکیده

داستان استفاده از پدیده فراتبدیل پس از پیدایش آن در سال ۱۹۶۰، همچنان ادامه دارد. فراتبدیل همان آنتی‌استوکس بوده و به معنای جذب پی‌درپی فوتون‌های کم‌انرژی و انتشار فوتونی با انرژی بالاتر می‌باشد. موادی با چنین توانایی را، فرامیدل می‌نامند. معمولاً این مواد دارای یک میزبان و یک یا چندین یون آلاییده‌کننده می‌باشند. سازوکارهای نشر فراتبدیل عبارتند از جذب تراز برانگیخته، انتقال انرژی، بهمن فوتونی، مهاجرت انرژی و فراتبدیل مشارکتی. بسته به نوع میزبان و اندازه ذرات، از این مواد در کاربردهای متفاوتی از قبیل درمان‌های نوری-دینامیکی، بیماری و سرطان، تصویربرداری‌های پزشکی، مرکب‌های چاپ امنیتی (هولوگرام‌ها، کدهای پاسخ سریع، بارکدها)، پوشش‌های ضد میکروبی، حسگرها، پیل‌های خورشیدی، حذف آلاینده‌ها از پساب‌های رنگرزی و پخت مواد دندانی استفاده می‌شود. بنابراین روش‌های سنتز متفاوتی برایشان گزارش شده است. هدف قسمت اول این گزارش معرفی این نانومواد، روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی ساختار و انتشار فراتبدیل این نانوذرات و بررسی اثر پارامترهای مختلف بر این نانوذرات است. در قسمت دوم نیز سازوکارهای فراتبدیل و کاربردهای نانوذرات شرح داده خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات فراتبدیل - نزدیک فروسرخ - نانوذرات نورتاب - لانتانید-مرکب امنیتی-آنتی‌استوکس

bastani@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

در چندین دهه اخیر، توجه بسیاری به تولید نانوذرات فراتبدیل (UCNP) یکنواخت با قابلیت کنترل شکل و اندازه آن‌ها به واسطه اهمیتشان در زمینه‌های مختلف نوری و عکسبرداری‌های پزشکی شده است [۱]. فراتبدیل یک فرایند آنتی استوکس است که در آن فوتون کم انرژی (معمولاً نزدیک فروسرخ و یا فروسرخ) تبدیل به فوتونی با انرژی بالاتر (فرابنفش و یا مرئی) در طی یک سازوکار دو و یا چند فوتونی می‌شود [۱-۴]. توانایی استفاده از انگیزش کم انرژی در این نانوذرات به آن‌ها ویژگی‌های خاصی داده است: ۱- اعمال کمترین خسارت نوری به بافت‌های زنده، ۲- فلورسانس ضعیف توسط پیش‌زمینه، ۳- حساسیت بالای شناسایی، ۴- افزایش عمق نفوذ، ۵- جذب قوی مادون قرمز نزدیک، ۶- بازده کوانتومی بالا، ۷- واکنش‌های نوری برگشت‌پذیر و قابل پیش‌بینی و ۸- طیف جذبی گسترده. به طور کلی، دو نوع سامانه دارای چنین توانایی هستند: فسفرهای غیرآلی آلاییده شده با یون‌های لانتانید و ترکیبات آلی حساسگر-فعال‌کننده [۲-۵]. منبع انگیزش این نانوذرات، لیزرهای ۹۸۰ نانومتر بوده که دارای خصوصیات ویژه‌ای مانند توان بالا، ارزان قیمت و متراکم هستند [۶]. نانوذرات فراتبدیل در ساختار اصلی‌شان دارای یک میزبان و یک یا چندین یون آلاییده‌کننده که شامل حساسگرها و فعال‌کننده‌ها هستند [۷]. پس از کشف این نانوذرات در سال ۱۹۶۰ توسط آژول و همکارانش، میزبان‌هایی از قبیل فلئوئوریدها، اکسیدها، کلریدها، اکسی‌سولفیدها و اکسی‌هالیدها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۷ و ۸]. در بین ترکیبات ذکر شده، میزبان‌های برپایه هالیدی و فلئوئوریدی دارای کمترین انرژی‌های فونونی بوده و در نتیجه مطلوب‌ترند. اما در عمل به دلیل جذب بالای رطوبت در هالیدهای سنگین وزن، ترجیحاً از خانواده فلئوئوریدی

استفاده می‌شود [۷ و ۹]. بنابراین طراحی این ذرات بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

۲- طراحی نانوذرات فراتبدیل

نانوذرات فراتبدیل دارای یک ساختار کلی هستند، تمامی آن‌ها دارای یک میزبان غیرآلی بوده که به یون‌های جاذب نور به عنوان حساسگر و یون‌های منتشرکننده نور تحت عنوان فعال‌کننده‌ها آلاییده شده‌اند. این یون‌ها غالباً یون‌های لانتانید هستند که به دلیل ساختار نزدبان مانند ترازهای انرژی و فضاهای خالی مابین‌شان، توانایی فراتبدیل از طریق فرایندهای چندگانه فوتون و نیز ممانعت از انتشارهای غیرتابشی در بین ترازهای برانگیخته را دارند. در طراحی این نانوذرات، انتخاب نوع یون‌ها و میزبان میزبان اهمیت زیادی دارد. یک میزبان باید دارای اندازه ذرات کوچک، شکل یکسان و توزیع اندازه ذرات باریک بوده و انرژی ساختار شبکه‌ای پائین داشته باشد تا بتواند نشرهای غیرتابشی را کم و انتشار فراتبدیل را زیاد کند. همچنین به منظور درگیر کردن کامل یون‌های آلاییده‌کننده، باید ساختار شبکه میزبان با یون‌ها مطابقت داشته باشد. [۱۰ و ۱۱].

