

مروری بر روش‌های سنتز و کاربرد نانوذرات فراتبدیل نوری

(قسمت دوم - سازوکار فراتبدیل و کاربرد نانوذرات فراتبدیل)

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

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

۲- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

۳- گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

چکیده

در قسمت اول، به معرفی نانوذرات فراتبدیل با توانایی جذب فوتون‌های کم‌انرژی و نشر فوتونی با انرژی بالاتر، روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی آن‌ها پرداخته شد. در این قسمت هدف بررسی سازوکارهای فراتبدیل و نیز معرفی کاربردهای نانوذرات فراتبدیل در صنایع مختلف است. 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.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات فراتبدیل - نزدیک فروسرخ - نانوذرات نورتاب - لانتانید-مرکب امنیتی-پوشش-درمان سرطان-دارورسانی

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 آلاینده 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 آلاینده‌کننده که شامل حساسگرها و فعال‌کننده‌ها هستند [۷]. پس از کشف این نانوذرات در سال ۱۹۶۰ توسط آزل و همکارانش، میزبان‌هایی از قبیل فلئوریدها، اکسیدها، کلریدها، اکسی‌سولفیدها و اکسی‌هالیدها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۷ و ۸]. در بین ترکیبات ذکر شده، میزبان‌های برپایه هالیدی و فلئوریدی دارای کمترین انرژی‌های فوتونی بوده و در نتیجه مطلوب‌ترند. اما در عمل به دلیل جذب بالای رطوبت در هالیدهای سنگین وزن، ترجیحاً از خانواده فلئوریدی استفاده می‌شود [۷ و ۹]. بنابراین طراحی این ذرات بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

۲- سازوکار عملکرد نانوذرات فراتبدیل

سازوکار فراتبدیل برپایه برهم‌کنش‌های بین یون‌های آلاینده شده است [۱۰]. فراتبدیل دارای ۵ سازوکار کلی است: جذب تراز برانگیخته (ESA)، فراتبدیل ناشی از انتقال انرژی (ETU)، فراتبدیل مشارکتی، نزول فوتون (PA)، و فراتبدیل ناشی از مهاجرت انرژی (EMU) [۱۱]. هر سامانه فراتبدیل سازوکار مخصوص به خود را دارد، به طور مثال سازوکار اول شامل یک یون تنهاست و زمانی رخ می‌دهد که غلظت یون آلاینده‌کننده کم باشد. و سازوکار دوم به هنگام حضور ۲ فوتون و غلظت آلاینده‌کننده بالا رخ می‌دهد [۱۱ و ۱۶]. در شکل ۲، نمایی ساده از فرایندهای انتقال انرژی پس از جذب نور در سامانه نشان داده شده است [۱۱].

۱-۲- جذب تراز برانگیخته

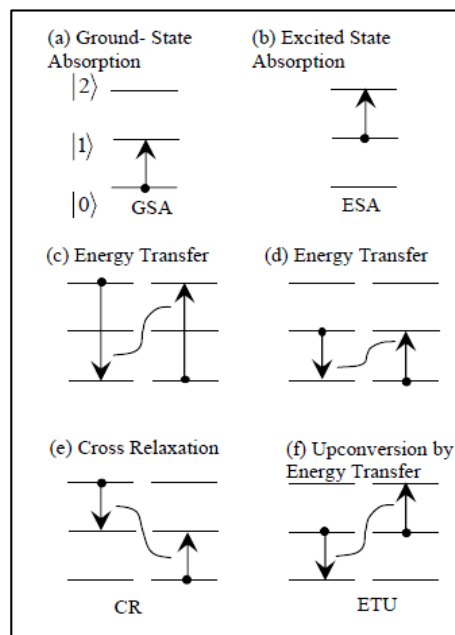
اولین سازوکار فراتبدیل، جذب تراز برانگیخته است. بلوتم برگن در سال ۱۹۵۹ بیان کرد که فوتون‌های نزدیک فروسرخ می‌توانند در حین جذب، شناسایی و شمرده شوند. این فرایند، فرایندی ضعیف معرفی شده است [۱۰]. در این فرایند مطابق شکل ۳، ابتدا الکترون‌های جاذب در تراز پایه قرار گرفته (G) و با جذب انرژی به اولین تراز برانگیخته (E1) می‌روند. به این انتقال، جذب تراز پایه گفته می‌شود. به دلیل عمر بالای این تراز شبه‌پایدار، دومین فوتون هم جذب می‌شود. بنابراین انتقالات به ترازهای بالاتر (E2) رخ خواهد داد. به این فرایند، جذب تراز برانگیخته گفته می‌شود. بازگشت این فوتون‌ها به تراز پایه، سبب نشر فوتونی پراانرژی و با طول موج کمتر (فراتبدیل) خواهد شد.

