

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie

Obor: Jaderná chemie

Diplomová práce

Vypracovala: Bc. Eliška Müllerová

Vedoucí práce: Ing. Lenka Prouzová Procházková, PhD.

Rok: 2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Eliška Müllerová**
Studijní program: Aplikace přírodních věd
Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Příprava a charakterizace vysoce luminiscenčních granátů**
(česky)

Název práce: Synthesis and characterization of highly luminescent garnets
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Literární rešerše
2. Syntéza multikomponentních granátů s obecným vzorcem $(\text{Gd,Sc})_3(\text{Sc,Al})_5\text{O}_{12}$
3. Kodopace vybraných multikomponentních granátů ionty Ce, Mg, Ca, Ho...
4. Charakterizace produktů
5. Vyhodnocení výsledků a sepsání práce

Doporučená literatura:

- [1] Průša, P., Kučera, M., Mareš J. A., Onderisínová, Z., Hanuš M., Babin, V., Beitlerová, A., Nikl, M., Composition tailoring in the Ce-doped multicomponent garnet epitaxial film scintillators. Cryst. Growth Des. 15, 3715-3723 (2015). DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00309
- [2] Průša, P, Kučera, M., Babin, V., Brůža, P., Pánek D., Beitlerová, A., Mareš, J. A., Hanuš, M., Lučeničová, Z., Nikl, M., Garnet Scintillators of Superior Timing

- Characteristics: Material Engineering by Liquid Phase Epitaxy. Adv. Opt. Mater. 5, 1600875 (2017). <http://dx.doi.org/10.1002/adom.20160875>
- [3] Kamada K., Nikl, M., Kurosawa, S., Beitlerova, A., Nagura, A.; Shoji, Y.; Pejchal, J., Ohashi, Y., Yokota, Y., Yoshikawa, A., Alkali Earth Co-doping Effects on Luminescence and Scintillation Properties of Ce doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillator. Optical Materials 41, 63-66 (2015),
doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.008>
- [4] Páterek, J., Pokorný, M., Sýkorová, S., Stehlik, A., Polák, J., Houžvička, J., Nikl, M., Ho^{3+} codoping of YAG:Ce: Acceleration of Ce^{3+} decay kinetics by energy transfer. Journal of Luminescence 213, 469–473 (2019)
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.056>

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Lenka Prouzová Procházková, Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

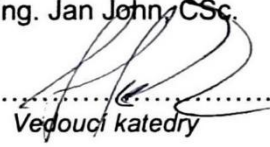
Datum zadání diplomové práce: 20. 10. 2020

Termín odevzdání diplomové práce: 3. 5. 2021

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.


.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.


.....
Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


.....
Děkan

V Praze dne 20. října 2020

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, že jsem řádně citovala všechny použité prameny a literatury, a že práce nebyla využita v rámci jiného vysokoškolského studia či k získání jiného nebo stejného titulu.

V Praze dne 4.7.2021

Eliška Müllerová

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat své školitelce Ing. Lence Prouzové Procházkové, PhD., za pomoc při experimentech, za měření luminiscence připravených materiálů a za cenné rady při sepisování této práce. A také Ing. Janu Bártovi, PhD., za rady a pomoc při zpracování naměřených výsledků.

Název práce: Příprava a charakterizace vysoce luminiscenčních granátů

Autor: Bc. Eliška Müllerová

Obor: Jaderná chemie

Druh Práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Lenka Prouzová Procházková, PhD., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt: Tato práce se věnuje syntéze multikomponentních granátů s obecným vzorcem $(\text{Lu,Gd,Sc})_3(\text{Sc,Al})_5\text{O}_{12}$ dopovaných Ce a optimalizaci přípravy a vhodné dopaci granátů. Také volně navazuje na předchozí práci na výzkumném úkolu přípravou vzorků $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, který byl v této práci dopovaný ještě ionty Ho^{3+} . Vodné roztoky byly ozařovány UV zářením pomocí čtyř nízkotlakých rtuťových výbojek a následným žiháním byly vyrobeny požadované granáty. Připravené vzorky byly analyzovány pomocí metod XRF, XRD a RL. Pomocí metody XRD se zjišťovala fázová čistota vzorků a pomocí XRF prvkové složení. Dále jsou v diplomové práci změřena radioluminiscenční a fotoluminiscenční spektra vzorků. Na základě fázové analýzy bylo dále optimalizováno složení pomocí náhrady části iontů Gd ionty Lu tak, aby došlo ke stabilizaci granátové struktury. Jejich prvkové složení odpovídalo očekávání. V luminiscenčních spektrech se projevila emisní maxima odpovídající přechodům $5d-4f \text{ Ce}^{3+}$ a emisní maxima odpovídající $4f-4f \text{ Gd}^3$.

Klíčová slova: granát, luminiscence, fotochemie

Title: Synthesis and characterization of highly luminescent garnets

Author: Bc. Eliška Müllerová

Abstract: This thesis deals with the synthesis of multicomponent garnets with the general formula $(\text{Gd}, \text{Sc})_3(\text{Sc}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$ doped with Ce and optimization of preparation and appropriate doping of garnets. It also loosely builds on previous work on the research task of preparing $\text{Lu}_{2.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ which was doped in this work with Ho^{3+} ions. Powders were prepared by using UV irradiation aqueous solution with four low-pressure mercury lamps and the subsequent calcination of the solid products. The garnets were analyzed by XRF, XRD and RL methods. The phase purity of the samples was determined by XRD and the elemental composition by the XRF method. The radioluminescence and photoluminescence spectra of the samples were measured in the thesis. Based on the phase analysis, the composition was further optimized by replacing part of the Gd ions with Lu ions so as to stabilize the garnet structure. Their elemental composition corresponds with expectations. Luminescence spectra shows typical emission maxima of 5d-4f Ce^{3+} transition and 4f-4f Gd^{3+} transition.

Key words: garnets, luminescence, photochemistry

Obsah

1. Úvod.....	11
2. Rešeršní část.....	12
2.1 Princip scintilace.....	12
2.2 Zhášení luminiscence	15
2.3 Syntetické granáty	15
2.4 Typy a aplikace syntetických granátů	16
2.4.1 Defekty a modulace zakázaného pásu.....	18
2.5 Metody syntézy.....	19
2.5.1 Bridgeman-Stockbargerova metoda.....	19
2.5.2 Czochralského metoda	20
2.5.3 Reakce v pevné fázi.....	21
2.5.4 Koprecipitační (spolusrážecí) techniky	21
2.5.5 Metoda sol-gel.....	23
2.5.6 Radiační a fotochemická příprava vícesložkových granátů	23
3. Experimentální část.....	25
3.1 Složení roztoků.....	26
3.2 Použité metody a přístroje	27
3.2.1 Nízkotlaká rtuťová výbojka.....	27
3.2.2 Rentgenová prášková difrakce (XRPD).....	27
3.2.3 Rentgenová fluorescence (XRF)	28
3.2.4 Luminiscenční charakterizace	28
3.3 Vyhodnocení výsledků	29
3.3.1 Shrnutí výsledků z výzkumného úkolu	29
3.3.2 XRPD	33
3.3.3 XRF	39
3.3.4 Radioluminiscence	46
3.3.5 Fotoluminiscence	50
3.3.6 Měření doby dosvitu.....	52
4. Závěr.....	57
5. Literatura	59

1. Úvod

Tato práce se věnuje přípravě nanomateriálů se strukturou granátů s obecným vzorcem $(\text{Lu,Gd,Sc})_3(\text{Sc,Al})_5\text{O}_{12}$ dopovaných Ce. Dále navazuje na práci na výzkumném úkolu, kde granát $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ dopovaný Ce s výbornými luminiscenčními vlastnostmi byl dopován ještě ionty Ho. Tento výzkum spadá do oblasti řešené na Katedře jaderné chemie FJFI ČVUT v rámci projektu *Syntéza, charakterizace a uzpůsobování vlastností luminiscenčních nanokompozitů (GA17-06479S, poskytovatel: Grantová agentura ČR)*.

V posledním desetiletí se ukázaly jako velmi výhodné scintilátory na bázi granátů odvozených od pyropu. Proto se jejich výzkum neustále rozšiřuje a optimalizují se jejich přípravy a dopace. Do jejich chemické struktury je možné zakomponovat trojmocné lanthanoidy a díky tomu je celá řada možností ke zlepšování jejich vlastností. Podle toho jsou pak výhodné k využití v různých technologických odvětvích, jako je například použití jako scintilátory v detektorech. Mezi jejich vlastnosti patří například chemická a radiační odolnost, nízká teplotní roztažnost, vysoká hustota, tepelná vodivost, tvrdost a pro použití v lékařství je také výhodou jejich netoxicity a vysoká scintilační a luminiscenční účinnost. (Bárta et al., 2012). V poslední době se výzkum věnuje také přípravě multikomponentního granátu Sc (GSAG); výzkum tohoto typu je zatím v počátcích a literatura týkající se tohoto materiálu je zatím velmi vzácná. (Dantelle et al., 2019)

Při přípravě granátu se mohou v jejich struktuře objevovat defekty, které mají za následek snížení světelného výtěžku a zpožděnou luminiscenci. Zlepšit vlastnosti granátů a potlačit vliv defektů lze vhodnou dopací napří ionty Ga, Gd, Mg nebo Sc (Fasoli et al., 2011). Dopování Gd^{3+} posouvá emisí do červené oblasti, zatímco dopování Ga^{3+} směrem do modré oblasti. To je důsledek toho, jak dopanty mění pozice základní a excitované hladiny Ce^{3+} . Ga^{3+} excitovanou hladinu Ce^{3+} zvedá blíže k vodivostnímu pásu a energie přechodu roste (nižší vlnová délka), zatímco Gd^{3+} ji posouvá níže a energie přechodu klesá (vyšší vlnová délka). Kromě dopování Ga^{3+} lze dopovat i Sc^{3+} , což vede také k posunu emisního spektra do modré oblasti a zároveň se takto lze vyhnout valenční změně iontů galia a jeho těkavosti při vyšších teplotách žhání, které jsou nezbytně nutné pro dosažení fázové čistoty a dobrých luminiscenčních vlastností (Hu et al., 2021).

V teoretické části práce jsou popsány základní informace o scintilátorech a jejich vlastnostech. Dále jsou popsány vlastnosti a různé metody přípravy multikomponentních granátů. V experimentální části práce je pak popsán průběh přípravy, vlastnosti připravených

materiálů a metody a přístroje použité pro jejich analýzu. Materiály v této práci byly připraveny pomocí fotochemické metody.

Motivací pro tento experiment bylo zjištění optimálního složení s Lu, Gd, Sc v granátu s obecným vzorcem $(\text{Lu,Gd,Sc})_3(\text{Sc,Al})_5\text{O}_{12}$ a dále bylo pokračování práce na výzkumném úkolu, kdy vzorek $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ dopovaný Ce, který měl výborné luminiscenční vlastnosti, byl dopován ještě pomocí Ho, což mělo způsobit zrychlení scintilačního dosvitu. Byly studovány luminiscenční vlastnosti připravených materiálů pomocí měření radioluminiscenčních spekter, emisních spekter a fotoluminiscenčních dosvitů. Byly připraveny materiály s různým množstvím Lu, Gd, Sc a Al, a byl porovnáván vliv složení na jejich vlastnosti.

Pomocí metody rentgenové práškové difrakční analýzy byla zjištěna fázová čistota vzorků. Pomocí XRF bylo zjištěno prvkové složení a luminiscenční vlastnosti byly zjištěny pomocí měření radioluminiscence, také byla měřena doba dosvitu a emisní spektra připravených vzorků.

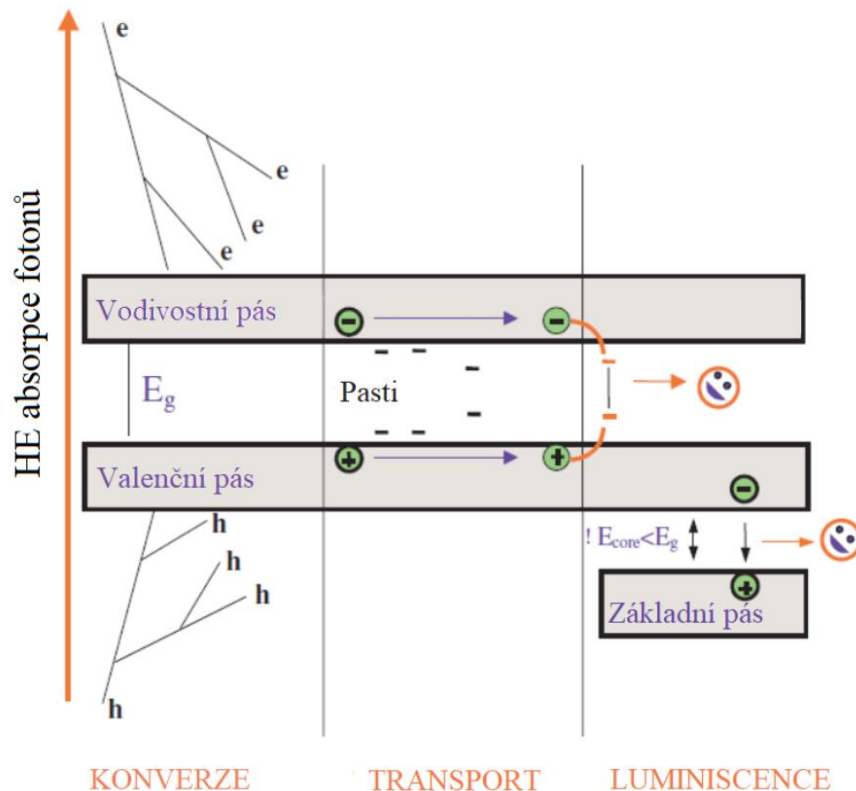
Cílem této práce byla syntéza multikomponentních granátů s obecným vzorcem $(\text{Gd,Sc})_3(\text{Al,Sc})_5\text{O}_{12}$ dopovaný Ce a $(\text{Lu,Gd,Sc})_3(\text{Al,Sc})_5\text{O}_{12}$ dopovaný Ce, najít optimální složení pro přípravu granátů a porovnání jejich luminiscenčních vlastností. Dále bylo navázáno na předchozí výzkum, kde byl vzorek s nejlepšími luminiscenčními vlastnostmi $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ kodopovaný Ce a Mg a dále byl $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$: Ce kodopován Ho. Dalším cílem byla charakterizace připravených materiálů, kde byla sledována především fázová čistota a studovány luminiscenční vlastnosti a doby dosvitu (Müllerová, 2020).

2. Rešeršní část

2.1 Princip scintilace

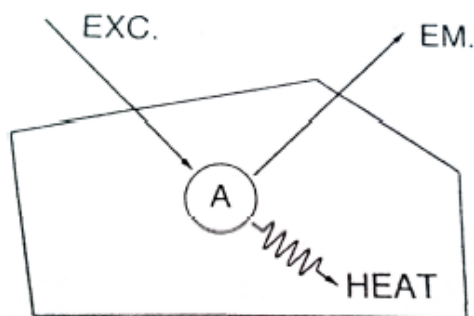
Scintilátor je materiál, který přeměňuje záření vysoké energie do oblasti UV/VIS prostřednictvím emise fotonů, tomuto procesu se říká scintilace. Luminiscencí se nazývá radiační deexcitace, která může být iniciována excitací různého původu. Například fotoluminiscence je vybuzená ultrafialovým zářením, katodoluminiscence je vybuzena energetickými elektrony, elektroluminiscence elektrickým napětím, rentgenová luminiscence rentgenovským zářením a chemická luminiscence zase energií chemické reakce. Jedním z hlavních požadavků na scintilátor je vysoký světelný výtěžek, počet fotonů na jednotku absorbované energie. Takový materiál musí mít dobrou schopnost přeměny absorbované energie na světlo prostřednictvím fluorescence. Materiál absorbuje energii záření, dále dochází

k transportu energie a následně ji scintilátor emituje (scintiluje) ve formě světla. Celý scintilační proces je rozdělen do třech kroků, které jsou ukázány na Obr. 1.



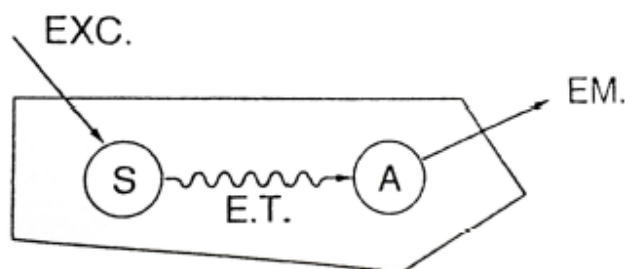
Obr. 1: Náčrt mechanismu přeměny scintilátoru. (Nikl et al., 2006)

Scintilujícím materiálem může být jako polovodič, tak nevodič. Na základě charakteristiky materiálu z fyzikálního a chemického hlediska máme scintilátory pevné, kapalně nebo plynné, organické nebo anorganické a krystalické scintilátory nebo scintilační skla. Obecně platí, že anorganické krystalické scintilátory jsou pomalejší než organické a že jejich doba dosvitu je delší. Výjimkou ale mohou být například $PbWO_4$ a CsF_2 a další podobné nové materiály. Krystalické scintilátory ale vykazují vyšší světelný výtěžek, vyšší Z_{ef} a hustotou jsou variabilnější než organické (Gedam et al., 2007). Tyto materiály mohou vykazovat emisi způsobenou rekombinací excitonů (vázaný stav elektronu a díry) či emisi vázanou na krystalové defekty, poruchy či cizí ionty (dopanty), které fungují jako luminiscenční centrum. Většina scintilačních či luminiscenčních materiálů se skládá z luminiscenčních center (aktivátorů) a hostitelské mřížky (hostitelského materiálu), proto emitované záření nemusí vycházet z celého ozářeného objemu látky, ale je vázáno na defekty či luminiscenční centra. Zjednodušené schéma je uvedeno na Obr. 2. (Blasse et.al., 1994).



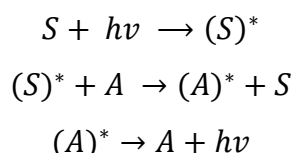
Obr. 2: Luminiscenční iont A v hostitelské mřížce EXC. Excitace a EM. Emise. A nezářivá přeměna zbylé energie na teplo. (Blasse et.al., 1994)

Materiál, ve kterém je aktivátor zakotven, je pro luminiscenci důležitý, neboť krystalové pole okolí luminiscenčního centra silně ovlivňuje proces emise fotonu. V hostitelské mřížce se může zakotvit další iont, který bude absorbovat energii záření a následně ji přeneset do aktivátoru, tento iont se pak nazývá senzibilizátor. Tento složitější proces je vidět na Obr. 3.



Obr. 3: Přenos energie senzibilizátoru S do aktivátoru A. E.T. je přenos energie. (Blasse et.al., 1994)

Schematicky lze proces popsat následujícími rovnicemi (Blasse et.al., 1994):



kde S (respektive A) je senzibilizátor (respektive aktivátor) v základním stavu, S^* (respektive A^*) je senzibilizátor (respektive aktivátor) v excitovaném stavu a $h\nu$ je záření o frekvenci ν .

Charakteristikami, které se na tomto systému pak měří, jsou spektrální distribuce energie emise (tzn. emisní spektrum) a excitace (excitační spektrum) a poměr rychlosti radiačního a neradiačního návratu do základního stavu. Ten určuje účinnost přeměny našeho luminiscenčního materiálu. (Blasse et.al., 1994).

Důležitá je například charakteristika Time-of-Flight (TOF), která je široce používána v pozitronové emisní tomografii (PET) ke zlepšení kvality rekonstruovaného obrazu. Upřesňují počáteční informace o přesné lokalizaci pozitronového emisního bodu a přispívají k zadržení událostí mimo oblast zájmu. Snižuje se tím šum v rekonstruovaném obrazu. V současné době

PET dosahuje rozlišení CTR (coincidence time resolution) kolem 500ps FWHM. CRT je určeno především vlastnostmi použitého scintilačního krystalu a fotodetektoru (Gundacker et al. 2013). V uplynulém desetiletí byly zavedeny například LGSO: Ce s dobou rozpasu pohybující se od 30-40 ns a dobu rozpadu lze přesně řídit s měnící se koncentrací ceru (0,025-0,075 mol%). Tento materiál je slibný pro TOF-PES. (Gates et al., 2016).

2.2 Zhášení luminiscence

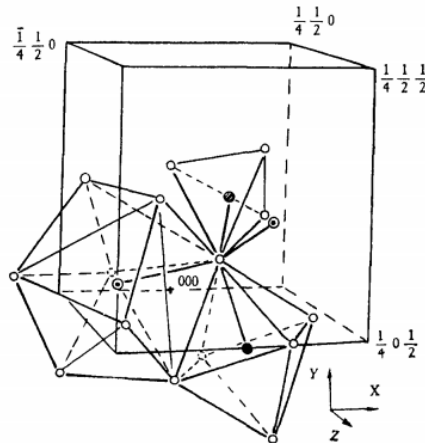
Koncentrační zhášení je jev, při kterém dojde k útlumu luminiscence. Dochází k němu, když scintilátor přeneše absorbovanou energii na další atom nebo molekulu, a nikoliv na luminiscenční centrum nebo senzibilizátor. Excitační energie může poté migrovat mezi atomy daleko od míst, kde došlo k absorpci a v důsledku toho může dojít k nezářivému rozptýlení absorbované energie. Místa, kde bude absorbovaná energie nezářivě rozptýlena, se nazývají zhášecí centra. Důsledkem koncentračního zhášení bude docházet ke snižování luminiscenční účinnosti. Při nízkých koncentracích dopantu se nebude koncentrační zhášení projevovat tolik jako u vyšších koncentrací, protože luminiscenční centra budou od sebe tak vzdálená, že bude migrace omezena (Blasse et.al., 1994). Pro ionty vzácných zemin se typicky projevuje při obsahu dopantu v řádu několika hmotnostních procent. Například u YAG dopovaného 5, 10, 20 a 30 % Yb^{3+} se koncentrační zhášení projevuje při koncentraci vyšší než 10 % Y^{3+} (Yang et al., 2002).

Zhášení může být i tepelné. Je-li excitovaný stav 4f-5d blízko energie vodivostního pásu, může být elektron v 5d stavu tepelně excitován do vodivostního pásu při fotoexcitaci za zvýšené teploty, což vede k zhášení luminiscence prostřednictvím tepelně aktivované fotoionizace. U granátů s obecným vzorcem $\text{Ln}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$ může ovlivnit teplotu zhášení dopace na pozicích Ln a M. Když je v granátu YAG yttrium nahrazeno Gd nebo Tb, teplota zhášení se sníží. Nahrazení hliníku galiem také vede k nižší teplotě zhášení. Tepelně aktivovaná fotoionizace způsobuje tepelné zhášení Ce^{3+} luminiscence ve vzorcích s vyšší koncentrací Ga. Teplota zhášení je definovaná jako teplota, při které jsou rychlost rozpadu záření a neradiační záření stejné. (Ivanovskikh et al., 2013)

2.3 Syntetické granáty

Granát je označení pro strukturní typ s kubickou krystalickou mřížkou s obecným označením $\text{M}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, kde M je může označovat Lu^{III} , Y^{III} a Gd^{III} , B označuje například Al^{III} , Ga^{III} nebo Fe^{III} (Obr. 4). Struktura syntetických granátů je odvozena od v přírodě se

nacházejícího kubického materiálu pyropu (českého granátu) s obecným vzorcem $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$. Jejich prostorová grupa je Ia-3d.



Obr. 4 : Struktura $M_3Al_3O_{12}$ granátů, kde je pozice M, ● je pozice Al a ○ je pozice O_{12} . (Wu et al., 1991)

V závislosti na jejich složení mají granáty rozdílné fyzikální a chemické vlastnosti. Jejich fyzikální a chemické vlastnosti jsou pro jejich využití velice důležité. Mezi jejich největší výhody patří nízká teplotní roztažnost, vysoká optická transparentnost a celková odolnost vůči chemickým a mechanickým změnám. (Xu et al., 1999)

2.4 Typy a aplikace syntetických granátů

V dnešní době je výzkum multikomponentních granátů jako scintilátorů velmi rozšířený a jako nejvýhodnější z hlediska luminiscenčních vlastností se jeví granáty typu LuAG a GGAG, díky jejich vysokému světelnému výtěžku a výhodným fyzikálním a chemickým vlastnostem. Luminiscenční vlastnosti granátů jsou důležité pro všechny aplikace. Tyto luminiscenční vlastnosti získávají granáty především přidáním specifických prvků (např. lanthanoidy, fungující jako emisní centra) do jejich struktury. Díky fyzikálním a chemickým vlastnostem jsou granáty vynikající hostitelskou mřížkou pro mnoho luminiscenčních iontů, například Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} nebo Eu^{3+} (Jain et al., 2018).

Nejběžnější optické materiály na bázi granátů jsou yttrito-hlinitý granát $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), lutecito-hlinitý granát $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG), nebo $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ (GGAG). V posledních letech se výzkum hodně věnuje materiálům se strukturním vzorcem $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$, které mají velmi výhodné scintilační vlastnosti k použití v různých technologických odvětvích. Vývoj těchto granátů navazuje na zlepšování vlastností LuAG a YAG. Výhoda dopací Gd a Ga je blíže popsána v kapitole 2.4.1.

