

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie



# BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

---

PŘÍPRAVA NANOSCINTILÁTORŮ V PORÉZNÍCH MATRICÍCH

PREPARATION OF NANOSCINTILLATORS IN POROUS MATRICES

Autor: Ondřej Matějka

Vedoucí práce: Ing. Lenka Prouzová Procházková, Ph.D.

Praha, 2023

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Matějka** Jméno: **Ondřej** Osobní číslo: **502676**  
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**  
Zadávací katedra/ústav: **Katedra jaderné chemie**  
Studijní program: **Jaderná chemie**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Příprava nanoscintilátorů v porézních maticích**

Název bakalářské práce anglicky:

**Preparation of nanoscintillators in porous matrices**

Pokyny pro vypracování:

1. Literární rešerše o současném stavu problematiky
2. Výběr perspektivních/dostupných porézních matic
3. Osvojení navržených metod přípravy nanočástic (fotoindukovaná syntéza, hydrotermální syntéza atd.)
4. Příprava, tepelné zpracování a charakterizace modelového systému nanočástice-porézní matrice
5. Vyhodnocení naměřených dat
6. Vlastní sepsání práce

Seznam doporučené literatury:

1. Y. Boyko, Y. Malyukin, I. Bepalova, L.I. Voloshina, O. Viagin, V. Seminko, V. Korshak, I. Postavnychi, Nano-porous SiO<sub>2</sub>-matrices for development of new optical materials, 2016, KhNU Bulletin. Series of Physics. 24. 35-38.
2. N.A. Dulina, Yu.V. Yermolayeva, V.N. Baumer, A.V. Tolmachev, E.A. Kudrenko, G.A. Emel'chenko. Specific Features of the Structure of ZnO Nanocrystals Grown in Pores of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spherical Matrices, 2015, Crystallography Reports, 2015, Vol. 60, No. 2, pp. 293–298
3. J.H. Swisher, L. Jibril, S.H. Petrosko, et al. Nanoreactors for particle synthesis. Nat Rev Mater 7, 428–448 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00402-z>

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:


**Ing. Lenka Prouzová Procházková, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI**


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **20.10.2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **02.08.2023**

Platnost zadání bakalářské práce: **20.10.2024**

  
Ing. Lenka Prouzová Procházková, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

  
doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

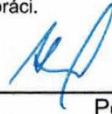
## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

**29 -10- 2022**

Datum převzetí zadání



  
Podpis studenta

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v seznamu literatury.

V Praze dne: 1. 8. 2023



.....  
Ondřej Matějka

## **Poděkování**

Chtěl bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce Ing. Lence Prouzové Procházkové, Ph.D. za její trpělivou pomoc jak při samotném sepisování práce, tak i při laboratorních činnostech a vyhodnocování výsledků. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janu Bártovi Ph.D. za jeho pomoc při dalších měřeních a za cenné rady.

## Abstrakt

V této práci byly studovány systémy nanoscintilátor-porézní matrice. Podle dostupných publikací byly připraveny a charakterizovány modelové systémy ZnO:Ga, ZnS, ZnO:Ga@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO:Ga@ZrO<sub>2</sub>, ZnO@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO@SiO<sub>2</sub> a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Připravený nanoscintilátor ZnO:Ga měl hlavní emisní pík v UV oblasti v souladu s předpokladem. Nanokrystalický ZnS vykazoval slabou luminiscenci v oblasti 370–550 nm. ZnO:Ga zabudovaný v matrici Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vykazoval slabší, defektovou luminiscenci s náznakem excitonové luminiscence, u ZnO:Ga zabudovaného v ZrO<sub>2</sub> byla přítomna pouze defektová luminiscence. ZnO@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> připravený z Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ukázal větší obsah fáze ZnO, než produkt připravený infiltrací suspenze prekursoru ZnO<sub>2</sub>. Matrice Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byla úspěšně připravena a charakterizována, s velikostí částic kolem ~45 nm.

## Abstract

Various nanoscintillator-matrix systems were investigated in this work. In accordance with available publications, model systems of ZnO:Ga, ZnS, ZnO:Ga@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO:Ga@ZrO<sub>2</sub>, ZnO@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO@SiO<sub>2</sub>, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared and characterized. The main emission peak of the prepared nanoscintillator ZnO:Ga was, as expected, in the near-UV region. Nanocrystalline ZnS exhibited weak luminescence in the range of 370-550 nm. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix-incorporated ZnO:Ga showed weaker, defect-related emission with a hint of exciton-related emission, whereas ZnO:Ga incorporated into the matrix of ZrO<sub>2</sub> exhibited only the defect-related emission. ZnO@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> showed higher content of the ZnO phase than the similar product prepared by infiltration of the ZnO<sub>2</sub> precursor suspension. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix was successfully prepared and characterized, with its crystallite size being in the region of ~45 nm.

# Obsah

Seznam zkratek.....	5
Úvod .....	7
1. Scintilátory .....	8
1.1. Definice a mechanismus .....	8
1.2. Nanomateriály .....	12
1.2.1. Nanočástice .....	12
1.2.2. Efekt kvantového omezení a kvantové tečky .....	12
1.3. ZnO .....	15
1.4. ZnS .....	16
1.4.1. Dopace ionty přechodných kovů .....	16
1.5. Metody příprav .....	17
1.5.1. Příprava v nanoreaktorech .....	17
1.5.2. Vybrané metody příprav .....	18
1.6. Využití .....	23
2. Matrice .....	24
2.1. Oxid yttritý ( $Y_2O_3$ ) .....	25
2.2. Oxid zirkoničitý ( $ZrO_2$ ) .....	26
2.3. $SiO_2$ .....	27
3. Experimentální část .....	28
3.1. Analytické metody .....	28
3.1.1. Rentgenová prášková difrakce (XRPD) .....	28
3.1.2. Spektrofluorimetrie .....	29
3.1.3. Radioluminiscenční spektroskopie .....	29
3.1.4. Elektronová mikroskopie .....	30
3.1.5. Analýza měrných povrchů .....	30
3.1.6. Termická analýza .....	31
3.2. Použité chemikálie/instrumentace .....	31
3.3. Přípravy .....	32
3.3.1. Fotochemická příprava ZnO:Ga .....	32

3.3.2. Fotochemická příprava ZnS.....	33
3.3.3. Příprava ZnO:Ga@Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> infiltrací.....	33
3.3.4. Příprava ZnO:Ga@ZrO <sub>2</sub> infiltrací.....	33
3.3.5. Příprava Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
3.3.6. Příprava ZnO@Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> z dusičnanu.....	34
3.3.7. Příprava ZnO@SiO <sub>2</sub> z dusičnanu .....	34
3.4. Výsledky a diskuse .....	35
3.4.1. Fotochemická příprava ZnO:Ga.....	35
3.4.2. Fotochemická příprava ZnS.....	37
3.4.3. Příprava ZnO:Ga@Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> infiltrací.....	39
3.4.4. Příprava ZnO:Ga@ZrO <sub>2</sub> infiltrací.....	41
3.4.5. Příprava Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
3.4.6. Příprava ZnO@Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> z dusičnanu.....	44
3.4.7. Příprava ZnO@SiO <sub>2</sub> z dusičnanu .....	46
4. Závěr .....	47
5. Reference .....	49



## Seznam zkratek

<b>AAM</b>	anodic alumina membranes
<b>BEI</b>	backscattered electron imaging
<b>BET</b>	Brunauer–Emmett–Teller
<b>BGO</b>	bismuth germanate
<b>CCD</b>	charge-coupled device
<b>DI</b>	deionizovaný
<b>DTA</b>	diferenční termická analýza
<b>DYSC</b>	dye-sensitized solar cells/barvivy senzibilizované solární články
<b>FWHM</b>	full width at half maximum/šířka píku v polovině maxima
<b>GOS</b>	gadolinium oxysulfide
<b>HRTEM</b>	high-resolution transmission electron microscopy/transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
<b>iPA</b>	isopropylalkohol
<b>IR</b>	infrared/infračervený
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry/Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
<b>LED</b>	light-emitting diode/elektroluminiscenční dioda
<b>LSO</b>	lutetium oxyorthosilicate
<b>LY</b>	light yield/světelný výtěžek
<b>NR</b>	nanoreaktor
<b>PET</b>	positronová emisní tomografie
<b>PL</b>	photoluminescence/fotoluminiscence
<b>POPOP</b>	1,4-bis-[2-(5-Phenyloxazoly)]-Benzen
<b>PPO</b>	2,5-Diphenyloxazole
<b>RL</b>	radioluminiscence

<b>SEM</b>	scanning electron microscopy/rastrovací elektronová mikroskopie
<b>SOFC</b>	solid oxide fuel cell/palivový článek s pevnými oxidy
<b>TEM</b>	transmisní elektronová mikroskopie
<b>TG</b>	termogravimetrie
<b>TGA</b>	thioglycolic acid/kyselina thioglykolová
<b>TOF-PET</b>	time-of-flight positron emission tomography/time-of-flight positronová emisní tomografie
<b>UV</b>	ultraviolet/ultrafialový
<b>XRD</b>	X-ray diffraction/rentgenová difrakce
<b>XRPD</b>	X-ray powder diffraction/rentgenová prášková difrakce
<b>YAG</b>	yttrium aluminium garnet/yttrito-hlinitý granát
<b>YSZ</b>	yttria stabilized zirconia
<b>ZP</b>	zakázaný pás
<b>μ-PD</b>	micro pulling-down

## Úvod

Scintilátory jsou dlouhodobě známá a studovaná skupina materiálů s širokou oblastí využití, primárně v oblasti detekce ionizujícího záření. Monokrystalické scintilátory jsou využívány v nespočetně zařízeních po celém světě.

V poslední době se vzhledem k pokroku v oblasti nanotechnologií ukazuje perspektivní kombinovat vlastnosti klasických scintilátorů s vlastnostmi nanomateriálů, což vede k nástupu nové generace nanoscintilátorů s laditelnými vlastnostmi, které by mohly nalézt využití v dalších oblastech lidské činnosti, či nahradit a zefektivnit současné využití například monokrystalických scintilátorů.

Ultrarychlé scintilátory mají velmi rychlou odezvu (dosvit pod 1 ns), čehož by bylo možné využít v oblasti lékařství, a to zejména v zobrazování TOF-PET (time-of-flight pozitronová emisní tomografie). Rychlá odezva by měla za následek zvýšení rozlišovací schopnosti a snížení radiační zátěže pro pacienty.

Výzkum v oblasti nanočásticových scintilátorů či kvantových teček a jejich využití v podobě kompozitních scintilátorů je velmi aktuální téma, kterým se zabývají výzkumné týmy po celém světě. V současné době se výzkum ubírá více směry: vývoj vhodných nanoscintilátorů, úprava či optimalizace vlastností známých objemových scintilátorů, či zefektivnění/tvorba nových procesů, vedoucích k jejich výrobě, případně kombinace výhodných vlastností obou skupin scintilačních materiálů.

Výroba nanoscintilátorů v porézních maticích je jen jedna z možností, jak vyrobit uniformní částice s žádanými vlastnostmi. Vhodných porézních matic je celá řada, ale ne všechny jsou dostatečně prozkoumány, případně mohou splňovat požadavky pouze pro některé cílené aplikace.

V této práci jsou studovány vybrané nanočásticové scintilátory obecně a možnosti jejich využití v praxi, dále je důraz kladen na vlastnosti nanočástic plynoucí z jejich velikosti a použití matic pro snazší a kontrolovanější výrobu nanoscintilátorů. Vybrané metody příprav jsou ověřeny experimentálně spolu s charakterizací připravených látek vhodnými analytickými metodami.

Cíle práce byly:

- Výběr perspektivních/dostupných porézních matic
- Osvojení navržených metod přípravy nanočástic
- Příprava, tepelné zpracování a charakterizace modelového systému nanočástice-porézní matrice
- Vyhodnocení naměřených dat

# 1. Scintilátory

## 1.1. Definice a mechanismus

Scintilátor je látka schopná měnit vysokoenergetický foton (rentgenové záření či gama záření) na více fotonů o nižších energiích (často v oblasti viditelného světla či v UV oblasti). Scintilačními materiály lze též skrze různé mechanismy přenosu energie detekovat nabitě částice či neutrony, které jsou opět konvertovány na záblesk UV nebo viditelného světla. Proces scintilace lze rozdělit do více fází.

V první fázi je atom excitován fotoelektrickým jevem, což má za důsledek vznik elektron-děrového páru. Elektron, který byl ionizován, je často z energetické hladiny K, kde vznikne díra. Tuto reakci můžeme schematicky vyznačit následovně [1]:



$M$  zde označuje materiál, který energii absorboval, a  $h\nu$  je absorbované kvantum energie.

Druhá fáze, relaxace, se velmi liší v závislosti na charakteru materiálu. Atom  $M^+$  se může deexcitovat buď radiačně (emisí fotonu) nebo neradiačně (přenos energie vibracemi a vyzáření tepla). V každém případě může generovaná částice způsobit ionizaci dalších atomů, čímž vzniká v materiálu kaskádovitý efekt. Emitované elektrony mohou ztrácet energii například neelastickými odrazy. Jakmile se energie částic dostane pod prahovou energii ionizace, nastane třetí fáze, termalizace.

V termalizační fázi se elektrony přesunují do nižších hladin vodivostního pásu, a elektronové díry do vyšších hladin valenčního pásu. Energie páru elektron-díra je tedy rovna šířce zakázaného pásu (ZP, anglicky band gap).

V migrační fázi se energie přesunuje do luminiscenčních center krystalu; díry a elektrony se rekombinují. Přenos energie je nejefektivnější, když je pár elektron-díra blízko luminiscenčního centra. Pokud je vzdálenost větší, roste pravděpodobnost, že pár zachytí „past“ – například defekt krystalu či nečistoty v látce. V iontových krystalech fungují vakance aniontu jako efektivní past na elektrony. U mnoha iontových krystalů dochází k lokalizaci děr. Díra se lokalizuje na aniontu, a vzniká tzv.  $V_k$  centrum. Tato díra je sdílena mezi dvěma anionty, v případě halogenů by formace šla zapsat jako  $X_2^-$ . Tento osud potká většinu děr v iontových krystalech. Když toto  $V_k$  centrum zachytí volný elektron, může vzniknout excitovaná molekula  $(X_2^{2-})^*$ , která se může deexcitovat vyzářením fotonu. Tomuto jevu se říká vnitřní (intrinsic) excitonová luminiscence.

Schematicky by vnitřní luminiscenci šlo zapsat následovně:

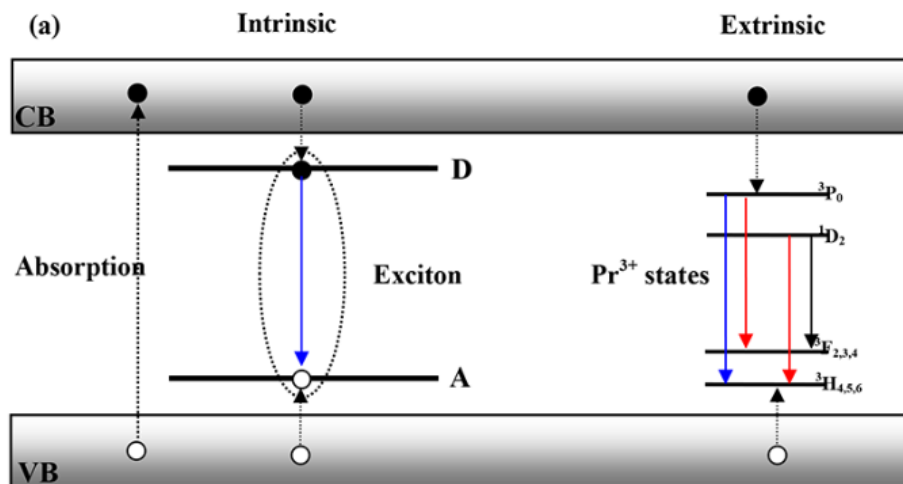


Po vyzáření se materiál vrátí do původního stavu.

Poslední fáze, scintilace, se dělí na vnitřní luminiscenci a vnější (extrinsic) luminiscenci [2].

O vnitřní luminiscenci se jedná v případě, že je foton emitován přechodem mezi energetickými stavy defektů krystalové mřížky. Pokud se atom krystalové mřížky dostane do intersticiální polohy, vznikne na něm další energetická hladina, a na jeho původním místě vznikne vakance, též se svojí energetickou hladinou. Donorové a akceptorové hladiny jsou na obrázku popsány písmeny D, resp. A. Po excitaci přitáhne kladně nabitý donor excitované elektrony a záporně nabitý akceptor přitáhne vzniklou díru. Vyzářený foton má tedy energii rovnou rozdílu energií hladin D a A.

Vnější luminiscence probíhá na dopantech, které jsou inkorporovány do krystalové mřížky krystalu. Na obrázku jsou vidět energetické stavy zabudovaného iontu  $\text{Pr}^{3+}$ , kde různé přechody mezi jednotlivými stavy mají za následek emisi různých vlnových délek fotonu [3].