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، ETU در بعد میکروسکوپی، براساس انتقال انرژی تابش‌های دو یون همسایه است. این انتقال انرژی بین یون‌های تراز پایه (G) و تراز برانگیخته (E1) و یون‌های تراز برانگیخته (E2) اتفاق می‌افتد. در این سازوکار، یون‌های انرژی‌دهنده و انرژی‌گیرنده، همان حساسگرها و فعال‌کننده‌ها هستند. برهم‌کنش‌های بین یون‌ها از نوع برهم-کنش‌های کولن و اندروالس هستند.

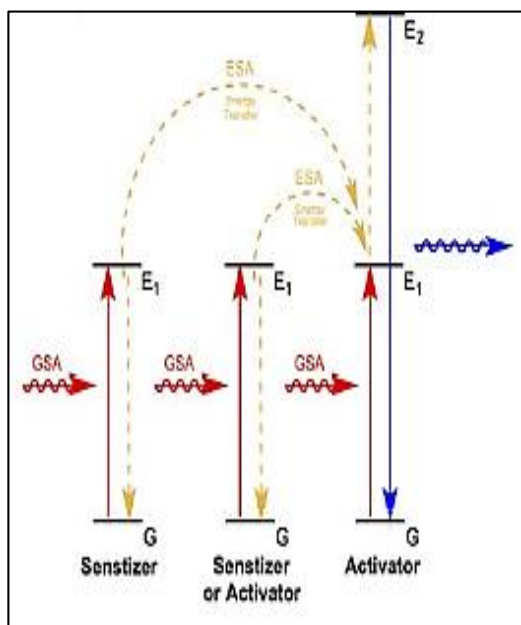
به دلیل بالا بودن تعداد یون‌های مرتبط با هم، انتقال انرژی بین یون‌ها فرایندی پیچیده است. به طور کلی سه نوع انتقال انرژی وجود دارد: حساسگر-حساسگر، فعال‌کننده-فعال‌کننده، حساسگر-فعال‌کننده. دوانتقال اولی بیانگر مهاجرت اکسی‌تاسیون و یا نفوذ انرژی در طول کریستال است. مهاجرت برانگیخته وابسته به غلظت حساسگر بوده و منجر به رفتارهای تأخیر نورتابی می‌شود. این مهاجرت در انتشار فراتبدیل بسیار موثر است [۱۰].

۳-۲- فراتبدیل مشارکتی

سازوکار دیگر فراتبدیل، فرایندی مشارکتی شامل حساس کردن مشارکتی و پرتو دهی مشارکتی است. این واکنش مشارکتی در غیاب فرایند ETU است. در این حالت اجازه انتقال انرژی در تراز یون یگانه به دلیل پایین بودن غلظت یون‌ها وجود ندارد [۱۰]. در شکل ۵، نمایی از فرایند فراتبدیل از طریق حساس کردن مشارکتی نشان داده شده است [۱۱].



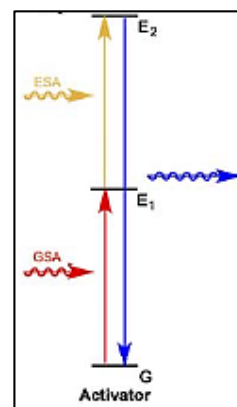
شکل (۱) نمای ساده فرایند انتقال انرژی در سازوکار فراتبدیل [۱۷]



شکل (۴) طرح‌واره فرایند حساس کردن مشارکتی [۲۵]

به بیان دیگر، در سامانه‌های چندجزئی حاوی یک ماتریس میزبان غیرآلی و آلاینده‌کننده، سازوکار جذب و انتشار فراتبدیل تحت ۴ مرحله رخ می‌دهد:

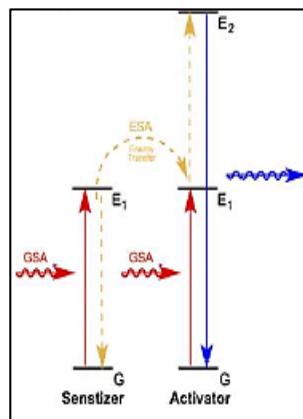
۱. جذب نور توسط مولکول‌های حساسگر و تولید اولین تراز برانگیخته یکتایی،
۲. انجام عبور درون سامانه‌ای و انتقال از یکتایی به سه‌تایی،
۳. انتقال انرژی به سمت ترازهای سه‌تایی شبه‌پایدار توسط مولکول‌های فعال‌کننده،
۴. نابودی از سه‌تایی به سه‌تایی که سبب افزایش انرژی و در نتیجه فراتبدیل می‌شود (شکل ۶). این سازوکار فراتبدیل در مولکول‌ها برای تبدیل پرتو برانگیخته قرمز یا سبز به انتشار آبی است [۱۰ و ۱۵].



شکل (۲) سازوکار جذب تراز برانگیخته [۱۰]

۲-۲- فراتبدیل ناشی از انتقال انرژی

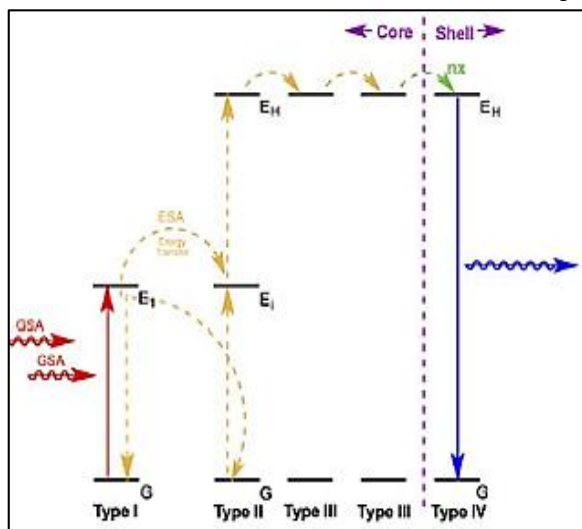
پایه واساس این سازوکار مشابه روش ESA بوده اما موثرتر است و اولین بار توسط آوزل و اوسیانکین در سال ۱۹۶۶ ارائه شد [۱۳]. فراتبدیل ناشی از انتقال انرژی، اصلی‌ترین و پربازده‌ترین سازوکار فراتبدیل است [۱۰].



شکل (۳) سازوکار فراتبدیل ناشی از انتقال انرژی [۱۱]

۵-۲- سازوکار فراتبدیل ناشی از مهاجرت انرژی

آخرین سازوکار معرفی شده، سازوکار فراتبدیل ناشی از مهاجرت انرژی است. این سازوکار ویژه‌ی فعال‌کننده‌هایی است که دارای طول عمر تراز برانگیخته شبه‌پایدار بالایی هستند. در نتیجه می‌توان نورتابی قابل تنظیمی را داشت. نانوذرات فراتبدیل که از این سازوکار پیروی می‌کنند، معمولا دارای ساختار هسته/پوسته اند و دارای ۴ نوع یون می‌باشند: حساسگر، انباشتگر، مهاجرت‌کننده‌ها و فعال‌کننده‌ها. حساسگرها و انباشتگرها بر روی هسته، فعال‌کننده روی پوسته و مهاجرت‌کننده‌ها انرژی را از هسته گرفته و به پوسته می‌برند. بنابراین در ساختار شبکه کریستالی حضور دارند [۱۱]. در شکل ۸ طرح‌واره‌ای از این سازوکار نشان داده شده است [۱۶].