Všechny syntetické granáty mají specifické postupy na přípravu. Granáty umožňují zabudování ostatních trojmocných lanthanoidů, ty poté propůjčují vzniklým materiálům různé

emisní vlastnosti. Dopování granátů může být například Ce^{3+} , Nd^{3+} nebo Pr^{3+} . Lze tedy připravit velkou škálu dopovaných materiálů pro různé aplikace. Například LuAG dopovaný Ce lze využít pro fluorescenční stínítka, v medicínských zobrazovacích systémech či pro rentgenovou fotodynamickou terapii (PDTX) a YAG dopovaný Nd je vhodný v laserové technologii. LuAG dopovaný Pr je také vhodný pro fotodynamickou terapii (PDTX). (Popovich et al., 2018). Granát LuAG:Ce,Mg nebo vícesložkový granát LuGAGG:Ce,Mg lze využít v systémech detekce elektronovým paprskem, kde je důležitá rychlá scintilační odezva. (Lalinsky et al., 2019)

Granáty jsou také mimo jiné dopované dvojmocnými ionty alkalických zemin jako je Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , které byly využity ke zlepšení scintilačních vlastností granátů. Např. kodopace LuAG: Ce s Mg^{2+} výrazně zvyšuje hodnotu světelného výtěžku. (Liu et al., 2013)

Jednou z možných aplikací granátů je fotodynamická terapie (PDTX). Fotodynamická terapie je využívána jako jeden ze způsobů léčby rakoviny a je minimálně invazivní. Sloučeniny určené k PDTX se skládají z anorganických nebo organických luminiscenčních nanočástic a z fotosenzibilizátoru. Přípravují se takovým způsobem, aby emisní vlnová délka nanočástic se překrývala s absorpčním spektrem molekuly fotosenzibilizátoru. (Popovich et al., 2016) Díky překrytí se emitovaná energie transformuje z nanočástice do fotosenzibilizátoru (PS) a tento jev se nazývá fluorescenční rezonanční přenos energie (FRET). Různé akceptorové PS molekuly např. porfyrin produkují tzv. singletový kyslík, produkují ho ve chvíli, kdy jsou excitovány fotony o určité vlnové délce. Produkce singletového kyslíku je jednou z možností deexcitace kanálů, kterými deexcituje fotosenzitizér. Jako dopant ve scintilačních nanočásticích se používají prvky vzácných zemin (například yttrium (III), lutecium (III), cer (III), neodym (III) atd.) díky svým fyzikálně chemickým vlastnostem jako je vysoká hustota, rezistivita a chemická a radiační stabilita, a optickým vlastnostem, jako je obvykle vysoká intenzita luminiscence, resp. světelné výtěžky, dlouhá doba života excitovaného stavu, možné ladění emisních a excitačních vlnových délek a snadná syntéza. (Jain et al., 2018)

Yttrito-hlinitý granát YAG dopovaný Nd Nd (YAG:Nd) je široce používaný jako polovodičový laserový materiál. YAG:Nd lasery jsou s úspěchem používány v komerčních, lékařských, vojenských a průmyslových aplikacích. (Xu et al., 1999)

Další perspektivní studovaný materiál je $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ dopovaný Nd^{3+} . V posledních letech je Nd^{3+} díky svým luminiscenčním vlastnostem velmi slibný například pro teplotní snímání a hloubkové tkáňové zobrazování. Byly zkoumány různé hostitelské matrice pro dopant Nd^{3+} , zejména fluoridy a oxidy. Fluoridové nanočástice minimalizují neradiační procesy, což vede k vysoké intenzitě fotoluminiscence. Mají velmi slibné výsledky jako in vivo

nanosondy. Oxidové matrice mají zase výhodu, že jsou ve vodě chemicky stabilní. Studium materiálu $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ dopovaného Nd^{3+} je v současné době teprve v počátcích výzkumu a literatura týkající se tohoto materiálu je velmi vzácná. (Dantelle et al., 2019)

Také granáty kodopované Ho^{3+} jsou v poslední době zkoumány. Dopace Ho v materiálu YAG:Ce indukuje zrychlení rozpadu excitovaného stavu Ce^{3+} . K tomu dochází díky neradiačnímu přenosu energie Ce^{3+} na Ho^{3+} , který je umožněn multipolární interakcí mezi ionty. Doba rozpadu u takového vzorku byla díky dopaci Ho zrychlena více než šestkrát. Zároveň ale dochází ke snížení celkové intenzity luminiscence vzorku. (Páterek et al., 2019)

2.4.1 Defekty a modulace zakázaného pásu

Při přípravě granátů se mohou objevovat ve struktuře defekty. Defekty objevující se v tuhých látkách během růstu krystalů a pod různými vnějšími stimuly ovlivňují strukturu a vlastnosti hostitelského materiálu různými způsoby. V oxidových scintilátorech jsou bodové defekty většinou zodpovědné za výrazné snížení světelného výtěžku a zpožděnou luminiscenci. Ke zlepšení vlastností scintilátorových materiálů může dojít tím, že se defekty vyhojí vhodným tepelným zpracováním nebo chemickou kodopací. (Fasoli et al., 2011)

Při optimalizaci přípravy scintilačních granátů se využívá zejména vhodná dopace ionty Ga, Gd nebo Mg, pro potlačení vlivu defektů, např. substituce iontů Ga^{3+} do struktury LuAG snižuje vodivostní pás až pod defektní stavy Ce^{3+} a tím je eliminuje ze zakázaného pásu. Schéma tohoto procesu je na Obr. 5.



Obr. 5: Schéma pásové struktury nedopovaného LuAG (levá strana), se zakázaným pásem >7 eV a hloubkou anti-site pasti 0,29 eV, dopovaného LuGaAG (pravá strana) s navrhovaným posunem v důsledku dopace, kde anti-site defekt již není v zakázaném pásu, ale je pohlcen vodivostním pásem.

Dopací pomocí Ga se ale vodivostní pás posouvá blíže k hladině 5d Ce^{3+} a to vede k nežádoucí tepelné ionizaci nejnižší 5d hladiny emise Ce^{3+} , což vede ke ztrátě světelného výtěžku únikem elektronů do vodivostního pásu (tj. zhášení termální ionizací) a snižuje se tím scintilační účinnost. Tento nežádoucí jev lze kompenzovat dopací Gd^{3+} , který hladinu 5d stavu

Ce³⁺ snižuje a tím redukuje nežádoucí účinek dopace Ga. Vyvážená příměs těchto dvou dopantů (Gd a Ga) může u granátů extrémně zvýšit světelný výtěžek. (Wu et al., 2014)

Příkladem je příprava granátu s obecným vzorcem (Lu_{3-x}Gd_x) (Ga_yAl_{5-y}) O₁₂ (x=0,1,2,3; y=0,1,2,3,4) dopovaný Ce³⁺ pomocí vysokoteplotní reakce v pevné fázi. Pozorovali vliv na nestabilitu valence ceru se změnou chemického složení. Byla prokázána technika vyladění poměru Ce³⁺/Ce⁴⁺ pomocí dopování Ga³⁺, zatímco dopováním Gd³⁺ byl granát stabilizován. Závěrem tohoto výzkumu bylo, že Ce³⁺/Ce⁴⁺ lze vyladit příměsí Ga³⁺, zatímco příměsí Gd³⁺ zůstává tento poměr nezměněn (Wu et al., 2014).

Další výzkum se věnoval vzorku Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂:Pr. Byla připravena sada monokrystalů metodou micro-pull down (m-PD) s obecným vzorcem Gd₃(Ga_xAl_{5-x}) O₁₂ (x=0, 1, 2, 3, 4 a 5). Byly pozorovány emise Pr³⁺ 5d-4f při 300-350 nm, emise Pr³⁺ 4f-4f při 480-650 nm a emise Gd³⁺ 4f-4f při 310 nm. Světelný výtěžek vzorku Gd₃Ga₃Al₂O₁₂: Pr byl kolem jedné pětiny standardu vzorku LuAG: Pr (Kamada et al., 2012).

2.5 Metody syntézy

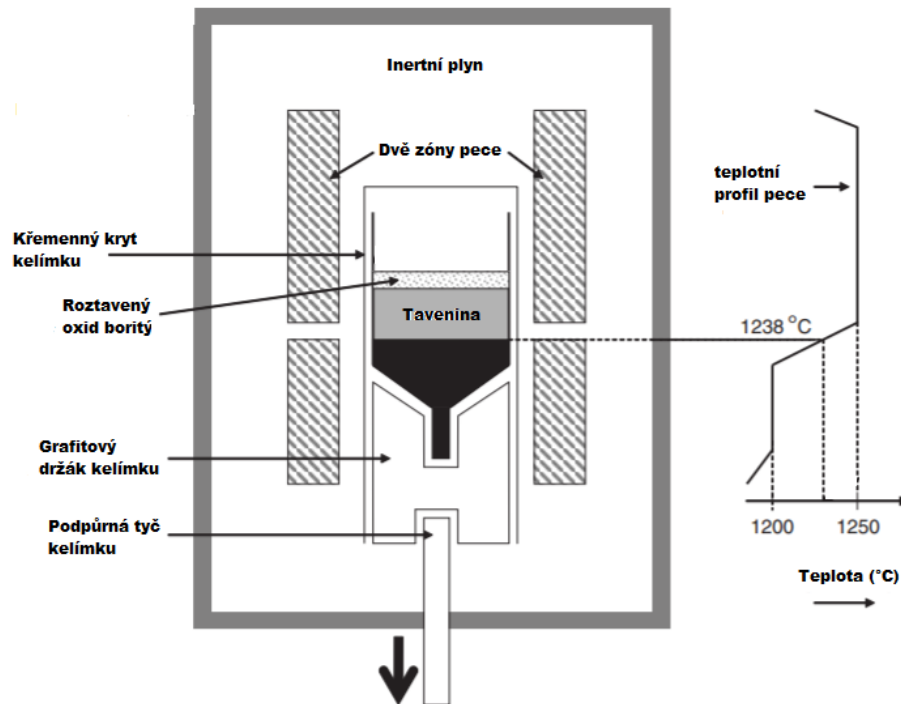
Zájem o studii granátových materiálů v poslední době výrazně vzrostl, proto i metody přípravy jsou neustále zdokonalované a jsou vyvíjené nové postupy. V této kapitole jsou shrnuty nejčastější metody přípravy granátových materiálů. Práškové materiály na bázi LuAG nebo YAG jsou buď čisté nebo dopované vzácnými zeminami. Připraveny mohou být například metodou společného vysrážení prekurzorů ve vodných roztocích, sol-gel reakcí nebo solvotermální metodou. Tyto metody vedou k přípravě prekurzoru, pro přípravu granátu jsou posledním krokem všech těchto metod kalcinace prekurzoru, což vede ke vzniku požadovaného konečného produktu.

Dále jsou uvedeny dvě metody přípravy monokrystalů, které jsou důležité pro použití v laserové technice. Jejich optické vlastnosti jsou lepší oproti polykrystalickým materiálům, ale jejich příprava je o dost náročnější.

2.5.1 Bridgeman-Stockbargerova metoda

Je jednou z nejstarších technik používaných pro pěstování krystalů. Využívá růst krystalů z taveniny. Metoda je založená na tom, že materiál je uzavřen v pevném kontejneru cylindrického tvaru obklopeném různými tepelnými zónami. Principem Bridgmanovy techniky je směrové tuhnutí převedením taveniny z horké zóny do studené zóny pece. Nejprve je třeba polykrystalický materiál v kontejneru úplně roztavit v horké zóně a uvede se do kontaktu se zrnky na dně kelímku, jde o částí monokrystalu, který zajišťuje růst monokrystalů podél určité

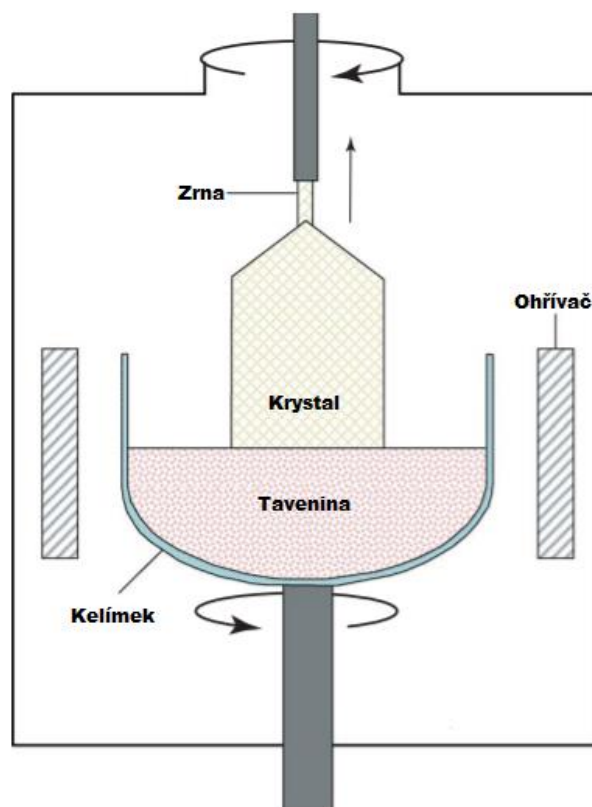
krystalografické orientace. Kelímek se poté pomalu přenes do chladnější části pece. Teplota na dně kelímku klesá pod teplotu tuhnutí a růst krystalů je iniciován zrný na rozhraní tavenina-zrno. Poté, co je celý kelímek převeden studenou zónou, se celá tavenina přemění na pevný monokrystal. Techniku Bridgman lze implementovat buď do vertikální nebo do horizontální konfigurace systému. Koncept těchto dvou konfigurací je podobný. (Dhanaraj et al., 2010)



Obr. 6: Schéma růstu krystalů pomocí Bridgman-Stockbargerovy metody. (Dutta, 2011)

2.5.2 Czochralského metoda

Jedná se o jednu z nejčastěji používaných metod přípravy monokrystalů. Od Bridgeman-Stockbargerovy metody se liší uspořádáním aparatury, kde ke krystalizaci taveniny dochází na rotující tyčce pomalu vytahované z roztoku, přičemž rychlost rotace a rychlost vytahování tyčky určuje velikost vznikajících krystalů. Tavenina je obsažena v kelímku, který je zahříván pomocí vysokofrekvenčního indukčního ohřevu nebo odporovým ohřevem. Tažná tyč je poté umístěna nad kelímkem a obsahuje zárodečný krystal na spodní části. Touto metodou jsou připravovány krystalické oxidy. (Czochralski, 1918).



Obr. 7: Schema principu Czochralskeho metody. (Müller, 2005)

2.5.3 Reakce v pevné fázi

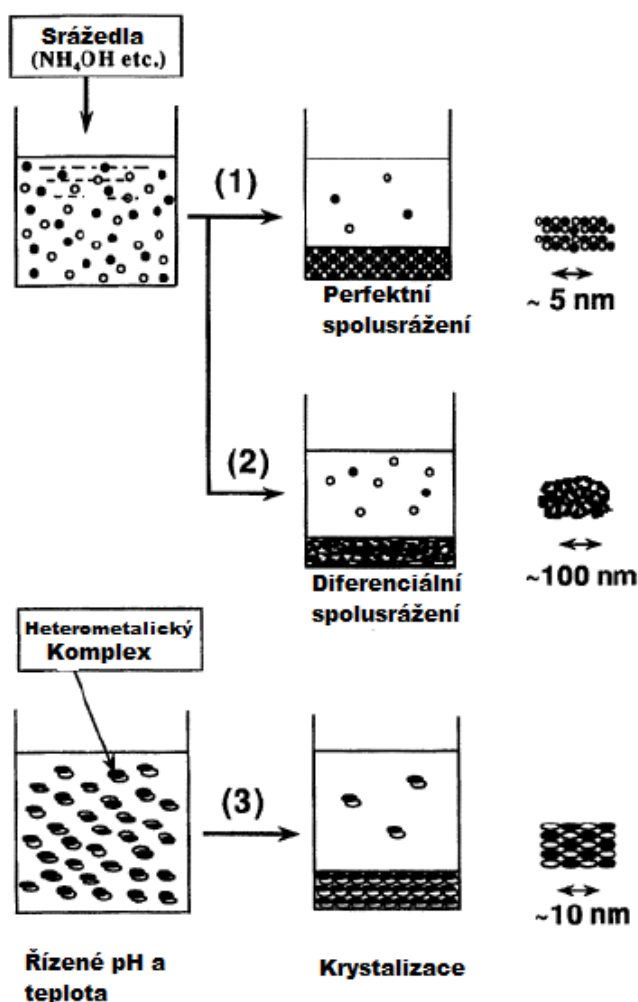
Jedna z nejběžnějších metod je reakce oxidů v pevné fázi, kdy se smíchají dva nebo více prekurzorů oxidů a následně se zahřejí při vysokých teplotách. Vícesložkové oxidy (granáty) jsou obvykle termodynamicky stabilnější než směs binárních oxidů. Protože jsou atomy fixovány v krystalických strukturách jednotlivých fází oxidu, je přeměna na vícesložkové oxidy v podmínkách okolního prostředí kineticky bráněna. Vysoké teploty podporují omezený pohyb atomů, které mohou difundovat přes materiál a přeměnit se na finální směs. Reakce v pevné fázi je tedy ovlivněna kalcinační teplotou, časem a homogennou počáteční směsí. Nevýhodou metody je, že se nedosáhne homogenního složení jednotlivých reaktantů v prostoru, tomuto efektu se dá částečně zabránit několikanásobným mletím prekurzoru a dlouhým žháním. (Kupp et al., 2014)

2.5.4 Koprecipitační (spolusrážecí) techniky

Tato metoda se nejčastěji používá pro syntézu vysokoteplotních supravodivých oxidů. Metoda spolusrážení je založena na srážení nerozpustných sloučenin z roztoku solí (kationů Lu^{3+} , nebo Y^{3+} a Al^{3+}) ve vodném roztoku amoniakem či uhličitánem sodným nebo amonným. Srážení probíhá postupným přidáváním reaktantů do roztoku za stálého míchání a definovaného

pH. Sraženina se následně filtruje a proplachuje vodou a etanolem do neutrálního pH. Po důkladném vysušení a homogenizaci je nutná kalcinace.

Za použití metody koprecipitace s hydrogenuhličitanem amonným jako srážejícím činidlem byly například získány volně aglomerované, dobře dispergované aktivní prášky LuAG. Pro vysrážení dusičnanů Lu^{3+} a Al^{3+} byl použit uhličitán amonný NH_4HCO_3 . Byla použita technika, kdy se přidává roztok kovové soli po kapkách do roztoku srážecího činidla. Tato technika by měla zlepšit homogenitu kationtové sraženiny, protože NH_4HCO_3 působí také jako pufr pH. Roztok dusičnanu Lu^{3+} a Al^{3+} byl přidávám rychlostí asi $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. V roztoku vzniká kaše, která se následně nechává stárnout po dobu 24 hodin. Posledním krokem je kalcinace při $900 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy byla vytvořena nanokrystalická fáze LuAG. (Liao et al., 2005). Tato metoda má také výhodu méně kroků a nižší náklady ve srovnání s jinými metodami.



Obr. 8: Schématické znázornění metody spolusrážení prekurzorů. (1) je ideální případ, vzniká perfektně homogenní prekurzor, (2) je běžný případ, jednotlivé kationty kovů mají rozdílné rozpustnosti v prostředí a tvoří se heterogenní prekurzor a (3) je schéma krystalizace heterometalických komplexů. (Kakihana, 1996)

2.5.5 Metoda sol-gel

Další technika přípravy vícesložkových granátů je sol-gel reakce. Při této metodě dochází k transformaci koloidní suspenze na gel. Získaný gel se následně chemicky vyčistí a přefiltruje a poté je žíhán při vysoké teplotě. Žíháním gelu získáme oxid o vysoké čistotě.

Sol-gel metoda představuje mnoho výhod. Mezi její výhody patří nízkoteplotní syntéza, schopnost syntetizovat prášky s rovnoměrnou morfologií zrn a dosáhnout homogenních vícesložkových vrstev. Taková technika byla úspěšně použita k získání jak nedopovaných, tak i vzácnými zeminami aktivovaných luminoforů YAG. Pomocí sol-gel metody byla studována příprava YAG: Tb³⁺ nebo Eu³⁺. Syntéza byla prováděna v bezvodém prostředí v atmosféře suchého argonu. Roztok isopropoxidu draselného se pomalu přidával k roztoku bezvodého chloridu yttritěho a bezvodého chloridu terbia nebo europia. Reakce je vysoce exotermická, proto se přidává pomalu za energetického míchání. Po 1 hodině se k roztoku přidal izopropoxid hlinitý. Poté proběhlo další intenzivní míchání při 85 °C po dobu 4 hodin. Výsledná čirá sůl byla hydrolyzována vodou za vzniku transparentního gelu, který byl sušen přes noc za vzniku bílého xerogelu. Prekurzorový prášek byl poté kalcinován při vysokých teplotách. Fáze YAG byla získána při kalcinaci na 1000 °C. (Potdevin et al., 2005)

Tato metoda byla použita i při přípravě LuAG:Ce. Na syntézu byl použit Al(NO₃)₃·6H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, Lu₂O₃ a HNO₃ s kyselinou citrónovou C₆H₈O₇·7H₂O v molárním poměru 1:1. Granát byl dopovaný 0,3; 0,5 a 0,7 % Ce. Vysoce čistý oxid lutecia byl rozpuštěn v kyselině dusičné a poté deionizované vodě spolu se stechiometrickým množstvím dusičnanů ceru a hliníku a kyseliny citronové. Roztok byl poté zahřát na 60 °C a kontinuálně míchán pomocí magnetického míchadla po dobu několika hodin. Roztok se změnil na nažloutlou sůl. Dále se sůl zahřála na 80 °C a neustále míchala a vznikl transparentní lepkavý gel. Gel byl rychle zahřát na 180 °C a probíhal proces spalování za vzniku hnědého kouře. Nakonec byl získán nažloutlý produkt. Ten byl poté kalcinován při různých teplotách mezi 700 °C až 1000 °C po dobu 2 hodin. (Li et al., 2007)

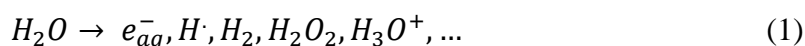
Analýza metodou TEM a XRD následně ukázala, že čistá fáze vznikala při 900 °C. Při vyšší teplotě žíhání pak vznikaly větší částice granátu, což potvrdily snímky získané metodou TEM. (Li et al., 2007)

2.5.6 Radiační a fotochemická příprava vícesložkových granátů

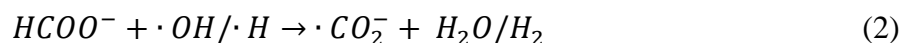
Pro přípravu práškových polykrystalických materiálů (LuAG i YAG) lze použít i jednoduché metody založené na použití silně redukčních a oxidačních činidel vzniklých ve vodném roztoku působení fotonů z UV lampy nebo urychlenými elektrony. Během ozařování

se vytvoří rozptýlená pevná fáze, která se následně oddělí, vysuší a dále se zpracovává například kalcinací za vysokých teplot. U této metody není potřeba žádná přísná kontrola experimentálních podmínek.

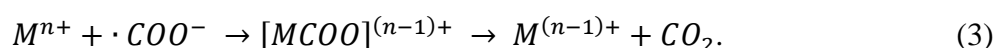
Ionizující záření je definováno jako záření, které může přímo ionizovat materiál, kterým prochází, což vyžaduje minimální kinetickou energii cca. 50 eV. Nejběžnější ionizující záření jsou energetické gama nebo rentgenové fotony a rychlé částice jako jsou β záření nebo urychlené elektrony. Metody přípravy využívající ionizujícího záření jsou založeny na reakci rozpuštěných prekurzorů s meziprodukty radiolýzy vody (Bárta et al., 2012):



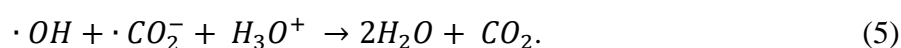
Vzniklé meziprodukty, jako jsou hydratované elektrony (e_{aq}^-) a $H\cdot$, jsou velmi silná redukční činidla a redukovat mohou mnoho přítomných kovových iontů. Hydroxylový zbytek $\cdot OH$ zase působí jako velmi silný oxidant. K podpoře redukčních účinků ionizujícího záření se do roztoku přidávají mravenčany nebo sekundární alkoholy, které fungují jako vychytávače $\cdot OH$ radikálů. Ionty mravenčanů reagují s $\cdot OH$ a $\cdot H$ radikály a produkují CO_2 radikál:



$\cdot CO_2^-$ může poté redukovat kovové ionty přítomné v roztoku a vyvolat vznik velmi reaktivního oxidu uhličitého:



Oxid uhličitý může být také tvořen reakcemi $\cdot CO_2$ s kyslíkem rozpuštěným ve vodě a s $\cdot OH$ radikály:



V případě radiační přípravy dochází ke srážení uhličitánů či hydroxidů uhličitánů způsobené produkcí CO_2 . Výhodou této metody je univerzálnost, velká odolnost vůči stechiometrickým změnám, a ne příliš velká nutnost dodržovat parametry přípravy. Nevýhodou je, že při ozařování svazkem elektronů je roztok ozařován jen v tenké vrstvě.

Další variantou je metoda iniciace srážení produktu UV zářením, které představuje méně energetické fotony, které obvykle produkují pouze elektronové excitace bez přímé ionizace. Fotochemická příprava využívá intenzivní UV záření k vytváření excitovaných stavů sloučenin rozpuštěných v roztoku a vytváří reaktivní radikály. S absorpcí záření probíhá vlivem vakuového UV (velmi intenzivní UV záření) nebo použitím velmi intenzivních excitačních paprsků dvoufotonovými procesy přímá fotolýza vody za vzniku $\cdot\text{H}$ a $\cdot\text{OH}$ radikálů. UV záření je obecně produkováno v plynových výbojkách, kde excitované ionty ve výboji radiačně deexcitují emisí UV nebo viditelného záření (Čuba et al., 2013).