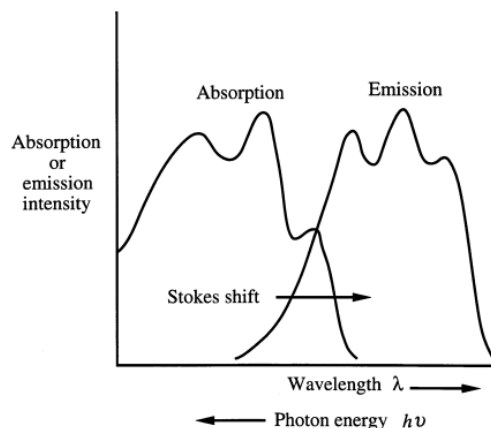


Obr. 1 Srovnání vnitřní a vnější luminiscence, převzato z [3]

Jako příklad krystalů, kde probíhá vnější luminiscence, lze uvést  $\text{ZnS:Ag}$ , nebo  $\text{NaI:Tl}$ , které obsahují dopant jako aktivátor. Existují ale i krystaly, které nevyžadují aktivátor ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  – BGO), kde luminiscence probíhá na iontech  $\text{Bi}^{3+}$ , a to konkrétně přechodem  $6s6p \rightarrow 6s^2$  [4].

Mezi nejdůležitější veličiny popisující scintilátor jsou:

- Efektivita konverze záření a výtěžek scintilace (light yield, LY)
- Dosvit (decay time)
  - Pro rychlé scintilační materiály je snaha dobu dosvitu snížit. U organických scintilátorů je v řádech jednotek až desítek ns (antracen, naftalen), u anorganických většinou desítky až stovky ns (NaI:TI – 230 ns) [5].
- Odolnost vůči radiaci
  - Pro dosažení optimálních výsledků při např. detekci tvrdého gama záření je nutné, aby se scintilátor pod jeho vlivem nerozkládal, či se jinak neměnily jeho optické vlastnosti. Tento problém se vyskytuje hlavně u plastových organických scintilátorů, kde dochází k rozkladu, ale i v anorganických krystalech může vlivem vysokoenergetického záření docházet ke vzniku optických center a změnám schopnosti absorpce [6].
- Optické vlastnosti (index lomu, transmitance)
  - Pokud má scintilátor emisní spektrum v např. viditelné oblasti, je nutné, aby byl transparentní.
- Excitační a emisní spektrum
  - Je vhodné, aby emitované fotony spadaly do oblasti nejvyšší citlivosti detektoru (např. 115-195 nm pro fotokatodu z Cs-I) [7], aby byla účinnost detekce co nejvyšší.
- Homogenita center luminiscence
  - V extrémním případě agregovaných center luminiscence by byla odezva scintilátoru extrémně závislá na geometrii měření, což je nežádoucí.
- Fyzikální vlastnosti (hustota, brzdná schopnost materiálu)
  - Absorpční spektrum materiálu se má co nejméně krýt s emisním spektrem, aby materiál emitované fotony opět neabsorboval. Posun absorpčního spektra a emisního spektra se nazývá Stokesův posun a je ilustrován na obrázku níže [8]. Tento fenomén zhášení se často projevuje při použití kapalných scintilátorů [9].



Obr. 2 Ilustrace Stokesova posunu, převzato z [5]

Scintilátory se často dělí na organické a anorganické. Mechanismus scintilace se u těchto dvou skupin liší. Zatímco u anorganických krystalických scintilátorů jsou za emisi fotonů zodpovědná aktivační centra, u organických materiálů jde o přesun  $\pi$  elektronů mezi orbitály benzenového jádra. Každá skupina má své výhody i nevýhody, které jsou shrnuty v tabulce níže [5]:

Tab. 1 Srovnání organických a anorganických scintilátorů

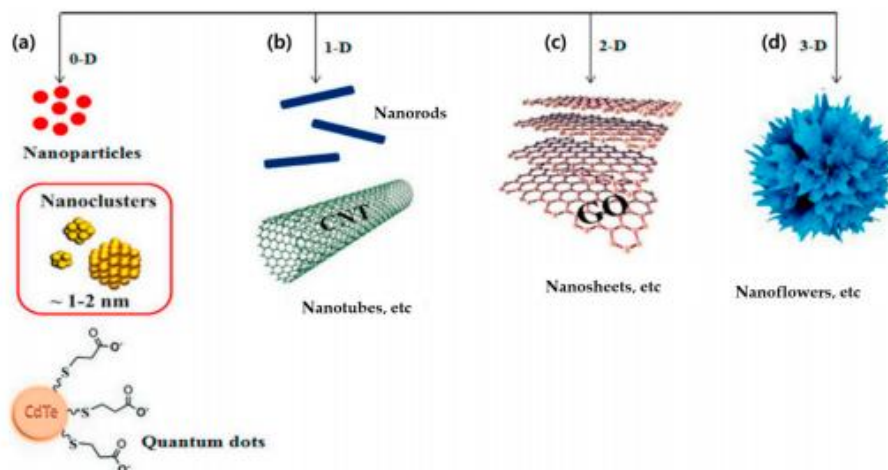
Parametr	Organické	Anorganické
Dosvit	rychlejší	pomalejší
Radiační stabilita	nižší	vyšší
Světelný výtěžek	nižší	vyšší

Další vlastnosti a využití pak plynou z jednotlivých podtypů. Kapalně organické scintilátory mají tu výhodu, že je scintilátor smísen se vzorkem, a lze jím tedy detekovat i částice, které by se od vzorku k anorganickému krystalu nedostaly. Jedná se například o nízkoenergetické  $\beta$  zářiče, například  $^3\text{H}$  nebo  $^{14}\text{C}$ . Do kapalných scintilátorů se často přidávají i posunovače spektra, která absorbují fotony emitované scintilátorem, a opětovně je emitují s delší vlnovou délkou, která lépe odpovídá citlivostnímu oknu fotonásobiče. Jako příklad takového posunovače spektra lze uvést 1,4-bis-[2-(5-Phenyloxazolyl)]-Benzen (POPOP).

V kapalných scintilátorech se též projevuje zhášení (snížení výtěžku fotonů), které je při měření nutno brát v potaz [9]. Kapalně organické scintilátory jsou kvůli nízké hmotnosti atomů nevhodné pro detekci gama záření, které v jejich prostoru nedeponuje veškerou svou energii, a jsou tím ztraceny spektrometrické schopnosti. Plastové scintilátory jsou ale relativně dobrou aproximací lidské tkáně, a jsou proto občas používány pro stanovování dávek gama záření v dozimetrii [10].

## 1.2. Nanomateriály

Nanomateriály (o velikosti částic 1–100 nm) mají unikátní vlastnosti, nejen co se týče scintilace. Velkým problémem je rozdílnost jejich vlastností; už s malou změnou velikosti částic se jejich vlastnosti mohou výrazně změnit. Nanomateriály se často dělí podle „dimezionality“ [11] – viz Obr. 3.



Obr. 3 Klasifikace a příklady nanomateriálů s 0D, 1D, 2D and 3D strukturami, převzato z [12]

Tab. 2 Vybrané nanomateriály a některé jejich vlastnosti, převzato z [11]

	Typy	Výhody	Nevýhody
<b>0D</b>	Nanočástice Kvantové tečky	Kvantové efekty Možnost práce s roztoky	Toxicita
<b>1D</b>	Uhlíkové nanotrubicice	Chiralita Lze upravovat absorpci morfologií	
<b>2D</b>	Grafen	Širokospektrální absorpce Šířka ZP závislá na tloušťce	

### 1.2.1. Nanočástice

Nanočástice mají velký poměr povrchu k objemu, což má za důsledek vyšší hodnotu volné energie na atom než u větších částic. Vzhledem k většímu počtu atomů na povrchu než u standardních materiálů se mohou projevit jejich unikátní vlastnosti, které mohou být naprosto odlišné než u částic větších. U polovodičových materiálů se s velikostí částic mění šířka zakázaného pásu, což má za následek například odlišnou barvu luminiscence [11].

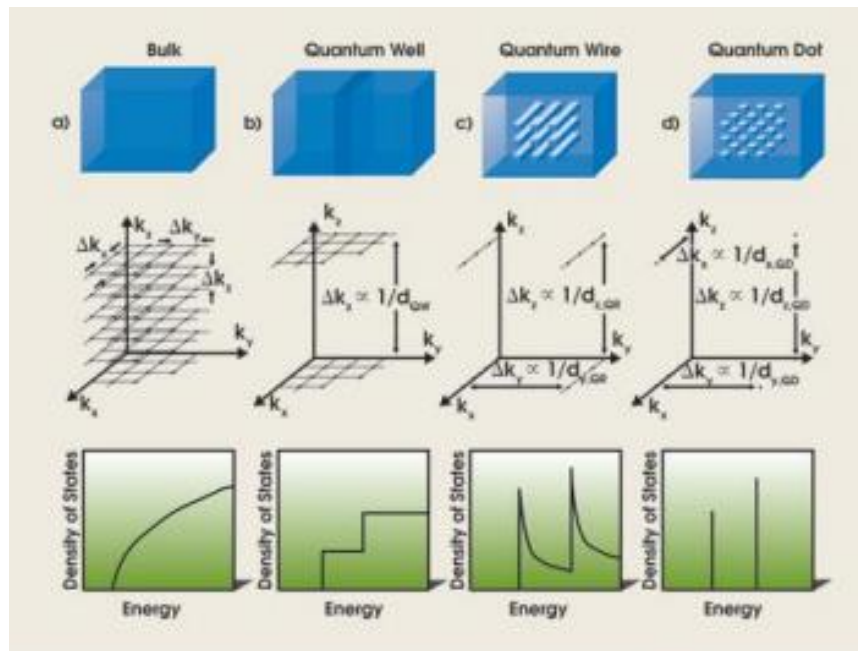
### 1.2.2. Efekt kvantového omezení a kvantové tečky

Kvantové omezení (quantum confinement) je jev, způsobující změnu optických vlastností nanomateriálů. Kvantové omezení se obecně projevuje u materiálů,

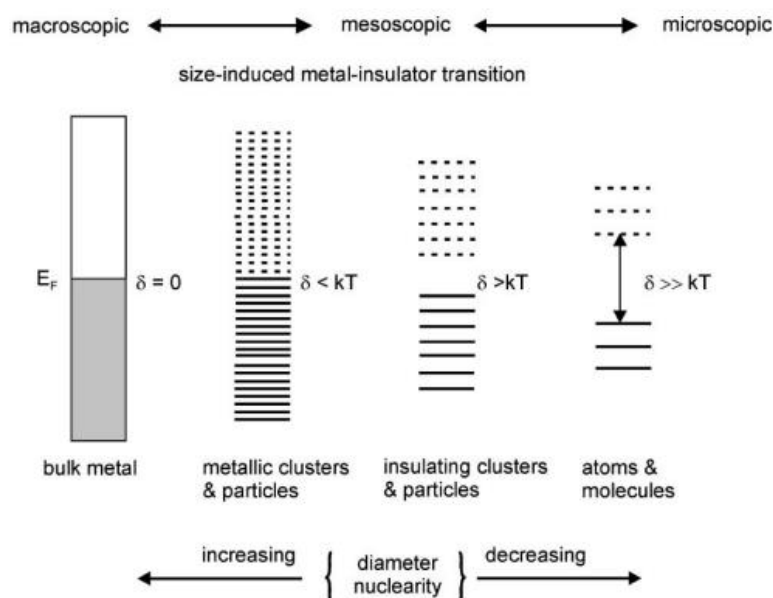


u kterých je velikosti částic menší než Bohrovův poloměr excitonu. Bohrovův poloměr excitonu, často značený  $a_B$ , označuje preferovanou vzdálenost elektronu a díry v jejich pravděpodobnostním rozložení [13].

U kovů, polovodičů apod. je vzhledem k velkému množství atomů valenční a vodivostní pás kontinuální. Čím se zmenšuje velikost částic, snižuje se počet atomů a s tím spojená hustota stavů. Některé stavy mizí a zůstává více diskretních energetických hladin [14].



Obr. 4 Změna hustoty energetických stavů polovodiče s aplikací kvantového omezení v 0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d) směrech, převzato z [13]



Obr. 5 Změny v zakázaném pásu na základě zvětšování počtu atomů (zprava doleva), převzato z [14]

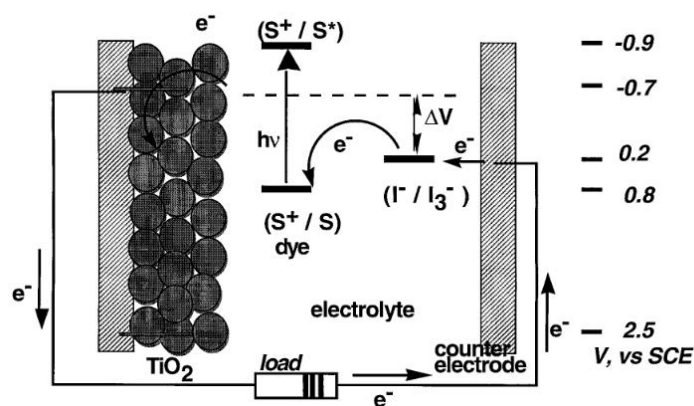
V případě kvantových teček (částice velikostí srovnatelné s vlnovou délkou De Broglieho vlny) je elektron zachycen v jejich prostoru, a energetické hladiny přítomné v kvantové tečce pak může obsadit exciton (pár elektron-díra). Následně může dojít k rekombinaci a luminiscenci. Takové spektrum je pak, narozdíl od klasických materiálů, diskrétní, a vlnová délka je silně závislá na velikosti kvantové tečky – s menší velikostí se vlnová délka luminiscence posouvá směrem k vyšším energiím (modrý posuv/blue-shift). Závislost energie emise na velikosti kvantových teček popisuje Brusova rovnice:

$$\Delta E(r) = E_{gap} + \frac{h^2}{8r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3)$$

kde  $E_{gap}$  je šířka zakázaného pásu,  $h$  je Planckova konstanta,  $r$  je poloměr kvantové tečky,  $m_e^*$ , resp.  $m_h^*$  jsou efektivní hmotnosti elektronu, resp. díry [13].

Bylo ukázáno, že efekt kvantového omezení zkracuje dobu života excitovaného stavu. U větších částic je hustota stavů vyšší, a zachycení excitonu je pravděpodobnější než u menších částic. Doba života excitovaného stavu je tedy pro malé kvantové tečky kratší, což znamená rychlejší dosvit [15].

V současné době se jeví jako jedno z mnoha perspektivních využití kvantových teček v oblasti fotovoltaiky jako například barvivy senzibilizované solární články (DYSC – dye-sensitized solar cells). Konkrétní příklad tohoto typu fotovoltaického článku používá sintrovaný nanokrystalický  $\text{TiO}_2$ , který funguje jako vodič, a na něm umístěné „barvivo“ (dye), které absorbuje sluneční záření a emituje elektrony. Tyto elektrony jsou vedeny pomocí  $\text{TiO}_2$  do elektrického obvodu a barvivo je regenerováno redoxní reakcí roztoku  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . Celkově tedy nedochází k žádné chemické transformaci, a tyto články by měly vydržet až 20 let kontinuální operace [16].



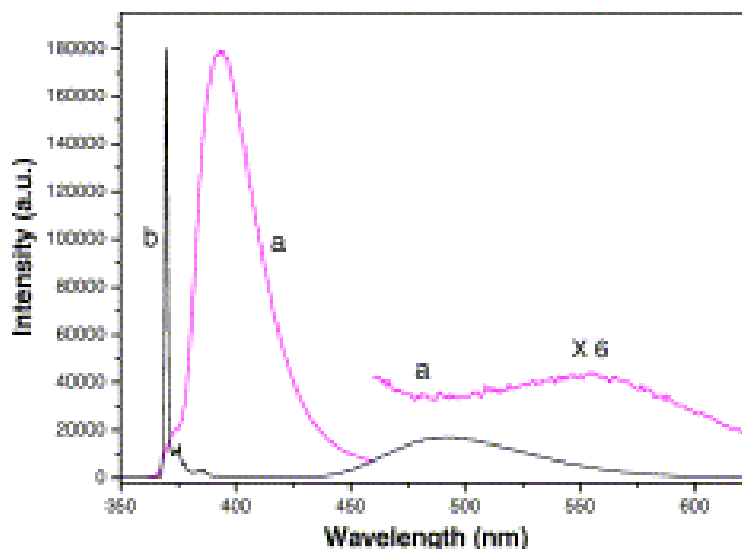
Obr. 6 Schéma fungování DYSC, převzato z [12]

Další využití nacházejí kvantové tečky například v oblasti diodových laserů ( $\text{InAs}/\text{GaAs}$ ) [17], obrazovek ( $\text{InP}$ ) [18], i jako qubity v kvantových počítačích ( $\text{Si}$ ) [19].