شکل ۷) سازوکار فراتبدیل ناشی از انتقال انرژی [۱۱]

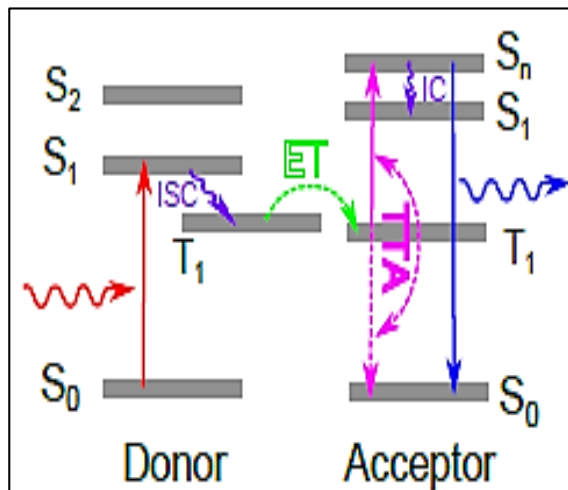
۳- کاربردهای نانوذرات فراتبدیل

از سال ۱۹۶۰ میلادی، کاربردهای مختلفی در زمینه‌های پزشکی، عکسبرداری، دستگاه‌های نوری، پوشش‌های ضد میکروبی، پیل‌های خورشیدی، حسگرها و جوهرهای چاپ برای نانوذرات فراتبدیل بر پایه آلاییده‌کننده‌های لانتانید معرفی شده است.

۳-۱- مرکب‌های چاپ امنیتی

امروزه امنیت مدارک چاپ شده بسیار حائز اهمیت است. این جوهرها با جذب تابش نزدیک‌فروسرخ، مرئی و قابل رویت می‌شوند و از لحاظ شیمیایی و مکانیکی پایدار بوده و برای چاپ بر روی کاغذ، شیشه و فیلم‌های پلاستیکی مناسب‌اند. مزیت مرکب‌های چاپ امنیتی آلاییده شده با یون‌های لانتانید در مقایسه با سایر مرکب‌ها عبارتند از:

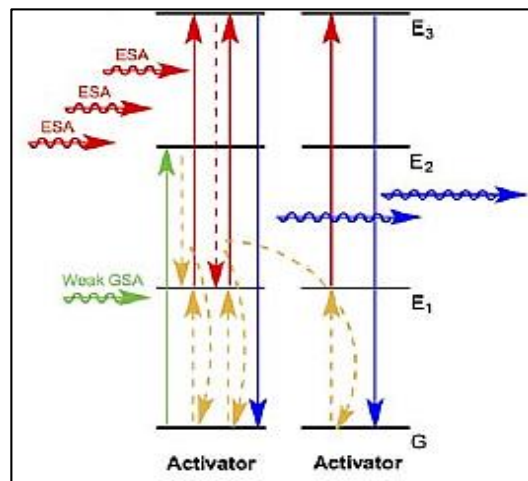
۱. مرکب‌های فراتبدیل و منبع انگیزش NIR این مرکب‌ها به آسانی رنگ‌های فلورسنت و نور UV در دسترس عموم نیستند.
۲. از آنجایی که دستگاه NIR خوان توانایی انگیزش نورتاب‌های فروتبدیل را ندارد، پس متون توسط مرکب‌های فراتبدیل می‌توانند بر روی زیرابندهای فلورسنت هم چاپ شوند.
۳. برای افزایش امنیت، می‌توان رنگ مرکب‌ها را به گونه‌ای تنظیم کرد که تحت شدت خاصی از منبع انگیزش، قابل مشاهده شوند.



شکل ۵) طرح‌واره‌ای از سازوکار نابودی از سه‌تایی به سه‌تایی. S و T بیانگر ترازهای یکتایی و سه‌تایی هستند. تبدیلات داخلی IC= و انتقال درون سامانه‌ای ISC= و انتقال انرژی ET= [۳]

۲-۴- بهمن فوتونی

این سازوکار پیچیده‌ترین فرایند فراتبدیل بوده و برپایه ESA و ETU می‌باشد. این سازوکار دارای ۳ مشخصه اصلی است: انتقال، انتشار و زمان خیزش. همانند شکل ۷ فرض می‌کنیم سامانه دارای ۴ تراز انرژی مجزا: تراز پایه (G) و ترازهای برانگیخته (E₁), (E₂), (E₃) و. فرایند نزول فوتون با یک GSA ضعیف آغاز می‌شود که نتیجه‌ی آن، بالا رفتن الکترون از تراز G به دومین تراز برانگیخته E₂ است. سپس این الکترون به تراز شبه پایدار E₁ مربوط به همان یون و یا یون همسایه منتقل می‌شود. این انتقال الکترون‌ها از E₁ به E₃ و متقابل اتفاق می‌افتد تا نهایتاً جمعیت تراز E₃ افزایش یابد. انتقال تابشی از E₃ به G، سبب نشر فراتبدیل خواهد بود [۱۱].