Například byl připraven prekurzor YAG ozařováním vodného roztoku dusičnanu ytřího a hlinitého urychlenými elektrony nebo UV zářením (Čuba et al., 2011). Další podobná příprava ozařování vodného roztoku urychlenými elektrony byla použita k přípravě prekurzoru LuAG:Ce (Bárta et al., 2012). Příprava prekurzoru granátu GGAG ve fotochemickém reaktoru, kde byl vodný roztok ozařován střednětlakou rtuťovou výbojkou (380 W) (Bárta et al., 2018) nebo multikomponentní granát $(\text{Lu},\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, kde prekurzor vznikl ozařováním vodných roztoků obsahujících rozpustné soli kovů a mravenčan amonný gama zářením ^{60}Co . (Procházková et al., 2016).

3. Experimentální část

Roztoky byly ozařovány ultrafialovým světlem o vlnové délce 253,7 nm pomocí čtyř nízkotlakých rtuťových výbojek v kontinuálně míchaném fotochemickém reaktoru (objem 2 dm³). U všech vzorků byla doba ozařování 270 min. Ozařování roztoků UV zářením mělo za následek tvorbu bílé, jemně dispergované gelovité sraženiny, která byla po ukončení ozařování oddělena mikrofiltrací (přes filtr Millipore HAWP 0,045 μm), promyta vodou a sušena při 40 °C několik dní. Dále byl hrubý prášek rozemlet ve třecí misce a následně kalcinován na vzduchu při určité teplotě (1200 °C až 1400 °C) po dobu 120 minut s teplotním gradientem 10 °C min⁻¹. Ke kalcinaci bylo vždy naváženo zhruba 0,2 g vzorku. Výsledný prášek byl analyzován pomocí rentgenové práškové difrakce (XRPD), rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) a měření radioluminiscenčního emisního spektra bylo provedeno pomocí spektrofluorimetru Horiba Jobin-Yvon.

3.1 Složení roztoků

Jako výchozí sloučeniny byly použity dusičnany příslušných kovů. Jako vychytávač $\cdot\text{OH}$ radikálů byl použit mravenčan amonný. Všechny vzorky byly dopovány 1 % Ce, do roztoku před ozařováním bylo tedy ještě přidáno 30 ml 10^{-3} M roztoku dusičnanu ceritého. V Tab. 1 jsou uvedeny jejich přesné navážky použité při experimentech. Navážené množství výchozích sloučenin bylo rozpuštěno v 2 l odměrné baňce.

vzorec	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [g]	HCOONH_4 [g]
$\text{Gd}_3\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$	–	1,354	0,0231	1,838	6,305
$\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,7}\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$	0,135	1,284	0,0232	1,838	6,308
$\text{Gd}_{2,86}\text{Sc}_{2,11}\text{Al}_{3,03}\text{O}_{12}$	–	1,291	0,639	1,138	6,311
$\text{Gd}_{2,88}\text{Sc}_{1,89}\text{Al}_{3,23}\text{O}_{12}$	–	1,299	0,573	1,212	6,309
$\text{Gd}_{2,9}\text{Sc}_{1,67}\text{Al}_{3,43}\text{O}_{12}$	–	1,309	0,506	1,287	6,307
$\text{Gd}_{2,92}\text{Sc}_{1,45}\text{Al}_{3,63}\text{O}_{12}$	–	1,318	0,439	1,362	6,308
$\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,58}\text{Sc}_{1,89}\text{Al}_{3,23}\text{O}_{12}$	0,135	1,165	0,573	1,212	6,310
$\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,6}\text{Sc}_{1,67}\text{Al}_{3,43}\text{O}_{12}$	0,136	1,174	0,508	1,287	6,306
$\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,56}\text{Sc}_{2,11}\text{Al}_{3,03}\text{O}_{12}$	0,135	1,154	0,640	1,138	6,307

Tab. 1: Navážky použité pro přípravu granátů.

Dále byl připraven vzorek $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} : \text{Ho}_{0,1}\text{Ce}_{0,006}$. Vzorek navazuje na předchozí práci na výzkumném úkolu, kdy bylo ideální složení granátu ještě dále dopováno holmiem. Pro tento vzorek byly použity následující navážky: $m(\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 1,128$ g; $m(\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,226$ g; $m(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,837$ g; $m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 1,125$ g; $m(\text{HCOONH}_4) = 6,310$ g; $m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,0026$ g a $m(\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,0384$ g.

V Tab. 2 až 5 jsou uvedeny hmotnosti prekurzorů vzniklých po ozáření a vysušení. Dále navážky použité pro žihání, hmotnost po vyžihání a výtěžky přípravy granátů.

vzorec	hmotnost prekurzoru [g]	před žiháním 1200 °C [g]	po žihání 1200 °C [g]	výtěžek [%]
$\text{Gd}_3\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$	1,257	0,206	0,131	99,87
$\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,7}\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$	1,268	0,247	0,145	87,68
$\text{Gd}_{2,86}\text{Sc}_{2,11}\text{Al}_{3,03}\text{O}_{12}$	1,244	0,231	0,136	89,49
$\text{Gd}_{2,88}\text{Sc}_{1,89}\text{Al}_{3,23}\text{O}_{12}$	1,268	0,207	0,124	93,04
$\text{Gd}_{2,9}\text{Sc}_{1,67}\text{Al}_{3,43}\text{O}_{12}$	1,254	0,223	0,130	89,62
$\text{Gd}_{2,92}\text{Sc}_{1,45}\text{Al}_{3,63}\text{O}_{12}$	1,233	0,204	0,120	89,07

Tab. 2: Hmotnost prekurzoru, hmotnosti vzorku použitého pro žihání a hmotnost po vyžihání na 1200 °C; výtěžek přípravy.

vzorec	hmotnost prekurzoru [g]	před žiháním 1400 °C [g]	po žihání 1400 °C [g]	výtěžek [%]
$Gd_3Sc_{0,1}Al_{4,9}O_{12}$	1,257	0,210	0,116	86,75
$Lu_{0,3}Gd_{2,7}Sc_{0,1}Al_{4,9}O_{12}$	1,268	0,209	0,126	90,04
$Gd_{2,86}Sc_{2,11}Al_{3,03}O_{12}$	1,244	0,202	0,118	88,79
$Gd_{2,88}Sc_{1,89}Al_{3,23}O_{12}$	1,268	0,202	0,115	88,42
$Gd_{2,9}Sc_{1,67}Al_{3,43}O_{12}$	1,254	0,202	0,115	87,52
$Gd_{2,92}Sc_{1,45}Al_{3,63}O_{12}$	1,233	0,272	0,149	82,94

Tab. 3: Hmotnost prekurzoru, hmotnosti vzorku použitého pro žihání a hmotnost po vyžihání na 1400 °C; výtěžek přípravy.

vzorec	hmotnost prekurzoru [g]	před žiháním 1400 °C [g]	po žihání 1400 °C [g]	výtěžek [%]
$Lu_{0,3}Gd_{2,58}Sc_{1,89}Al_{3,23}O_{12}$	1,288	0,203	0,123	94,86
$Lu_{0,3}Gd_{2,6}Sc_{1,67}Al_{3,43}O_{12}$	1,320	0,205	0,120	94,08
$Lu_{0,3}Gd_{2,56}Sc_{2,11}Al_{3,03}O_{12}$	1,314	0,206	0,120	93,05

Tab. 4: Hmotnost prekurzoru, hmotnosti vzorku použitého pro žihání a hmotnost po vyžihání na 1400 °C; výtěžek přípravy.

vzorec	hmotnost prekurzoru [g]	před žiháním 1200 °C [g]	po žihání 1200 °C [g]	výtěžek [%]
$Lu_{2,5}Gd_{0,5}Ga_2Al_3O_{12}$	1,423	0,213	0,132	94,85

Tab. 5: Hmotnost prekurzoru, hmotnosti vzorku použitého pro žihání, hmotnost po vyžihání na 1200 °C a výtěžek přípravy pro poslední vzorek dopovaný Ho a Ce.

3.2 Použité metody a přístroje

3.2.1 Nízkotlaká rtuťová výbojka

Jako zdroj ultrafialového záření byly použity čtyři (25 W) nízkotlaké rtuťové výbojky. Výbojky poskytují monochromatické záření o vlnové délce 253,7 nm využitelné k fotochemické přípravě granátů. Výbojka je plněná rtuťovými parami, je chráněna křemennou trubicí a je ponořena do fotochemického reaktoru o objemu 2 dm³ tak, aby se docílilo jejího maximálního využití.

3.2.2 Rentgenová prášková difrakce (XRPD)

Rentgenová prášková difrakce je používána především pro fázovou analýzu vzorků. Je to metoda založená na konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření. Rentgenové paprsky jsou generovány v rentgence a filtrovány za vzniku monochromatického charakteristického záření, kolimovány a nasměrovány směrem ke vzorku. Rentgenovský paprsek prochází materiálem, v němž dochází k fotoefektu, nepružnému Comptonovu rozptylu a k pružnému rozptylu fotonů.

Rentgenová prášková difrakce poskytuje mnoho informací o mikrostruktuře a vlastnostech vzorku. Intenzity píků z difraktogramu se vztahují ke skutečným atomovým uspořádáním uvnitř krystalické jednotkové buňky. Polohy píku se používají ke stanovení parametrů krystalografických elementárních buněk a , b , c , α , β a γ . Vzorky byly měřeny na difraktometru MiniFlex 600 od firmy Rigaku s měděnou rentgenkou s Ni fólií a bodovým detektorem NaI:Tl v rozsahu úhlů 10° až 80° rychlostí $2^\circ/\text{min}$. Naměřené záznamy jsou pak porovnávány v databázi ICDD PDF-2 database version 2013.

Z měření XRPD byly stanoveny hodnoty velikosti krystalitů, které je možné určit ze šířky píků pomocí Debye-Scherrerovy rovnice

$$\beta_{Size} = \frac{\kappa \cdot \lambda}{l \cdot \cos\theta} \quad (6)$$

kde λ je vlnová délka RTG záření, l je šířka píku v jeho polovině (FWHM), θ je úhel, pod kterým dopadá na krystal RTG záření a k je číselný faktor odpovídající tvaru částic.

Mřížkový parametr byl počítán pomocí vzorce pro kubickou mřížku

$$\sin^2(\Theta_{hkl}) = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \lambda^2}{4 \cdot a^2} \quad (7)$$

kde h , k a l jsou Millerovy indexy a λ je vlnová délka.

3.2.3 Rentgenová fluorescence (XRF)

Tato metoda byla použita pro spektroskopické stanovení prvků přítomných ve vzorku pomocí přístroje Niton Xl3t 900 GOLDD s 2WAg rentgenkou. Primární rentgenové záření je po dopadu na vzorek částečně nebo úplně absorbováno. Vysokoenergetické fotony způsobují ionizaci elektronů ve vnitřní slupce atomů a tvoří se vakance, nejčastěji ve vrstvách K, L nebo M. Následně přeskočí z vyšší slupky elektron, který zaplní vakanci v nižší slupce a přebytek energie vyzáří jako charakteristické rentgenové záření. Pomocí měření pozice a intenzity jednotlivých čar lze určit prvkové složení vzorku.

3.2.4 Luminiscenční charakterizace

Radioluminiscenční spektra byla měřena pomocí spektrofluorimetru 5000M Horiba Jobin Yvon s excitací pomocí rentgenky (40 kV, 15 mA). Jako standardní scintilátor byl použit $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) pro kvantitativní srovnání luminiscenčních intenzit. Luminiscenční měření probíhala na spolupracujícím pracovišti na Fyzikálním ústavu AV ČR.

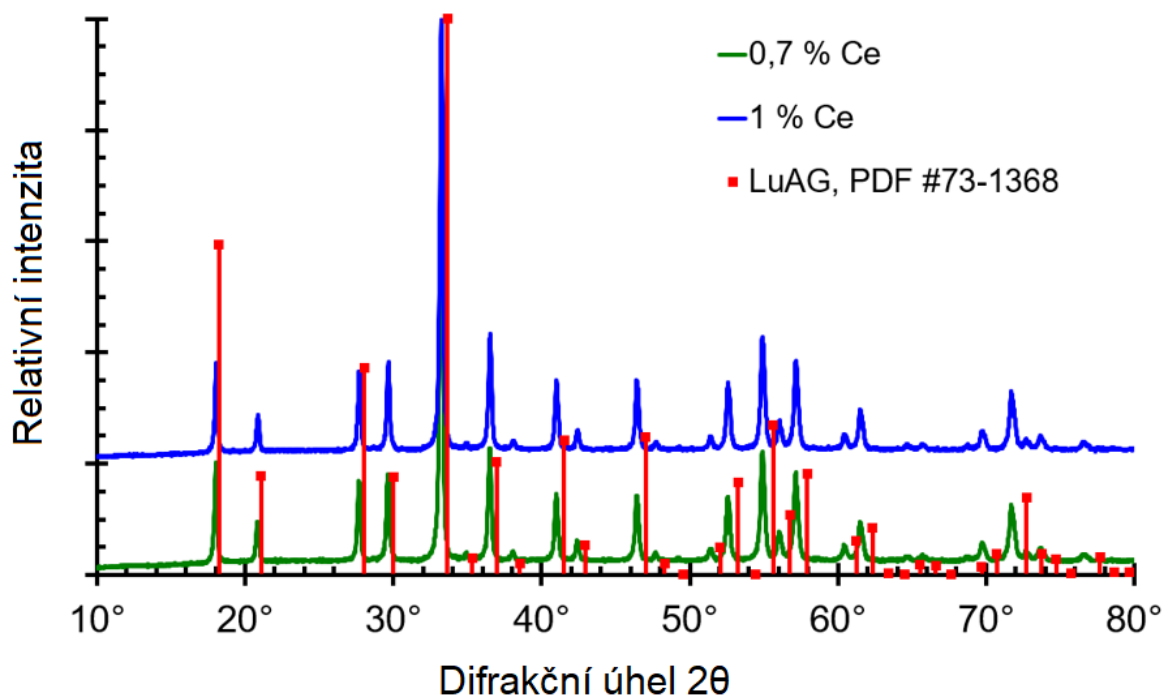
Měření dosvitů probíhalo také na Fyzikálním ústavu AV ČR na spektrofluorometru 5000M, Horiba Jobin Yvon. Měření fotoluminiscence bylo prováděno na Katedře jaderné chemie FJFI přístrojem FluoroMax Plus od firmy Horiba s excitací pomocí xenonové výbojky.

3.3 Vyhodnocení výsledků

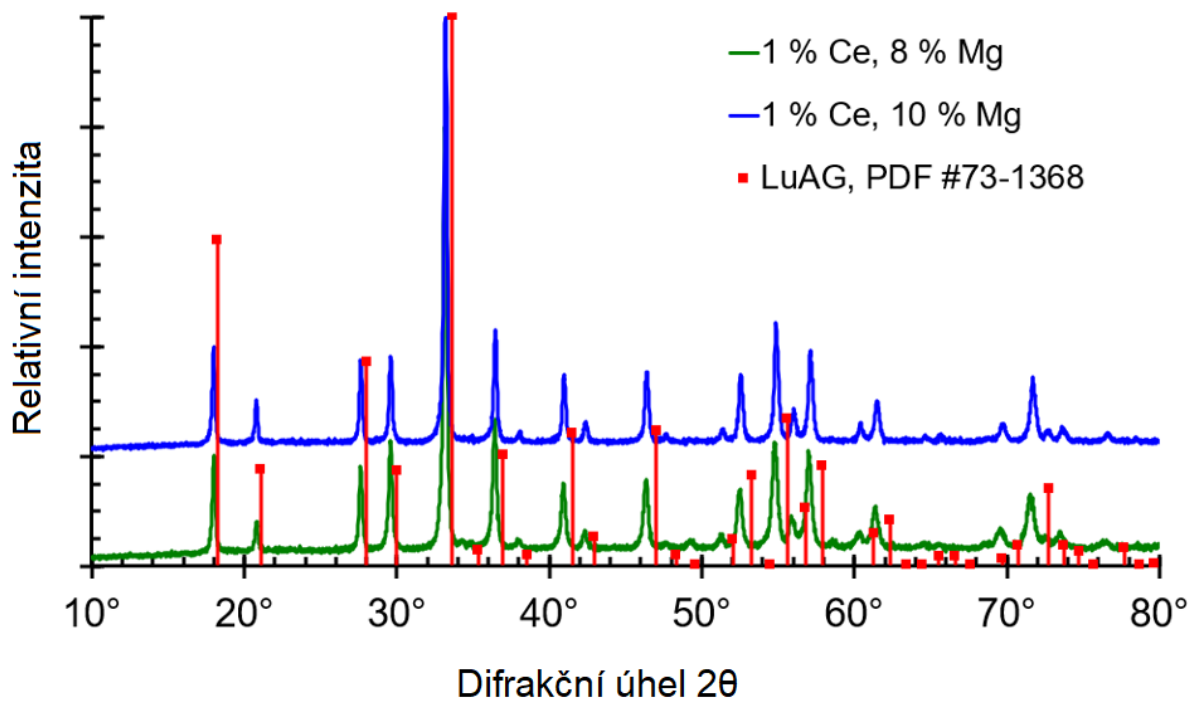
V této práci byly připraveny a studovány multikomponentní granáty s přídavkem Sc. Primárně byla k přípravě použita optimální stechiometrie LuGGAG:Ce, která byla stanovena v rámci výzkumného úkolu. V další fázi práce byla otestována příprava multikomponentního granátu o obecném stechiometrickém vzorci $(\text{Gd,Sc})_3(\text{Sc,Al})_5\text{O}_{12}$ a na základě průběžných výsledků bylo složení dále optimalizováno příměsí Lu tak, aby byla stabilizována granátová struktura. Podrobná charakterizace je uvedena v následujících kapitolách.

3.3.1 Shrnutí výsledků z výzkumného úkolu

V rámci výzkumného úkolu byly připraveny dvě sady vzorků, první sada $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}: x \text{ Ce}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7$ a $1 \text{ hm}\%$) a druhá sada pak $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}: 1 \text{ Ce}, y \text{ Mg}$ ($y = 2, 4, 6, 8$ a $10 \text{ hm}\%$). Fotochemicky připravené prekurzory byly žíhány při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ na vzduchu. Pomocí analýzy XRPD se měla určit fázová čistota jednotlivých vzorků. Na Obr. 9 a 10 jsou uvedeny příklady difraktogramů jednotlivých připravených granátů s různým procentem dopace Ce. Z difraktogramů můžeme usuzovat, že vzorky byly fázově čisté a vyrobené prášky obsahovaly pouze granátovou fázi GLuGAG. Povedlo se tedy najít ideální složení vzorků s Gd tak, aby Gd netvořil další fáze oxidů, které neodpovídají granátové fázi. Vzorky vzhledem k tomu stačilo vyžít na 1200°C .

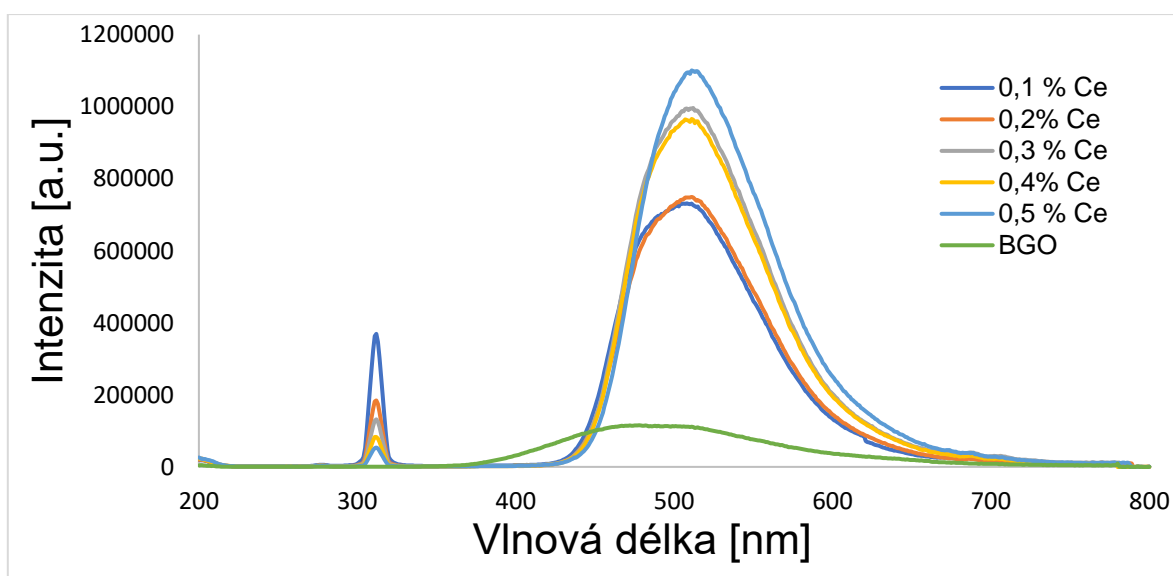


Obr. 9: Difraktogramy granátů GLuGAG s dopací 0,7 a 1 % Ce.

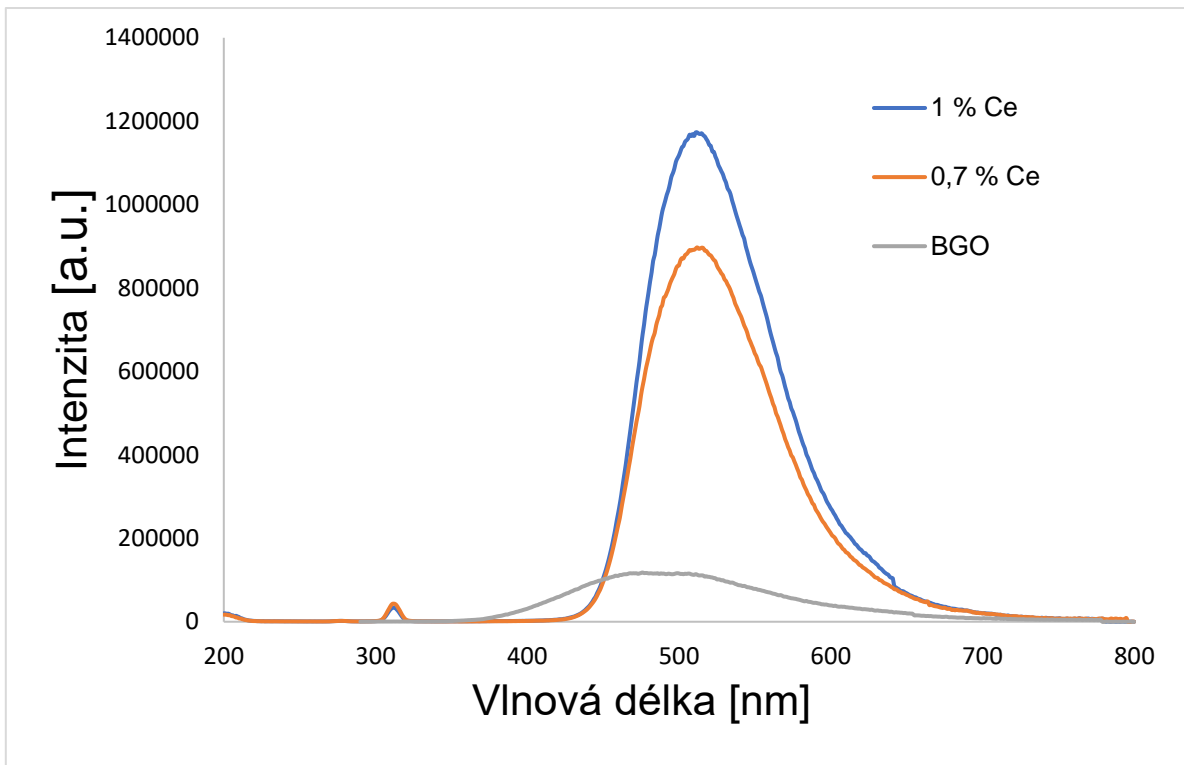


Obr. 10: Difraktogramy granátů GLuGAG s dopací 8 a 10 % Mg.