### 1.3. ZnO

Oxid zinečnatý (ZnO) je bílá krystalická látka krystalizující buď v hexagonální soustavě (wurtzit), nebo v soustavě krychlové (strukturní typ sfaleritu nebo soli kamenné). Oxid zinečnatý je díky své přirozené nestechiometrii (vakance kyslíku) polovodič typu n, a má velkou šířku zakázaného pásu (3,3 eV za laboratorní teploty). [20] Oxid zinečnatý má velmi krátkou dobu života excitovaného stavu fotonu (radioluminiscenční i fotoluminiscenční dosvit řádově stovky pikosekund) [21] a velkou vazebnou energii excitonu (60 MeV), což jej činí vhodným materiálem pro využití jako scintilační materiál pro detektory s velmi rychlou odezvou. Oxid zinečnatý vykazuje dvě hlavní oblasti emise: emisi kolem 390 nm na rozhraní UV a viditelného světla (excitonová emise) [22], a defektovou emisi v oblasti žlutého až zeleného světla [23]. Tvar spektra silně závisí na podmínkách syntézy a na velikosti částic [24].

Optické vlastnosti ZnO mohou být upraveny například dopací ionty gallitými [25], čímž lze potlačit defektovou luminiscenci a zintenzivnit excitonovou emisi v oblasti UV spektra. Dopace často způsobuje posun emisního pásu, například u ZnO:In byl pozorován posuv směrem k delším vlnovým délkám [26].



Obr. 7 Luminiscenční spektra ZnO:In (a) ve srovnání s ZnO (b), převzato z [26]

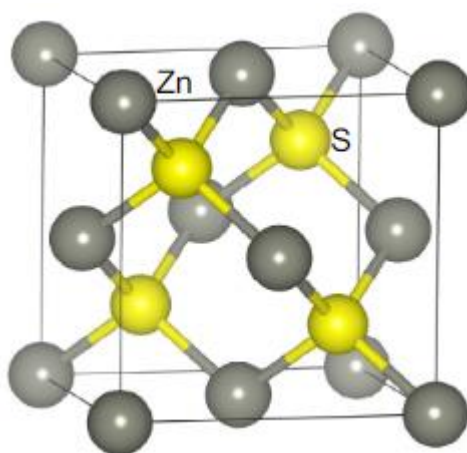
Šířku zakázaného pásu lze ovlivnit tvorbou tuhých roztoků například s CdO (zmenšení šířky zakázaného pásu) nebo s MgO (zvětšení šířky zakázaného pásu) [27].

Nanočástice ZnO jsou v současné době využívány například v medicíně pro své baktericidní účinky, podobně jako stříbro [28]. Dále se spolu s oxidem titaničitým vyskytují v krémech na opalování, neboť dobře absorbují UV světlo [29]. Perspektivní využití se objevuje v oblasti LED diod, a to modrých nebo bílých, neboť ZnO má větší vazebnou energii excitonu než v současnosti používaný GaN. Hlavním problémem

pro průmyslové využití je příprava ZnO v p- konfiguraci, kde není jednoduché správně vyvážit obsah p- donorů, aby se vykompenzovala přítomnost defektů, díky kterým se ZnO vyskytuje jako typ n [30].

## 1.4. ZnS

Sulfid zinečnatý je bezbarvá látka, v přírodě se vyskytující jako kubicky krystalizující minerál sfalerit. Při zahřátí nad 1020 °C přechází do hexagonální wurtzitové struktury [31]. Šířka zakázaného pásu kubické struktury je 3,54 eV při 300 K, hexagonální struktura má šířku zakázaného pásu 3,91 eV [32]. Jedná se o intrinsický polovodič, který lze dobře dopovat jako n- typ, ale při dopaci na typ p se objevují podobné problémy jako u ZnO [33].



Obr. 8 Struktura sfaleritové modifikace ZnS, převzato z [34]

### 1.4.1. Dopace ionty přechodných kovů

Dopací iontů přechodných kovů lze například modulovat emisní spektrum nebo zvýšit kvantový výtěžek.

Stříbrem dopovaný ZnS (ZnS:Ag) je dobře známý materiál, používaný k detekci  $\alpha$  částic, například pro detekci radonu [35].

Dopací ionty hořečnatými, které mají podobně velký poloměr jako  $\text{Zn}^{2+}$  (0,57 Å vs 0,60 Å) a tudíž je relativně jednoduché je zabudovat do krystalické mřížky ZnS, lze dosáhnout posuvu luminiscenčních píků směrem k UV oblasti [36].

Dopací ionty  $\text{Mn}^{2+}$  lze dosáhnout vyššího kvantového výtěžku, což je zdůvodněno hybridizací dopantů s mřížkou ZnS, čímž dochází k rychlejšímu přenosu energie. Připravené nanočástice ZnS: $\text{Mn}^{2+}$  pak mají kvantový výtěžek až 18 %, a autory byl změřen dosvit 3,7 a 20,5 ns [37].

Dopace ionty  $\text{Cu}^{2+}$  způsobuje vznik dalšího emisního píku (na zabudovaných měďnatých iontech), který se s vyšší koncentrací dopantu posunuje k delším vlnovým délkám. Tento materiál lze využít jako zelený luminofor [38].

## 1.5. Metody příprav

Nanočástice lze připravit mnoha metodami, avšak ne všechny jsou vhodné pro určité aplikace. Jeden z nejdůležitějších parametrů příprav je velikost připravených částic, která se u stejného materiálu připraveného různými způsoby může diametrálně lišit. V této kapitole shrnu přípravu v nanoreaktorech, které jsou z hlediska kontrolování velikosti a polohy připravených nanočástic velmi důležité.

### 1.5.1. Příprava v nanoreaktorech

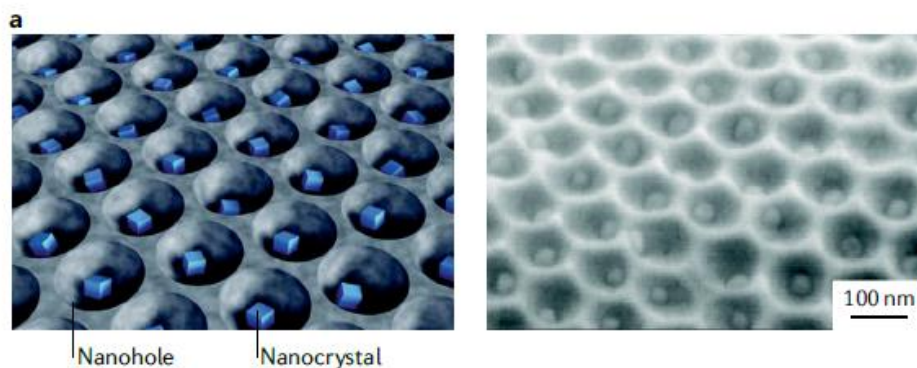
Nanoreaktor (NR) je izolovaný objem (velikostí pod  $1 \mu\text{m}$ ), ve kterém je možné provádět chemické reakce. Využití se naskytá například při syntéze složitějších nanočástic ve větším měřítku. Vzhledem k povaze NR vyplývá, že přesnými podmínkami (a prostorovým omezením) lze dosáhnout pokaždé stejného výsledku – například syntézy uniformních nanočástic. NR lze rozdělit do dvou hlavních skupin: NR založené na roztocích a NR založené na substrátech.

NR založené na roztocích obsahují koloidní „kontejner“, se kterým lze manipulovat v roztoku. Prekurzor je zachycen buď prostorovým omezením (hollow shells) nebo navázáním na vnitřní skupiny jiného chemického individua (dendrimery). Jejich nespornou výhodou je to, že je lze jednoduše upravovat, a je tedy možné získat různorodé pevně definované nanočástice. Lze sem zařadit i polymery, které často pomáhají výslednou nanočástici i elektrostaticky a stericky stabilizovat [39].

Substrátové nanoreaktory jsou používány pro získání uniformně rozložených nanočástic. Na rozdíl od výše uvedených nanoreaktorů je pohyb prekurzorů omezen substrátem, což znamená, že je jednodušší udržet fixní pozici dané vznikající částice. Substrát navíc pomocí adhezivních sil drží částici na místě. Při záměrném snížení povrchové energie lze získat větší nanočástice. Použitím techniky Block copolymer nanolithography lze získat uniformní monovrstvu nanočástic. Tato technika spočívá v nanosení monovrstvy micel obsahujících prekurzor na templát (například metodou spin-coating) a následné redukci a odstranění micel. Nanočástice jsou pak kvůli repulzním silám uspořádané do šestiúhelníkové mřížky, jejíž parametry závisí na velikosti micel a typu kovu, využívaného jako prekurzor. Vzdálenosti mezi částicemi tedy lze ovlivnit, ale samotný šestiúhelníkový tvar téměř ne, což je hlavní nevýhoda této metody.

Lithographically defined nanoreactor templates je metoda využívající přesně definovaného povrchu substrátu (povrchová energie, fyzický tvar) pro syntézu

nanočástic. Na povrchu substrátu jsou předem vytvořeny objemy (např. laserem) [40], kde se prekursor může zachytit. Tato technika je vhodná například pro využití v optice, kde je důležitější přítomnost nanočástic v přesně definovaném místě než vyrobené množství. [39]



Obr. 9 Ilustrace techniky *Lithographically defined nanoreactor templates*, převzato z [39]

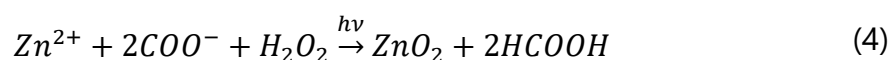
Dalším přístupem k výrobě v NR může být snaha o umělou replikaci přírodně se vyskytujících struktur. Za organické NR lze považovat například enzymy, které na svém aktivním místě zachytí substrát, katalyzují reakci, a pak výsledný produkt uvolní. Molekula imitující funkci enzymu pak musí mít stejné schopnosti – zachytit specifický substrát, a po reakci být regenerována do původního stavu. Jedny z prvních byly pro toto využití zkoumány crown ethery, dále například cyklodextriny. Tyto molekuly nalézají využití v selektivní katalýze organických reakcí [41].

## 1.5.2. Vybrané metody příprav

Následující metody příprav byly vybrány pro demonstraci různých přístupů k syntéze nanočástic. Některé z nich byly replikovány v experimentální části.

### 1.5.2.1. Fotochemická příprava ZnO:Ga a ZnO:La

Procházková et al. připravovali nanočástice ZnO:Ga a ZnO:La pro použití v ultrarychlých scintilátorech. Použili při tom vysrážení pevné fáze indukované UV zářením, které umožňuje provedení reakce  $Zn^{2+}$  s peroxidem vodíku a mravenčanovými anionty:

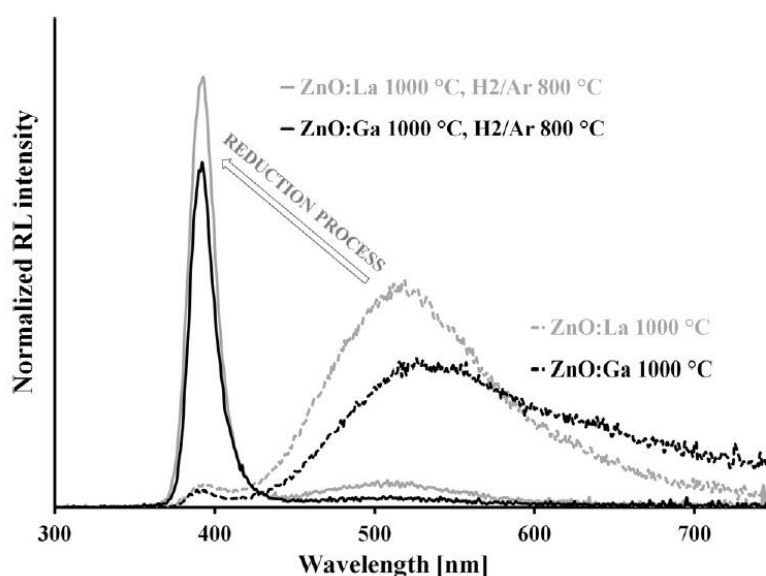


Následně je vzniklý peroxid zinečnatý vyžhán, aby vznikl nanokrystalický ZnO. Při přípravě je do ozařovaného roztoku přidáván dopant, v tomto případě  $La(NO_3)_3$  nebo  $Ga(NO_3)_3$  pro úpravu luminiscenčních vlastností výsledného materiálu. Dopace ionty gallitými zvyšuje scintilační účinnost materiálu (lokalizací excitonů), a ionty  $La^{3+}$  byly použity pro ověření možného synergistického efektu s  $Ga^{3+}$ . Pro vylepšení luminiscenčních vlastností je oxid, vyžháný na 250 °C, dále žhán na 1000 °C. Žháním



na takto vysokou teplotu se sice zlepší luminiscenční vlastnosti eliminací defektové luminescence, ale zároveň dojde k aglomeraci částic, čímž se ztratí některé aplikační výhody nanočástic, zejména jejich homogenní zabudování do matrice. Posledním krokem je žíhání na 800 °C v redukční atmosféře H<sub>2</sub>, čímž se odstraní přebytečný O<sub>2</sub>, a luminiscenční vlastnosti materiálu se tím dále zlepší – zejména intenzita luminescence.

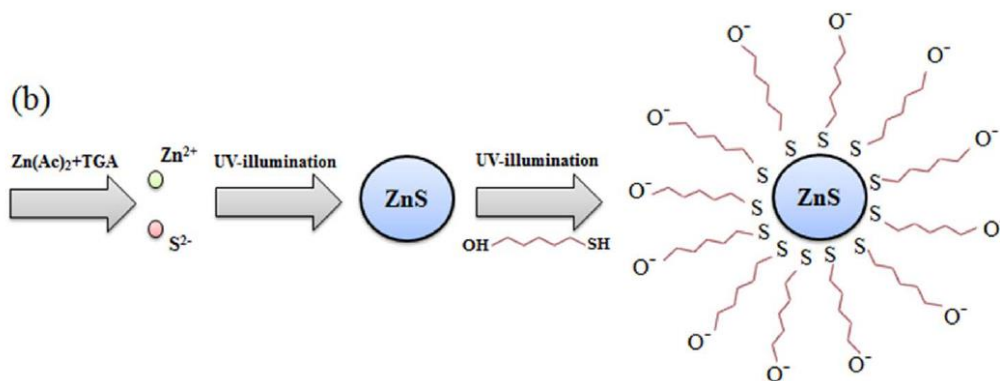
U obou dopantů bylo dosaženo doby dosvitu pod 1 ns (210 ps pro ZnO:Ga), maximální dosažené intenzity radioluminiscence byly až 8x vyšší než pro referenční krystal BGO [22].



Obr. 10 Změny v radioluminiscenčním spektru ZnO:Ga a ZnO:La v průběhu žíhání, převzato z [22]

### 1.5.2.2. Příprava ZnS s pomocí UV záření

Amirian et al. připravovali dopovaný i nedopovaný ZnS s pomocí vysokotlaké UV lampy. Jako výchozí materiály použili octan zinečnatý, kyselinu thioglykolovou a NaOH, jako dopanty použili AgNO<sub>3</sub> a CuSO<sub>4</sub>. Kyselina thioglykolová se pod vlivem UV záření rozkládá a uvolňuje sulfidové ionty, které mohou reagovat s ionty zinečnatými. TGA vytváří i micely, které svým působením omezují maximální velikost vznikajících nanočástic.



Obr. 11 Schéma procesu syntézy ZnS, převzato z [24]

Získaný sulfid zinečnatý měl kubickou sfaleritovou strukturu, velikost se pohybovala kolem 2,2 nm. Emisní spektrum se lišilo podle dopantu. Čistý ZnS měl tři píky na 413, 448 a 485 nm. ZnS:Cu měl navíc pík v zelené oblasti spektra s maximem na 512 nm, u ZnS:Ag byl pozorován pík téměř v UV oblasti s maximem na 409 nm. Kvantové výtěžky nepřesáhly 31 % [42].