یون‌های سه‌ظرفیتی لانتانید دارای ساختار الکترونی $4f^n 5s^2 5p^6$ با $n=0-14$ هستند. پوسته $4f$ نیمه‌پر، مسئول ویژگی‌های نوری و مغناطیسی منحصربه‌فرد این یون‌هاست. این موضوع سبب داشت ساختار ترازهای انرژی غنی در محدوده نزدیک فروسرخ، مرئی و فرابنفش طیف خواهد بود. چون پوسته‌های خارجی $5s$ و $5p$ باعث شیلدشدن پوسته‌ی داخلی $4f$ می‌شوند، بنابراین انتقالات الکترونی مستقل از محیط اطراف ماده میزبان خواهند بود. این یون‌های سه ظرفیتی بسته به کاربردها می‌توانند در میزبان‌های

چندین روش فیزیکی دیگر (مانند کندوپاش مغناطیسی). در مقابل، روش تر معمولاً شامل فرایندهای پایه حلالی است که در طی آن می‌توان پارامترهای مختلفی از قبیل زمان واکنش، غلظت، pH و افزودنی‌ها را در حین فرایند تنظیم کرد و در نتیجه می‌توان به کنترل خوب بر روی خلوص فازی، همگونی شیمیایی، اندازه و ریخت‌شناسی محصول نهایی دست یافت. درمقایسه با روش خشک که نیازمند شرایط شدید مانند دمای بالا، فشار بالا و یا خلا شدید است، روش تر معمولاً تحت شرایط ملایم‌تری انجام می‌شود که به کاهش انرژی مصرفی و نیز هزینه‌های نهایی، کمک می‌کند. بنابراین روش‌های سنتز تر شامل رسوبی، سل-ژل، هیدروترمال/سولوترمال، تجزیه گرمایی، ماکروویو، میکروامولسیون و غیره می‌باشد، مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۳ و ۲۴]. در جدول ۱، روش‌های مختلف سنتز این نانوذرات با هم مقایسه شده‌اند [۲۵].

۴- روش‌های مشخصه‌یابی نانوذرات فراتبدیل

معمولاً بررسی ساختار نانومواد فراتبدیل به دلیل وابستگی خواص فیزیکی مواد به ساختارشان، از درجه اهمیت بالایی برخوردار است. اولین مرحله بررسی ساختار، مشخصه‌یابی ساختار بلورین نانومواد به معنای اندازه بلورها، تک‌بلور بودن و یا جهت‌گیری بلورها به منظور بررسی خواص الکتریکی، مغناطیسی و نوری آن‌هاست. مرحله بعدی بررسی ساختار و مطالعه مورفولوژی نانوذرات است. نهایتاً نورتابی و انتشارات فراتبدیل این نانوذرات مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴-۱- روش‌های مشخصه‌یابی ساختار بلورین

به منظور تعیین ساختار بلورین، جهت رشد و اندازه ذرات بلورها، ساختار شیمیایی و ریخت‌شناسی نمونه‌ها، در پژوهش‌های مختلف از روش‌های تفریق نوری اشعه ایکس [۲۵ و ۲۸]، میکروسکوپ الکترونی روبشی [۲۹ و ۳۰]، میکروسکوپ الکترونی روبشی با صدور میدانی [۳۰]، میکروآنالیز الکترون پویشی [۱۶ و ۲۱]، میکروسکوپ انتقال الکترونی، گرماسنج افتراقی و گرماسنجی روبش تفاضلی [۲۹] استفاده گردیده است.

۴-۲- روش‌های مشخصه‌یابی نشر فراتبدیل

طیف نشر و طیف انگیزش نورتابی نانوذرات توسط اسپکتروفلوئومتر مجهز به منبع نوری جهت انگیزش (به ترتیب لامپ زنون و لیزر ۹۸۰ نانومتر) ثبت می‌شوند (شکل ۲). طول عمر نورتابی نانوذرات نیز توسط یک نوسان‌ما به همراه یک لیزر قابل تنظیم به عنوان منبع انگیزش ضبط می‌گردد [۳۱ و ۳۲]. بنابراین به منظور اندازه‌گیری و بررسی طیف انتشار نشر فراتبدیل، نورتابی نانوذرات، شدت انتشار فراتبدیل و همچنین بررسی انتقالات بین ترازهای انرژی، از روش‌های طیف سنجی نوری [۲۸ و ۲۵ و ۲۸]، رامان و مادون قرمز [۳۱ و ۲۸ و ۳۲]، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنجی نورتابی [۳۱ و ۳۳ و ۳۴] و انتقال انرژی بین گروه‌های حساسگر و فعال‌کننده با استفاده از Time-Resolved Photo Luminescence measurement [۳۵] انجام شده است.