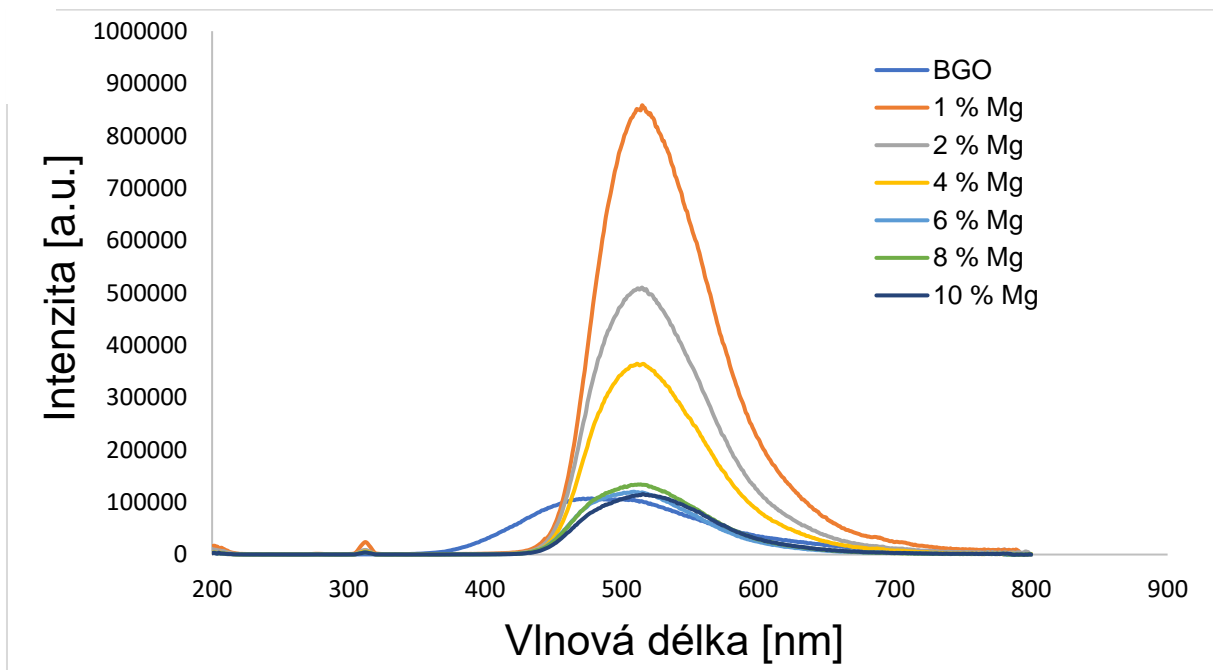
Radioluminiscenční spektra jsou uvedena na Obr.11, 12 a 13. Na obr. 11 a 12 jsou radioluminiscenční spektra pro různou koncentraci Ce^{3+} . U vzorků je vidět také slabá emise kolem 312 nm, což je emise typická pro přechod $4f-4f$ Gd^{3+} . Další slabé píky kolem 700 nm jsou způsobené Cr^{3+} , který bývá přítomný v hlinitých solích. Emisním spektrem také dominuje široký emisní pás mezi 480-550 nm, který odpovídá přechodu energie excitovaného $5d^1$ stavu iontů Ce^{3+} na jeho základní stav $4f^1$. Také je vidět, že intenzita s obsahem Ce^{3+} roste. Nejvyšší intenzita je u vzorku s dopací 1 % Ce, proto byla tato dopace poté použita v další koncentrační řadě s dopací Mg, jejichž radioluminiscenční spektra jsou uvedena na Obr.13. Na spektrech je vidět, že s přidáním Mg intenzita radioluminiscence klesá, ale s tím pravděpodobně roste světelný výtěžek díky vzniklému Ce^{4+} , které slouží jako rychlé a efektivní luminiscenční centrum v luminiscenčních procesech. Vznik centra Ce^{4+} a pravděpodobný mechanismus přenosu energie je popsán již v (Shuping Liu et al., 2014). Opět je na grafu s nejnižším procentem dopace Mg vidět slabá emise kolem 312 nm typická pro přechod $4f-4f$ Gd^{3+} . Se zvyšujícím se obsahem Mg je emise pro Gd^{3+} potlačena. Také lze pozorovat, že emise centra Gd^{3+} při 310 nm klesá s rostoucí koncentrací Ce^{3+} , což může souviset s efektivitou přenosu energie z Gd^{3+} na Ce^{3+} (Kamada et al., 2011).



Obr. 11: Radioluminiscenční spektra ilustrující vliv dopace na jeho luminiscenční vlastnosti. Pro vzorky LuGGAG s dopací od 0,1 % Ce do 0,5 % Ce.

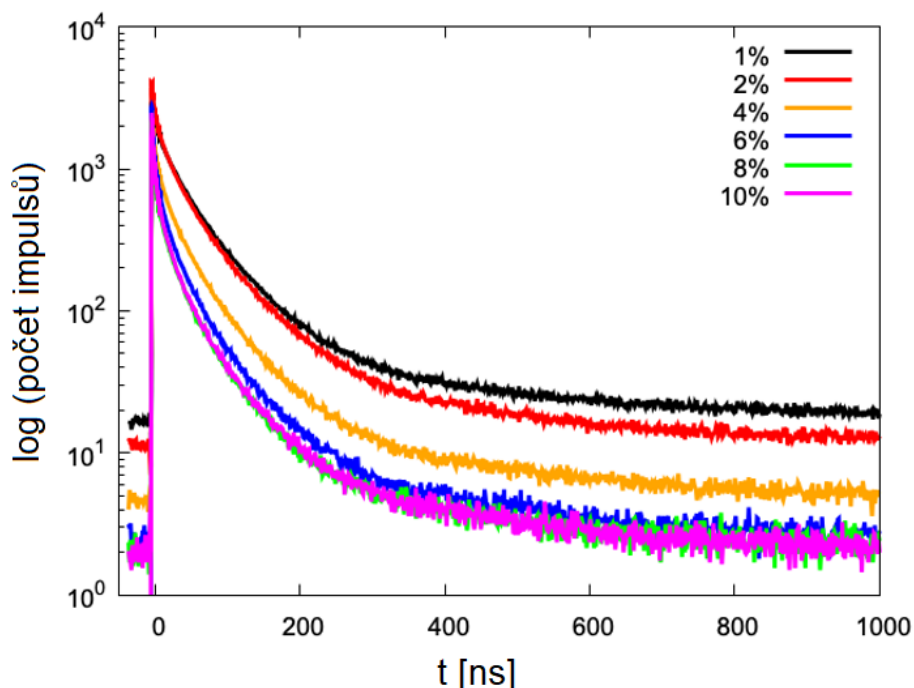


Obr. 12: Radioluminiscenční spektra ilustrující vliv dopace na jeho luminiscenční vlastnosti. Pro vzorky LuGGAG s dopací 0,7 % Ce a 1 % Ce.



Obr. 13: Radioluminiscenční spektra ilustrující vliv dopace na jeho luminiscenční vlastnosti. Pro vzorky s dopací od 1 % Ce a 1 % až 10 % dopací Mg.

Na Obr. 14 je vidět změřená doba dosvitu pro vzorky s obsahem 1 až 10 % Mg. Amplituda je s ohledem na experimentální nejistotu téměř stejná, zobrazí se pomalá komponenta. Přidáním Mg se dosvit zrychluje. Opět to potvrzuje známý trend z literatury zrychlování dosvitu přenosem přes Ce^{4+} centrum.



Obr. 14: Měření doby dosvitu GLuGAG: 1 % Ce a 1 až 10 % Mg.

3.3.2 XRPD

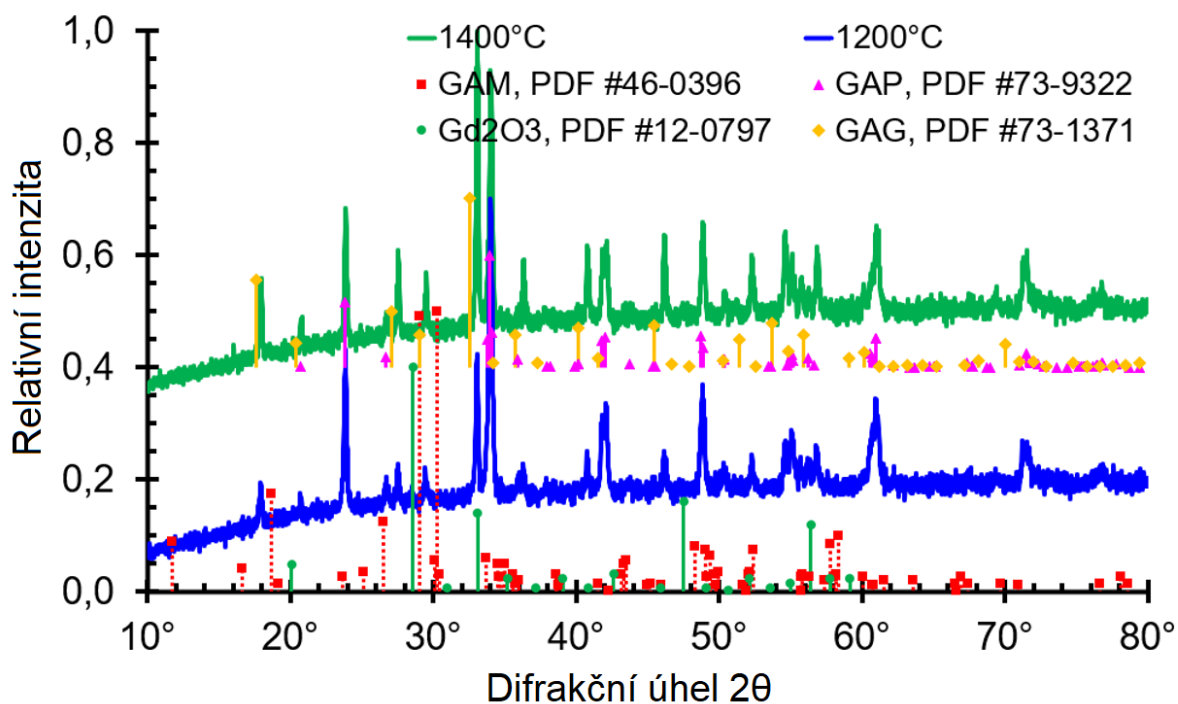
Pomocí analýzy XRPD byla sledována fázová čistota jednotlivých vzorků a metoda taktéž umožňuje srovnávat velikost krystalitů či mřížkové parametry. Na Obr.15-22 jsou uvedeny difraktogramy jednotlivých připravených granátů, které byly žíhány buď při teplotě 1200 °C nebo 1400 °C. Naměřené difraktogramy byly porovnávány se záznamy v databázi ICDD PDF-2 database version 2013. Na Obr. 15 jsou uvedeny difraktogramy pro vzorek $Gd_3Sc_{0,1}Al_{4,9}O_{12}$: 1 % Ce žíhané na 1200 °C a 1400 °C a na Obr. 16 pro vzorek $Lu_{0,3}Gd_{2,7}Sc_{0,1}Al_{4,9}O_{12}$: 1 % Ce. Na Obr. 17-20 jsou uvedeny difraktogramy pro vzorky $Gd_xSc_yAl_zO_{12}$: 1 % Ce, které byly žíhány při teplotě 1200 °C a 1400 °C. Na Obr.21 difraktogramy pro vzorky $Lu_{0,3}Gd_xSc_yAl_zO_{12}$: 1 % Ce žíhané na 1400°C a na Obr. 22 vzorek $Lu_{2,5}Gd_{0,5}Ga_2Al_3O_{12}$: Ce, Ho žíhaný na 1200 °C.

Na difraktogramech na Obr.15-20 jsou kromě píků odpovídajících granátové fázi vidět méně intenzivní píky, které naznačují, že vzorky nejsou fázově čisté a obsahují i jiné než granátové fáze. U vzorků žíhaných na 1400 °C podle záznamů z databáze pozice píků

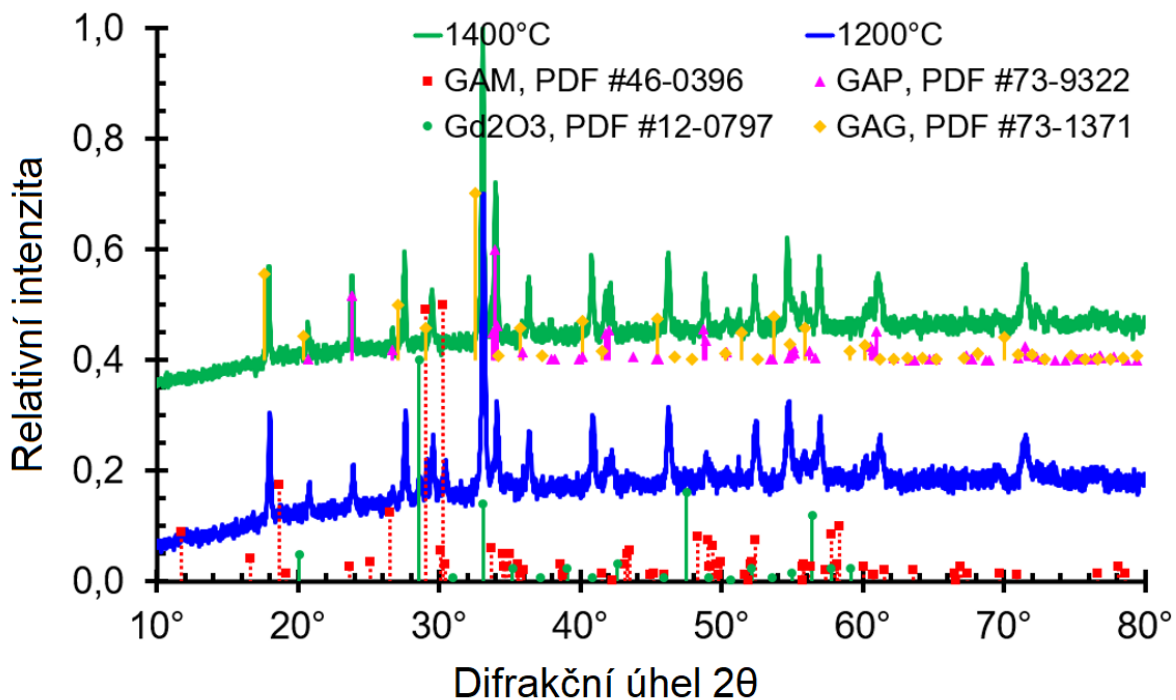
odpovídají perovskitu gadolinito hlinitému, monoklinické fázi a granátu GAG. U vzorků žíhaných na 1200 °C některé píky navíc odpovídají oxidu gadolinitému. Na Obr. 17-20 je vidět, že složení na fázovou čistotu vliv nemá, difraktogramy jednotlivých vzorků vypadají stejně. To stejně lze říci i o vzorcích dopovaných Lu na Obr. 21.

Na Obr. 21 jsou uvedeny difraktogramy pro sérii vzorků i s Lu, kde lze vidět, že Lu je ve vzorku nezbytné pro stabilizaci granátové struktury. (Li et al., 2013) Z předchozích difraktogramů je také vidět, že vzorky žíhané na 1400 °C jsou fázově čistší než vzorky žíhané jen na 1200 °C, ze záznamů vyplývá, že obsahují méně nečistot. Proto byly pak dále vzorky s Lu žíhány jen na 1400°C. Vzorky s Lu jsou tedy fázově čistší a píky podle databáze odpovídají granátové fázi.

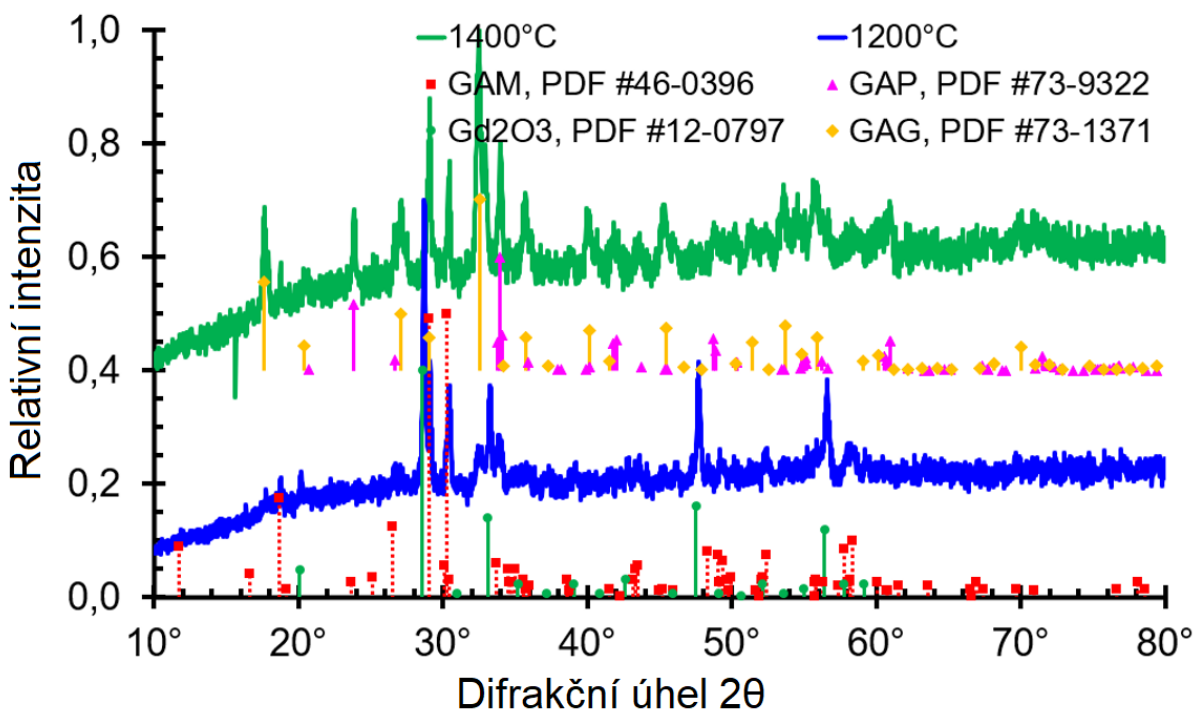
Na posledním Obr. 22 je uveden vzorek LuGGAG: Ce, Ho žíhaný při teplotě 1200°C, který podle databáze obsahuje granátovou fázi. Z dosavadních studií víme, že teplota žíhání 1200 °C stačí k dosažení fázové čistoty.



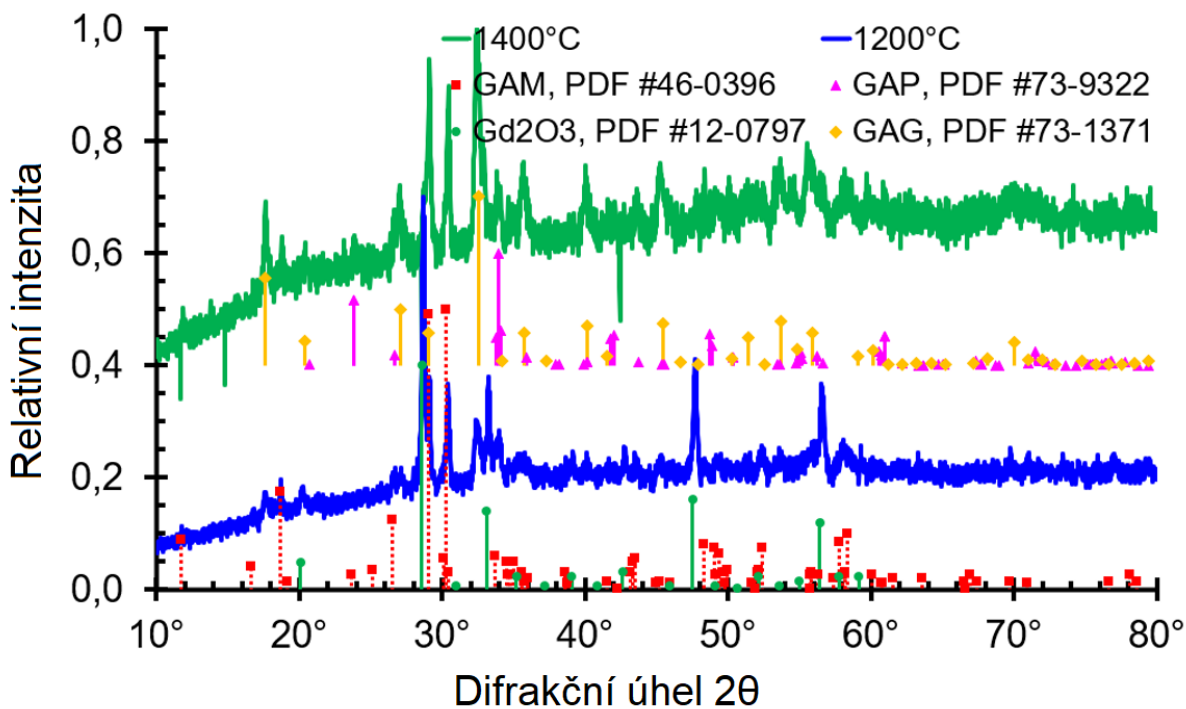
Obr. 15: Difraktogramy vzorku $Gd_3Sc_{0,1}Al_{4,9}O_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhaný při 1200 °C a 1400 °C.



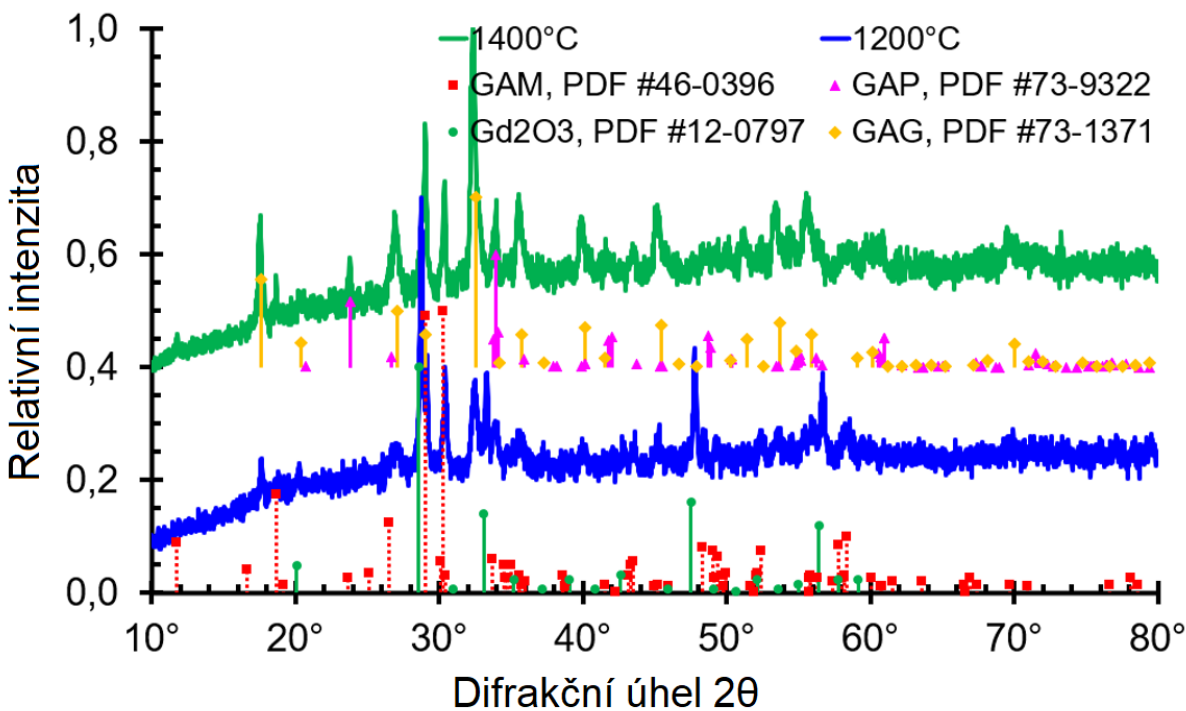
Obr. 16: Difraktogramy vzorku $\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,7}\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhaný při 1200 °C a 1400 °C.



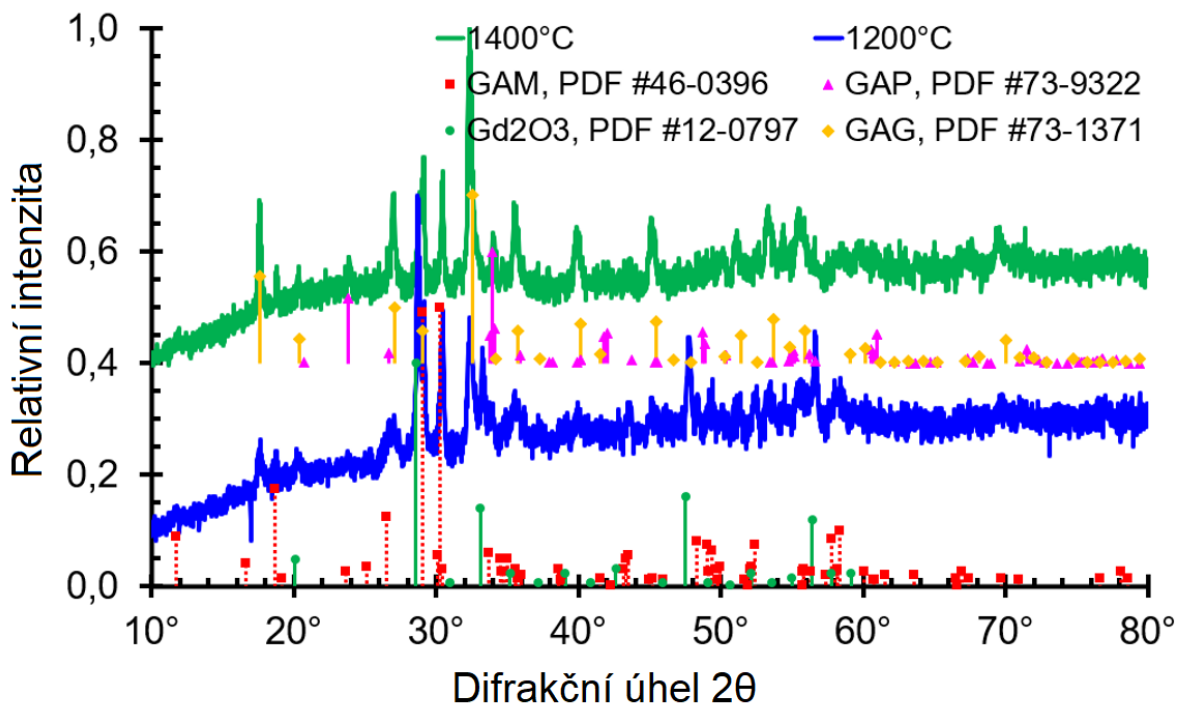
Obr. 17: Difraktogramy vzorku $\text{Gd}_{2,92}\text{Sc}_{1,45}\text{Al}_{3,63}\text{O}_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhaný při 1200 °C a 1400 °C.