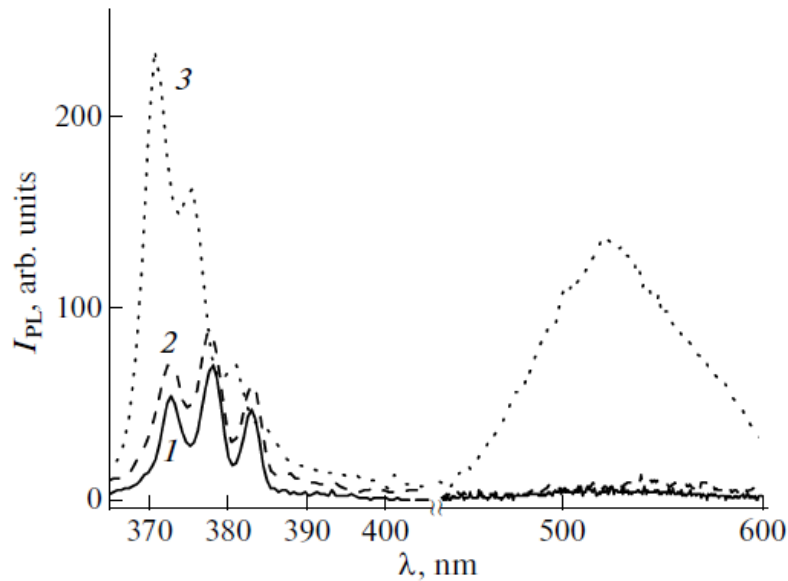
#### 1.5.2.3. Příprava ZnO v $\text{Y}_2\text{O}_3$ z dusičnanu

Dulina et al. zkoumali vliv velikosti pórů  $\text{Y}_2\text{O}_3$  na vlastnosti připraveného ZnO. Na rozdíl od ostatních metod zmíněných výše probíhala syntéza nanočástic uvnitř pórů pevné, nerozpuštěné matrice. Jimi použitý  $\text{Y}_2\text{O}_3$  měl póry o velikosti 70-400 nm, a mícháním prášku ve vodném roztoku byl infiltrován dusičnan zinečnatý. Pro získání ZnO byla usušená pevná fáze žihána na různé teploty v rozmezí 600-900 °C, kde docházelo k rozkladu  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Póry  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zde fungovaly jako nanoreaktor, kde díky jejich přebytečné povrchové energii docházelo ke vzniku nanočástic ZnO.

Pomocí XRPD a TEM zjistili, že se ve vzorku vyskytoval ZnO pouze uvnitř definovaných pórů, a netvořil vrstvy na povrchu matrice. Ukázali, že je nevhodné žíhat vzorek na více než 900 °C, neboť dochází k reakci jinak inertního  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a strukturální degradaci ZnO [43].

Dalším zájmem tohoto týmu byl i efekt různých teplot žihání na fotoluminiscenční vlastnosti takto připraveného ZnO. Po žihání na 600, 800 a 1000 °C srovnávali emisní spektra takto připravených vzorků. Oxid yttritý zde hraje roli transparentní matrice, a na samotné luminiscenci se nepodílí.





Obr. 12 Fotoluminiscenční spektra vzorků žíhaných na (1) 600, (2) 800, (3) 1000 °C po excitaci laserem ( $\lambda = 337,1\text{nm}$ ) při 80 K, převzato z [43]

Pro částice o průměrné velikosti 130 nm byl pík nejvyšší po žíhání na 1000 °C – ale ve spektru se vyskytl pík defektové luminescence. Podle názoru autorů taková teplota umožní excitonovou rekombinaci s vakancemi po kyslíku či zinku.

Pro 180nm částice byla intenzita nejvyšší u vzorku žíhaného na 600 °C [44].

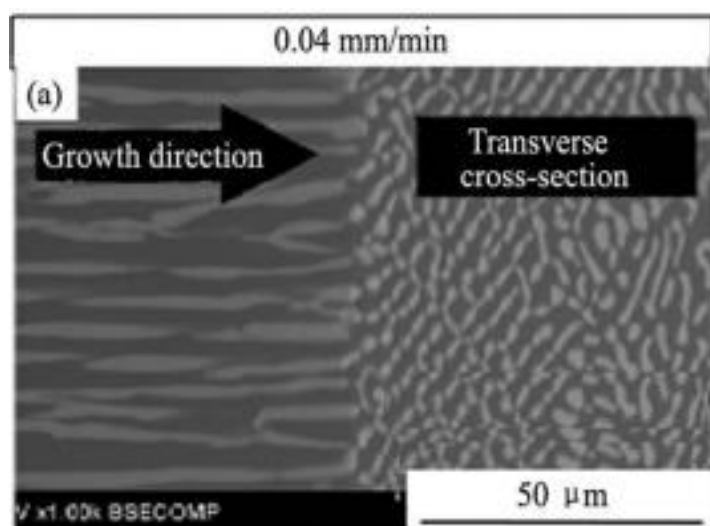
#### 1.5.2.4. Příprava ZnO v $\text{Y}_2\text{O}_3$ z octanu

Podobný experiment jako výše prováděli Švančárek et al. Jako matrici použili  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , u kterého z komerčně dostupného nanokrystalického prášku vytvořili porézní peletku, do které byl následně infiltrován roztok octanu zinečnatého. Následně provedli rozklad octanu na oxid za vysoké teploty (až do 1500 °C). Pomocí metody XRD byla v peletce identifikována kubická fáze  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ale ZnO přítomen nebyl. Je pravděpodobné, že absence difrakčních píků ZnO byla způsobena nízkým dosahem rentgenového záření, což bylo následně potvrzeno pomocí TEM. ZnO byl pomocí TEM identifikován pod povrchem vzorku, a bylo ukázáno, že při žíhání nedošlo k reakci mezi matricí a infiltrátem. Zjistili, že jakékoliv přidání  $\text{Zn}^{2+}$  iontů způsobí zvětšení částic vzorku, ale toto zvětšení nezávisí na použité koncentraci  $\text{Zn}^{2+}$ . Bylo ukázáno, že intenzita fotoluminiscence při excitaci zářením o  $\lambda = 350\text{ nm}$  se s koncentrací  $\text{Zn}^{2+}$  zvyšuje, ale má velmi široký pík. Tento pík se podařilo rozložit na 10 píků, které odpovídají jednotlivých defektovým přechodům, které následně identifikovali [45].

#### 1.5.2.5. Příprava $\text{HfO}_2\text{:Eu@}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kamada et al. se pokoušeli zjednodušit výrobu scintilujícího  $\text{HfO}_2\text{:Eu}$  tvorbou eutektické směsi s  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , která měla o mnoho nižší bod tání než čistý  $\text{HfO}_2$ . Použili metodu micro pulling-down ( $\mu\text{-PD}$ ), která měla za výsledek krystaly s poměrem  $\text{HfO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  cca 1:2. Byla snaha, aby tyto krystaly obsahovaly „tyče“ oxidu hafničitého zabudované do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , které by fungovaly jako scintilátory. Úspěšnou přípravu ověřili pomocí metod BEI (backscattered electron imaging) a XRD.

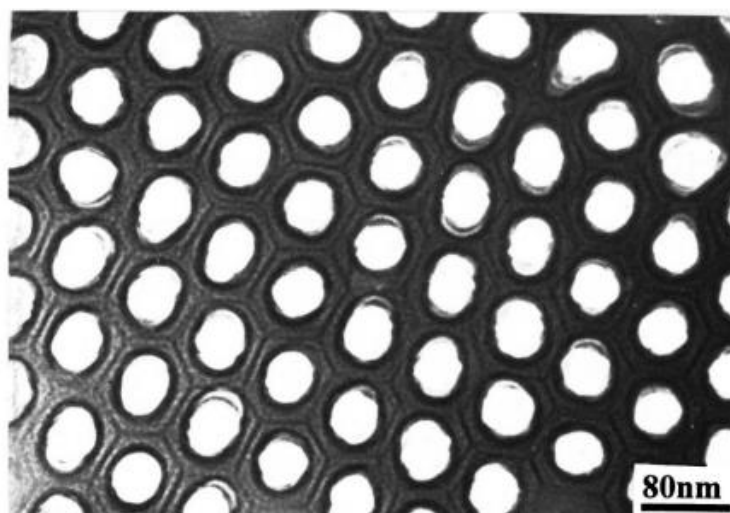
Dále testovali luminiscenční schopnosti získaných krystalů, kde byly pozorovány emisní píky europia, a doba dosvitu (3,2 ms) byla srovnatelná s ostatní literaturou týkající se krystalů  $\text{HfO}_2\text{:Eu}$ . Vzhledem k záměru najít záměnu za GOS ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ ) pláty používané v medicíně byl takto získaný krystal porovnán s komerčně dostupným GOS. Intenzita luminiscence vyrobeného krystalu byla kolem 1/400 GOS. Teoretizují, že optimalizací podmínek  $\mu\text{-PD}$  by mělo být možné zlepšit luminiscenční vlastnosti, zejména optickou transparentnost [46].



Obr. 13 BEI obraz vzorku rostoucího rychlostí 0,04 mm/min, převzato z [46]

#### 1.5.2.6. Příprava $\text{ZnO}$ nanodrátků v AAM

Li et al. připravovali nanodrátky  $\text{ZnO}$  v AAM (anodic alumina membranes). Anodizací hliníku vytvořili vzor, do kterého byl elektrochemicky deponován zinek z roztoku  $\text{ZnSO}_4$ .



Obr. 14 Vzor AAM získaný TEM, převzato z [48]

Následně byl vzorek žhán při 300 °C, aby deponovaný Zn zoxidoval na ZnO. Toho bylo dosaženo po 35 h, což bylo potvrzeno XRD. Emisní spektrum ukázalo silnou emisi v zelené části spektra, což odpovídá defektové luminiscenci deponovaného ZnO. Nejsilnější luminiscenci vykazoval vzorek po přípravě při 300 °C, a při dalším zahřívání tato luminiscence mizí, což odpovídá vyhojování defektů. Excitonová luminiscence zkoumána nebyla. Výhodou této metody je příprava pevně daného systému nanodrátů zabudovaných do matrice, což může najít využití jako detektor nízkenergetického rentgenového záření [47-48].

## 1.6. Využití

Ultrarychlé scintilátory jsou zkoumány primárně pro jejich perspektivní využití v oblasti medicíny, konkrétně pro použití v TOF-PET (time-of-flight positron emission tomography) [49]. Tento podtyp pozitronové emisní tomografie má oproti standardní PET lepší prostorové rozlišení, a to pomocí měření malých variací v času detekce emitovaných pozitronů (řádově ps) [50]. Skener s nejlepším rozlišením je v dnešní době Siemens Biograph Vision s rozlišením 214 ps, který používá pro detekci 3,2mm krystal LSO ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_3:\text{Ce}$ ) [51], jehož náběhová doba (rise time) je 70 ps a dosvit je 40 ns. Pro další zvýšení rozlišení TOF-PET je nutné zkoumat jiné možnosti detekce než anorganickými monokrystaly, a jedna z možných cest je použití nanokrystalických scintilátorů, u kterých je možné tyto časy ovlivnit například velikostí částic díky efektu kvantového omezení [52]. Bylo ukázáno, že například ZnO:Ga (ve vhodné matrici) by mohl otevřít cestu k méně než 20ps rozlišení [53]. Zvýšení rozlišení, v ideálním případě až na 10 ps, by mělo za následek přesnější diagnózu, snížení cen skenů a snížení dávek obdržených pacienty – bylo by možné provádět TOF-PET skeny u těhotných žen a dětí [49].

## 2. Matrice

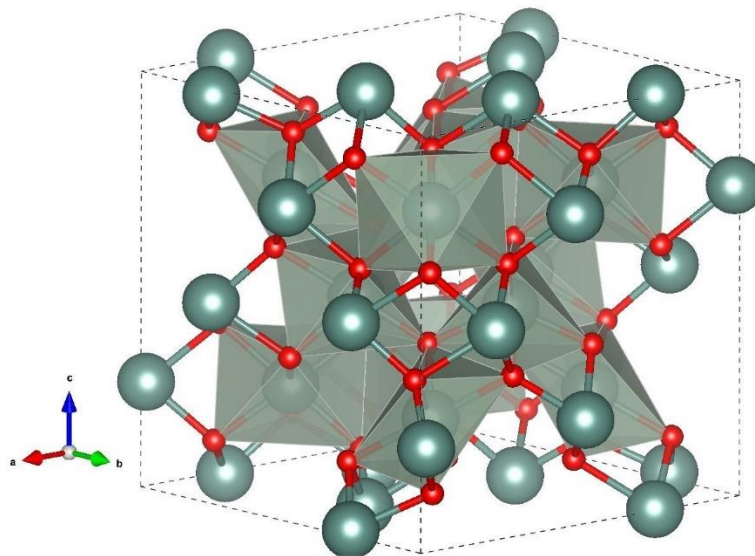
Matrice je jedna ze složek kompozitního materiálu. V případě nanoscintilátorů se jedná o materiál, který může měnit mechanické, chemické a luminiscenční vlastnosti scintilátoru. Podle vlastností lze matrice dělit na tři základní skupiny:

- Nosič – Matrice je použita pro fyzické zafixování scintilátoru, ať už uspořádaně, nebo neuspořádaně. Neovlivňuje luminiscenční vlastnosti v ní zabudovaného scintilátoru. Jako příklad lze uvést matici výše zmíněného AAM, kde anodizovaný hliník slouží k udržení přesného vzoru pro scintilující zrna ZnO [30].
- Reakční prostředí – Matrice je použita při přípravě nanočástic pro ovlivnění jejich vlastností (velikost, tvar). Tímto způsobem lze například připravit kvantové tečky ZnO v matici amorfního SiO<sub>2</sub>, kde dojde kvůli efektu kvantového omezení k posunu emisního a absorpčního spektra [54].
- Synergie – Matrice svými vlastnostmi zásadně ovlivní luminiscenční vlastnosti scintilátoru. Nejčastěji se jedná o zvýšení konverzní účinnosti (způsobené záchytem záření a přenosem energie do scintilátoru), což se velmi často používá v kapalinové scintilační spektrometrii [9].

Podle druhu matrice je lze dělit na organické a anorganické. Organické matrice mají výhodu v jednoduchosti práce s nimi, ale mají nízké  $Z_{\text{eff}}$  a nebývají odolné vůči ionizujícímu záření. Anorganické matrice jsou již odolnější jak proti IZ, tak i tepelně či mechanicky [55]. Jako příklady lze uvést různé polymery (polyethylen glykol [56], polystyren [57], polymethylmethakrylát [58]) pro organické, a různé oxidy (SiO<sub>2</sub> [59], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [29]) pro anorganické.

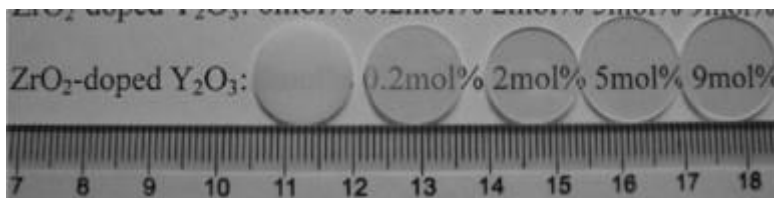
## 2.1. Oxid yttritý ( $Y_2O_3$ )

Oxid yttritý je kubicky krystalizující bílá látka. Krystalická mřížka je na vzduchu stabilní až do 2325 °C, což z něj dělá dobrou matici pro použití za vysokých teplot [60].



Obr. 15 Struktura  $\alpha$ - $Y_2O_3$ ; kyslík je červeně, yttrium zeleně, převzato z [61]

$Y_2O_3$  má i velmi zajímavé optické vlastnosti: index lomu  $\sim 1,935$ , a vhodným přídavkem  $ZrO_2$  lze v keramických materiálech dosáhnout optické transparentnosti [62].



Obr. 16 Srovnání  $Y_2O_3$  s různým obsahem  $ZrO_2$ , převzato z [62]

Šířka zakázaného pásu je 4,54 eV [63].  $Y_2O_3$  nalézá využití v mnoha oblastech lidské činnosti – využívá se v zubním lékařství [64], k výrobě vysokoteplotních supravodičů ( $YBa_2Cu_3O_7$ ) [65], i jako luminifor, kde se  $Y_2O_3$  dopovaný europiem používá v displejích pro zobrazení červené barvy [66]. Pro použití v keramických laserech se používá dopovaný ytterbiem jako  $Yb:Y_2O_3$ , kde lze dosáhnout vyšší účinnosti než na monokrystalickém  $Yb:YAG$  laseru [67]. Díky své termální stabilitě je možné oxid yttritý použít v turbínách, a to jako pokrytí keramického kompozitu  $Al_2O_3$  [68].

## 2.2. Oxid zirkoničitý (ZrO<sub>2</sub>)

Oxid zirkoničitý je bílá krystalická látka. Za nízké teploty zaujímá jednoklonnou krystalovou soustavu (při 1 atm. do 1273 K) [69], která se vyskytuje jako minerál baddeleyit. Mezi 1440 K a 2640 K se objevuje soustava tetragonální, do bodu tání (2950 K) se vyskytuje soustava kubická [70]. Tetragonální a kubická soustava mohou být stabilizovány za pokojové teploty, a to přidáním dalších oxidů, často oxidu vápenatého nebo yttritého (YSZ – yttria stabilized zirconia).

Oxid zirkoničitý je chemicky stabilní a tepelně odolný. Tyto vlastnosti z něj dělají ideálního kandidáta pro studium ZrO<sub>2</sub> jako matrice. Šířka zakázaného pásu se pohybuje kolem 5-7 eV, v závislosti na krystalové soustavě [71]. Kubická fáze ZrO<sub>2</sub> má index lomu roven 2,2 [72], což z něj dělá opticky velmi zajímavý materiál. Z YSZ s obsahem 8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lze vytvořit IR transparentní nanokrystalický materiál. Metoda spočívá v lisování za studena (cold isostatic pressing), následné sintraci a lisování za horka (hot isostatic pressing) [73]. Infračerveně transparentní materiály mohou nalézt využití například v laserových technologiích nebo ve zbrojní výrobě [74].