۵- پارامترهای موثر بر انتشار فراتبدیل

وابسته به روش سنتز انتخابی و نیز کاربرد نانوذرات فراتبدیل، پارامترهای متفاوتی بر انتشار فراتبدیل اثرگذارند: نوع یون‌های لانتانید و غلظت آن‌ها، میزان پیش‌ماده‌های مورد استفاده، اندازه نانوذرات فراتبدیل، شکل و فاز بلورین، زمان و دمای واکنش، نوع و میزان افزودنی‌ها و عامل فعال سطح، شدت منبع انگیزش، pH و غیره می‌باشد [۱۷].

مختلفی از فلئوئوراید‌ها تا اکسیدها آلاینده شوند. انتقالات بین ترازهای مختلف 4f غیرمجازند (تغییری در ممان دوقطبی ایجاد نمی‌شود) و خطوط جذبی باریک هستند. ویژگی‌هایی از قبیل تنوع زیاد طول موج‌های نشر و جذب، عدم وابستگی به میزبان و ازدست دادن انرژی ارتعاشی کم، یون‌های لانتانید را گزینه‌ای مناسب برای تبدیل طیفی قرار داده‌است. لانتانیدها به منظور دستیابی به ویژگی‌های نوری فروتبدیل و فراتبدیل، در جامدهای مختلفی از قبیل کریستال‌ها، لیف‌ها و یا سرامیک‌های شیشه‌ای تلقیح شده‌اند. در فرایند فراتبدیل، معمولاً یون‌ها در میزبانی با انرژی فونون کم به منظور کاهش آسایش چندفونونی میزبان مثل فلئوئوریدها، کلریدها، یودیدها و برومیدها و میزبان‌هایی با انرژی فونون بالاتر مانند اکسیدها، مثل سیلیکات‌ها، برات‌ها و یا فسفات‌ها آلاینده می‌شوند. ساختار ترازهای انرژی مستقل از میزبان است، اگرچه، انرژی فونون ممکن است بر روی انتقالات غیرتابشی اثرگذار باشد [۱۲].

۲-۱- انتخاب ترکیب مناسب حساسگر- فعال‌کننده

در نانوذرات حاوی یک نوع آلاینده‌کننده، دو عامل بر روی انتشار فراتبدیل مؤثرند: غلظت یون فعال‌کننده و فاصله بین یون‌ها. اما در سامانه‌های حاوی چند نوع آلاینده‌کننده، عوامل بیشتری دخیل خواهند بود. در این حالت، انتخاب یون‌های حساسگر و فعال‌کننده وابسته به انتقال انرژی بین آن‌ها و عدم همپوشانی طیف انتشارهایشان است. در شکل ۱ طیف‌های انتشار ۳ جفت آلاینده‌کننده آورده شده است [۱۳].

جاذب‌ترین یون لانتانید، یون Yb^{3+} است که توانایی جذب طول موج ۹۸۰ نانومتر و انتقال آن به یون منتشرکننده‌ای که دارای سطح انرژی مشترک است را دارد. در حین انتقال انرژی از یون جاذب، یون منتشرکننده در حالت برانگیخته متا قرارگرفته و زمان طولانی برای دریافت انرژی دارد. به همین منظور لازم است غلظت یون جاذب بیشتر از یون منتشرکننده باشد (۲۰-۳۰٪ و ۰۵-۲٪ به ترتیب). در کنار یون جاذب ایتربیوم، از یون‌های نشردهنده تولیوم (Tm^{3+})، اربیوم (Er^{3+}) و هولمیوم (Ho^{3+}) استفاده می‌شود که تحت برانگیزش ۹۸۰ نانومتر، به ترتیب نشر سبز و قرمز، فرابنفش و آبی و قرمز و نزدیک فروسرخ، سبز و قرمز را دارند [۱۳ و ۱۵].

یک جفت حساسگر-فعال‌کننده باید دارای خصوصیات زیر باشد:

۱. یون حساسگر دارای ساختار تراز انرژی ساده باشد در دسترس بوده و منبع نوری مورد نیاز جهت انگیزش آن از لحاظ اقتصادی، مقرون به صرفه باشد. به طور مثال، یون Yb^{3+} دارای ساختار تراز انرژی ساده بوده و با منبع لیزر ۹۸۰ نانومتر کار می‌کند.
 ۲. طول عمر تراز برانگیخته یون حساسگر زیاد باشد.
 ۳. یون حساسگر باید دارای جذب سطح مقطعی بزرگ باشد.
 ۴. ساختار ترازهای انرژی یون فعال‌کننده، نردبانی بوده و دارای تراز انرژی برانگیخته با طول عمر بالا باشد و فضاهای خالی انرژی اش با یون حساسگر مطابقت کامل داشته باشد.
- یون فعال‌کننده به منظور استفاده در مصارف خاص، دارای کانال‌های روشنایی باشد. مثلاً یون Tm^{3+} با انتشار در ۸۰۰ نانومتر در عکس‌برداری پزشکی در عمق بافت‌ها به‌کار می‌رود [۱۶ و ۱۷].