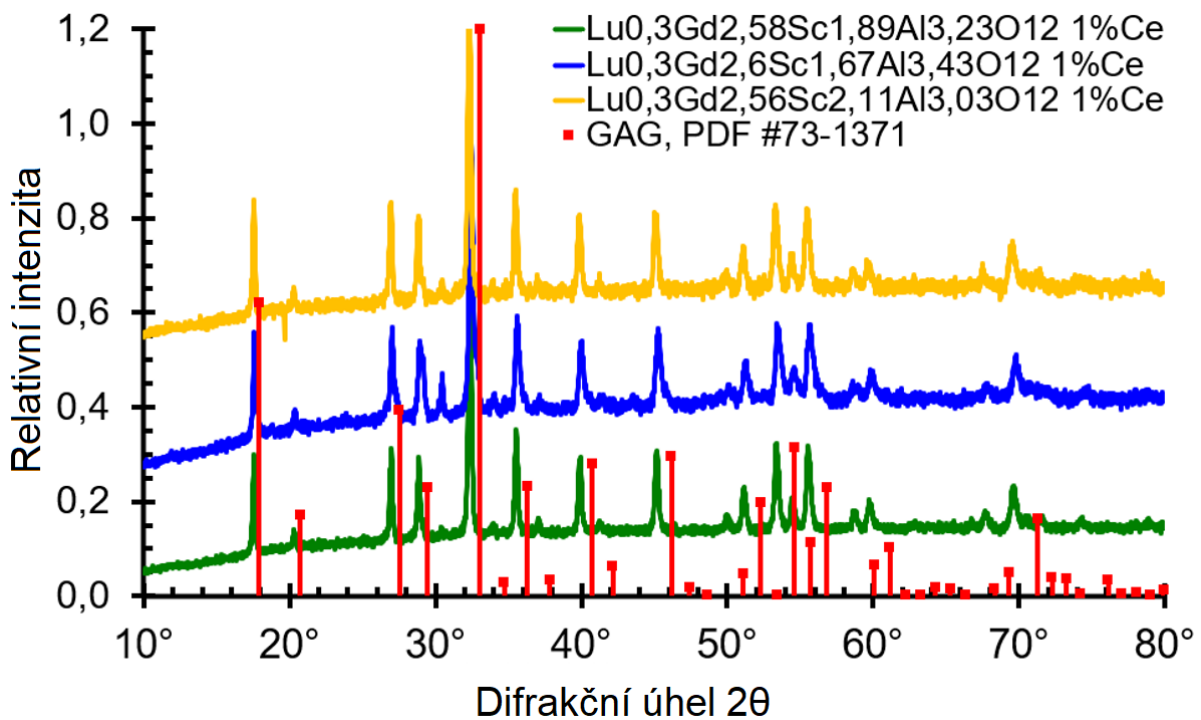
Obr. 18: Difraktogramy vzorku $Gd_{2,9}Sc_{1,67}Al_{3,43}O_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhaný při 1200 °C a 1400 °C.



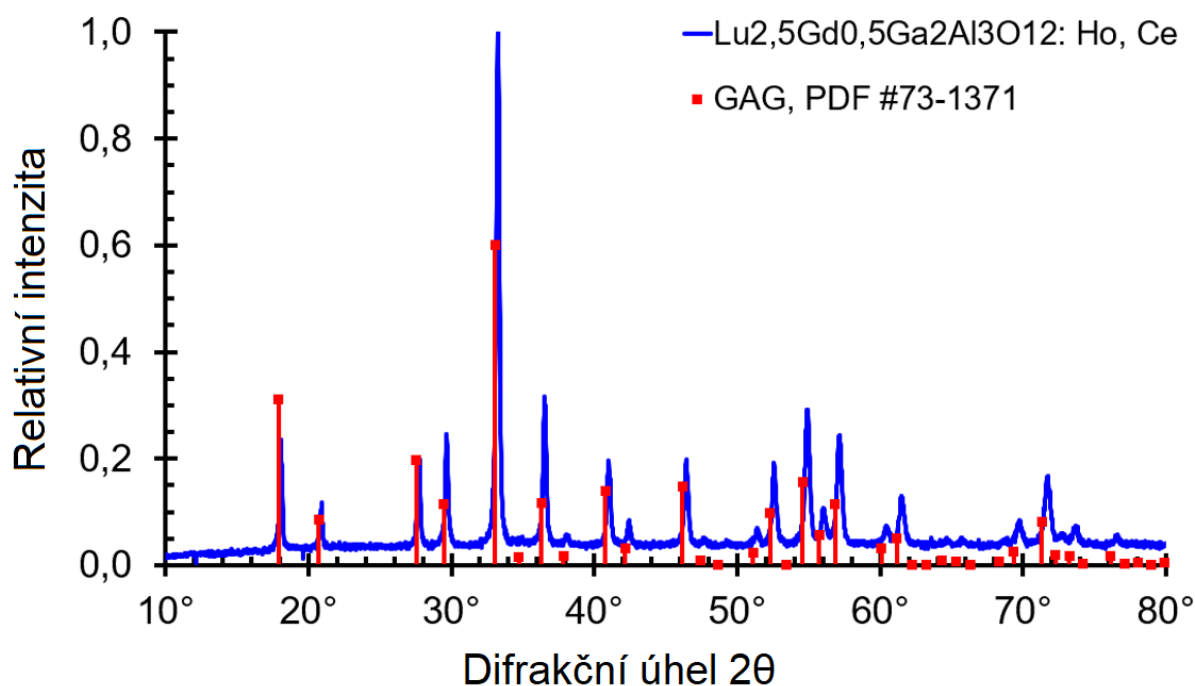
Obr. 19: Difraktogramy vzorku $Gd_{2,88}Sc_{1,89}Al_{3,23}O_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhaný při 1200 °C a 1400 °C.



Obr. 20: Difraktogramy vzorku $\text{Gd}_{2,86}\text{Sc}_{2,11}\text{Al}_{3,03}\text{O}_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhaný při 1200 °C a 1400 °C.



Obr. 21: Difraktogramy vzorku $\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_x\text{Sc}_y\text{Al}_z\text{O}_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhaný při 1400 °C.



Obr. 22: Difraktogramy vzorku $Lu_{2,5}Gd_{0,5}Ga_2Al_3O_{12}: Ho, Ce$

V Tab. 6 až 8 jsou uvedeny velikosti krystalitů a velikosti mřížkových parametrů jednotlivých vzorků vypočítané na základě difrakčních dat. Mřížkový parametr podle databáze ICDD PDF-2 database version 2013 je pro GAG je 12,113 Å. Ionty Sc mají větší krystalový poloměr, proto s rostoucí koncentrací Sc se mřížkový parametr zvětšuje. Velikost krystalitu se zmenšuje s množstvím fázových nečistot, tento trend lze vidět hlavně u vzorků žíhaných na 1200°C.

	velikost krystalitu [nm]	σ	a [Å]	σ
$Gd_{2,86}Sc_{2,11}Al_{3,03}O_{12} 1\%Ce$	36,00	3,80	12,40	0,03
$Gd_{2,88}Sc_{1,89}Al_{3,23}O_{12} 1\%Ce$	38,10	5,10	12,36	0,03
$Gd_{2,9}Sc_{1,67}Al_{3,43}O_{12} 1\%Ce$	47,80	5,50	12,33	0,02
$Gd_{2,92}Sc_{1,45}Al_{3,63}O_{12} 1\%Ce$	58,40	8,60	12,26	0,02

Tab. 6: Velikosti krystalitů a velikosti mřížkových parametrů a vypočítané z difraktogramů pro jednotlivé vzorky žíhané při teplotě 1200 °C.

	velikost krystalitu [nm]	σ	a [Å]	σ
$Gd_{2,86}Sc_{2,11}Al_{3,03}O_{12} 1\%Ce$	29,30	3,40	12,41	0,01
$Gd_{2,88}Sc_{1,89}Al_{3,23}O_{12} 1\%Ce$	24,80	2,30	12,38	0,03
$Gd_{2,9}Sc_{1,67}Al_{3,43}O_{12} 1\%Ce$	27,50	2,80	12,37	0,03
$Gd_{2,92}Sc_{1,45}Al_{3,63}O_{12} 1\%Ce$	19,80	1,90	12,35	0,02

Tab. 7: Velikosti krystalitů a velikosti mřížkových parametrů a vypočítané z difraktogramů pro jednotlivé vzorky žíhané při teplotě 1400 °C.

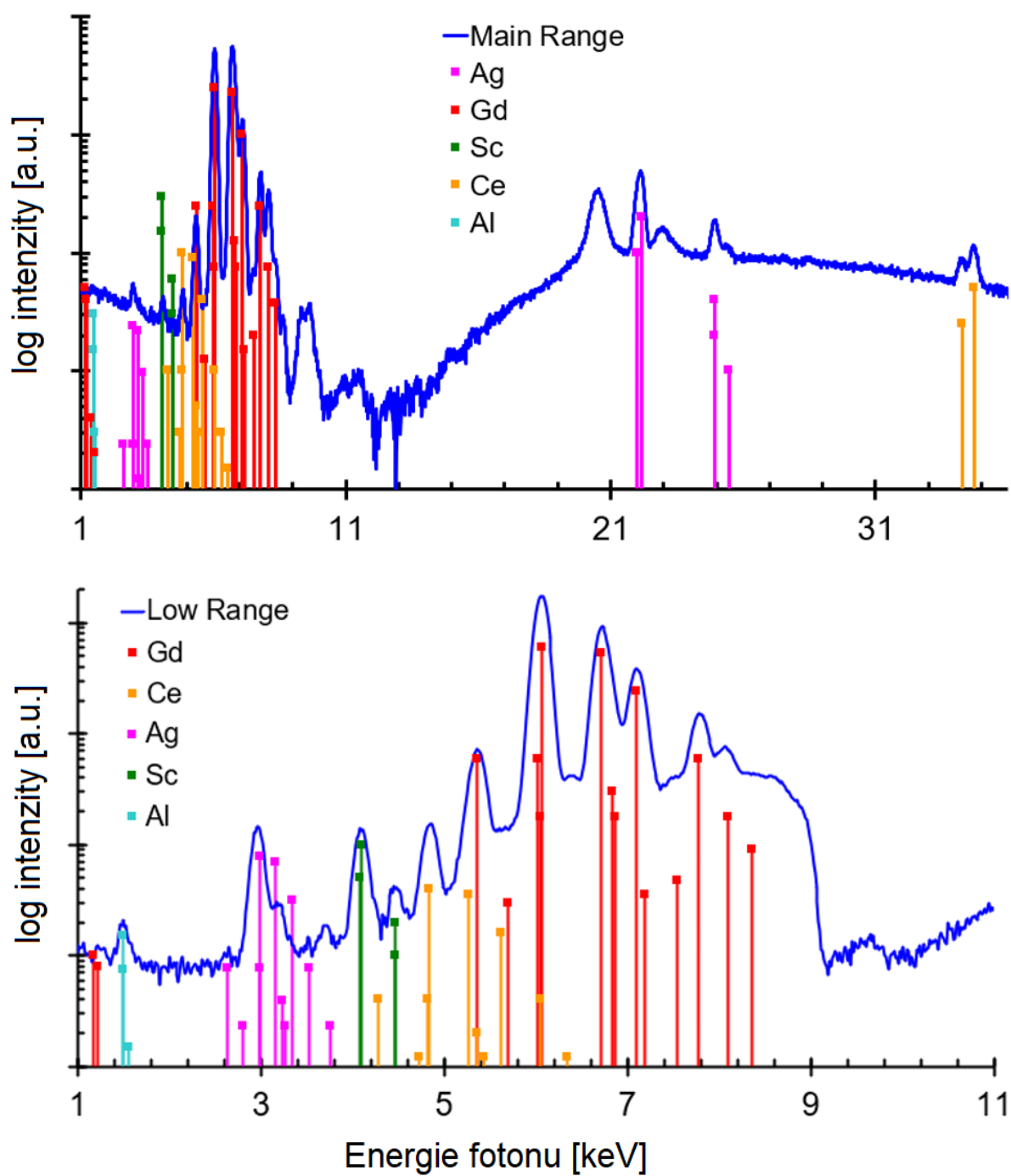
	velikost krystalitu [nm]	σ	a [Å]	σ
$\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,58}\text{Sc}_{1,89}\text{Al}_{3,23}\text{O}_{12}$ 1%Ce	54,9	12,8	12,38	0,005
$\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,6}\text{Sc}_{1,67}\text{Al}_{3,43}\text{O}_{12}$ 1%Ce	37,5	7,7	12,38	0,004
$\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,56}\text{Sc}_{2,11}\text{Al}_{3,03}\text{O}_{12}$ 1%Ce	67,4	14,9	12,39	0,005

Tab. 8: Velikosti krystalitů a velikosti mřížkových parametrů a vypočítané z difraktogramů pro jednotlivé vzorky žíhané při teplotě 1400 °C.

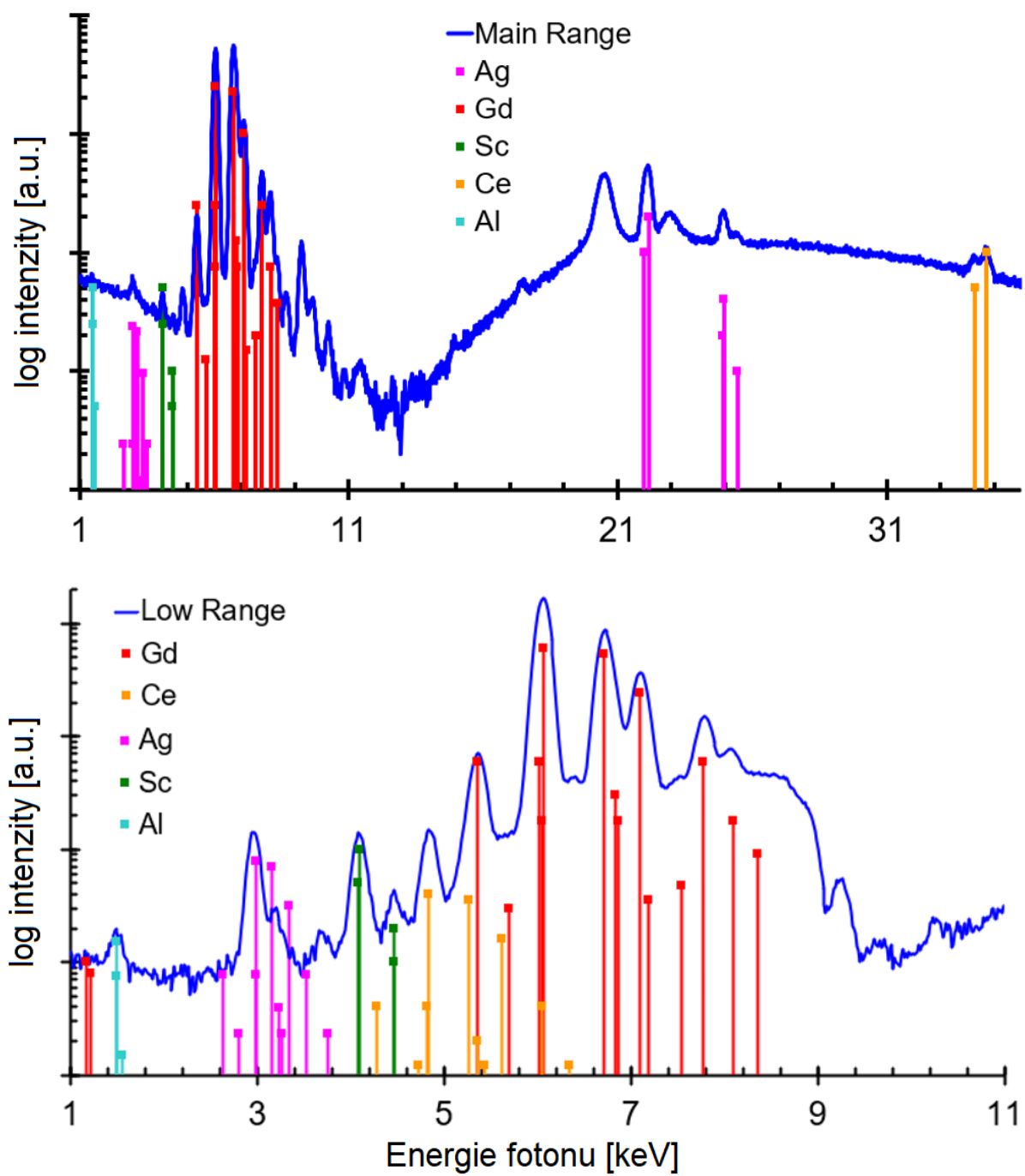
3.3.3 XRF

Pomocí analýzy XRF bylo ověřeno prvkové složení vzorků. Spektra XRF, měřena pomocí přístroje Niton Xl3t 900, jsou uvedena na Obr. 23–28. Na Obr. 23 a 24 jsou uvedena spektra pro vzorek $\text{Gd}_3\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$ v porovnání při žíhání na 1200 °C a 1400 °C, kde není zřetelný rozdíl. Na Obr. 25 jsou uvedena už jen spektra pro vzorek $\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,7}\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$ žíhaný při 1400 °C také proto, že již nebyl zřetelný rozdíl mezi žíháním na 1200 °C a 1400 °C. Na Obr. 26 a 27 je poté uveden už jen příklad spekter pro vzorek $\text{Gd}_{2,86}\text{Sc}_{2,11}\text{Al}_{3,03}\text{O}_{12}$ žíhaný na 1200 °C a 1400 °C, u ostatních vzorků s obsahem $\text{Sc}_{1,89}$, $\text{Sc}_{1,67}$ a $\text{Sc}_{1,45}$ jsou spektra prakticky stejná, dále tedy již uvedena nejsou. Na Obr. 28 je uveden příklad spektra pro sérii měření, kdy vzorky obsahovaly Lu a měnilo se množství Gd, Sc a Al. Jde o spektrum pro vzorek $\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,6}\text{Sc}_{1,67}\text{Al}_{3,43}\text{O}_{12}$: 1 % Ce žíhaný při teplotě 1400°C.

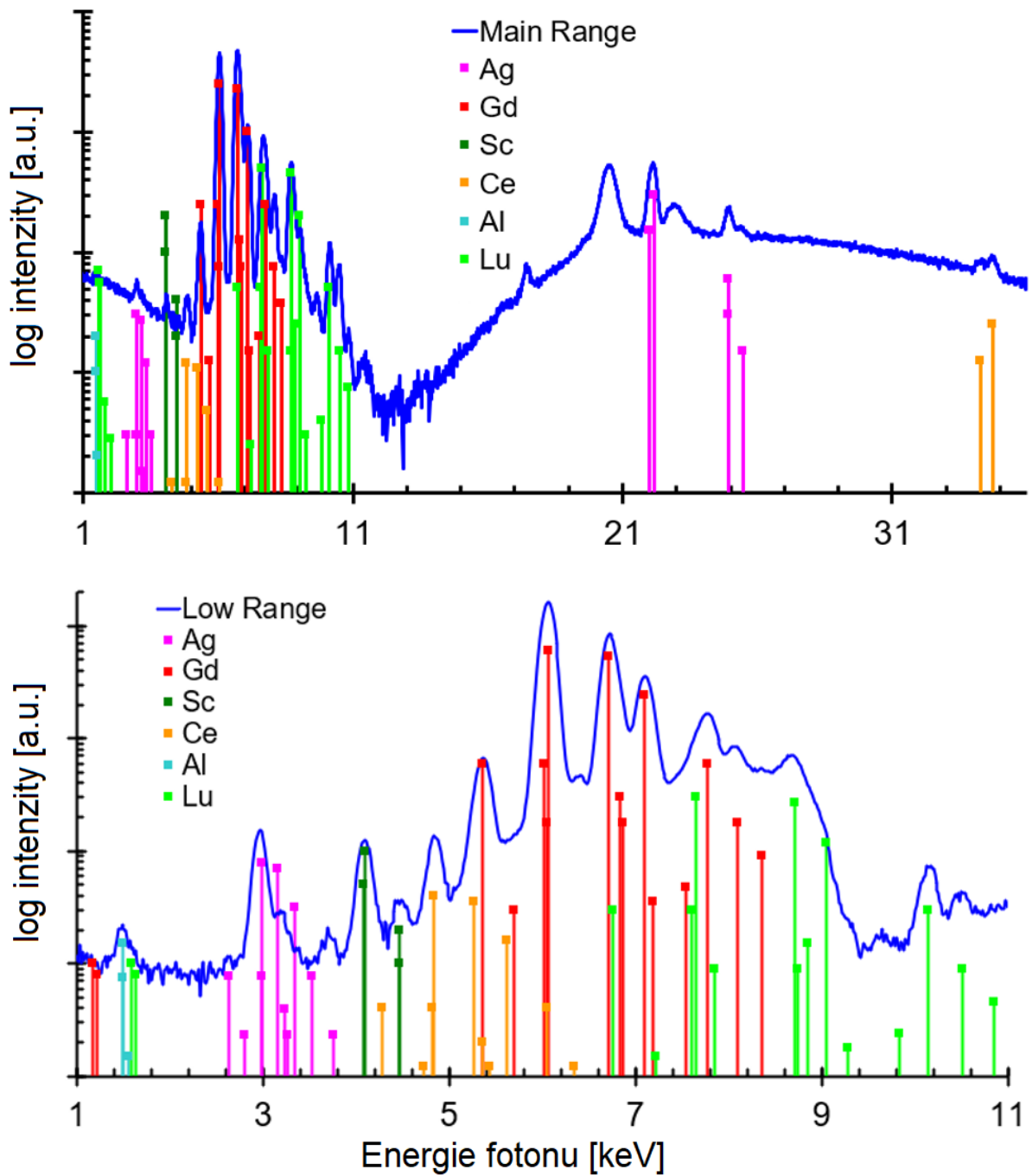
Jak lze na spektrech vidět, u vzorků $\text{Gd}_3\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$ a $\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,7}\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$, jsou píky pro Sc menší než pro vzorky $\text{Gd}_x\text{Sc}_y\text{Al}_z\text{O}_{12}$: 1 % Ce. Prvkové složení podle spekter ale odpovídá očekávanému složení podle zvolených stechiometrií. U vzorku obsahujícího lutecium jsou vidět v hlavním rozsahu L-čáry pro lutecium v rozsahu od 6,6 do 10,9 keV. V Low Range je jejich intenzita ještě větší. Dále jsou v hlavním rozsahu vidět L-čáry pro Ce v rozsahu 4,3-6,5 keV a také K-čáry na detekční hranici přístroje. V Low Range jsou vidět pouze L-čáry Ce. Pro Gd jsou na spektrech vidět L-čáry v rozsahu 5,3 až 8,4 keV, a v Low Range jsou čáry opět intenzivnější. Hliník je lehký prvek, a tak je detekován jen K-čarami při asi 1,5 keV. Pro Sc jsou vidět v obou režimech jen K-čáry okolo 4 až 4,5 keV. U vzorků s vyšším obsahem Sc, jsou značně intenzivnější. Jsou vidět i výrazné píky pro Ag, což jsou typické XRF instrumentální artefakty způsobené stříbrnou rentgenkou.



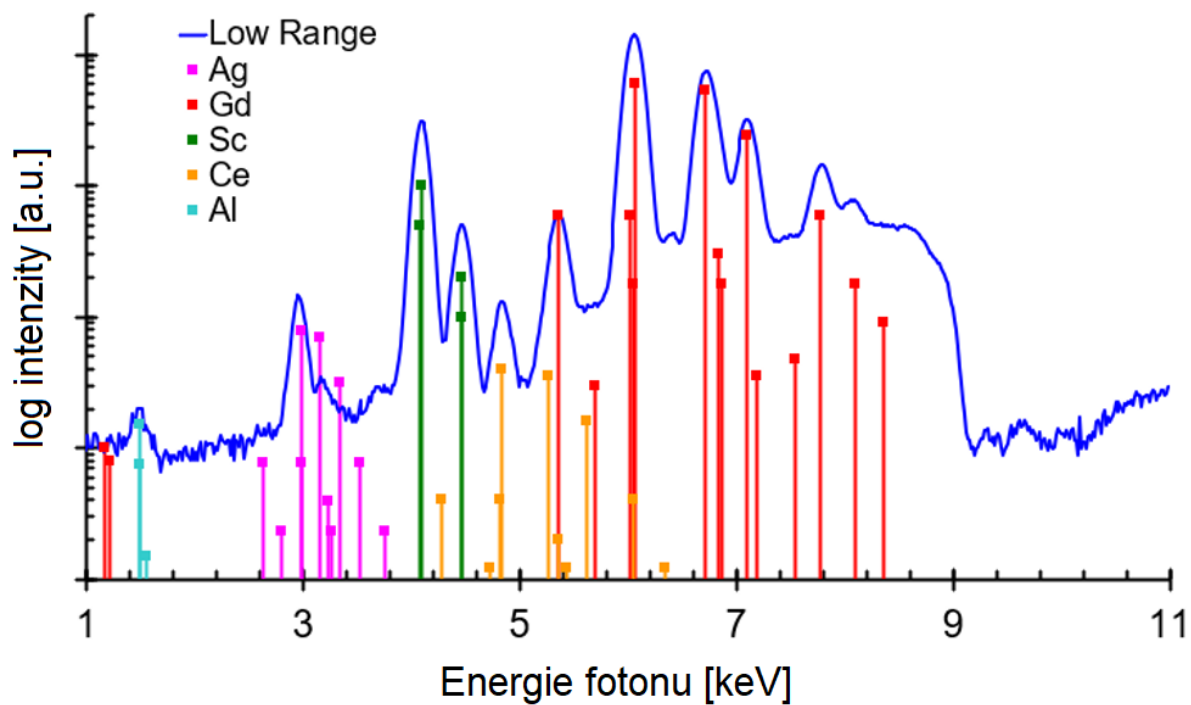
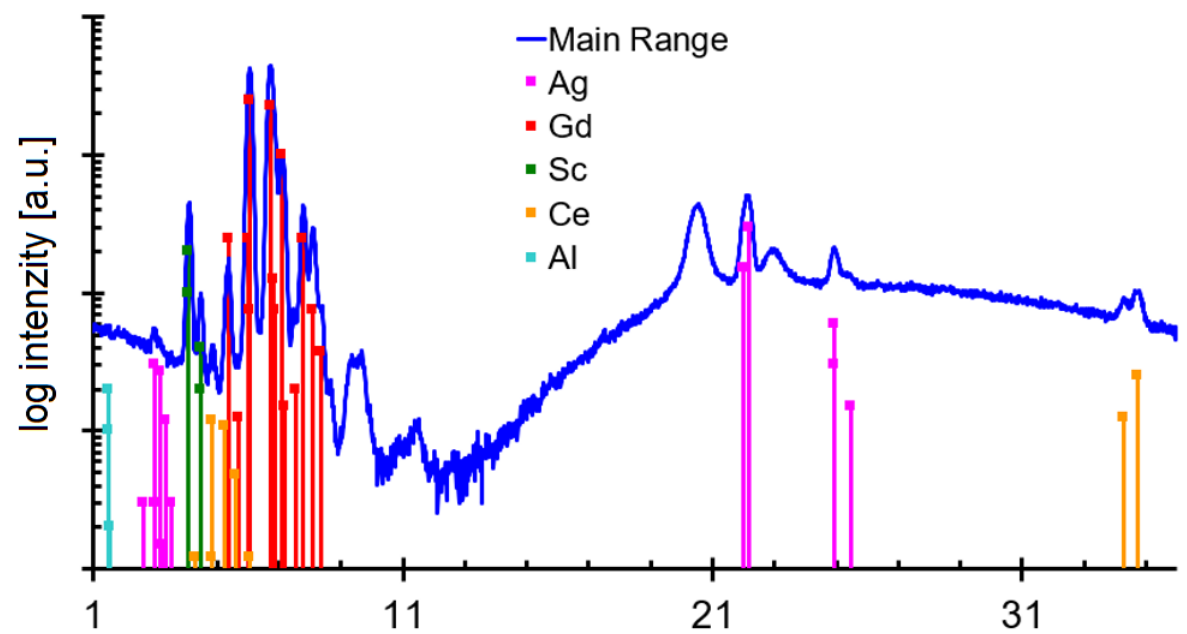
Obr. 23: XRF spektra pro vzorek $Gd_3Sc_{0.1}Al_{4.9}O_{12}$: 1 % Ce žíhaný na 1200 °C.