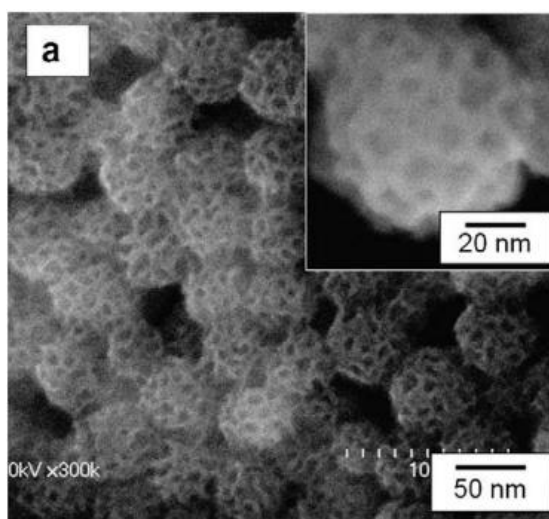
Obr. 17 IR průhledný YSZ vyrobený metodou lisování za horka, převzato z [73]

ZrO<sub>2</sub> se používá na pokrytí optických prvků, kde se využívá jeho vysoký index lomu (2,2076 pro záření o  $\lambda = 632,8$  nm) [75], a jeho transparentnost v oblasti blízkého UV záření až středního IR záření [76]. Oxid zirkoničitý lze použít i pro detekci rentgenového záření – nanočástice ZrO<sub>2</sub> v plastovém scintilátoru vykazují účinnost detekce až 43,7 % pro rentgenové záření o energii 67,41 keV [77]. Další možné využití ZrO<sub>2</sub> je pro čištění odpadních vod, kde slouží jako fotokatalyzátor [78]. Využití pro degradaci azobarviv může mít i jeho nanokompozit se ZnO [79], přičemž nanokompozity ZnO-ZrO<sub>2</sub> jsou zkoumány i pro své antibakteriální účinky [80]. Pro fotoluminiscenční použití ZrO<sub>2</sub> je možné do něj inkorporovat nanočástice SiO<sub>2</sub>, jejichž koncentrací je možné silně ovlivnit fotoluminiscenční vlastnosti vzniklého vzorku [81]. YSZ se díky své iontové vodivosti používá jako pevný elektrolyt v palivových článcích s pevnými oxidy (SOFC – solid oxide fuel cells) [82].



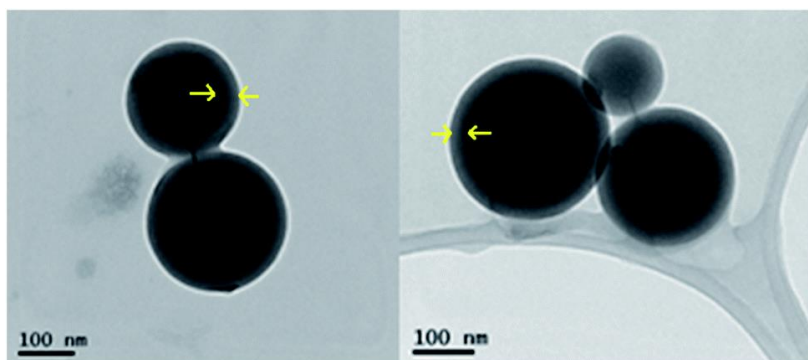
## 2.3. SiO<sub>2</sub>

Oxid křemičitý je bílá krystalická látka nejčastěji se vyskytující ve formě trigonálního  $\alpha$ -křemene, který může za zvýšené teploty vratně přecházet v hexagonální  $\beta$ -křemen [83]. Oxid křemičitý má mnoho forem, ve většině z nich je každý atom Si obklopen v tetraedrální konfiguraci atomy kyslíku [84]. Amorfni SiO<sub>2</sub> (křemenné sklo) se využívá pro svou transparentnost do IR a UV oblasti v optice [85]. Jako matrice je velmi zajímavý tzv. mesoporézní oxid křemičitý, který obsahuje póry v rozmezí 2-50 nm (podle terminologie IUPAC) [86]. Do těchto pórů je možné nasorbovat/infiltrovat jiné částice, čehož se využívá v medicíně [87].



Obr. 18 SEM obraz mesoporézního SiO<sub>2</sub>, převzato z [88]

Oxid křemičitý byl zkoumán jako matrice pro organické scintilátory (PPO, o-POPOP) [89], anorganické scintilátory (Zn(Cd)O:Ga) [90] a paramagnetické látky (Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [91]. Křemenné sklo může též po aktivaci dopantovými ionty (Ce<sup>3+</sup> [92], Eu<sup>2+</sup> [93]) sloužit jako scintilátor. Pokrytí amorfni vrstvou SiO<sub>2</sub> (a vznik core-shell nanokrystalů) může mít za následek zlepšení fotoluminiscenčních vlastností ZnO:Ga vyhojením povrchových defektů [94].



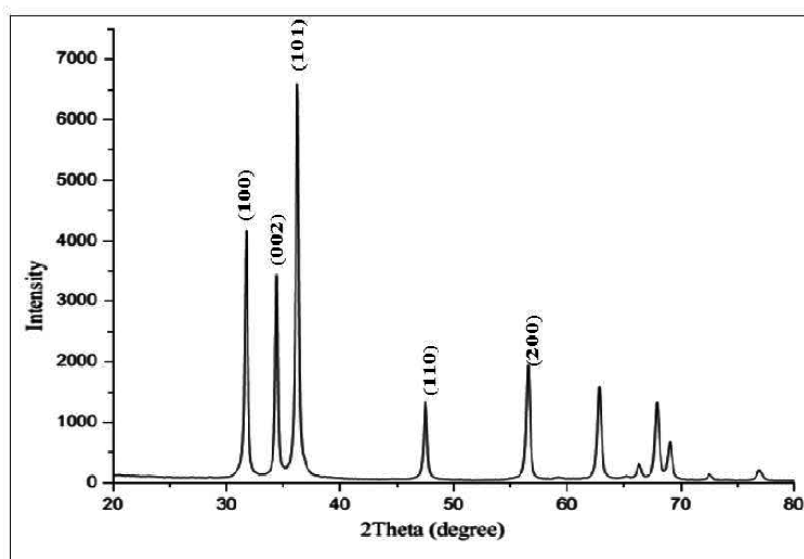
Obr. 19 HRTEM obraz core-shell částic ZnO:Ga-SiO<sub>2</sub>, převzato z [94]

## 3. Experimentální část

### 3.1. Analytické metody

#### 3.1.1. Rentgenová prášková difrakce (XRPD)

Rentgenová prášková difrakce je nedestruktivní kvalitativní a kvantitativní analytická metoda využívající rozptyl rentgenového záření na práškovém krystalickém vzorku. Výstupem je difraktogram, kde se uvádí počet zaznamenaných impulzů v závislosti na úhlu difrakce (často označovaný jako  $2\theta$ ). Analýzou difraktogramu, případně srovnáním s databází, lze určit fázové složení krystalických látek, velikost krystalitů, případně lze pomocí tvorby kalibrační křivky určit i obsah daných fází. Tato metoda je nevhodná pro amorfní látky kvůli absenci rozlišitelných píků v difraktogramu.



Obr. 20 Modelový difraktogram ZnO, převzato z [95]

Pomocí Braggovy rovnice lze vypočítat mezirovinnou vzdálenost  $d$  v krystalu:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (5)$$

kde  $\theta$  je difrakční úhel,  $\lambda$  je vlnová délka použitého světla a  $n$  je celé číslo. S použitím Millerových indexů  $h$ ,  $k$ ,  $l$  lze vypočítat parametry elementární krystalové buňky. Vzhledem k tomu, že se difrakční linie rozšiřují s menší velikostí částic, lze vypočítat střední velikost krystalitů vzorku. Toto rozšíření popisuje Scherrerova rovnice [96]:

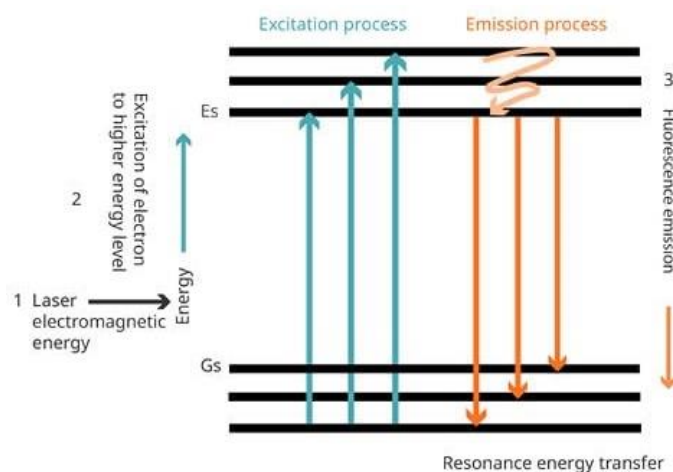
$$l = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

kde  $K$  je Scherrerova konstanta (často rovna 0,94),  $l$  je střední velikost krystalitů,  $\lambda$  je vlnová délka použitého záření,  $\beta$  je FWHM nebo integrální šířka píku a  $\theta$  je úhel difrakce.



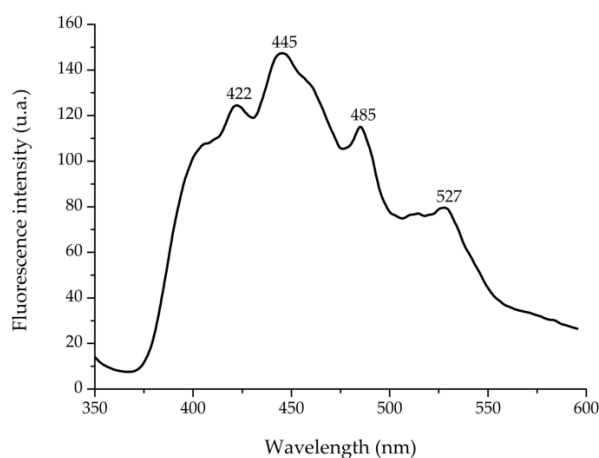
### 3.1.2. Spektrofluorimetrie

Spektrofluorimetrie je analytická metoda, využívající absorpce a emise elektromagnetického záření pro charakterizaci látek. Pro excitaci se využívá monochromatické záření, často UV, které je vedeno na vzorek, kde je absorbováno. Po absorpci fotonu je vzorek excitován, a při deexcitaci je emitováno záření s nižší energií. Tento proces je ilustrován na Obr. 21.



Obr. 21 Jablonského diagram energetických změn při excitaci a deexcitaci, převzato z [97]

Emitovaný foton je následně detekován, a podle jeho vlnové délky je sestaven graf emisního spektra, jehož znalost je důležitá při výzkumu scintilujících látek.



Obr. 22 Modelové fluorescenční emisní spektrum nanočástic ZnO, převzato z [98]

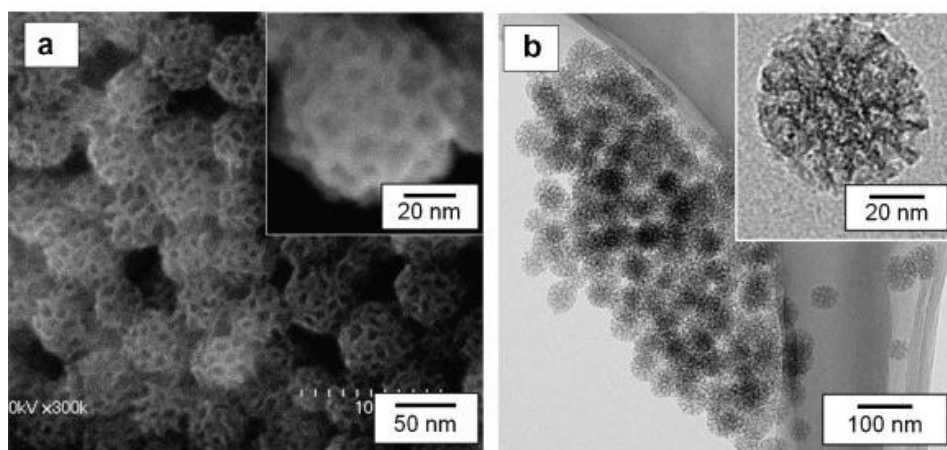
### 3.1.3. Radioluminiscenční spektroskopie

Při radioluminiscenční (RL) spektroskopie je metoda podobná spektrofluorimetrii, ale jako zdroj excitace se používá ionizující záření. Ionizující záření může s hmotou interagovat odlišně od méně energetického záření, které se používá při fotoluminiscenční spektroskopii, a emisní spektra tedy mohou být odlišná. V této práci je jako excitační zdroj používáno charakteristické rentgenové záření Cu-K $\alpha$  s vlnovou délkou 1,540593 Å.

### 3.1.4. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je analytická metoda využívající urychlené elektrony pro pořízení vizuálního obrazu vzorku. Základní metodou je transmisní elektronová mikroskopie (TEM – transmission electron microscopy), kde urychlené elektrony procházejí skrz tenkou (~100 nm) destičku vzorku, a na druhé straně jsou detekovány například scintilačními detektory či CCD. Podle zeslabení detekovaných intenzit je možné digitálně zformovat obraz, odpovídající struktuře vzorku. HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy) se od TEM liší svým rozlišením. Pomocí této metody je možné vidět až krystalové mřížky a jednotlivé atomy materiálů.

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM – scanning electron microscopy) je metoda, která používá pohybující se svazek elektronů „skenující“ vzorek – součástí výstupu je nejen intenzita vzniklá dopadem elektronů, ale i pozice. Nejčastěji jsou detekovány sekundární elektrony produkované nepružnými srážkami s elektrony vzorku, kde lze dosáhnout rozlišení až 0,5 nm. Další variantou je detekce odražených elektronů, které prodělaly pružnou srážku s elektrony vzorku. Pomocí těchto odražených elektronů lze získat informaci o krystalografické struktuře vzorku. Vzhledem k šířce paprsku elektronů mají SEM obrazy větší hloubku, a zachycují ve větší míře trojrozměrnost.



Obr. 23 SEM (a) a TEM (b) obraz mesoporézních částic SiO<sub>2</sub>, převzato z [88]

### 3.1.5. Analýza měrných povrchů

Povrchy látek, resp. jejich měrné povrchy  $S_m$  [m<sup>2</sup>/g] lze měřit pomocí absorpce a následně desorpce plynu. Přístroj Monosorb MS-22, používaný v této práci, používá jednobodovou metodu BET. Plyn o složení 30 % N<sub>2</sub>/70 % He se při teplotě kapalného dusíku (77 K) nechá nasorbovat na práškový vzorek, který je po ustavení rovnováhy zahřát. Po zahřátí dojde k desorpci, a pomocí měření tepelné vodivosti lze stanovit objem desorbovaného plynu, z čehož je následně stanoveno množství molekul N<sub>2</sub> v adsorbované monovrstvě, a tím i povrch vzorku.

### 3.1.6. Termická analýza

Termická analýza je metoda, využívající zahřívání vzorků na vysoké teploty pro identifikaci změn, které ve vzorcích probíhají. Při metodě TG (termogravimetrie) se přesně měří hmotnostní změny při zahřívání vzorku, a lze tedy identifikovat tepelný rozklad či například oxidaci. Diferenční termická analýza (DTA) měří rozdíl teplot mezi vzorkem a referenčním materiálem pro identifikaci exotermických a endotermických procesů. Kombinací těchto metod do metody TG/DTA lze popsat procesy, probíhající ve vzorku spolu s vysokými teplotami.

### 3.2. Použité chemikálie/instrumentace

Pokud není uvedeno jinak, tak byly v experimentální části použity chemikálie uvedené v tabulce níže:

Tab. 3 Seznam použitých chemikálií

Název	Vzorec	Čistota	Výrobce
Močovina	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	p. a.	Penta chemicals
Kyselina thioglykolová	$\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	>99 %	Sigma-Aldrich
isopropylalkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	p. a.	Penta chemicals
Kyselina mravenčí	$\text{HCOOH}$	98 % p. a.	Penta chemicals
Peroxid vodíku	$\text{H}_2\text{O}_2$	30 % p. a.	Penta chemicals
Kyselina dusičná	$\text{HNO}_3$	65+ % p. a.	Penta chemicals
Oxid zinečnatý	$\text{ZnO}$	99,999 %	Sigma-Aldrich
Oxid yttritý	$\text{Y}_2\text{O}_3$	99,999 %	Sigma-Aldrich
Mesoporézní oxid křemičitý (póry 8 nm)	$\text{SiO}_2$	99,9 %	Sigma-Aldrich
Dihydrát octanu zinečnatého	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,999 %	Sigma-Aldrich
Tetrahydrát dusičnanu yttritého	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99,999 %	Sigma-Aldrich
Hexahydrát dusičnanu zinečnatého	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<99,0 %	Sigma-Aldrich

XPRD analýza byla provedena difraktometrem Rigaku MiniFlex 600 za použití záření  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,540593 \text{ \AA}$ ).