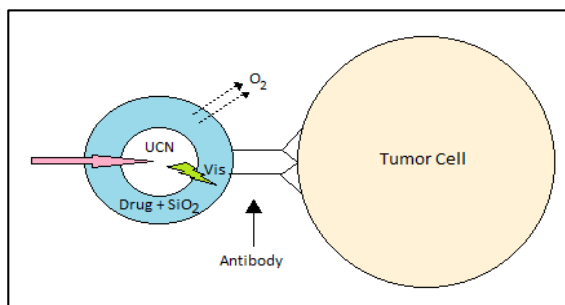


شکل ۶) سازوکار بهمن فوتونی [۱۱]

انجام آنالیز چندلایه‌ای را دارند. به منظور داشتن سطح آبدوست این نانوذرات، سطحشان با یک نانولایه سیلیکا پوشش داده شده و بدینوسیله سطح را عامل‌دار می‌کنند[۳].

۳-۳- درمان سرطان

در درمان‌های فتودینامیک (PDT)، از نانوذرات فراتبدیل آلاینده‌شده با یون‌های لانتانید (Ln-UCNP) به منظور درمان سرطان استفاده می‌شود. سه جزء اصلی در PDT، نور، ماده حساس نوری و اکسیژن است. با استفاده از این نانوذرات، دیگر نیاز به استفاده از تابش‌های پرانرژی نمی‌باشد[۸]. کیویان و همکارانش پوششی از سیلیکا مزومتخلخل بر روی نانوذرات Er:Yb:NaYF_4 ایجاد کردند که در آن لایه یک حساسگر نوری (فتالوسیانین روی) قرار داده‌اند (شکل ۱۰). سپس این نانوذرات به درون خون تزریق شده و برای چند ساعت درون سلول‌های بدن باقی می‌مانند. پس از مدتی مشخص، این نانوذرات تنها در سلول‌های سرطانی باقی مانده و از سایر سلول‌ها خارج می‌شود. سپس با آزاد کردن اکسیژن آزاد، سلول‌های سرطانی را از بین می‌برند[۳]. مزیت‌های اصلی این نوع از نانوذرات بارگذاری بالای دارو، احتمال کنترل آزادسازی دارو و گوناگونی بالای ذرات و فرایندهای سنتز آنها است.



شکل ۸ طرح‌واره عملکرد یک ماده حساس نوری در درمان سرطان[۸]

۴-۳- نانوحسگرهای دما

دما پارامتری بحرانی در سرعت اندازه‌گیری دستگاه‌های شمارش سلول‌های زنده بوده و سرعت رشد بافت را بالا می‌برد. در این حسگرها نیاز به کمترین دخالت داده‌های حرارتی جهت حس دما می‌باشد. بنابراین این نانوذرات به کمک یون‌های لانتانید، می‌توانند شرایط مناسب را فراهم آورند. در حسگرهای حرارت، معمولاً از یون Er^{3+} استفاده می‌شود[۳]. به عنوان مثال، ژانگو همکارانش از نانوذرات فراتبدیل به عنوان دهنده انرژی و سایر فلئوروفسرها به عنوان گیرنده انرژی در ساخت حسگر استفاده کرده است. در حضور Ln-UCNP و تابش فرورسرخ، فلئوروفسفر به Ln-UCNP نزدیک شده و انتقال انرژی رخ می‌دهد. بنابراین فلئوروفسفر نور منتشر کرده و DNA شناسایی می‌شود[۸ و ۲۲].

۵-۳- پیل‌های خورشیدی

نانوذرات برپایه یون‌های لانتانید امکانات جدیدی به منظور بهبود پیل‌های خورشیدی در نواحی طیفی نزدیک به فرورسرخ و فرابنفش فراهم آورده‌اند. در پیل‌های خورشیدی، فوتون‌های تابیده‌شده با انرژی کمتر از کاف نوار پیل خورشیدی، جذب نشده و از بین می‌روند. با کمک این نانوذرات و فرایند فراتبدیل می‌توان فوتون‌های تابیده‌شده را تبدیل به فوتون‌هایی با انرژی بالاتر برای استفاده در پیل‌های خورشیدی نمود. به طور مثال، مواد پلیمری نیمه

چاپ امنیتی و سایر کاربردهای تکنولوژیکی نیازمند مواد خاصی هستند که رنگشان با تغییر پارامترهایی در محیط اطرافشان و یا ساختار مولکولی‌شان تغییر کند.