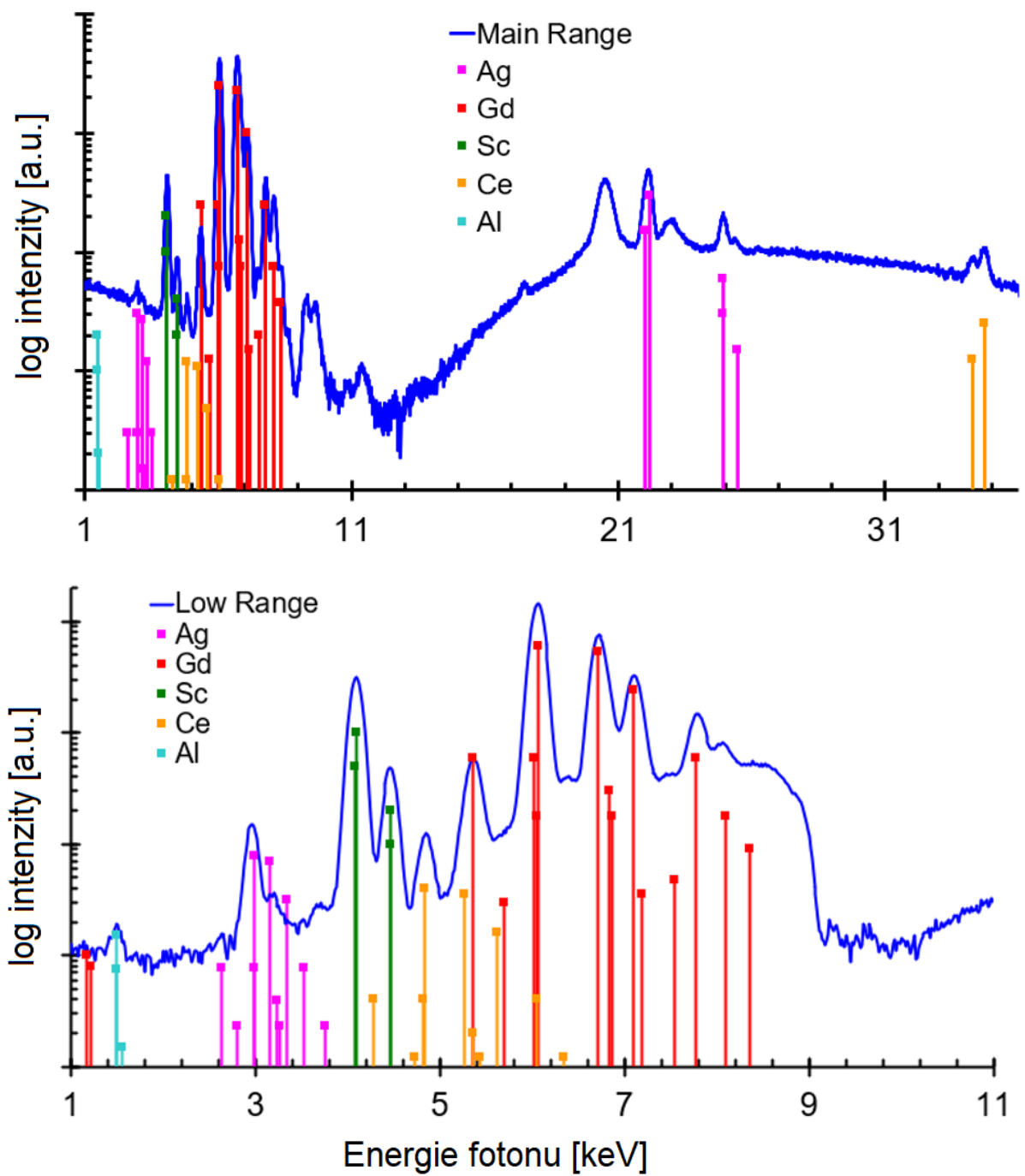
Obr. 24 : XRF spektra pro vzorek $Gd_3Sc_{0.1}Al_{4.9}O_{12}: 1\% Ce$ žíhaný na $1400\text{ }^\circ\text{C}$



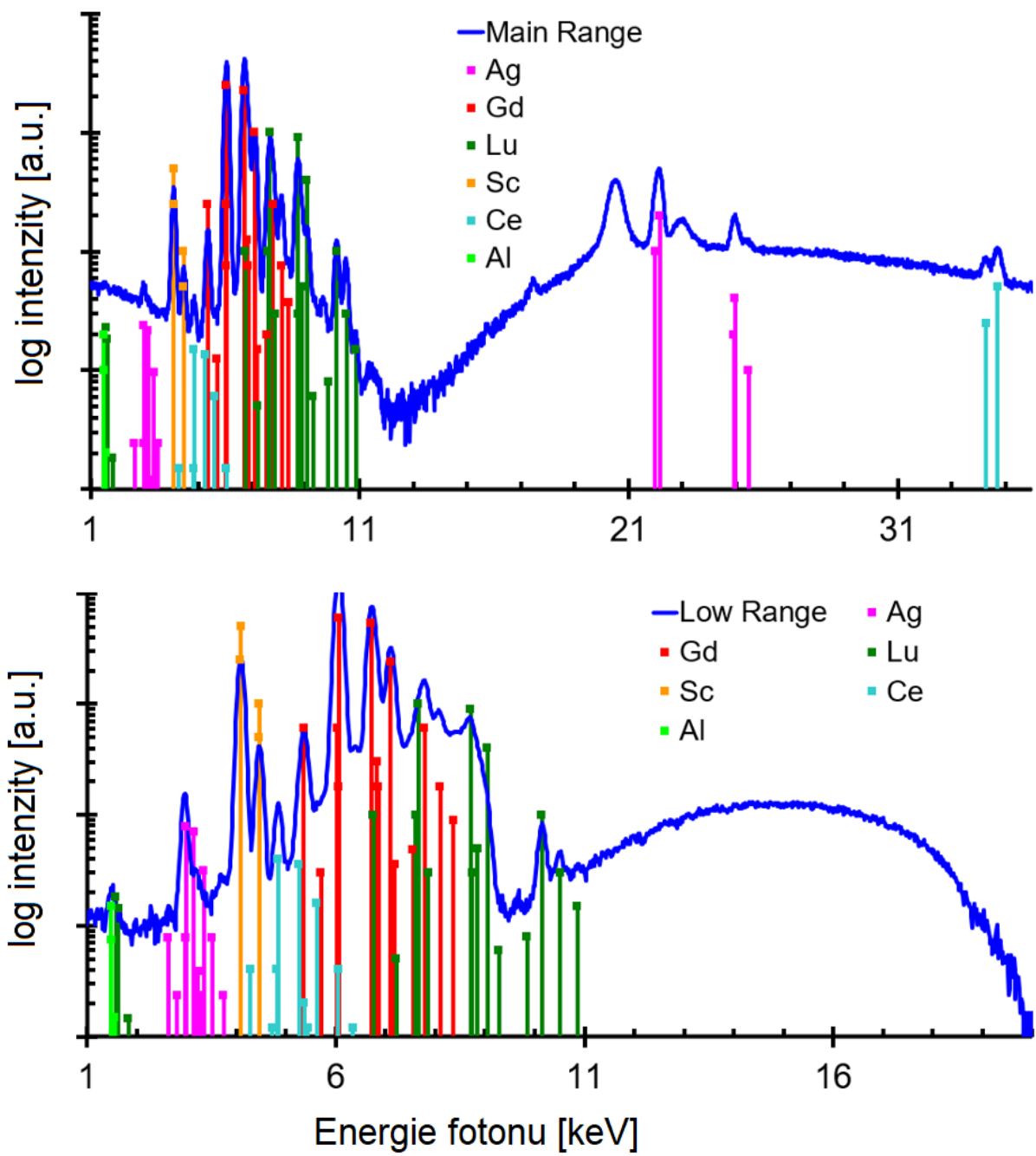
Obr. 25 : XRF spektra pro vzorek $\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{2.7}\text{Sc}_{0.1}\text{Al}_{4.9}\text{O}_{12}$: 1 % Ce žíhaný na 1400°C.



Obr. 26: XRF spektra pro vzorek $Gd_{2,86}Sc_{2,11}Al_{3,03}O_{12}$: 1 % Ce žihaný na 1200°C.



Obr. 27: XRF spektra pro vzorek $Gd_{2.86}Sc_{2.11}Al_{0.03}O_{12}$: 1 % Ce žíhaný na $1400^{\circ}C$.



Obr. 28: XRF spektra pro vzorek $\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,6}\text{Sc}_{1,67}\text{Al}_{3,43}\text{O}_{12}$: 1 % Ce žíhaný na 1400°C.

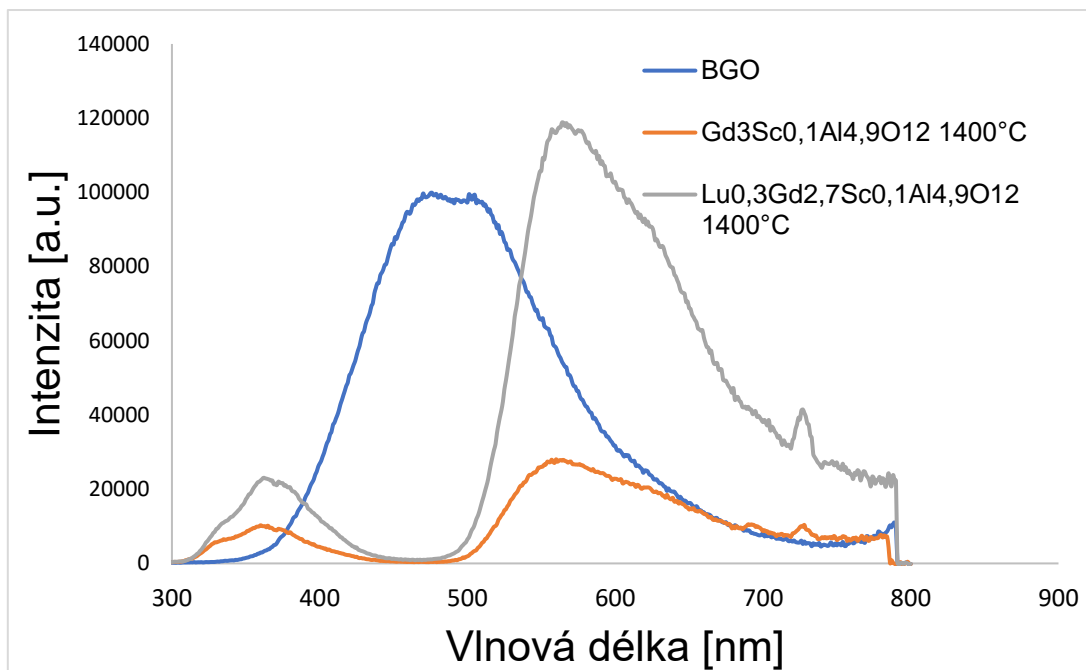
3.3.4 Radioluminescence

V této kapitole jsou uvedena na Obr. 29–35 radioluminiscenční spektra pro jednotlivé vzorky v porovnání se standardem v podobě práškového BGO (jedná se o rozdrčený referenční monokrystal). Na Obr. 29 a 30 jsou uvedena spektra pro vzorky $\text{Gd}_3\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$ a $\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_{2,7}\text{Sc}_{0,1}\text{Al}_{4,9}\text{O}_{12}$ s dopací 1 % Ce žíhané při 1400 °C a 1200 °C. Na Obr. 31 jsou pro vzorky obsahem $\text{Sc}_{2,11}$, $\text{Sc}_{1,89}$, $\text{Sc}_{1,67}$ a $\text{Sc}_{1,45}$ žíhané při 1200 °C a na Obr. 32 a 33 pro $\text{Sc}_{2,11}$, $\text{Sc}_{1,89}$, $\text{Sc}_{1,67}$ a $\text{Sc}_{1,45}$ žíhané při 1400 °C. Na obr. 34 jsou spektra pro vzorky $\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_x\text{Sc}_y\text{Al}_z\text{O}_{12}$ dopované 1 % Ce a žíhané při 1400 °C a na Obr. 35 jsou RL spektra pro vzorek $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Ho}$.

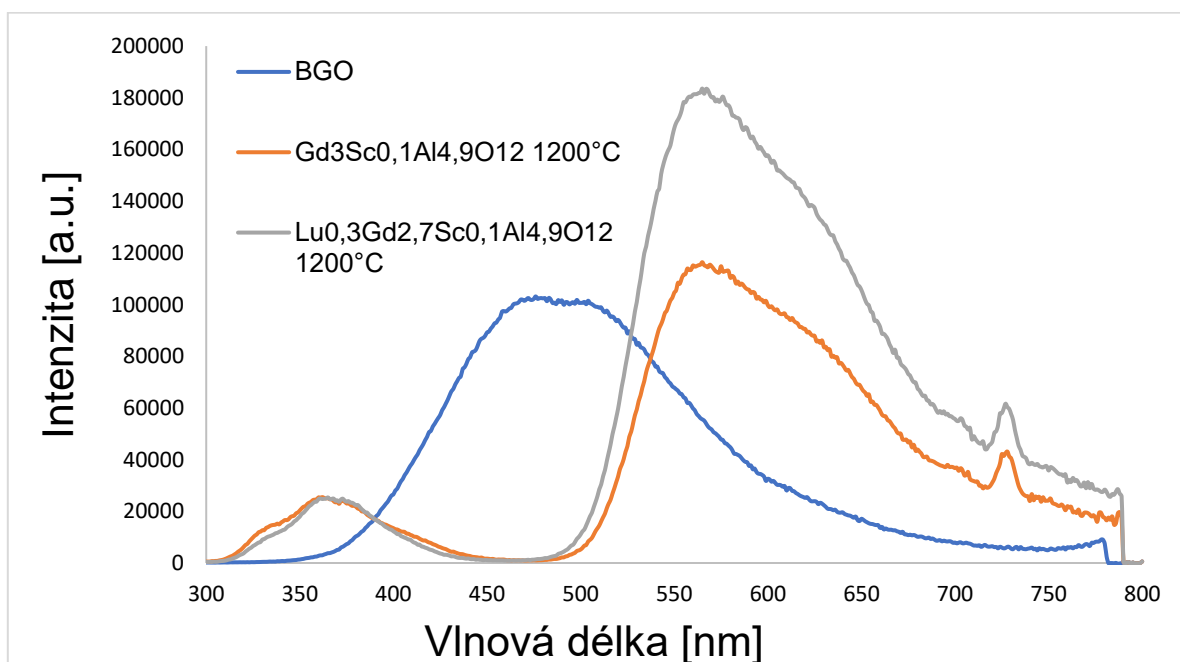
U vzorků je vidět slabá emise kolem 312 nm, což je emise typická pro přechod 4f-4f Gd^{3+} . Emisním spektrům dominuje široký emisní pás mezi 480-550 nm, který odpovídá přechodu energie excitovaného 5d¹ stavu iontů Ce^{3+} na jeho základní stav 4f¹. Na Obr. 31 pro vzorky žíhané na 1200 °C lze vidět, že intenzita radioluminescence klesá s klesajícím obsahem Sc ve vzorku. U vzorků žíhaných na 1400 °C podle Obr. 32 a 33 už stejná tendence není. U všech těchto vzorků je ale intenzita píku pro Ce (5d-4f) relativně malá oproti BGO. Na Obr. 34 už je intenzita píku Ce (5d-4f) u vzorků srovnatelná s BGO. Nejvyšší intenzita luminescence je u vzorku s největším obsahem Sc. Žádný trend s klesajícím nebo rostoucím obsahem Sc ve studovaném rozsahu koncentrací Sc ale pozorován nebyl.

Na Obr. 35 je uveden vzorek $\text{LuGGAG}:\text{Ce}, \text{Ho}$, kde je jeden měřen s filtrem a druhý bez filtru a lze pozorovat, že s filtrem zmizel pík, který je kolem 620 nm, což je druhý harmonický řád emise 310 nm na monochromátoru. Je vidět, že intenzita píku Ce (5d-4f) se oproti vzorkům nedopovaným Ho snížila, viz Obr. 11 a 12, kde je intenzita emisního pásu několikanásobně vyšší oproti BGO. Dopací Ho dochází k překrytí Ce^{3+} emisního pásma s absorpční linií Ho^{3+} , což umožňuje neradiační přenos excitační energie směrem k Ho^{3+} , to má za následek vyšší rychlost přenosu energie a tím rychlejší rozpad Ce^{3+} , ale zároveň dochází k poklesu intenzity emisního pásu Ce, jak bylo ukázáno v (Páterek et al., 2019).

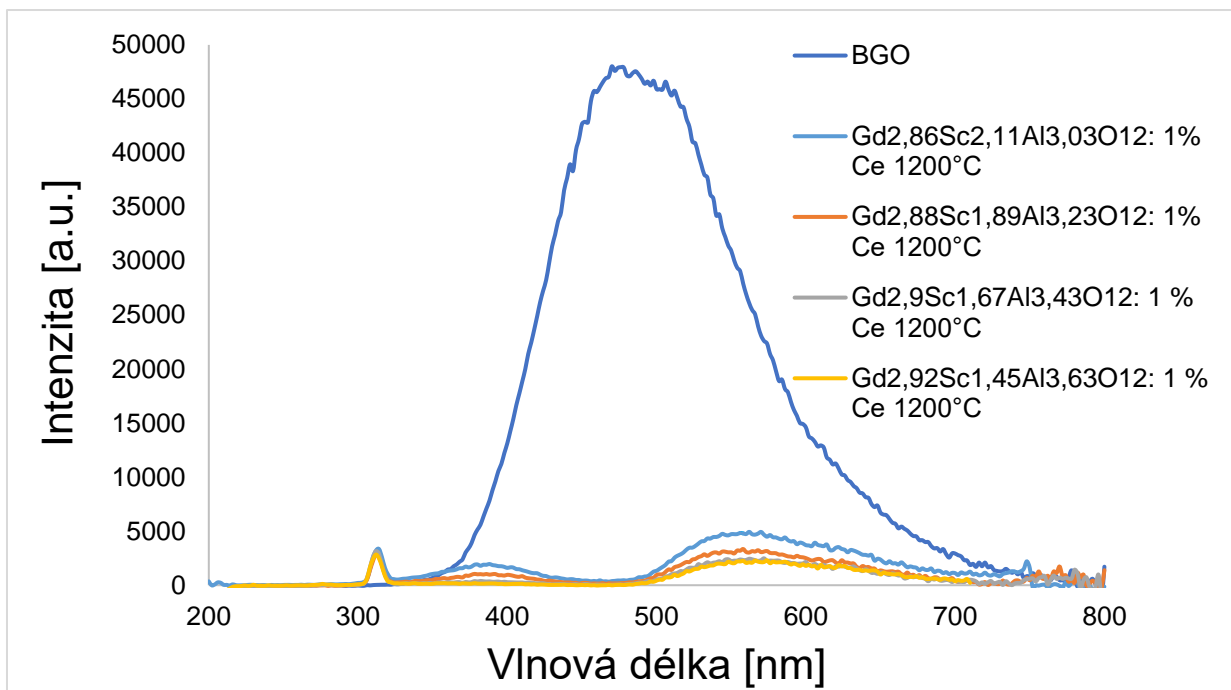
Na Obr. 29 až 33 je vidět i pík okolo 360 nm, ten je způsobený přechodem 5d-4f Ce^{3+} v perovskitové fázi, kterou vzorky obsahují. U vzorků obsahujících Lu je tento pík značně menší než u vzorků, které Lu neobsahují. Tento trend je pozorovatelný také na difraktogramech z měření XRD, kde tyto vzorky obsahují především granátovou fázi a jsou fázově čistší. Na některých grafech je vidět i pík kolem 720 nm, což je způsobeno nečistotou Cr^{3+} v perovskitové fázi, kterou vzorky obsahují.



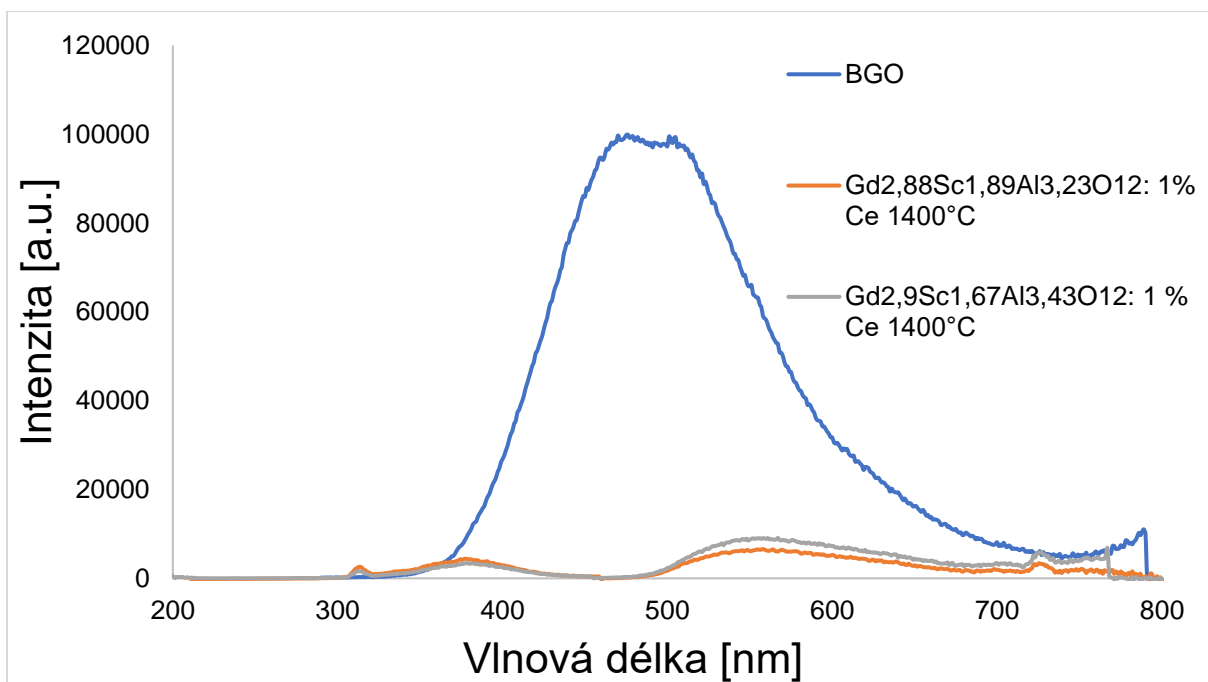
Obr. 29: RL spektra vzorků $Gd_3Sc_{0,1}Al_{4,9}O_{12}$ s dopací 1 % Ce a $Lu_{0,3}Gd_{2,7}Sc_{0,1}Al_{4,9}O_{12}$ s dopací 1 % Ce žíhaných na 1400 °C