۳- سنتز نانوذرات فراتبدیل

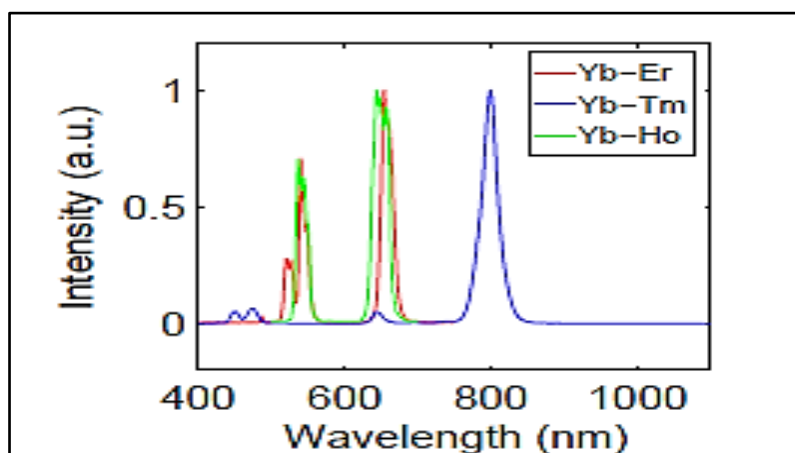
سنتز نانوذرات خاک نادر دارای ۲ روش کلی است: روش خشک و روش تر. روش خشک مانند روش‌های سنتز مانند واکنش حالت جامد، روش خود رشد و

و ننگ و همکارانش به بررسی اثر شعاع یونی یونهای خاک نادر مورد استفاده در نانوذرات فراتبدیل پرداختند و بیان کردند با افزایش شعاع یونی این یونها، اثر سدکنندگی انرژی آنها کمتر شده و در نتیجه تبدیل بلورهای ششوجهی به چهاروجهی به انرژی کمتری نیاز داشته و آسانتر اتفاق می افتد. در جدول شماره ۲، اثر شعاع یونی این یونها بر روی شکل، اندازه و فاز نانوذرات فراتبدیل آورده شده است [۴۹].

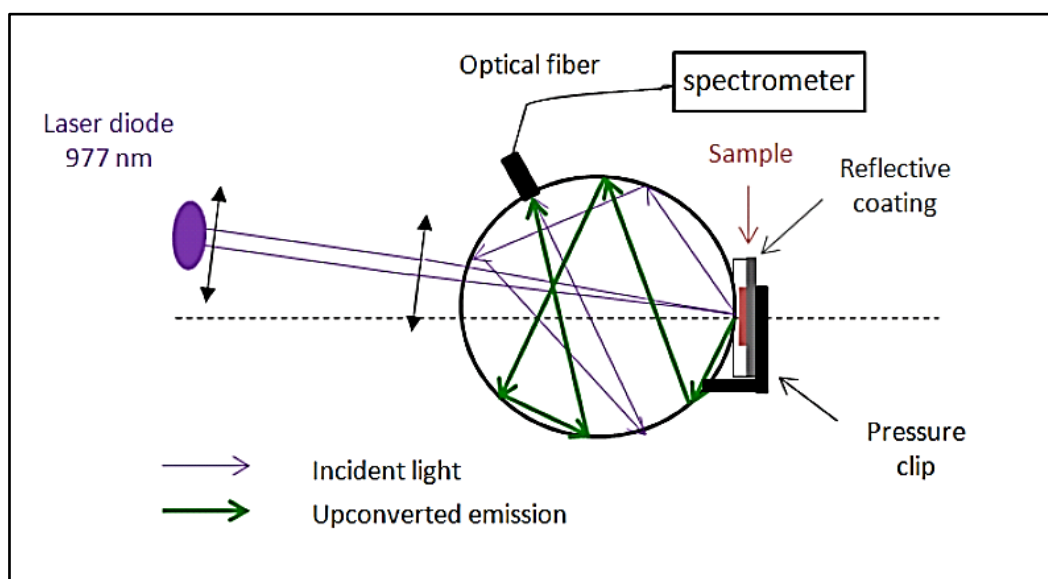
در پژوهشهای دیگری به بررسی اثر چنگاله پرداخته شد. به طور مثال لو و همکارانش به بررسی اثر چنگالهها بر روی نورتایی نانوذرات $Y_2O_3:Yb,Er$ پرداخته و دریافتند که استفاده بیش از مقدار بحرانی از چنگاله سبب بروز نواقص بر روی سطح نانوذرات شده که موجب افزایش خاموشی و بالابردن احتمال آسایشهای غیرتابشی شده و در نتیجه آن، بازده نورتایی کاهش می یابد [۵۱ و ۵۰].