بنابراین، این مرکب‌ها مواد نورتابی بوده که نورهای IR (۹۸۰ نانومتر) را به نور مرئی تبدیل می‌کنند. ویژگی‌های این پیگمنت‌ها عبارتند از: پاسخ سریع و حساس، رنگ‌های بسیار درخشان، طول عمر بالا، تست آسان و مهمتر از همه، امنیت بالا[۱۷].

کیم و همکارانش با روش لیتوگرافی نوری چندمرحله‌ای، موفق به تولید الگوی تعریف شده با نانوفسفرهای فراتبدیل شدند. در این فرایند از مرکب‌های آبی و سبز حاصل از $\alpha\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ و $\alpha\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ شدند.

بولمونتال و همکارانش در پژوهشی دیگر، فرایند چاپ تک مرحله‌ای را با استفاده از مرکب فراتبدیل حاوی نانوذرات $\alpha\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ بر روی یک بستر پلیمری انجام دادند.

جی مروگا و همکارانش، از جوهرهای امنیتی چاپ برپایه نانوذرات $\text{NaYF}_4:\text{Er:Yb}$ و $\text{NaYF}_4:\text{Tm:Yb}$ جهت چاپ نامرئی کدهای با پاسخ سریع (QR) بر روی کاغذ استفاده کردند. با قرارگیری در معرض نور IR، کد QR مشخص شده و می‌تواند خوانده شود[۳].

کلر و همکارانش نیز با استفاده از مرکب‌های فراتبدیل ناشر نور آبی و سبز، موفق به چاپ کدهای با پاسخ سریع شدند.

مزیت این مرکب‌های فراتبدیل عبارتند از:

۱. این بر روی هر زیرایندی قابل چاپ بودن مرکب‌ها بر روی زیرایندهای مختلف و عدم نیاز به فرایندهای آماده‌سازی،
۲. حجم کم مرکب مصرفی برای چاپ کد،
۳. مواد اولیه مصرفی ارزان قیمت،

پایداری مکانیکی بالا کد چاپ‌شده توسط این مرکب[۱۸].

رای و همکارانش مرکب‌های چاپ امنیتی حاوی نانوذرات $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ را به روش احتراقی سنتز کردند. این گروه در

پژوهششان به بررسی وابستگی نسبت نشر فراتبدیل در محدوده سبز به سایر نشرها را با توان انگیزش بررسی کردند و مشاهده نمودند با افزایش توان پمپاژ منبع تا میزانی مشخص، نسبت شدت نشر افزایش و بعد از آن ثابت ماند. [۱۹].

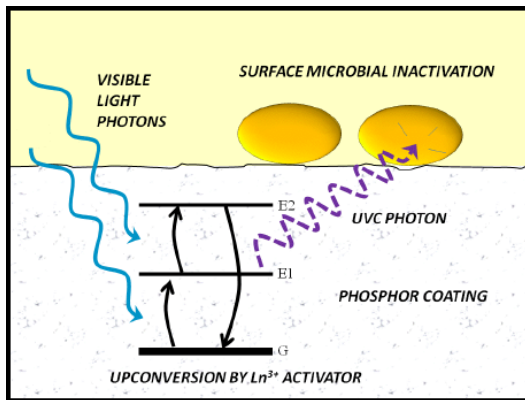
Gupta و همکارانش روشی ساده برای نانوذرات $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ با اندازه بسیار کوچک ۵ نانومتر و تولید کلوتید شفاف به منظور استفاده در مرکب‌های امنیتی ارائه کردند.

گروهی دیگر، مرکب نورتاب پایدار از پودر $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ پراکنده‌شده در محلول PVA را تهیه کردند[۲۰].