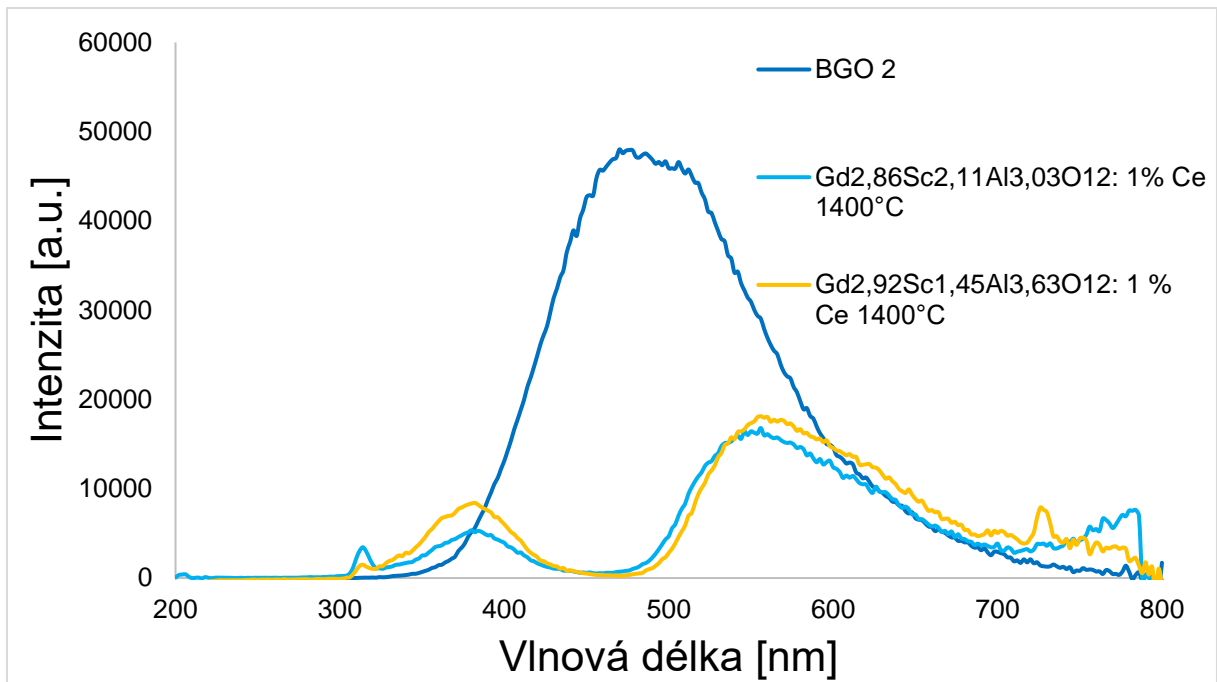
Obr. 30: RL spektra vzorků $Gd_3Sc_{0,1}Al_{4,9}O_{12}$ s dopací 1 % Ce a $Lu_{0,3}Gd_{2,7}Sc_{0,1}Al_{4,9}O_{12}$ s dopací 1 % Ce žíhaných na 1200 °C



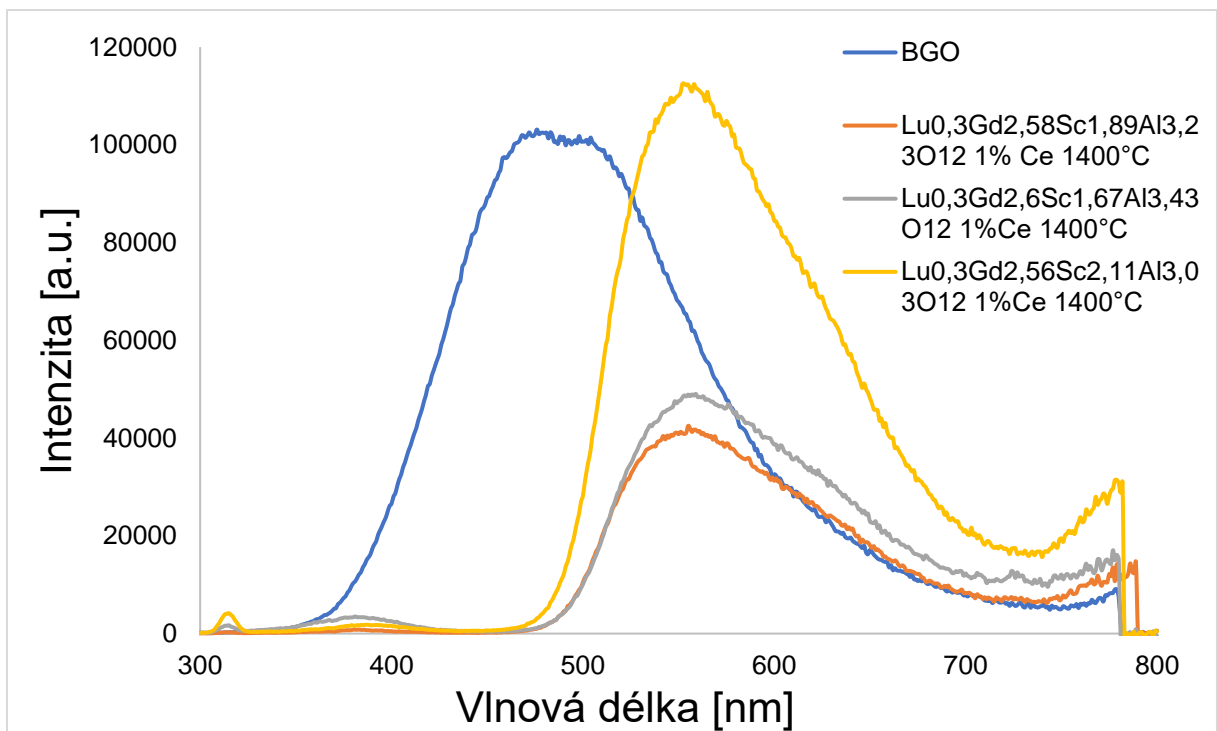
Obr. 31: RL spektra vzorků $Gd_xSc_yAl_zO_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhané při 1200°C.



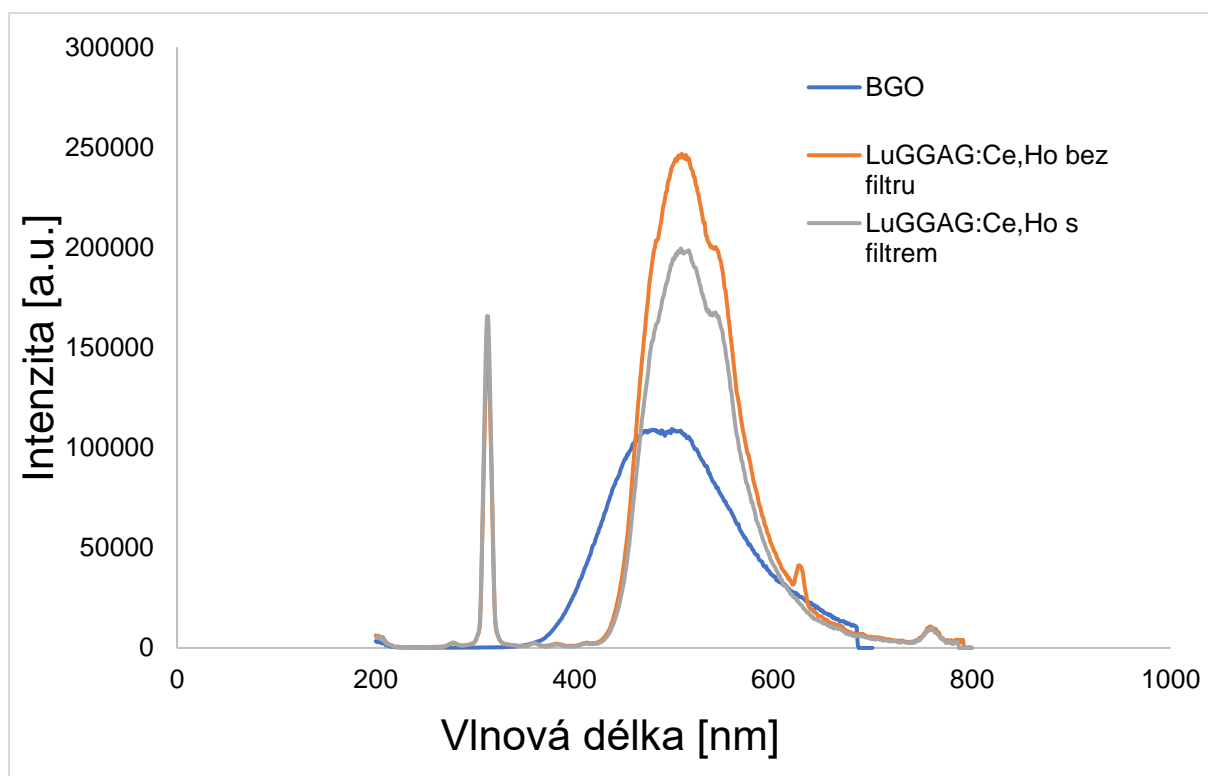
Obr. 32: RL spektra vzorků $Gd_xSc_yAl_zO_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhané při 1400°C.



Obr. 33: RL spektra vzorků $Gd_xSc_yAl_zO_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhané při 1400°C.



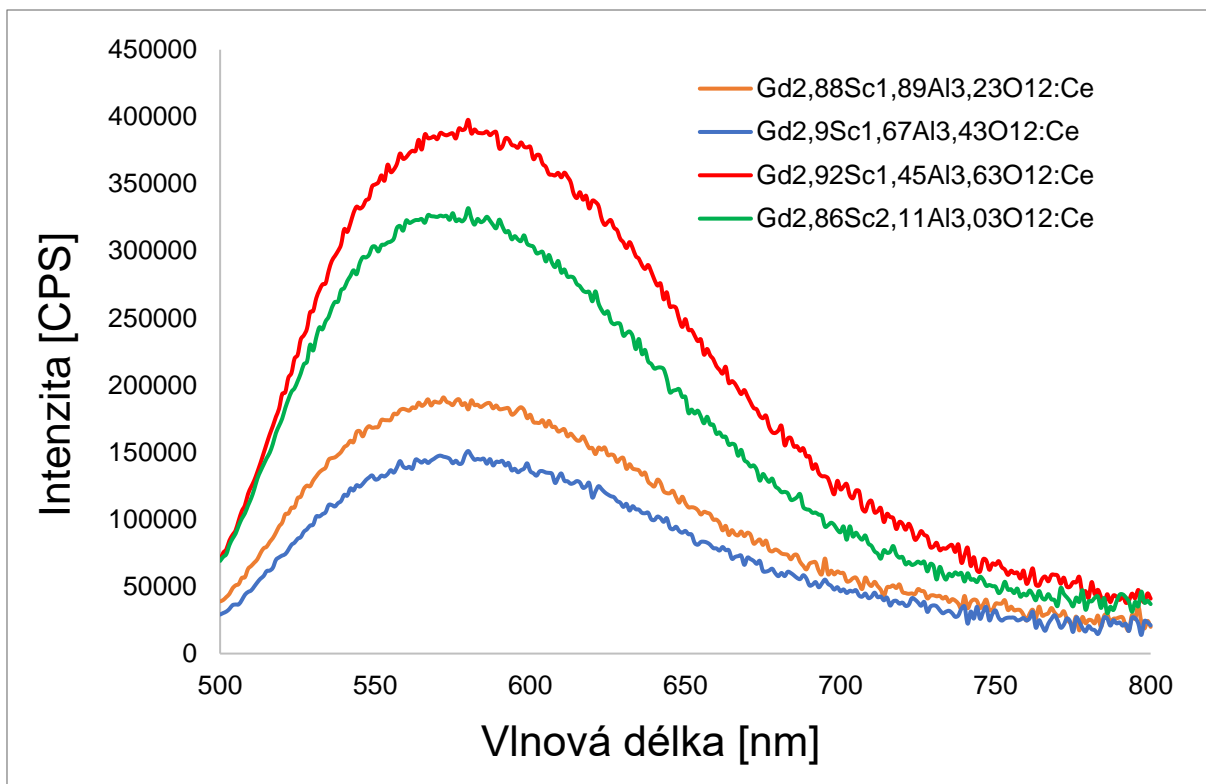
Obr. 34: RL spektra vzorků $Lu_{0,3}Gd_xSc_yAl_zO_{12}$ s dopací 1 % Ce. Žíhané při 1400°C.



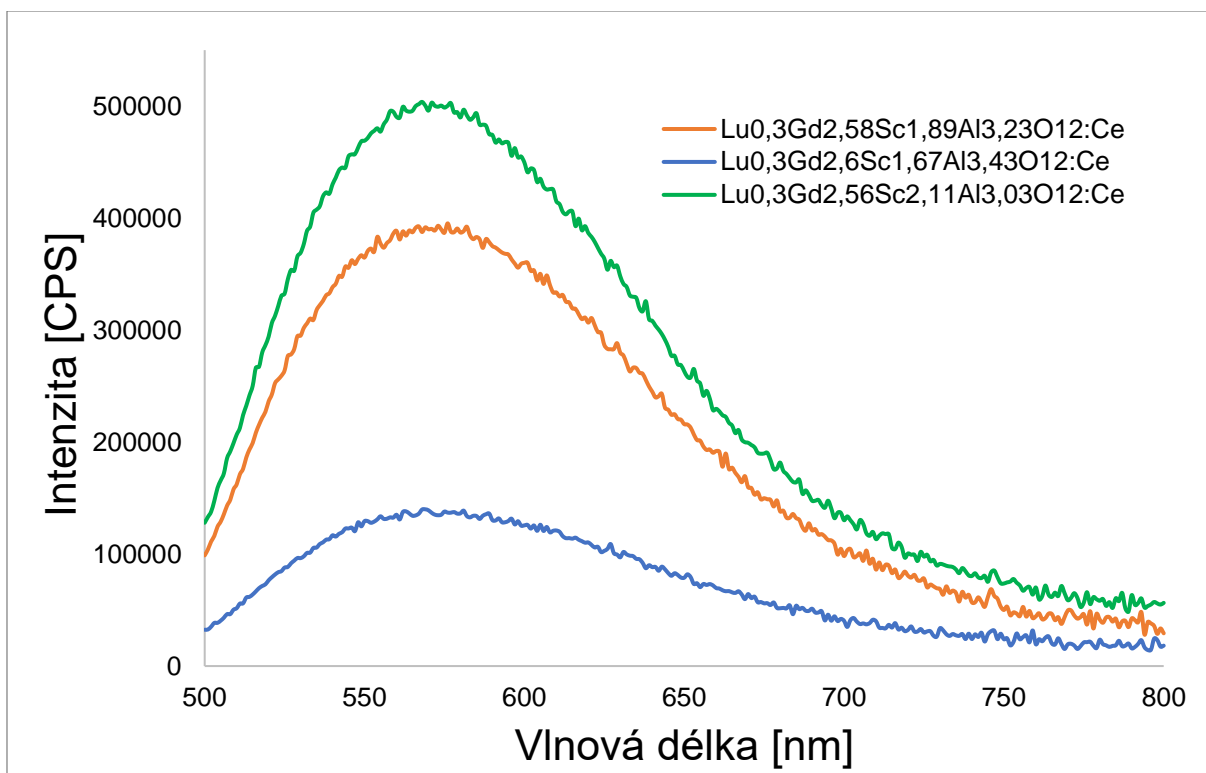
Obr. 35: Radioluminiscenční spektra ilustrující vliv dopace na jeho luminiscenční vlastnosti. Pro vzorky s dopací Ce a Ho měření s filtrem a bez filtru.

3.3.5 Fotoluminiscence

Na Obr. 36 a 37 jsou uvedena emisní spektra. Spektra jsou měřena pro vzorky $(\text{Gd,Sc})_3(\text{Al,Sc})_5\text{O}_{12}$ a $(\text{Lu,Gd,Sc})_3(\text{Al,Sc})_5\text{O}_{12}$ žíhané na 1400°C , protože jsou při této teplotě fázově čistší. Na obr. 36 lze vidět, že pík s nejvyšší intenzitou má vzorek s nejnižším obsahem $\text{Sc}_{1,45}$ a s nejnižší intenzitou vzorek s obsahem $\text{Sc}_{1,67}$. U radioluminiscenčních spekter má nejnižší intenzitu píku vzorek s obsahem $\text{Sc}_{1,89}$ a nejvyšší intenzitu píku také vzorek s obsahem $\text{Sc}_{1,45}$. V tomto případě s rostoucím obsahem Sc tedy nebyl pozorován žádný trend intenzity fotoluminiscence. Na Obr. 37 u vzorků s obsahem Lu je vidět, že intenzita klesá s klesajícím obsahem Sc; také u radioluminiscence má nejvyšší intenzitu píku vzorek s obsahem $\text{Sc}_{2,11}$, ale nejnižší intenzity dosahuje vzorek s obsahem $\text{Sc}_{1,89}$, takže u radioluminiscence tentýž trend vidět není.



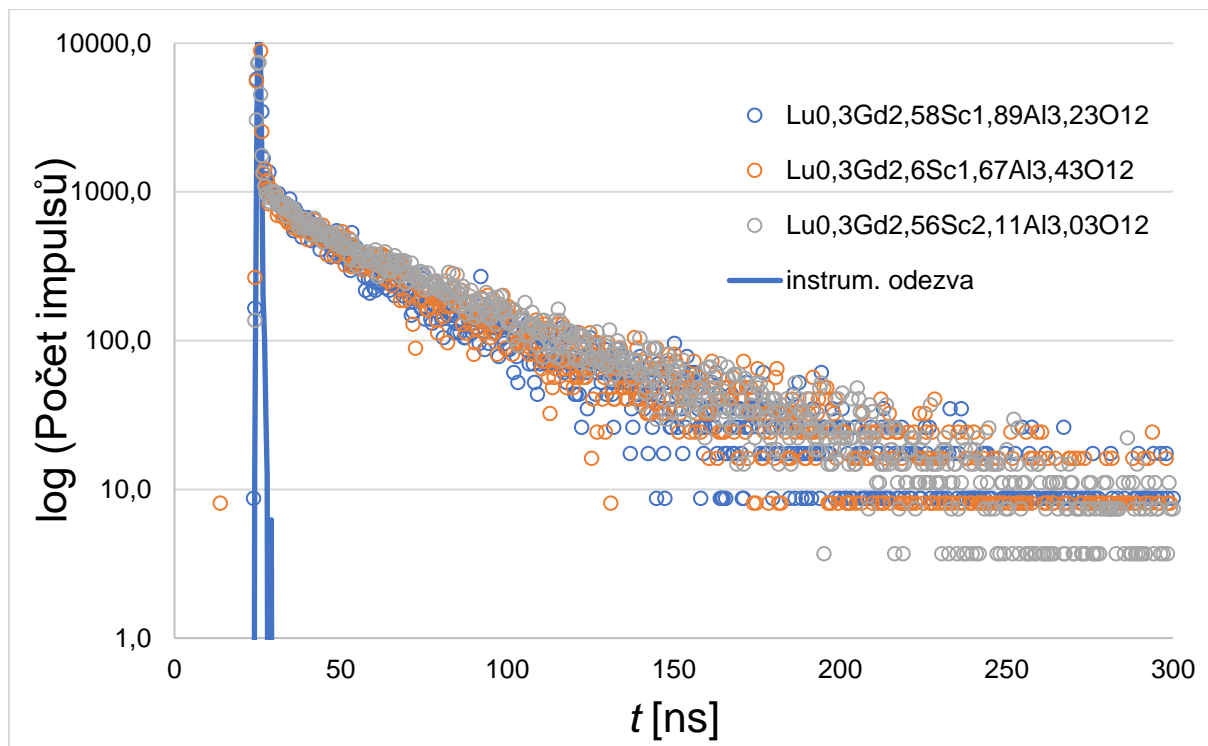
Obr. 36: Emisní spektra vzorků $\text{Gd}_x\text{Sc}_y\text{Al}_z\text{O}_{12}:\text{Ce}$.



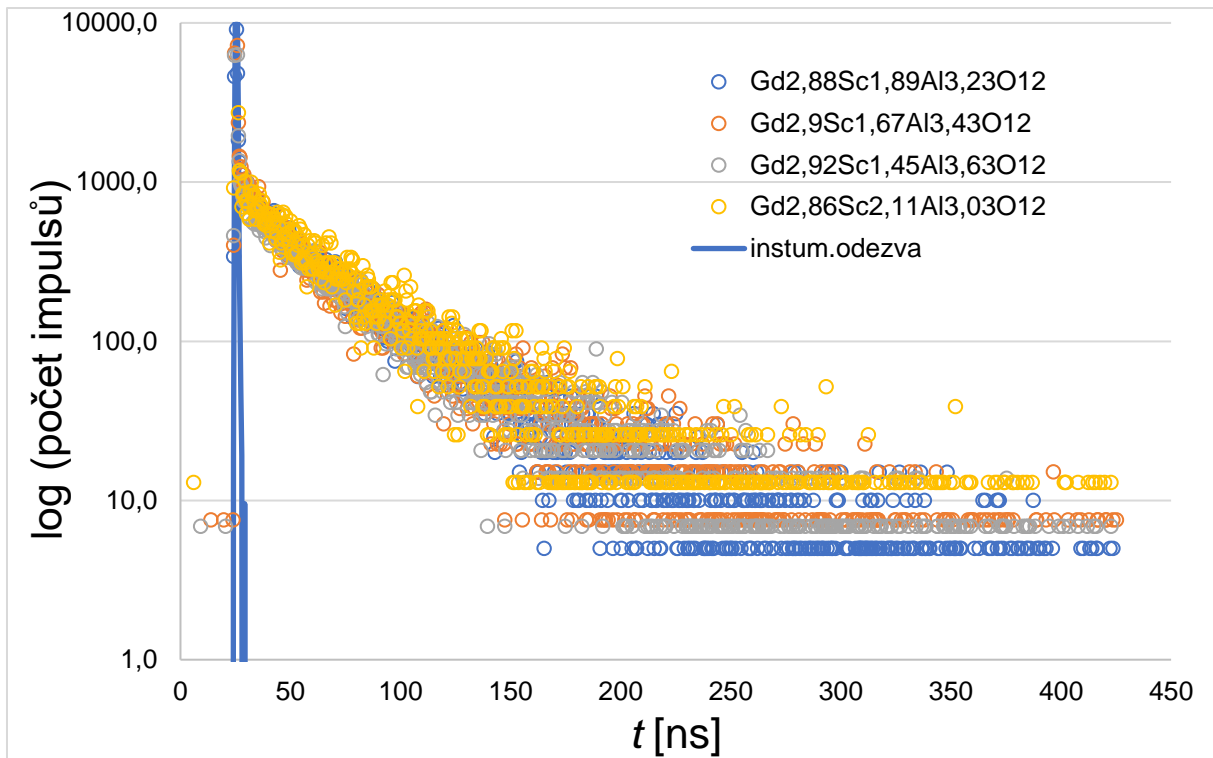
Obr. 37: Emisní spektra vzorků $\text{Lu}_{0,3}\text{Gd}_x\text{Sc}_y\text{Al}_z\text{O}_{12}:\text{Ce}$

3.3.6 Měření doby dosvitu

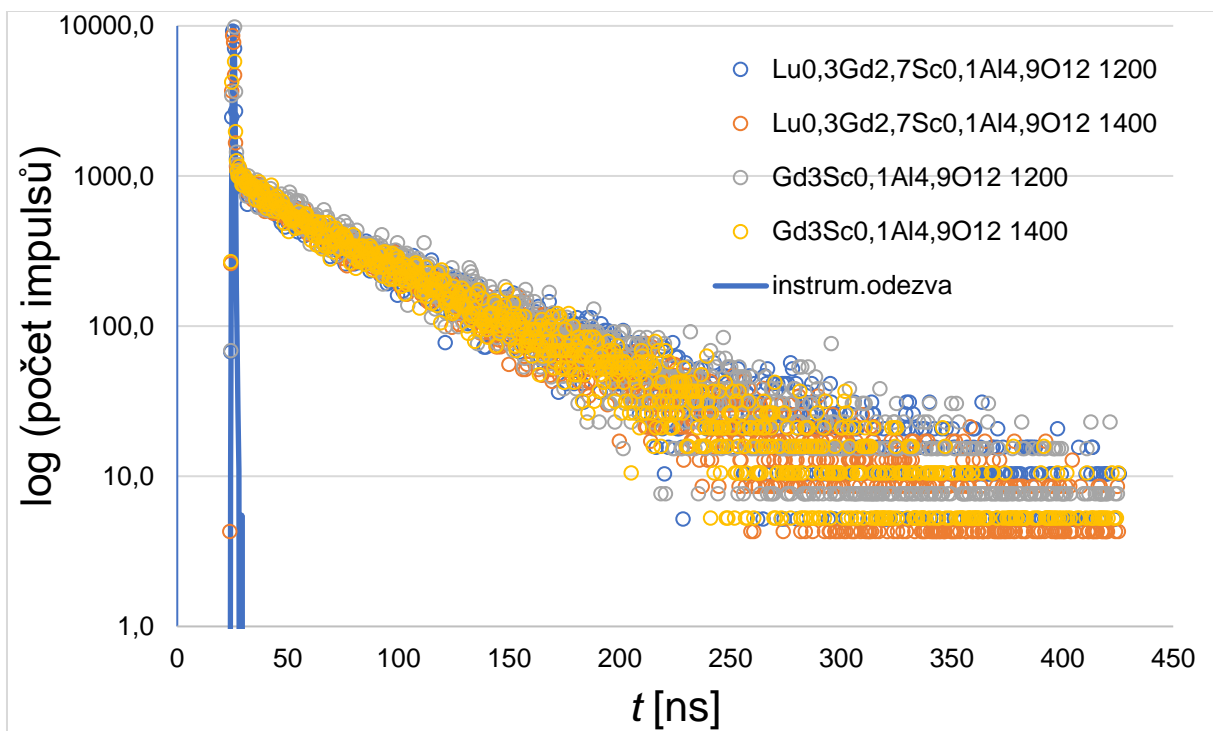
Na Obr. 38 až 40 jsou uvedeny grafy doby dosvitu pro všechny připravené vzorky. Lze na nich vidět, že u jednotlivých vzorků jsou doby dosvitu prakticky stejné, na grafech není vidět zrychlování doby dosvitu a složení na to tudíž nemá v tomto případě vliv. Na Obr. 41 jsou změřeny dosvity pro vzorek LuGGAG dopovaný jen Ce a pak dopovaný Ce a Ho. V tomto případě lze vidět, že s dopací Ho se dosvit zrychluje.