دو گروه پژوهش و و و همکارانش و یانگ و همکارانش به هنگام بررسی اثر اندازه ذرات بر انتشار فراتبدیل از نزدیک فروسرخ به فرابنفش دریافتند با کاهش اندازه ذرات، شدت انتشار فراتبدیل افزایش می یابد [۴۵ و ۴۶]. با بررسی اثر دما بر روی اندازه ذرات، تجمع ذرات بر اثر افزایش دما مشاهده شد که منجر به افزایش اندازه ذرات تا مقیاس میکرون می شد. اندازه ذرات بر روی طول موج نشر فراتبدیل توسط آنها موثر است.

در مطالعات دیگر به منظور یافتن رابطه غلظت و انتشار فراتبدیل مشاهده شد با افزایش غلظت یون Er^{3+} از ۰٫۲ تا ۲ درصد مول، شدت انتشارها افزایش و بیشتر از آن موجب کاهش انتشار فراتبدیل می شود تا جایی که در غلظت ۸٪، پدیده خاموشی مشاهده می شود. همچنین، با افزایش غلظت یونهای لانتانید، انتقال ساختار چهاروجهی نانوذرات به ششوجهی مشاهده شد به عنوان یک تبدیل غیرمنظم به منظم انجام شد [۲۵-۲۳ و ۱۷]. با افزایش بیشتر غلظت یونهای خاک نادر، انتقال انرژی بین این یونها افزایش یافته و در نتیجه شدت انتشار کاهش می یابد و نیز سبب ایجاد ناخالصی در نمونه می گردد [۳۳ و ۳۴ و ۳۶-۴۸].



شکل (۱) طیفهای انتشار ۳ جفت حساسگر فعال کننده [۱۲]



شکل (۲) طرحواره ای از برپایی مورد استفاده به منظور اندازه گیری بازده فراتبدیل [۳۶]

جدول (۱) روش‌های مرسوم آماده‌سازی نانوذرات فراتبدیل با یون‌های لانتانید آلاینده شده [۲۵]

روش سنتز	فرایند	مزیت	معایب	محصولات
رسوب‌دهی	انحلال‌پذیری کم، رسوب‌دهی بدون الگو خاص و فواصل منظم	واکنش ساده و سریع، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه و بدون نیاز به دما یا فشار بالا	کنترل کم بر روی شکل و اندازه ذرات، معمولاً تجمع رخ می‌دهد، بازپخت با دمای بالا، مرحله تکلیس موجب تجمع می‌گردد	LuPO ₄ YbPO ₄ NaYF ₄ BaYF ₄ Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Y ₂ O ₃ LaPO ₄ NaGdF ₄
احتراقی	روش مورد استفاده در تهیه اکسیدهای فلزی، تشکیل همراه با حرارت بسیار و نیرو محرکه احتراق است	روش سنتز بسیار سریع، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه، هزینه کم انرژی	کنترل بسیار اندک بر روی شکل، اندازه و خلوص نانوذرات، تجمع قابل توجه ذرات	Y ₂ O ₃ Lu ₂ O ₃ LaPO ₄ Gd ₃ GaO ₁₂ ZnO
سل - ژل	روش معمول تولید اکسیدهای فلزی، مواد حاصل مشابه محصول سنتز احتراقی هستند	مواد اولیه استات‌ها و آلکوکسی‌های فلزی ارزان قیمت هستند، واکنش ساده	کنترل کم بر روی شکل و اندازه ذرات، نیاز به بازپخت با دمای بالا، مرحله تکلیس موجب تجمع می‌گردد	CaS ZrO ₂ Gd ₂ O ₃ BaTiO ₃ TiO ₂ LuF ₃ NaLuF ₄ NH ₄ Lu ₂ F ₇
با کمک مایکروویو	استفاده از تابش ۳۰۰-۳۰۰۰ وات، گیت‌هترتز به منظور حرارت‌دهی مخلوط واکنش	افزایش سرعت واکنش، شرایط واکنش خفیف‌تر، کاهش انرژی مصرفی، قابلیت بازتولید بالا	نیاز به تابش خاص مایکروویو، انتخاب محدود حلال	Y ₂ O ₃ InGaP InP M ₂ O ₃ (M=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) NaYF ₄ LiYF ₄ GdF ₃
میکرومولسیون یا روش معکوس میسل	استفاده از محیط آبی داخلی میسل معکوس در حلال‌های آلی به عنوان راکتورهای در مقیاس نانو	بسیار متنوع و چندمنظوره، فرایند تجدیدپذیر، نانوذرات پراکنده شده و همگون، کنترل بر روی شکل و اندازه نانوذرات نهایی	استفاده از حلال‌های آلی، ظرفیت تولید کم	NaYF ₄ Y ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ YVO ₄ XO ₂ (X=Ce, Sn, Zr) SrTiO ₄ Sr ₂ TiO ₄ Ba ₂ TiO ₄ XZrO ₃ (X=Sr, Ba, Pb)
شعله	در فاز گاز مواد به وسیله سوخت هیدوکرینی و اکسیژن به عنوان اکسیدکننده به داخل منبع شعله هدایت شده، انرژی حرارتی سبب تشکیل نانوذرات بلورین می‌شود	محصول با خلوص بالا، توزیع اندازه ذرات باریک، از لحاظ اقتصادی و زمان مقرون به صرفه، کنترل آسان بر مورفولوژی، قابل استفاده در مقیاس صنعتی	تجمع قابل ملاحظه ذرات، پیچیدگی در تهیه مواد چندجزئی	TiO ₂ SiO ₂ Y ₂ O ₃ La ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃
تجزیه گرمایی	حرارت‌دهی لانتانیدها در حلال غیرقطبی لا دمای جوش بالا و در حضور میزبان	تولید نانوبلورهای پراکنده شده با کنترل عوامل موثر بر مورفولوژی، دستیابی به اندازه ذرات مطلوب ممکن است	امکان تولید محصولات جانبی سمی	Y ₂ O ₂ S Y ₂ O ₃
پچینی بهبود یافته	تولید اکسیدهای فلزی پراکنده شده	سنتز با دمای پائین، کنترل خوب استوکیومتری، اندازه ذرات باریک و ریخت‌شناسی یکپارچه		Y ₂ O ₃ SYSZ