۲-۳- عکسبرداری‌های پزشکی

این نانوذرات در تشخیص پزشکی به دلیل عدم جذب تابش نزدیک فرورسرخ (۹۸۰ نانومتر) توسط مواد زیستی و بافت‌ها بسیار پرکاربردند. انگیزش در ۹۸۰ نانومتر سبب کاهش خسارت‌های عکسبرداری شده و عمق نفوذ بالاتری دارد. این انگیزش با بالابردن نسبت سیگنال به پارازیت، تشخیص را بهبود می‌بخشد. به دلیل عمر بالای نورتابی این ذرات، در تشخیص‌های طبی استفاده می‌شوند[۲۱]. نانوذرات فراتبدیل آلاینده‌شده با یون‌های لانتانید (Ln-UCNP)، به واسطه عمق نفوذ بالای تابش نزدیک فرورسرخ، توانایی

کم انرژی، UV-C نشر شده و در نتیجه باعث از بین بردن میکروب‌های سطح پوشش می‌شود. شکل ۱۲ عملکرد این پوشش‌ها را نشان می‌دهد [۱۳].



شکل ۱۰ سازوکار پوشش‌های ضد میکروبی حاوی نانوذرات فراتبدیل [۱۳]

۴- نتیجه‌گیری

هدف این گزارش بررسی سازوکار و کاربردهای نانوذرات فراتبدیل بود. این ذرات توانایی تبدیل فوتون‌های کم‌انرژی به فوتون‌هایی با انرژی بالاتر را دارند. بسته به نوع مواد استفاده شده در نانوذرات، سازوکارهای مختلفی از قبیل جذب تراز برانگیخته، انتقال انرژی، مشارکتی، نزول فوتون و مهاجرت انرژی حاکم خواهد بود. باتوجه به ویژگی‌های خاص این ذرات و نیز اندازه آن‌ها، 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 دندان‌دانی استفاده کرد. عملکرد ویژه نانوذرات فراتبدیل سبب گسترش روزافزون کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف شده است.

۵- مراجع

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.
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 Y₂O₃: Yb, Er nanoparticles", Journal of Applied Physics, 115, 074309, 2014.
6. 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.

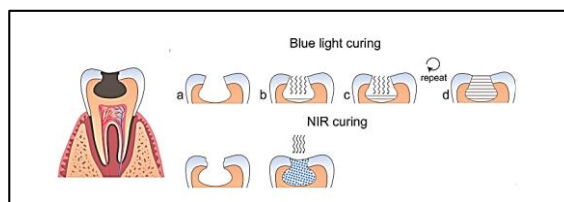
رسانا به‌کار رفته در سلول‌های خورشیدی آلی، مانند پلی-هگزیل تیوفن، در کنار Eu:La₂O₃ می‌تواند محدوده‌ی طیف تبدیل را گسترده کند. نانوذرات Eu:La₂O₃ توانایی جذب تابش ۲۸۰ نانومتری (مربوط به انتقال بار O- Eu) و نشر تابش مرئی (انتقال f-f یون Er³⁺) را دارند. این تابش توسط پلیمر نیمه‌رسانا جذب می‌شود [۲۳ و ۲۴]. در پیل‌های خورشیدی، از این مواد به عنوان مبدل نورتابی پیل‌های خورشیدی استفاده می‌گردد [۲۴ و ۲۵].

۳-۶- دستگاه‌ها و منابع نوری

نانوذرات Ln-UCNP در تهیه فسفرهای منتشرکننده ناحیه مرئی و نزدیک فروسرخ، استفاده می‌شوند. به طور مثال با برانگیزش تراز انرژی 2F_{5/2} یون Yb³⁺ به عنوان حساسگر و یون‌های فعال‌کننده Er³⁺، Tm³⁺ و Ho³⁺، نورتاب‌های قرمز، سبز و آبی با هم ترکیب شده و نور سفید تولید می‌کنند. از این نانوذرات در تهیه نور زمینه LCDها استفاده می‌شوند، به این دلیل که در آن دستگاه‌ها بخش اعظم طیف نشر منابع نوری سفید فیلتر شده و نتیجه آن تولید حرارت و اتلاف انرژی است. از این مواد در دیودهای ناشر نور سفید هم استفاده می‌شود [۲۶ و ۲۷].