Radioluminiscenční spektra byla získána spektrofluorimetrem 5000 M od firmy Horiba, jako zdroj rentgenového záření byla použita  $\text{Cu-K}_\alpha$  rentgenka. V detekční části byl použit jednoštěrbínový monochromátor a detektor TBX-04. Na spektrech byla provedena korekce v programu SpectraSolve (Ames Photonics), jako referenční materiál byl použit prášek BGO. Měření probíhala při 300 K.

Pro UV ozařování byly použity nízkotlaké rtuťové výbojky Philips TUV 25W 4P SE s příkonem 25 W a UV výkonem 8 W.

Měrné povrchy byly měřeny přístrojem Monosorb MS-22 od firmy Quantachrome Instruments.

Pro žíhání byla použita vakuová komorová pec 0415 KAV od firmy Clasic, případně termogravimetr Setaram LabSys evo.

Spektrorfluorimetrická měření byla provedena přístrojem Fluoromax 4-plus od firmy Horiba.

### 3.3. Přípravy

#### 3.3.1. Fotochemická příprava ZnO:Ga

Příprava nanočástic ZnO:Ga probíhala postupem uvedeným v publikaci Procházkové et al. [22].

Roztok  $\text{Zn}^{2+}$  byl připraven rozpuštěním 4,16731 g ZnO ve stechiometrickém množství zředěné kyseliny mravenčí a přidáním 200 ml 35% peroxidu vodíku. 25 ml zásobního roztoku  $\text{Ga}^{3+}$  bylo připraveno z 0,0328 g  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (připraveného v rámci dřívějších experimentů výzkumné skupiny) rozpuštěním v 30  $\mu\text{l}$  65%  $\text{HNO}_3$ . Po doplnění objemu na 25 ml bylo ze zásobního roztoku odpipetováno 5 ml do 2 l roztoku  $\text{Zn}^{2+}$  pro získání koncentrace  $\text{Ga}^{3+}$  3,5 mol/l. Tento roztok byl 100 minut ozařován čtyřmi nízkotlakými UV výbojkami. Již v průběhu ozařování byl pozorován bílý precipitát. Po skončení ozařování byl roztok filtrován přes filtr s póry 0,45  $\mu\text{m}$ . Pevná fáze byla promyta vodou a ethanolem. Filtrační koláč byl vysušen při laboratorní teplotě, následně rekrystalizován žíháním v peci po dobu 60 min na teplotu 250 °C. Tento vzorek nese označení A. Následně byla poloviční část vzorku A žíhána v peci 1 h na 1000 °C. Tento vzorek nese označení B. Malé množství vzorku bylo dále žíháno v termogravimetru LabSys evo v redukční atmosféře  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (1:20) 1 h při 800 °C – vzorek C.

### 3.3.2. Fotochemická příprava ZnS

Příprava nedopovaných nanočástic ZnS probíhala podle literatury publikované Amirianem et al. [24].

V 30 ml deionizované vody bylo rozpuštěno 0,06573 g octanu zinečnatého. Do vzniklého roztoku bylo odpipetováno 50  $\mu$ l kyseliny thioglykolové. Postupným přikapáváním roztoku NaOH bylo dosaženo pH  $\sim$ 9. Tento roztok byl umístěn do petriho misky, nad kterou byla upevněna nízkotlaká UV výbojka, čímž se tento postup lišil od výše zmíněné publikace, kde byla použita výbojka vysokotlaká. Roztok byl ozařován v pětiminutových intervalech 35 minut, v jednotlivých intervalech byly odebrány vzorky, u kterých byla ve spektrofotometru Fluoromax 4-plus měřena fotoluminiscenční spektra. Po 35 minutách byl roztok filtrován přes filtr s póry 0,45  $\mu$ m, promyt DI vodou a vysušen při 40 °C.

### 3.3.3. Příprava ZnO:Ga@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> infiltrací

Roztok nevyžíhaného ZnO<sub>2</sub> dopovaného galliem vyrobený v kapitole 3.3.1 byl infiltrován do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (připraveného v rámci dřívějších experimentů výzkumné skupiny) tak, že byla vrstva Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umístěna na filtr, a roztok obsahující nanočástice ZnO:Ga byl přes tuto vrstvu přefiltrován. Filtrační koláč byl vysušen ve 40 °C a rozdělen na dvě části. Část A byla žíhána v peci po dobu 1 h při 800 °C. Část B byla žíhána 30 minut při teplotě 1000 °C v termogravimetru LabSys evo.

### 3.3.4. Příprava ZnO:Ga@ZrO<sub>2</sub> infiltrací

Infiltrace ZnO:Ga vyrobeného v kapitole 3.3.1 probíhala analogicky postupu popsanému v kap. 3.3.3, s tím rozdílem, že na filtr byla umístěna vrstva ZrO<sub>2</sub> (připraveného v rámci dřívějších experimentů výzkumné skupiny). Filtrační koláč byl též vysušen ve 40 °C a rozdělen na dvě části. Část A byla žíhána po dobu 1 h při 800 °C. Část B byla žíhána v peci 30 minut při teplotě 1000 °C v termogravimetru LabSys evo.

### 3.3.5. Příprava $Y_2O_3$

Příprava  $Y_2O_3$  pro použití jako matrice probíhala modifikací postupu popsaného v publikaci H. S. Yoo et al. [99], a to použitím  $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$  místo  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ .

Proběhly dvě přípravy stejným způsobem. Níže je podrobněji uveden postup druhé přípravy, kde byly všechny navážky a objemy zvětšeny o 20 %.

Ve směsi 150 ml deionizované vody a 350 ml isopropylalkoholu bylo rozpuštěno 15,95 g tetrahydrátu dusičnanu yttritého. Tento roztok byl míchán 10 minut, následně v něm bylo rozpuštěno 22,525 g močoviny pro získání 0,15M roztoku. Tento roztok byl dále míchán po dobu 5 minut, následně byl za stálého míchání zahříván. Na rozdíl od informací uvedených ve výchozí publikaci, k varu roztoku docházelo při teplotě 78 °C. Roztok byl tedy udržován na teplotě 76 °C po dobu 60 minut, aby se zamezilo varu rozpouštědel. Vzniklý precipitát byl z roztoku po vychladnutí odfiltrován přes filtr s póry o velikosti 0,45  $\mu m$ , a následně promyt roztokem se stejným objemovým poměrem  $H_2O/iPA$  (7:3). Filtrační koláč byl sušen 24 h při 40 °C, následně byl žhán v peci na 750 °C po dobu 4 h.

### 3.3.6. Příprava $ZnO@Y_2O_3$ z dusičnanu

Příprava probíhala podle publikace Duliny et al. [25].

Rozpuštěním hexahydrátu dusičnanu zinečnatého v 50 ml DI vody byl připraven 0,1M roztok  $Zn^{2+}$ . Do tohoto roztoku bylo přidáno 0,17519 g porézního  $Y_2O_3$  (připraveného v rámci dřívějších experimentů výzkumné skupiny), do kterého byl dusičnan infiltrován mícháním po 30 minut při 50 °C. Po uplynutí dané doby byl roztok přefiltrován přes filtr s póry 0,45  $\mu m$ , filtrační koláč byl následně vysušen při laboratorní teplotě. Pro vznik dobře krystalického ZnO byl produkt žhán v peci při 600 °C po dobu 2 h.

### 3.3.7. Příprava $ZnO@SiO_2$ z dusičnanu

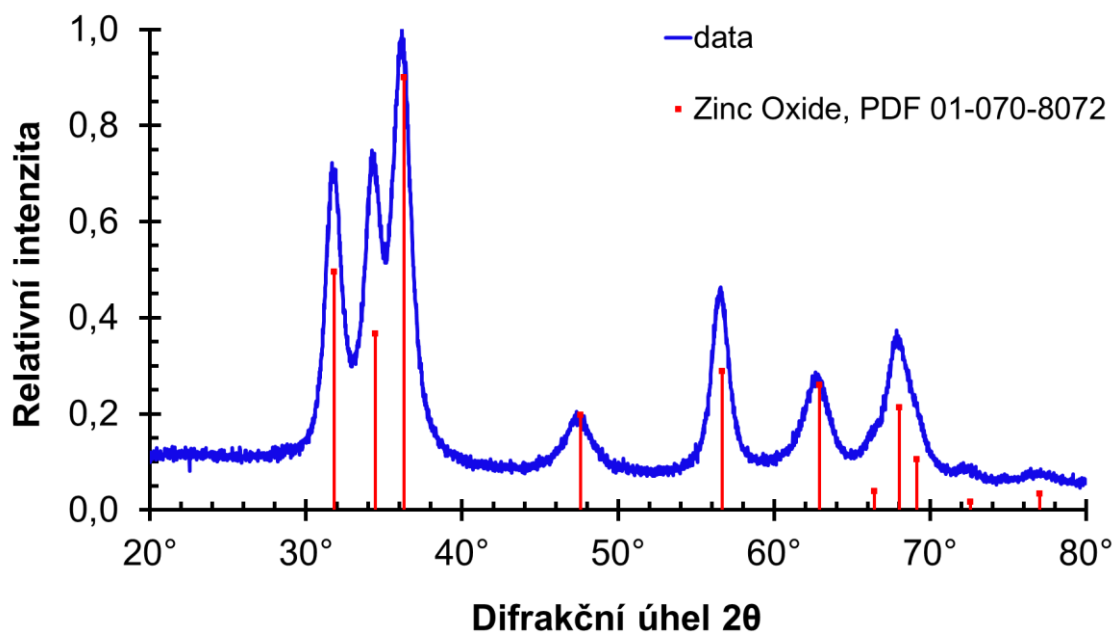
Příprava probíhala modifikací postupu z publikace Duliny et al. [25].

Bylo připraveno 50 ml 0,1M roztoku  $Zn^{2+}$  rozpuštěním hexahydrátu dusičnanu zinečnatého. Do roztoku bylo přidáno 0,6996 g mesoporézního  $SiO_2$  pro infiltraci  $Zn(NO_3)_2$ . Infiltrace probíhala na magnetické míchačce při 50 °C po dobu 30 minut. Pevná fáze byla odfiltrována filtrem s póry o velikosti 0,45  $\mu m$  a filtrační koláč byl vysušen při laboratorní teplotě. Produkt byl dále žhán v peci po dobu 2 h při 600 °C.

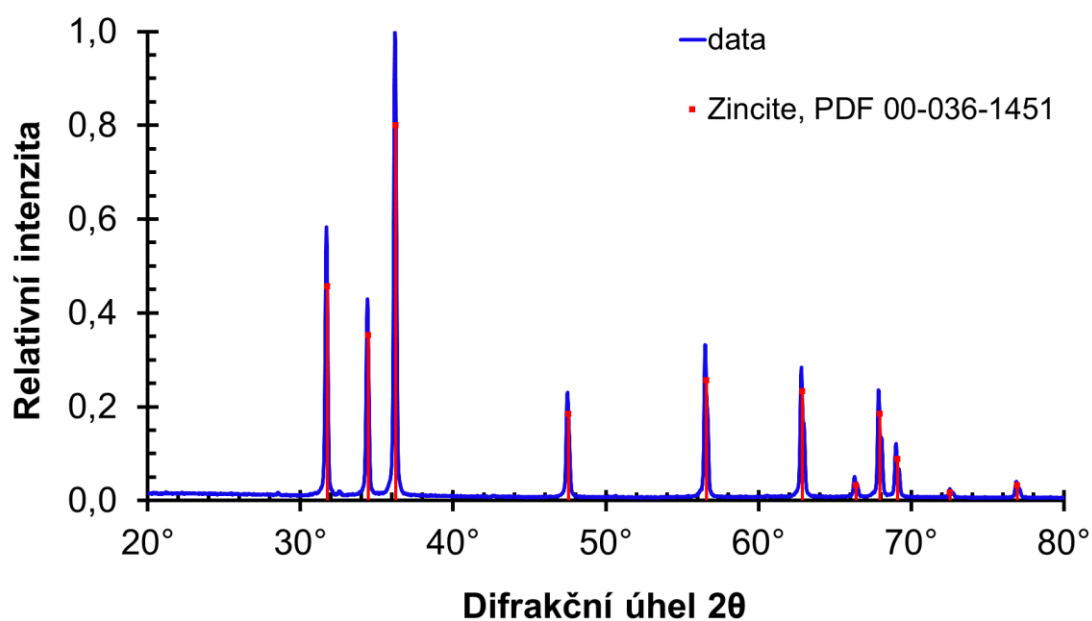
### 3.4. Výsledky a diskuse

#### 3.4.1. Fotochemická příprava ZnO:Ga

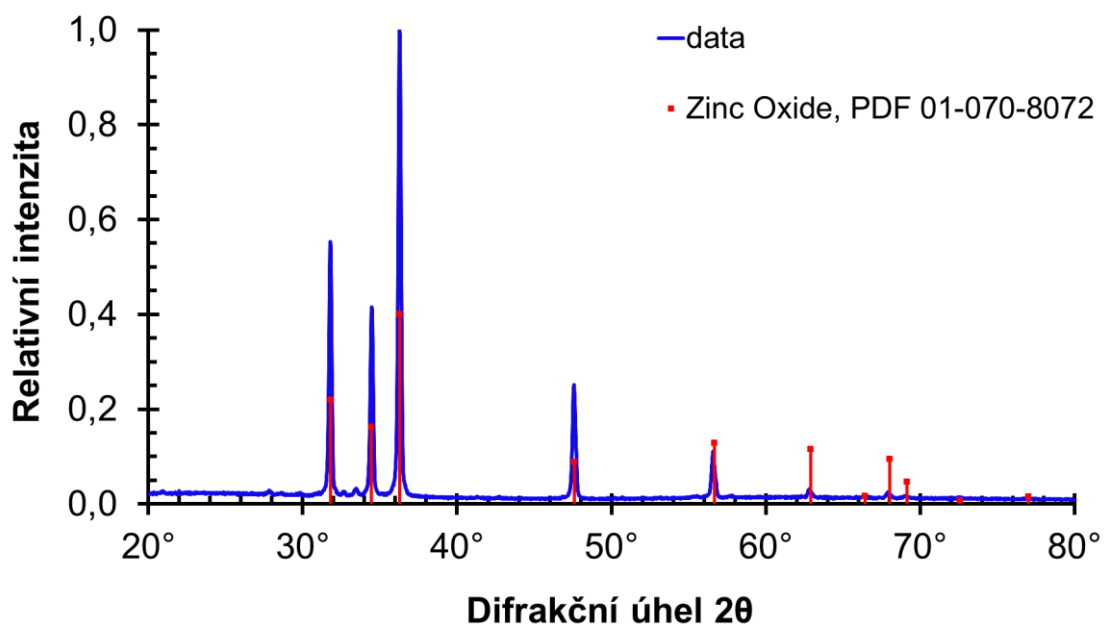
Na vzorcích A, B a C byla provedena rentgenová difrakční analýza. Výsledky měření jsou uvedeny níže.



Obr. 24 Difraktogram vzorku A



Obr. 25 Difraktogram vzorku B



Obr. 26 Difraktogram vzorku C

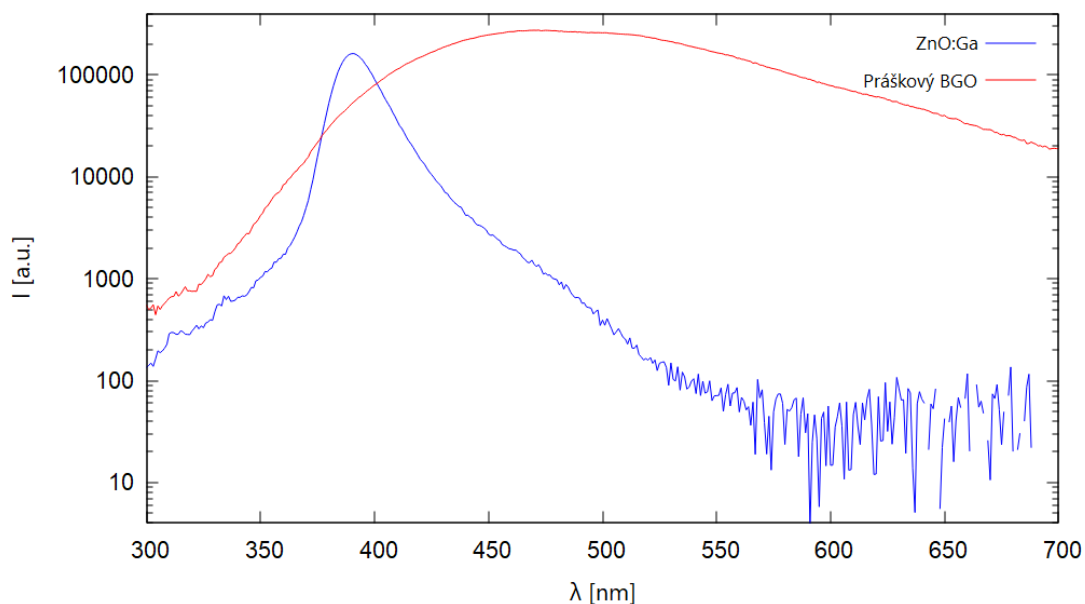
Difraktogramy všech vzorků potvrdily přítomnost hexagonální wurtzitové fáze ZnO.