گروه	یون خاک نادر آلاییده‌کننده	شعاع یونی (برحسب انگستروم)	نانوذرات NaYF ₄ :10%RE		
			فاز	شکل	اندازه (برحسب نانومتر)
۱	Lu	۰٫۸۵	۴وجهی	نانوکره	۶۵-۴۵
	Yb	۰٫۸۶			
	Tm	۰٫۸۷			
	Er	۰٫۸۸			
	Ho	۰٫۸۹			
	Dy	۰٫۹۱			
	Tb	۰٫۹۲			
۲	Gd	۰٫۹۴	۶وجهی	نانوميله	۱۱۰-۷۰
	Eu	۰٫۹۶			
	Sm	۰٫۹۶			
	Nd	۱٫۰۰			
	Pr	۱٫۰۱			
۳	Ce	۱٫۰۳	۶وجهی	نانوميله	بیشتر از ۱۰۰
	La	۱٫۰۶			

4. C. J. Caling, M.Sc Lond, "The use of upconverting nanoparticle to drive organic photoreaction", 2007.

5. Q. Lu, Y. Hou, A. Tang, Y. Lu, L. Lv, F. Teng, "Controlled synthesis and defect dependent upconversion luminescence of

6. X. Wang, G. Shan, K. Chao, Y. Zhang, R. Liu, L. Feng, Q. Zeng, Y. Sun, Y. Liu, X. Kong, "Effects of Er³⁺ concentration on UV/blue upconverted luminescence and a three-photon process in the cubic nanocrystalline Y₂O₃:Er³⁺", Materials Chemistry and Physics, 99, 2006.

7. E. L. Cates, M. Cho, and J-H. Kim, "Converting visible light into uvc: microbial inactivation by Pr³⁺-activated upconversion materials", Environ. Sci. Technol, 2011.

8. A. Monguzzi, M. Frigoli, C. Larpent, R. Tubino, F. Meinardi, "Low-power-photon up-conversion in dual-dye-loaded polymer nanoparticles", Advanced Materials, 2013.

9. T. N. S-Rachford, F. N. Castellano, "Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation", Coordination Chemistry Reviews 254, 2560-2573, 2010.

10. F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu, "Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles", NATURE MATERIALS, VOL 10, 2011.

11. T. T.Y. Yan, "Rare earth nanotechnology", Pan Stanford publishing, 2012.

12. M. Lin, Y. Zhao, S. Wang, M. Liu, Z. F. Duan, Y. M. Chen, F. Li, F. Xu, T. J. Lu, "Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications", Biotechnology Advances, 30, 1551-1561, 2012.

۶- نتیجه‌گیری

هدف این گزارش معرفی نانوذرات با ویژگی فراتبدیل بود. این ذرات توانایی تبدیل فوتون‌های کم‌انرژی به فوتون‌هایی با انرژی بالاتر را دارند. با انتخاب میزبان مناسب و یون‌های حساسگر و فعال‌کننده می‌توان از این نانوذرات در زمینه‌های مختلف از قبیل تصویربرداری‌های پزشکی، سنسورها، پیل‌های خورشیدی، پوشش‌های ضد میکروبی، درمان بیماری و سرطان، رهایش دارو، حذف آلاینده‌ها از پساب‌های رنگرزی و نیز پخت مواد دندانی استفاده کرد. در میان روش‌های سنتز این نانوذرات، روش‌های گرمایی، احتراقی، تجزیه گرمایی، حالت جامد، سل-ژل، گرم‌حلالی و پچینی بهبود یافته بیشتر مورد استقبال قرار گرفته‌اند که بسته به زمینه کاربرد، یکی از آن‌ها انتخاب می‌شود. عوامل مختلفی از قبیل نوع و غلظت یون‌های مورد استفاده، اندازه و شکل و ساختار بلورها، زمان و دمای واکنش، pH، نوع و میزان چنگاله بر شدت نشر فراتبدیل این ذرات اثر گذارند. بدین منظور از روش‌های مشخصه‌یابی مانند XRD، SEM، TEM، DSC به منظور تعیین خواص بلورین، شکل، اندازه و فاز و ریخت‌شناسی نانوذرات و از اسپکترتومتری نورتابی به جهت ثبت و بررسی طیف نشر نانوذرات فراتبدیل استفاده می‌شود.