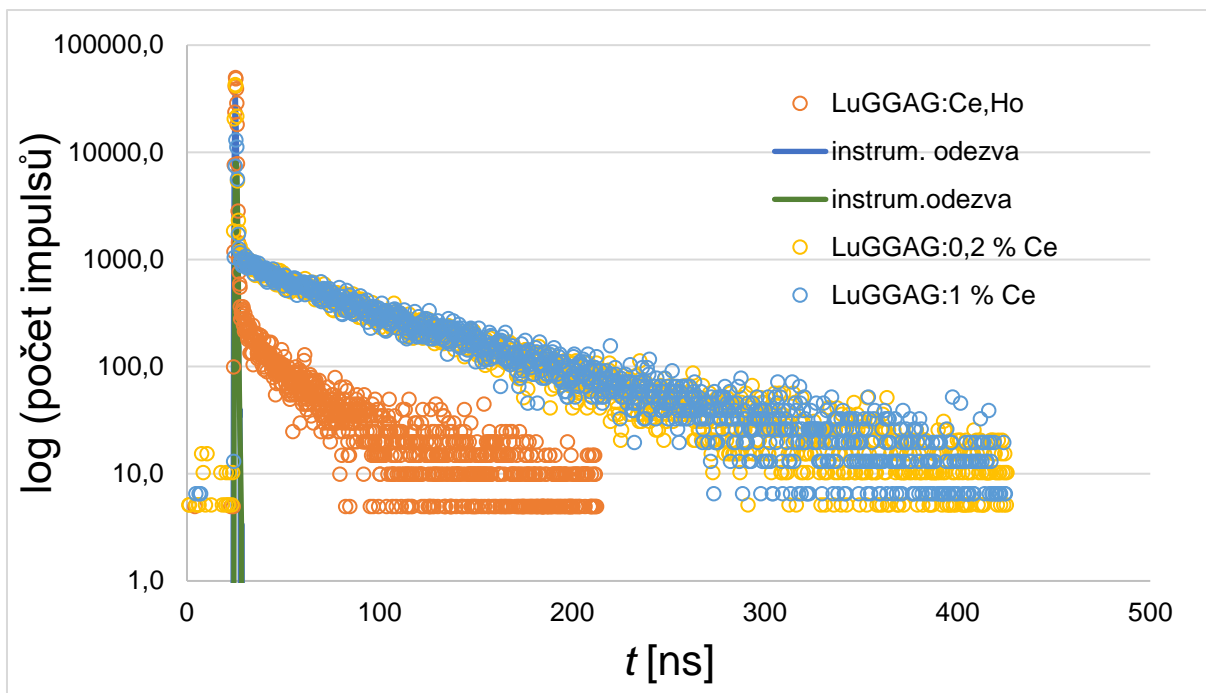
Obr. 38: Měření doby dosvitu $(\text{Lu,Gd,Sc})_3(\text{Al,Sc})_5\text{O}_{12}$: 1 % Ce.



Obr. 39: Měření doby dosvitu (Gd,Sc)₃(Al,Sc)₅O₁₂: 1 % Ce.



Obr. 40: Měření doby dosvitu u vzorků Lu_{0,3}Gd_{2,7}Sc_{0,1}Al_{4,9}O₁₂ a Gd₃Sc_{0,1}Al_{4,9}O₁₂ dopovaných 1 % Ce a žháných při 1200 °C a 1400 °C.

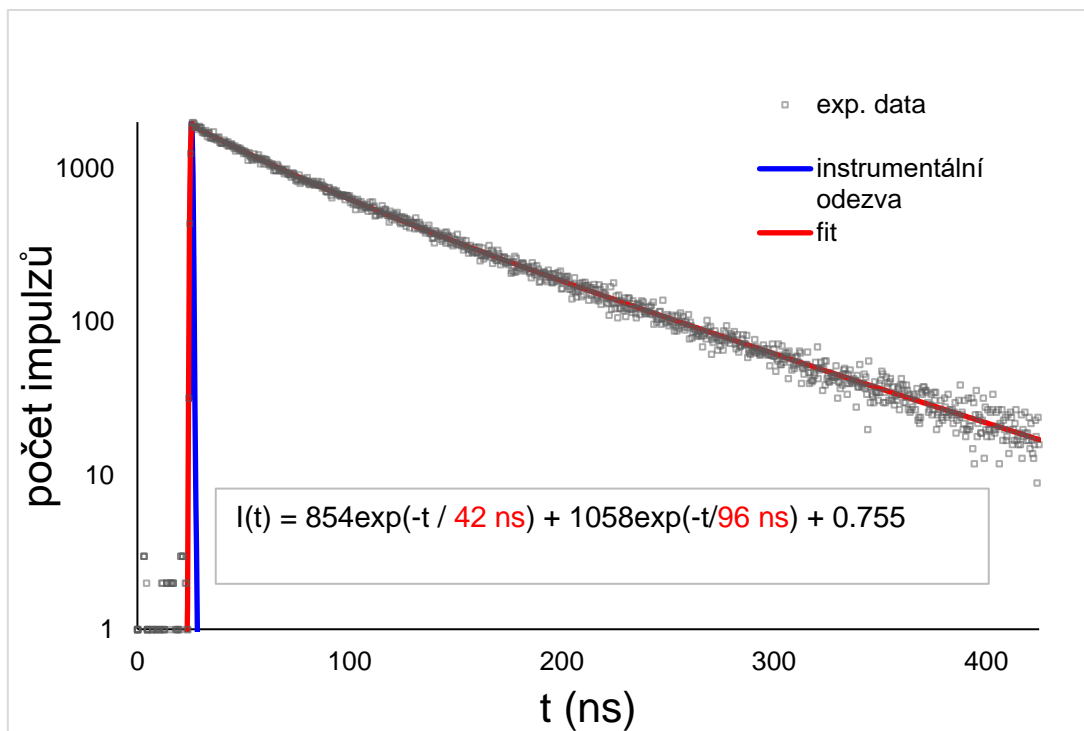


Obr. 41: Měření doby dosvitu u vzorku $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Ho}$ a také doby dosvitu vzorků $\text{Lu}_{2,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ s dopací jen s Ce.

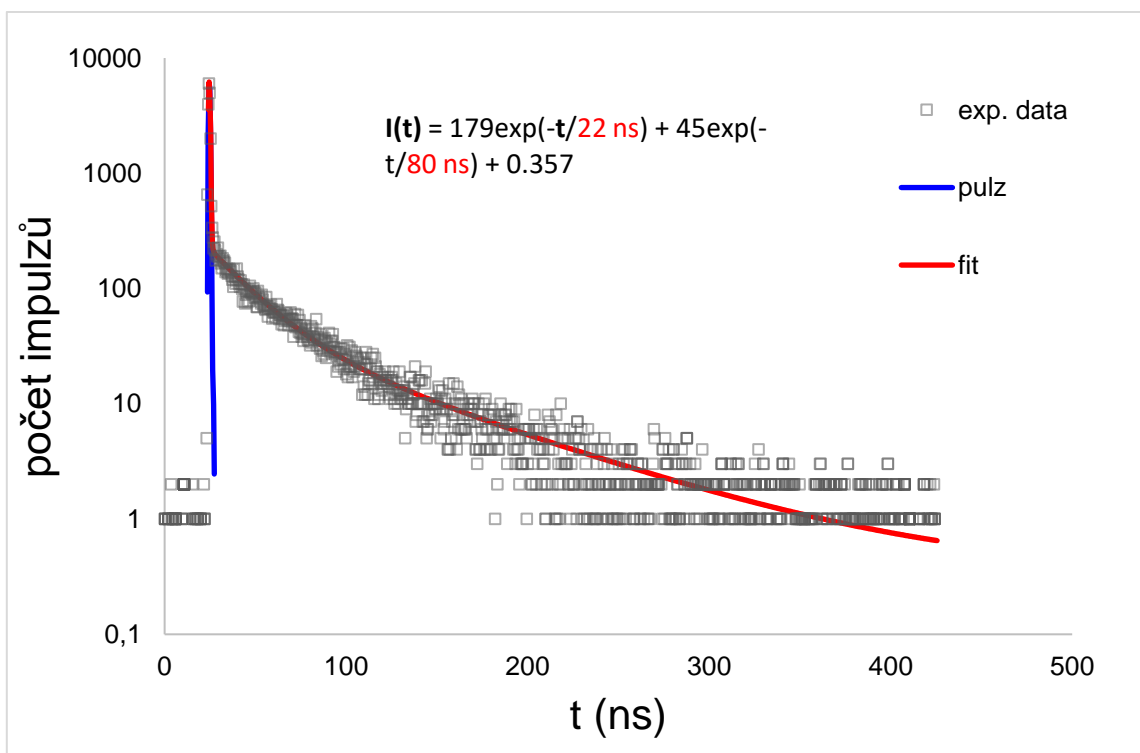
Na Obr. 42 je naitovaný dosvit pro vzorek LuGGAG: 1 % Ce na Obr. 43 a 44 jsou poté naitované dosvity vzorku GSAG: Ce a LuGSAG: Ce. Byla měřena doba dosvitu pro přechod $5d-4f \text{ Ce}^{3+}$, který je uveden v Tab. 9. Z toho vyplývá, že obsah Sc ve vzorku dobu dosvitu zrychluje. Je také patrné, že změřeno dosvit má více komponent (byl použit dvouexponenciální fit, u fitů na Obr. 43 a 44 by patrně mohl být použit i tříexponenciální fit, protože fit nekopíruje zcela přesně pozadí a je tedy pravděpodobné, že dosvit má ještě jednu pomalejší komponentu; pro přesnější naitování by však bylo nutné změřit dosvit při jiném přístrojovém nastavení). Hodnota hlavního (τ_1) dosvitu je u vzorku LuGGAG:Ce 42 ns a u vzorků GSAG:Ce a LuGSAG:Ce je srovnatelná 22 ns a 21 ns. Hodnoty druhé doby dosvitu jsou také uvedeny v Tab. 9 a označeny jako τ_2 .

Vzorek	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
LuGGAG:Ce	42	96
GSAG:Ce	22	80
LuGSAG:Ce	21	91

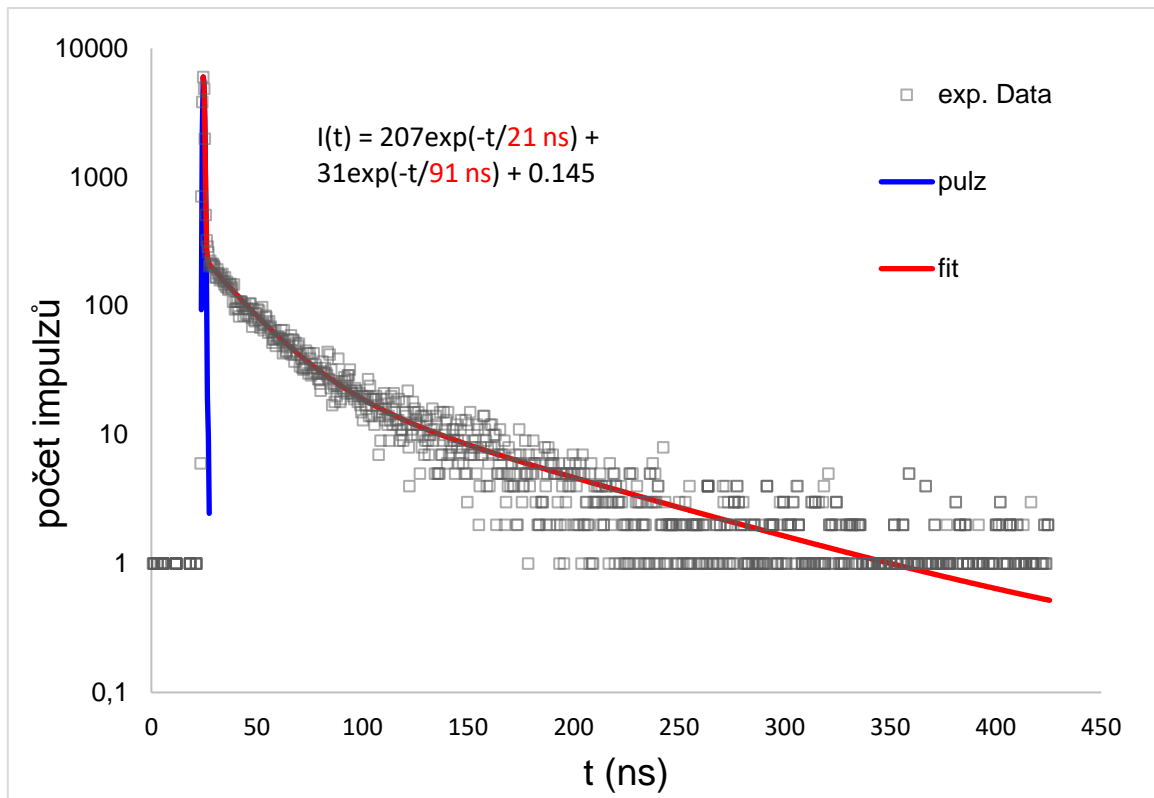
Tab. 9: Parametry naitovaných naměřených dosvitových křivek vzorků LuGGAG, GSAG a LuGSAG. τ_i je čas dosvitu i-té komponenty.



Obr. 42: Nafitovaný dosvit pro vzorek LuGGAG: 1 % Ce



Obr. 43: Nafitovaný dosvit pro vzorek GSAG: Ce



Obr. 44: Nafitovaný dosvit pro vzorek LuGSAG: Ce

4. Závěr

Pomocí fotochemické metody byly připraveny vzorky $(\text{Gd,Sc})_3(\text{Al,Sc})_5\text{O}_{12}$, $(\text{Lu,Gd,Sc})_3(\text{Al,Sc})_5\text{O}_{12}$ dopované Ce a LuGGAG dopovaný Ce, Ho. Tyto vzorky byly žíhány na vzduchu při 1200 °C a 1400 °C.

Pomocí metody XRPD byla zjištěna fázová čistota vzorků. Naměřené difraktogramy byly porovnávány se záznamy v databázi ICDD PDF-2 database version 2013. Vzorky bez Lu, pouze s obsahem Gd,Sc a Al, obsahovaly různé krystalické fáze, kromě píků odpovídajících granátové struktuře byly vidět i méně intenzivní píky, které naznačují, že vzorky nejsou fázově čisté. U vzorků žíhaných na 1400 °C podle záznamů z databáze pozice méně intenzivních píků odpovídají perovskitu gadolinito hlinitému, monoklinické fázi a granátu GAG. U vzorků žíhaných na 1200 °C některé píky navíc odpovídají oxidu gadolinitému. Po zakomponování Lu do vzorků se fázová čistota výrazně zlepšila a na grafech s Lu lze vidět, že píky odpovídají granátové fázi. Můžeme tedy říct, že Lu je u vzorků nezbytné pro to, aby vznikla a byla stabilizována granátová fáze. Vzorek LuGGAG: Ce, Ho byl fázově čistý. Dále také ze záznamů XRPD vyplývá, že žíhání vzorku na 1400 °C vedlo k větší fázové čistotě, proto jsou poté vzorky s Lu žíhány pouze na 1400 °C. Na fázové čistotě složení vzorků s různým obsahem Sc (ve studovaném koncentračním rozsahu) vliv nemá. Vzorek LuGGAG: Ce, Ho byl žíhán pouze na 1200 °C, neboť dle předchozích výsledků víme, že pro multikomponentní granáty obdobného složení tato teplota postačuje ke vzniku fázově čistého produktu.

Pomocí metody XRF bylo zjištěno prvkové složení, které podle všeho odpovídalo očekávání. Spektra obsahovala píky pro Lu, Gd, Sc, Al i Ce. Z měření vyplývá, že jsou vzorky dostatečně chemicky čisté.

Tvar luminiscenčních spekter odpovídá emisnímu centru Ce^{3+} . Ve spektrech jsou vidět široké pásy okolo 480-550 nm, které odpovídají 5d-4f přechodům iontů Ce^{3+} . Dále jsou také vidět přechody Gd^{3+} kolem 312 nm. U vzorků $(\text{Gd,Sc})_3(\text{Al,Sc})_5\text{O}_{12}$, kde se měnil obsah Sc, žíhaných na 1200 °C, lze vidět, že intenzita radioluminiscence klesá s klesajícím obsahem Sc, tato tendence už neplatí pro ty stejné vzorky žíhané na 1400 °C. Intenzita radioluminiscence je ale nižší ve srovnání se standardem BGO. U vzorků s obsahem Lu je intenzita už u vzorků stejná nebo větší než BGO. Lu ve vzorcích podle všeho působí příznivě na radioluminiscenční vlastnosti materiálů. U vzorku LuGGAG dopovaný Ce a Ho lze pozorovat snížení intenzity píky pro Ce (5d-4f) oproti vzorkům LuGGAG dopovaným pouze Ce, což podle literatury odpovídá očekávání. Dále byla změřena emisní spektra vzorků a doby dosvitu. U měření emisních spekter nebyla pozorována stejná tendence jako u radioluminiscence.

Doby dosvitu jsou u jednotlivých vzorků stejné, tudíž z toho vyplývá, že na rychlosti dosvitu nemá v tomto případě složení vzorků vliv. Pouze u vzorku LuGGAG: Ce s dopací Ho můžeme pozorovat, že dopant Ho dosvit zrychluje.

Všechny dosažené výsledky jsou v souladu s porovnatelnými výsledky v literatuře a dobře doplňují dosavadní výzkum scintilátorů na bázi multikomponentních granátů. V diplomové práci také byly zohledněny aktuální směry výzkumu, podložené požadavky perspektivních aplikací, které vyžadují zejména rychlé dosvity a vysoké světelné výtěžky.

5. Literatura

- Bárta, J.; Čuba, V.; Pospíšil, M.; Jarý, V.; Nikl, M., 2012. *Radiation-induced preparation of pure and Ce-doped lutetium aluminium garnet and its luminescent properties*, Journal of Materials Chemistry, 22, 16590.
- Bárta, J.; Čuba, V.; Jarý, V.; Beitlerová, A.; Pánek, D.; Parkman, T.; Nikl, M., 2018. *Photo-induced preparation of band-gap-engineered garnet powders*, IEEE Transactions on Nuclear Science, in press, DOI 10.1109/TNS.2018.2803278
- Čuba, V.; Indrei, J.; Múčka, V.; Nikl, M.; Beitlerová, A.; Pospíšil, M.; Jakuber, I., 2011. *Radiation induced synthesis of powder yttrium aluminium garnet*, Radiation Physics and Chemistry, 80, 957-962
- Čuba, V.; Bárta, J.; Jarý, V.; Nikl, M., 2013. *Radiation-induced synthesis of oxide compounds*, v knize Radiation synthesis of materials and compounds.
- Blasse, G.; Grabmaier, B.C.; 1994. *Luminescent materials*, New York: Springer-Verlag, c1994, 232 p. ISBN 03-875-8019-0
- Czochralski, J.; 1918. *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*, Journal of Physical Chemistry, 91, 219
- Dhanaraj, G; Byrappa, K; Prasad, V; Dudley, M., 2010. *Springer Handbook of Crystal Growth*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-74761-1
- Dosovitskiy, G.; Fedorov, A.; Mechinsky, V.; a kol., 2017. *Persistent luminescence in powdered and ceramic polycrystalline $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$* , . IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering169(2017)012014
- Dutta, P. S., 2011. *Bulk Growth of Crystals of III–V Compound Semiconductors*, Comprehensive Semiconductor Science and Technology, 36–80. doi:10.1016/b978-0-44-453153-7.00090-0
- Fasoli, M.; Vedda, A.; Nikl, M.; a kol., 2011. *Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth $Lu_3Al_5O_{12}$ garnet scintillators using Ga^{3+} doping*, Phys. Rev. B84 081102(R).
- Cates, J. W.; Levin, C. S., 2016. *Advances in coincidence time resolution for PET*. Physics in Medicine and Biology, 61(6), 2255–2264

- Gedam, S. C.; Dhoble, S. J.; Moharil, S. V., 2007. *5d→4f transition in halosulphate phosphors*. Journal of Luminescence, 126(1), 121–129.
- Gundacker S.; Auffray E.; Frisch B.; Jarron P.; a kol., 2013. *Time of flight positron emission tomography towards 100ps resolution with L(Y)SO: an experimental and theoretical analysis*. JINST (8)
- Hu, Ch.; Liu, G.; Wang, M.; a kol., 2021. *Preparation and characterization of $Gd_3(Sc,Al)_2Al_3O_{12}:Ce^{3+}$ garnet phosphors towards high-color-rendering white-light illumination*, Journal of Luminescence, 118062
- Hu, Ch.; Liu, Shu-Ping.; Fasoli, M.; a kol., 2015. *ESR and TSL study of hole and electron traps in LuAG:Ce,Mg ceramic*, Optical Materials 45, 252-257
- Cherepy, N.J.; Kuntz, J.D.; Tillotson, T.M.; a kol., 2007. *Cerium-doped single crystal and transparent ceramic lutetium aluminum garnet scintillators*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 579, 38-41
- Ivanovskikh, K. V.; Ogiegło, J. M.; Zych, A.; a kol., 2012. *Luminescence Temperature Quenching for Ce^{3+} and Pr^{3+} d-f Emission in YAG and LuAG*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2(2), R3148–R3152.
- Jain, A.; González, C. A. E.; Tejeda, E. M.; Durán, A.; a kol., 2018. *Covering the optical spectrum through different rare-earth ion-doping of YAG nanospheres produced by rapid microwave synthesis*. Ceramics International, 44(2), 1886–1893.
- Jain, A.; Koyani, R.; a kol., 2018. *Magnetic-luminescent cerium-doped gadolinium aluminium garnet nanoparticles for simultaneous imaging and photodynamic therapy of cancer cells*. Journal of Colloid and Interface Science 526, 220-229
- Kakihana, M., 1996. *Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6(1), 7–55. doi:10.1007/bf00402588
- Kamada, K.; Endo, T.; Tsutumi, K., 2011. *Composition Engineering in Cerium-Doped $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ Single-Crystal Scintillators*, Cryst. Growth Des., 11, 4484-4490
- Kamada, K.; Yanagida, T.; Pejchal, J.; Nikl, M.; a kol., 2012. *Crystal Growth and Scintillation Properties of Ce Doped $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ Single Crystals*, IEEE Transactions on Nuclear Science, 59, 2112-2115

- Kupp, E. R.; Kochawattana S.; Lee S.-H.; Misture S.; Messing G. L., 2014. *Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction*, J. Mater. Res. 29, 2303-2311.
- Lalinyky, O.; Schauer, P.; Kucera, M. 2019. *Influence of Mg-to-Ce Concentration Ratio on Cathodoluminescence in LuAG and LuGAGG Single-Crystalline Films*. Phys. Status Solidi, 1801016
- Li, H. L.; Liu, X. J.; Huang, L. P., 2007. *Luminescent properties of LuAG:Ce phosphors with different Ce contents prepared by a sol-gel combustion method*. Optical Materials, 29(9), 1138–1142.
- Li, J.; Li, J.-G.; Li, J.; Liu, S.; Li, X.; Sun, X.; Sakka, Y., 2013. *Development of Eu³⁺ activated monoclinic, perovskite, and garnet compounds in the Gd₂O₃–Al₂O₃ phase diagram as efficient red-emitting phosphors*. Journal of Solid State Chemistry, 206, 104–112.
- Liao Y.-K.; Jiang D.-Y.; Shi J.-L., 2005. *Transparent lutetium aluminum garnet sintered from carbonate coprecipitated powders*, Mater. Lett., 59, 3724-3727.
- Liu, S.; Feng, X.; Zhou, Z., 2013. *Effect of Mg²⁺ co-doping on the scintillation performance of LuAG:Ce ceramics*. Phys. Status Solidi RRL 8, No. 1, 105-109
- Müller, G.; Friedrich, J., 2005. *Crystal Growth, Bulk: Methods*. Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 262–274.
- Müllerová, E., 2020. *Vývoj granátových nanoscintilátorů pro optické aplikace, výzkumný úkol, České vysoké učení technické v Praze*.
- Nikl, M., 2006. *Scintillation detectors for x-rays*. Measurement Science and Technology, 17(4), R37–R54.
- Páterek, J.; Pokorný, M.; Sýkorová, S.; Stehlík, A.; Polák, J.; Houžvička, J.; Nikl, M., 2019. *Ho³⁺ codoping of YAG:Ce: Acceleration of Ce³⁺ decay kinetics by energy transfer*, Journal of Luminescence, 213, 469–473.
- Popovich, K.; Procházková, L.; Pelikánová, I.T.; a kol., 2016. *Preliminary study on singlet oxygen production using*, Radiation Measurements 1-4

- Popovich, K.; Tomanová, T.; Čuba, V.; a kol., 2018. *LuAG:Pr³⁺-porphyrin based nanohybrid systém for singlet oxygen production: Toward the next generation of PDTX drugs*, Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology 179, 149-155
- Potdevin, A.; Chadeyron, G.; Boyer, D.; Caillier B.; Mahiou R., 2005. *Sol-gel based YAG:Tb³⁺ or Eu³⁺ phosphors for application in lighting sources*, J. Phys. D: Appl. Phys., 38, 3251-3260.
- Procházková, L.; Bárta, J.; Čuba, V.; a kol., 2016. *Gamma-radiolytic preparation of multi-component oxides*, Radiation Physics and Chemistry, 124, 68-74
- Shuping, L.; Xiqi, F.; Zhiwei, Z.; a kol., 2014. *Effect of Mg²⁺ Co-Doping on the Scintillation Performance of LuAG:Ce Ceramics*, Physica Status Solidi, No.1, 105-109 (2014)
- Wu, Y. a kol., 2014. *Origin of improved scintillation efficiency in (Lu, Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂:Ce multicomponent garnets: An X-ray absorption near edge spectroscopy study*, APL Mater. 2, 012010
- Xu, Y.-N.; Ching, W. Y., 1999. *Electronic structure of yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂)*, Physical Review B., roč. 59, č. 16
- Yang, P.; Deng, P.; Yin, Z., 2002. *Concentration quenching in Yb:YAG*. Journal of Luminescence, 97(1), 51–54.