۳-۷- پخت مواد دندان‌دانی

از این مواد برای پخت سریع‌تر و عمیق‌تر رزین‌های دندان‌دانی استفاده می‌شود. استارک و همکارانش با استفاده از تابش نزدیک فروسرخ و فسفرهای فراتبدیل موفق به دستیابی به درجه تبدیل بالاتر در مواد دندان‌دانی شدند. بنابراین با تولید نور آبی توسط فسفرها درون رزین، مواد دندان‌دانی به صورت یکنواخت سخت شده و فرایند پخت سریع‌تر اتفاق می‌افتد. بنابراین دیگر نیازی به پخت لایه به لایه مواد دندان‌دانی توسط نور آبی معمولی دندانپزشکی نبوده و در نتیجه زمان و هزینه‌های درمان کاهش می‌یابند. این مقایسه در شکل ۱۱ آورده شده است [۲۸].



شکل ۹ طرح‌واره‌ای از فرایند پخت با استفاده از نور آبی معمولی در مقایسه با تابش نزدیک فروسرخ و فسفرهای فراتبدیل [۲۸]

۳-۸- جاذب آلاینده‌های رنگی پساب‌ها

آلودگی آب یکی از نگرانی‌های مهم صنایع مختلف به خصوص نساجی است. به منظور حذف آلاینده‌ها چندین روش وجود دارد که جذب از مهمترین و پربازده‌ترین آن‌هاست. بدین منظور، هو و همکارانش با سنتز نانولوله‌های توخالی حاوی نانوکریستال‌های فراتبدیل به عنوان جاذب، موفق به حذف رنگزهای آلی از پساب‌ها گشته‌اند. بنابراین با کاهش شدت انتشار فراتبدیل در طول موجی خاص، متوجه جذب رنگزها به نانومواد و در نتیجه حذف آن از محلول آبی می‌شدند. مزیت این جاذب، امکان استفاده متوالی از آن است [۲۹].

۳-۹- پوشش‌های ضد میکروبی

تابش پراانرژی فرابنفش، توانایی از بین بردن میکروب‌ها را دارد. بنابراین با به‌کاربردن نانوذرات فراتبدیل در فرمولاسیون پوشش، بر اثر جذب تابش‌های

7. 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.
8. J. Chen, J. X. Zhao, "Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing", Review, Sensors, 2012.
9. 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.
10. H. Liu, "Advancing upconversion emissions for biomedical imaging", Doctoral Thesis, Lund University, Sweden, 2014.
11. 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.
12. X. Wang, G. Shan, K. Chao, Y. Zhang, R. Liu, L. Feng, Q. Zeng, Y. Sun, Y. Liu, X. Kong, "Effects of Er^{3+} concentration on UV/blue upconverted luminescence and a three-photon process in the cubic nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ", Materials Chemistry and Physics, 99, 2006.
13. E. L. Cates, M. Cho, and J-H. Kim, "Converting visible light into uvc: microbial inactivation by Pr^{3+} -activated upconversion materials", Environ. Sci. Technol, 2011.
14. A. Monguzzi, M. Frigoli, C. Larpent, R. Tubino, F. Meinardi, "Low-power-photon up-conversion in dual-dye-loaded polymer nanoparticles", Advanced Materials, 2013.
15. T. N. S-Rachford, F. N. Castellano, "Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation", Coordination Chemistry Reviews 254, 2560-2573, 2010.
16. 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.
17. www.luminochem.com/special-security-pigments-for-security-printing-inks
18. 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.
19. A. Pandey, V. K. Rai, R. Dey, K. Kumar, "Enriched green upconversion emission in combustion synthesized
20. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor", Materials Chemistry and Physics, 139, 483e488, 2013.
21. 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.
22. S. Moslemizadeh, M. Vaez-zadeh, H. Jamnezhad, "UV-blue up-conversion phenomena in Nd^{3+} doped CaCl_2 nano-crystals", Chinese Journal of Physics, 2012.
23. 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.
24. 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.
25. B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, U. O. Mendez, "Microwave hydrothermal and solvothermal processing of materials and compounds", 2012.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. X. Li, Z. Hou, Y. Zhang, G. Zhang, J. Lian, J. Lin, "New Insight Into Modulated Up conversion Luminescent Silica Nanotubes a Efficient Adsorbents for Colored Effluents", Dalton Transactions, 2011.