۷- منابع

1. W. Huang, C. Lu, C. Jiang, W. Wang, J. Song, Y. Ni, Z. Xu, "Controlled synthesis of NaYF₄ nanoparticles and upconversion properties of NaYF₄:Yb, Er (Tm)/FC transparent nanocomposite thin films", Journal of Colloid and Interface Science, 2012.
2. E. L. H. Cates, "Development of visible-to-ultraviolet upconversion phosphors for light-activated antimicrobial technology", Georgia Institute of Technology, United States, 2013.
3. E. W. Barrera Bello, "Lanthanide-based dielectric nanoparticles for upconversion luminescence", Tarragona, 2013.

27. A. Pandey, V. K. Rai, R. Dey, K. Kumar, "Enriched green upconversion emission in combustion synthesized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor", *Materials Chemistry and Physics*, 139, 483e488, 2013.
28. G. Kaur, Y. Dwivedi, A. Rai, S.B. Rai, "Green and NIR sensitized luminescent nanophosphor: Preparation, characterization and application", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95, 511–516, 2012.
29. D. K. Mohanty, V. K. Rai, "Spectroscopy and visible frequency upconversion in $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}:\text{TeO}_2-\text{ZnO}$ glass", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 121 ,p:9–13, 2014.
30. L. Shi, C. Li, Q. Shen, Z. Qiu, "White upconversion emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped LiTaO_3 polycrystals", *Journal of Alloys and Compounds* 591 ,2014.
31. L. Shi, C. Li, Q. Shen, Z. Qiu, "White upconversion emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped LiTaO_3 polycrystals", *Journal of Alloys and Compounds* 591 ,2014.
32. A. Stepuk, D. Mohn, R. N. Grass, M. Zehnder, K. W. Kramer, F. Pelle, A. Ferrier, W. J. Stark, "Use of NIR light and upconversion phosphors in light-curable polymers", *dental materials* 28 ,p:304–311, 2012.
33. W. Xiantao, L. Yong, C. Xuerui, C. Yonghu, Y. Min, "Strong dependence of upconversion luminescence on doping concentration in holmium and ytterbium co-doped Y_2O_3 phosphor", *Journal of rare earth*, 29, 6, Jun, 2011.
34. F.A. Bomfim, J.R. Martinelli, L.R.P. Kassab, N.U. Wetter, J.J. Neto, "Effect of the ytterbium concentration on the upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{PbO}-\text{GeO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 ,2008.
35. L. Li, H. Lin, X. Zhao, Y. Wang, X. Zhou, C. Ma, X. Wei, "Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence in Yb^{3+} , Tm^{3+} co-doped Lu_2O_3 nanophosphors", *Journal of Alloys and Compounds* 586 ,2014.
36. R. Adhikari, B. Joshi, R. N.Garcia, E. DelaRosa, S. W.Lee, "Microwave hydrothermal synthesis and infrared to visible upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth molybdate nanopowder", *Journal of Luminescence*, 145, 866–871, 2014.
37. X. Yu, M. Li, M. Xie, L. Chen, Y. Li, Q. Wang, "Dopant-Controlled Synthesis of Water-Soluble Hexagonal NaYF_4 Nanorods with Efficient Upconversion Fluorescence for Multicolor Bioimaging", *Nano Research*, 3, 51–60, 2010.
38. Q. Lu, Y. Hou, A. Tang, Y. Lu, L. Lv, F. Teng, "Controlled synthesis and defect dependent upconversion luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$, Er nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, 115, 074309, 2014.
13. E. W. Barrera, M. C. Pujol, J. J. Carvajal, X. Mateos, R. Sole, J. Massons, A. Speghini, M. Bettinelli, C. Cascales, M. Aguilo, F. Diaz, "Upconversion emission in $(\text{Ln},\text{Yb}):\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ nanocrystals for white light generation", *Journal of Physics* ,2014.
14. B.S. Cao, J.L. Wu, Z.Q. Feng, B. Dong, "Investigation of near-infrared-to-ultraviolet upconversion luminescence of Tm^{3+} doped NaYF_4 phosphors by Yb^{3+} codoping", *Materials Chemistry and Physics*, 2013.
15. D. P.Dutta, A.Ballal, "Optical properties of sonochemically synthesized rare earth ionsdoped BaTiO_3 nanophosphors: Probable candidate for white light emission", *Journal of Luminescence*, April, 2014.
16. C.R. Kasavulu, S. S. Yi, "Structural, thermal and spectroscopic properties of highly Er^{3+} -doped novel oxyfluoride glasses for photonic application", *Material Research Bulletin*, March, 2014.
17. B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, U. O. Mendez, "Microwave hydrothermal and solvothermal processing of materials and compounds", 2012.
18. R. Chen, V. D. Ta, F. Xiao, Q. Zhang, H. Sun, "Multicolor hybrid upconversion nanoparticles and their improved performance as luminescence temperature sensors due to energy transfer", *small* 9, 7, 1052–1057,2013.
19. R. Adhikari, B. Joshi, R. Narro-Garcia, E. De la Rosa, S. Wohn Lee, "Microwave hydrothermal synthesis and infrared to visible upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth molybdate nanopowder", *Journal of Luminescence* 145 ,2014.
20. M. Pokhrel, A. k.Gangadharan, D. K.Sardar, "High upconversion quantum yield at low pump threshold in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped La_2O_3 phosphor", *Materials Letters* 99 ,2013.
21. F. Wang, F. Song, G. Zhang, Y. Han, Q. Li, C. Ming, J. Tian, "Upconversion and pump saturation mechanisms in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystals", *Journal of Applied Physics* 115, 134310 ,2014.
22. B. Xue, J. Sun, "Upconversion emission properties and tunable morphologies of $\text{Y}_6\text{WO}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphor", *Infrared Physics & Technology* 62 ,2014.
23. A. Monguzzi, M. Frigoli, C. Larpent, R. Tubino, F. Meinardi, "Low-power-photon up-conversion in dual-dye-loaded polymer nanoparticles", *Advanced Materials* ,2013.
24. I. Etchart, "Metal Oxides for Efficient Infrared to Visible Upconversion", *Doctoral thesis*, Cambridge, UK, August, 2010.
25. www.luminochem.com/special-security-pigments-for-security-printing-inks
26. J. M. Meruga, W. M. Cross, P. S. May, Q. Luu, G. A. Crawford, J. J. Kellar, "Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks", *Nanotechnology*, 23, 2012.