Difrakční píky vzorku A jsou rozšířené vlivem velikosti krystalitů – Halder-Wagnerovou metodou byla jejich velikost stanovena jako  $6,2 \pm 2,8$  nm. Po prvním žhánání na  $1000$  °C (vzorek B) lze pozorovat zúžení difrakčních píků, způsobené aglomerací částic. Vypočtené střední velikosti krystalitů jsou  $349,8 \pm 186,6$  nm. Ve vzorku C lze pozorovat podobně široké píky jako u vzorku B, ale vypočtená velikost krystalitů je  $l = 226,0 \pm 178,9$  nm. Není pravděpodobné, že by se krystality zmenšily působením redukční atmosféry, a tento rozpor je tedy přikládán za vinu nepřesnosti použité výpočetní metody.

V grafu vzorku C jsou dále přítomny malé nepřirazené píky, které jsou přikládány nečistotám, neboť neodpovídají žádné fázi, která by se teoreticky ve vzorku mohla vyskytovat. Vypočtené mřížkové parametry pro vzorek C činí  $a = 3,253 \pm 0,002$  Å a  $c = 5,209 \pm 0,003$  Å pro  $\alpha = 95$  %. Tyto hodnoty poměrně dobře odpovídají hodnotám uvedeným v literatuře ( $a = 0,3296$  nm,  $c = 0,52065$  nm) [100], z čehož lze usoudit, že dopace ionty gallitými nemá za následek větší deformaci krystalové struktury ZnO.

U vzorku C byla měřena radioluminiscence s pomocí Cu- $K_{\alpha}$  záření. Graf je uveden níže.



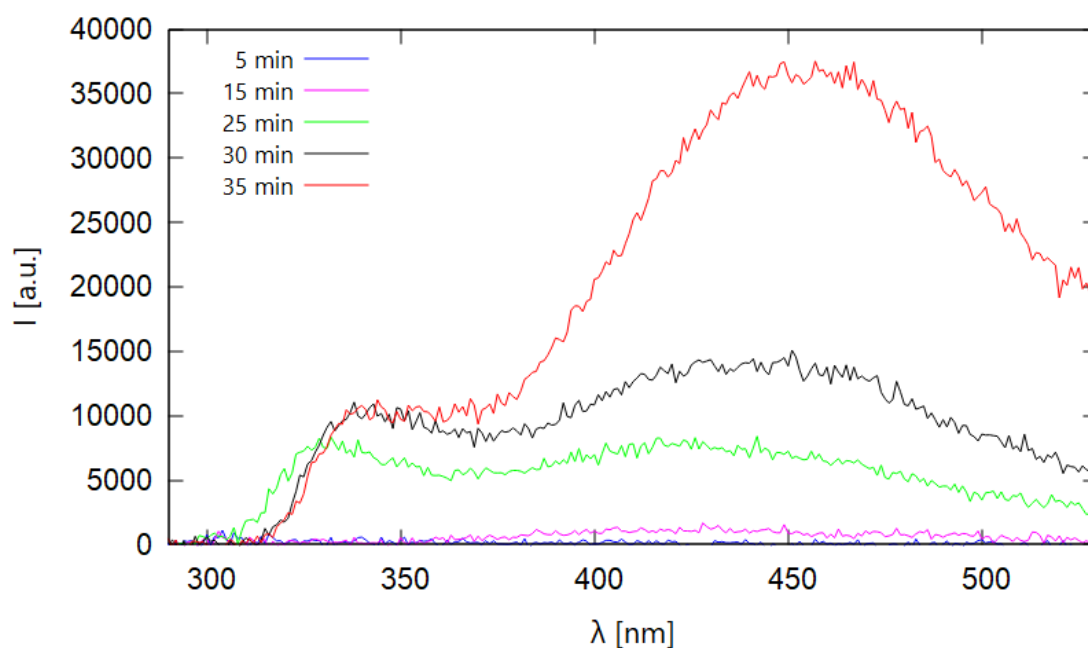


Obr. 27 Emisní spektrum vzorku ZnO:Ga žíhaného v redukční atmosféře při excitaci rentgenovým zářením

Intenzita excitonové luminiscence je srovnatelná s referenčním vzorkem BGO, a maximum emisního píku je na cca 391 nm, což odpovídá blízké UV oblasti a charakteristikám fotochemicky připravovaného ZnO:Ga [22].

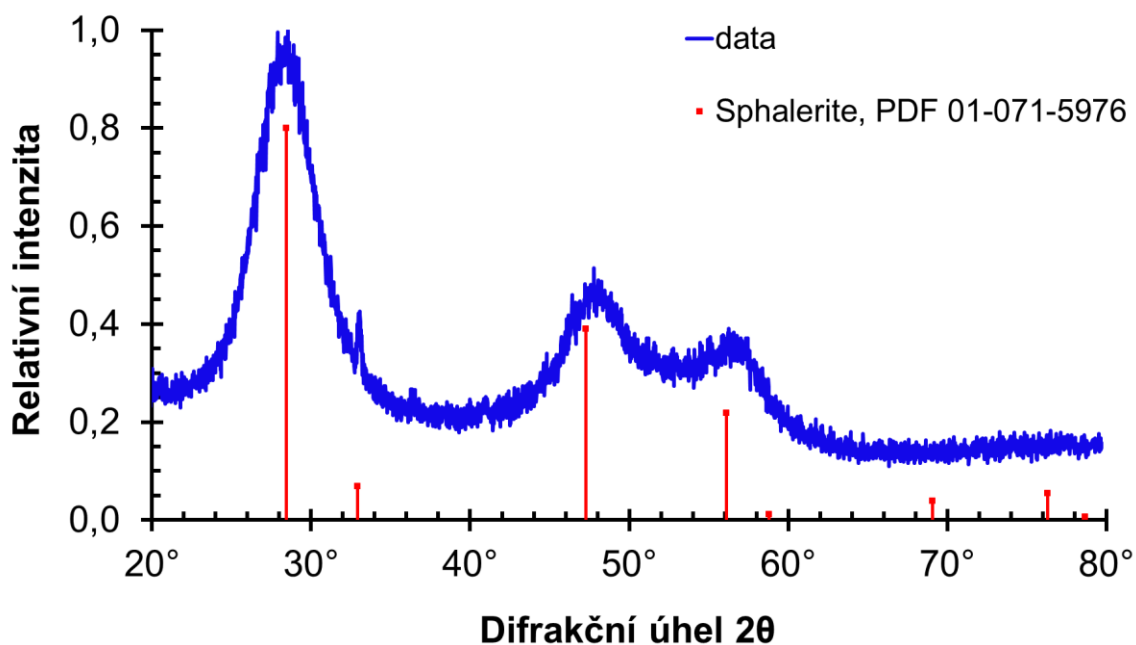
### 3.4.2. Fotochemická příprava ZnS

Výsledky měření na spektrofluorimetru jsou uvedeny níže. Je zde vidět, že s delším časem ozařování se zvyšuje i intenzita fluorescence, pravděpodobně díky zvyšujícímu se počtu vzniklých nanočástic.



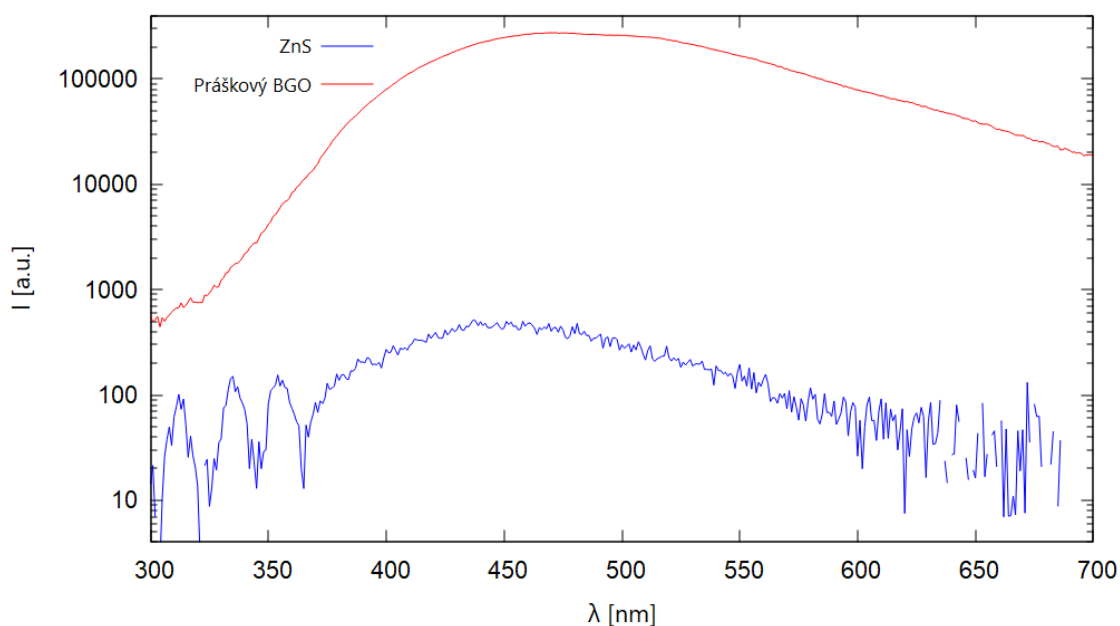
Obr. 28 Emisní spektrum ZnS v závislosti na době ozařování ( $\lambda_{ex} = 275 \text{ nm}$ )

Vyrobený prášek byl analyzován metodou XRPD, kde byla identifikována kubická sfaleritová fáze. Ze šířky píků v difraktogramu je dále vidět, že je vzorek složen z velmi malých nanočástic. Tento předpoklad pak potvrdil i výpočet, kde byla vypočtena střední velikost krystalitů jako  $l = 2,0 \pm 1,3$  nm, což odpovídá velikosti nanočástic syntetizovaných Amirianem et al (2,3 nm) [24].



Obr. 29 Difraktogram ZnS

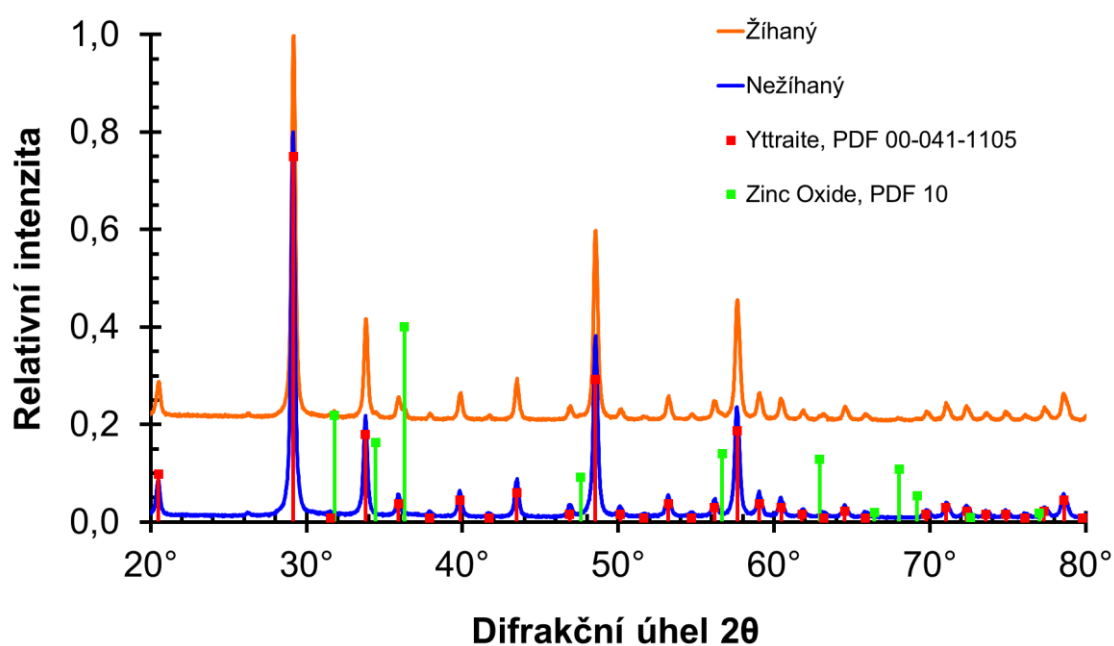
U vzorku byla měřena radioluminiscence. První tři píky jsou instrumentální artefakty; poloha širokého emisního pásu na  $\sim 450$  nm odpovídá literatuře [101], ale intenzita luminiscence je oproti BGO velmi nízká.



Obr. 30 Emisní spektrum ZnS při excitaci rentgenovým zářením

### 3.4.3. Příprava ZnO:Ga@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> infiltrací

Proběhla charakterizace pomocí metody XRPD, která v obou vzorcích (v žíhaném a nežíhaném) identifikovala kubickou fázi Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Přítomnost ZnO ve vzorcích vzhledem k překryvu difrakčních linií jednotlivých fází nelze prokazatelně potvrdit, což může mimo jiné být způsobeno nízkým obsahem ZnO ve vzorku (detekční limit metody XRPD je 0,5-1 %).



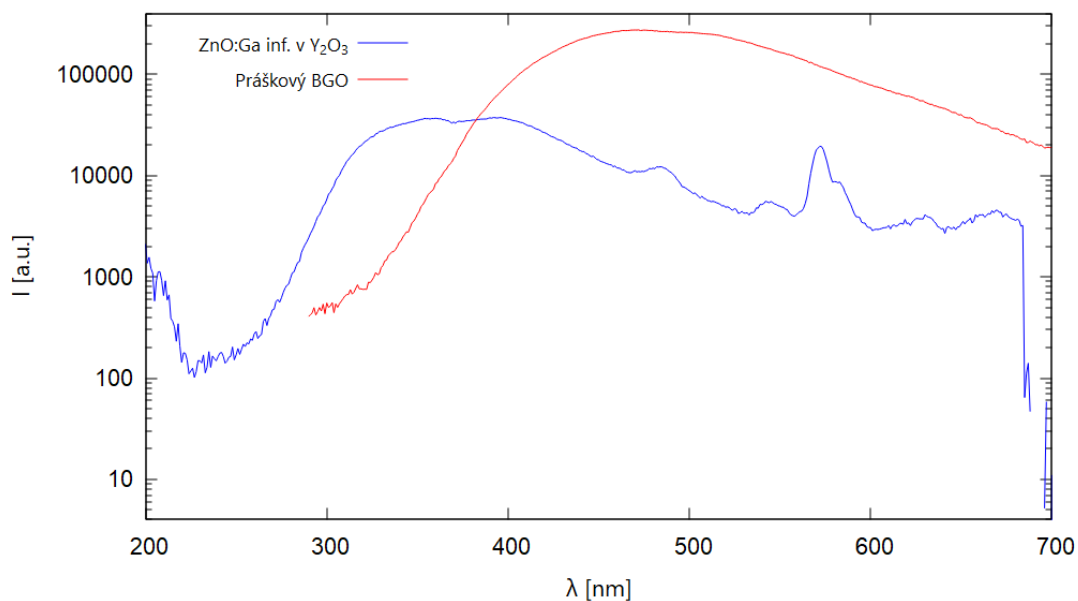
Obr. 31 Difraktogram obou vzorků ZnO:Ga@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bylo provedeno měření na TEM. Snímky na rozdíl od metody XRPD ukázaly přítomnost obou fází, a to jak ZnO tak i  $Y_2O_3$ .