- Conversion Fluorescence", *Advanced Functional Materials*, 16, 2324-2329, 2006.
47. Y. Min, J. Li, F. Liu, P. Padmanabhan, E. K. L. Yeow, B. Xing, "Recent Advance of Biological Molecular Imaging Based on Lanthanide-Doped Upconversion-Luminescent Nanomaterials", *Review, Nanomaterials*, 4, 129-154, 2014.
48. Y. Sun¹, Y. Chen, L. Tian, Y. Yu¹, X. Kong, J. Zhao, H. Zhang, "Controlled synthesis and morphology dependent upconversion luminescence of NaYF₄:Yb, Er nanocrystals", *Nanotechnology*, 18, 2007.
49. T. Jiang, W. Qin, J. Zhou, "Controllable synthesis and crystal structure determined upconversion luminescence properties of Tm³⁺ (Er³⁺) ions doped YbF₃ and NaYbF₄ Crystals", *Jornalof Alloy and Compounds*, 593, 79-86, 2014.
50. S. Moslemizadeh, M. Vaez-zadeh, H. Jamnezhad, "UV-blue up-conversion phenomena in Nd³⁺ doped CaCl₂ nano-crystals", *Chinese Journal of Physics*, 2012.
51. X. Li, F. Zhang, D. Zhao, "Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges", *REVIEW, Nano Today*, 8, 643-676, 2013.
52. M. V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han, U. J. Krull, "Lanthanide Upconversion Nanoparticles and Applications in Bioassays and Bioimaging: A Review", *University of Toronto Mississauga, Canada*, 2014.
39. G. S. Yi, G. M. Chow, "Synthesis of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals with Efficient Up-40. Y₂O₃: Yb,Er nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, 115, 074309, 2014.
41. R. Chai, H. Lian, Z. Cheng, C. Zhang, Z. Hou, Z. Xu, J. Lin, "Preparation and characterization of upconversion luminescent NaYF₄:Yb, Er (Tm)/PS bulk transparent nanocomposites through in situ polymerization", *Journal of Colloid and Interface Science*, 345, 262-268, 2010.
42. Y. Zhai, C. Zhu, J. Ren, E. Wang, S. Dong, "Multifunctional polyoxometalates-modified upconversion nanoparticles: integration of electrochromic devices and antioxidants detection", *Royal Society of Chemistry*, 49, 2400-2402, 2013.
43. J. Chen, J. X. Zhao, "Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing", *Review, Sensors*, 2012.
44. F. T. Hosseini, A. S. Alvani, M. Taherian, H. Sameei, S. Mousakhani, "Up-conversion photoluminescence: theory to application", *Journal of studies in color world*, 2, 23-28, 2012.
45. Z. Gu, L. Yan, G. Tian, S. Li, Z. Chai, Y. Zhao, "Recent advances in design and fabrication of upconversion nanoparticles and their safe theranostic applications", *Advanced Materials*, 2013.
46. H. Liu, "Advancing upconversion emissions for biomedical imaging", *Doctoral Thesis, Lund University, Sweden*, 2014.