Obr. 32 TEM snímek  $ZnO@Y_2O_3$ , červeně je označeno rozhraní ZnO a  $Y_2O_3$

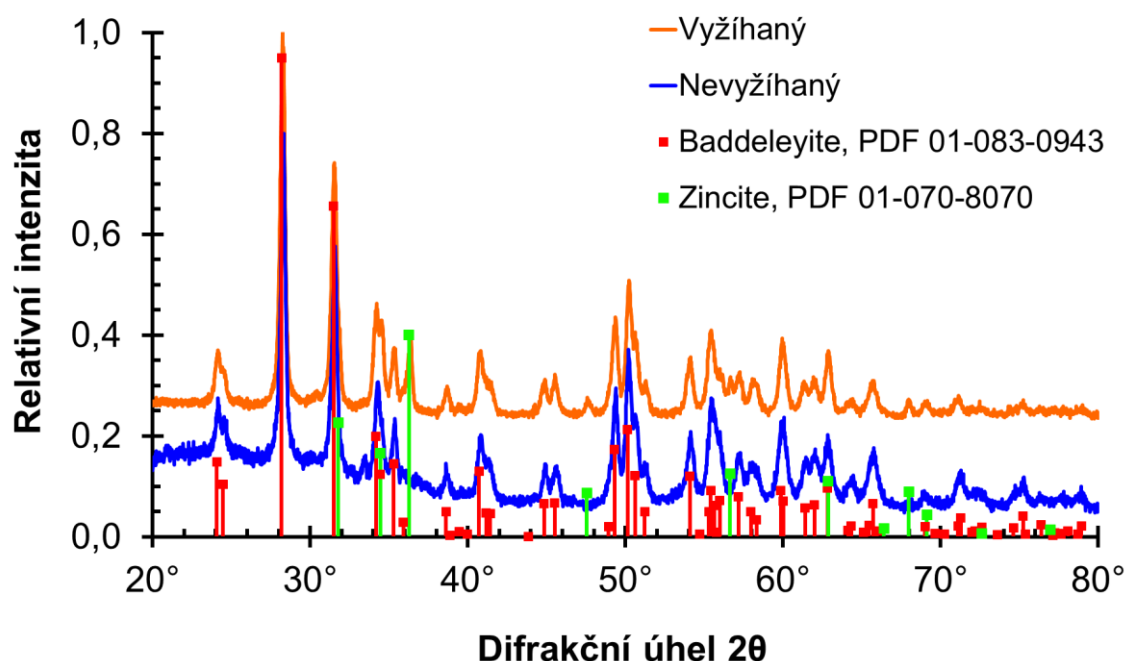
U vzorku B vyžeháného v termogravimetru na vzduchu bylo měřeno emisní spektrum při excitaci  $Cu-K_{\alpha}$  zářením. Intenzita luminiscence je cca 13 % BGO, kde hlavní, široký pík může být způsoben interakcí ZnO:Ga s matricí  $Y_2O_3$ . Další užší pík s maximem na  $\sim 570$  nm by mohl být spojen s matricí  $Y_2O_3$ .



Obr. 33 RL spektrum vzorku  $ZnO:Ga@Y_2O_3$

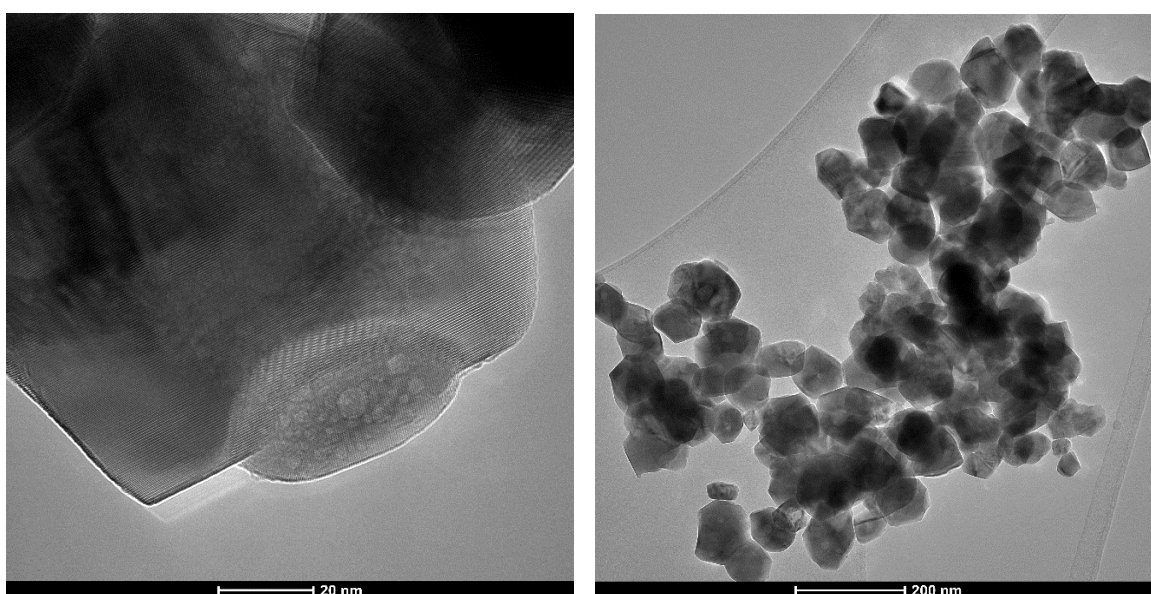
### 3.4.4. Příprava ZnO:Ga@ZrO<sub>2</sub> infiltrací

Pro identifikaci fází byla použita metoda XRPD. V obou vzorcích (v žíhaném a nežíhaném) byla identifikována monoklinická fáze ZrO<sub>2</sub>. Infiltrovaný ZnO:Ga byl identifikován pouze ve vyžíhaném vzorku, a jeho píky jsou zřetelné, pravděpodobně proto, že ZnO má před vyžiháním málo intenzivní široké difrakční linie, které u nevyžíhaného vzorku zanikly v pozadí signálu.



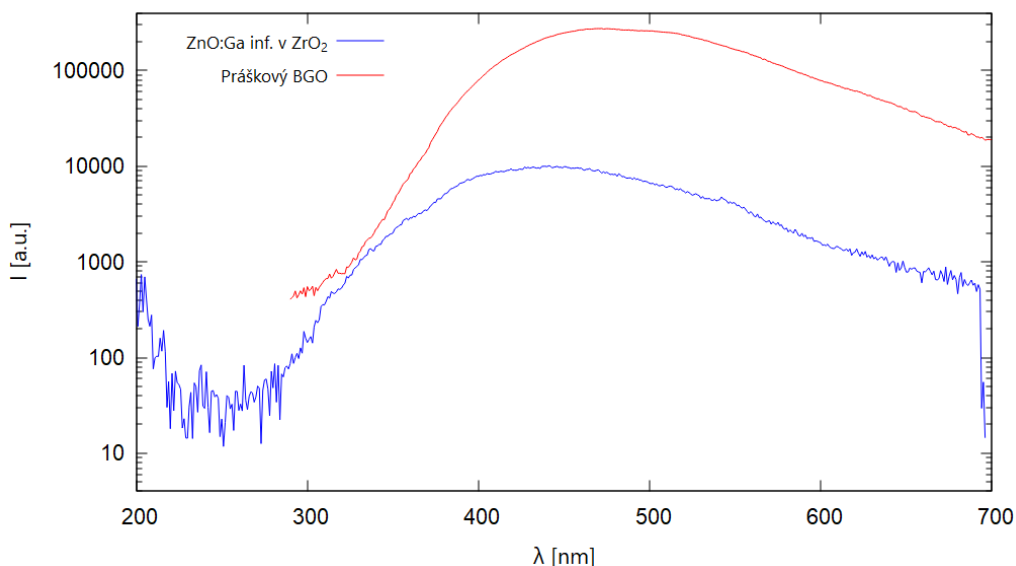
Obr. 34 Srovnání difraktogramů vyžíhaného a nevyžíhaného vzorku ZnO:Ga@ZrO<sub>2</sub>

Bylo provedeno měření TEM, jehož výsledky jsou uvedeny níže. TEM snímky potvrdily přítomnost obou fází a ukázaly neuniformní rozložení velikostí částic.



Obr. 35 TEM snímky zachycující obě fáze přítomné v ZnO:Ga@ZrO<sub>2</sub> rozlišitelné na základě rozdílných mezivzrostných vzdáleností (vlevo) a různorodou velikostí částic nepřesahující 150 nm (vpravo)

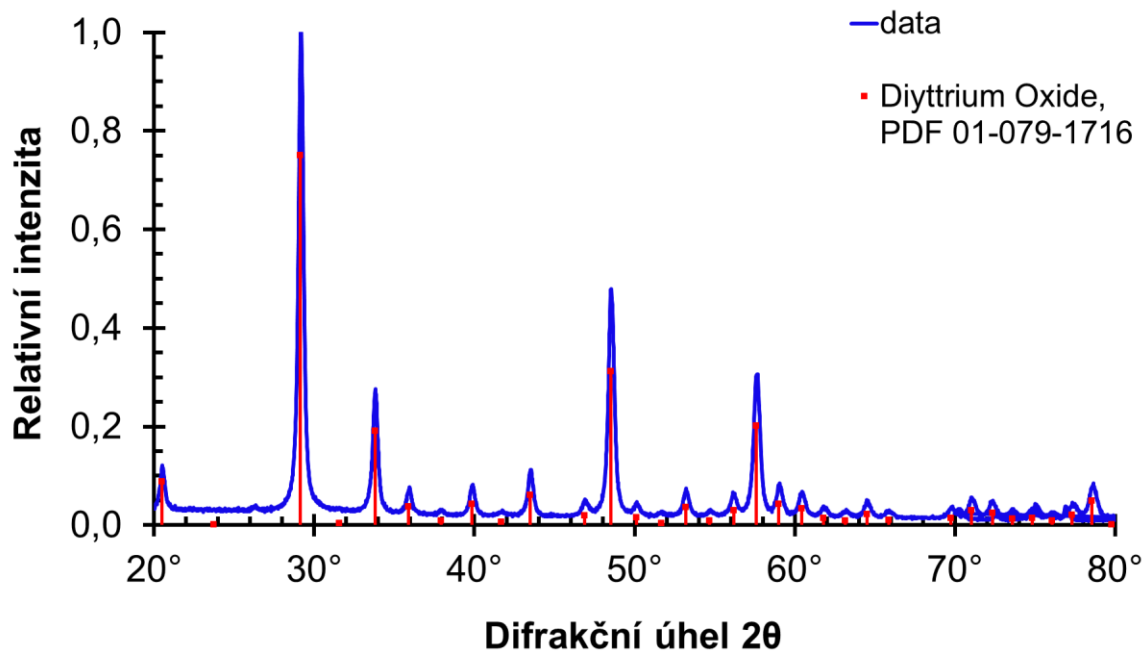
U vzorku B vyžíhaného v termogravimetru na vzduchu bylo měřeno RL spektrum. Intenzita luminescence byla méně než 10 % BGO, s jediným širokým píkem, který by mohl odpovídat částečně vyhojené defektové luminescenci ZnO:Ga.



Obr. 36 RL spektrum připraveného ZnO:Ga@ZrO<sub>2</sub>

### 3.4.5. Příprava Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rentgenová difrakční analýza odhalila přítomnost kubické fáze Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fáze prekurzorů (dusičnanu yttritího a močoviny) se v difraktogramu nevyskytují, což potvrzuje, že teplota 750 °C je dostatečná pro kompletní eliminaci zbytků těchto prekurzorů.

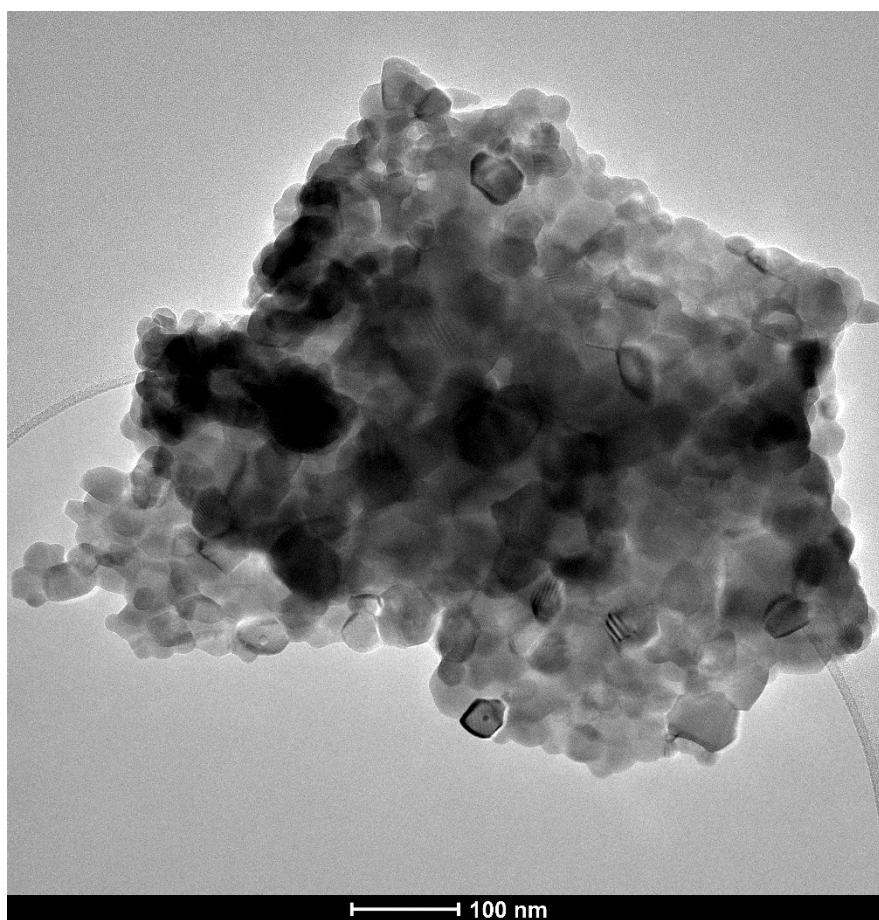


Obr. 37 Difraktogram připraveného vzorku Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Vypočtený mřížkový parametr je roven  $a = 10,6056 \pm 0,0002 \text{ \AA}$  ( $\alpha = 95 \%$ ). Mřížkový parametr poměrně dobře odpovídá hodnotě  $10,604 \text{ \AA}$  uvedené v literatuře [102]. Velikost krystalitů vypočtená Halder-Wagnerovou metodou je rovna  $l = 24,1 \pm 0,8 \text{ nm}$ , což je hodnota srovnatelná s hodnotou uvedenou v publikaci H. S. Yoo et al. ( $25,7 \text{ nm}$ ) [99].

Bylo provedeno měření na TEM, výsledné snímky jsou uvedeny níže. Měření ukázalo, že velikost částic nepřevyšuje  $80 \text{ nm}$ , odhad střední hodnoty velikosti částic se pohybuje kolem  $\sim 45 \text{ nm}$ .

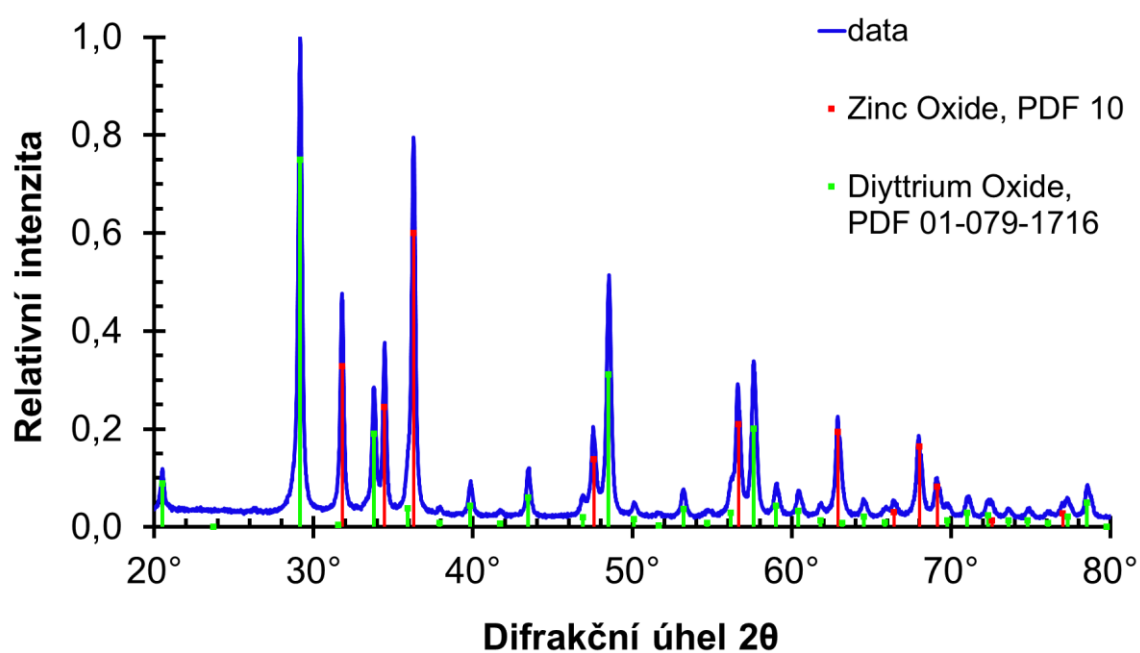


Obr. 38 TEM snímek připraveného  $Y_2O_3$

U vzorku byl měřen měrný povrch před žiháním na  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  a po žihání. Před žiháním byl povrch roven  $3,448 \text{ m}^2/\text{g}$ , a po žihání  $12,161 \text{ m}^2/\text{g}$ . Toto zvětšení povrchu mohlo být dáno rozkladem zbytků prekurzorů, například uhličitanů, které mohly vzniknout z použité močoviny.

### 3.4.6. Příprava ZnO@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z dusičnanu

Byla provedena rentgenová difrakční analýza, která ve vzorku potvrdila přítomnost ZnO i Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Linie obou fází jsou dobře zřetelné. Mřížkové parametry fáze ZnO byly určeny jako  $a = 3,2496 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2061 \pm 0,0010 \text{ \AA}$ , což dobře odpovídá literatuře ( $a = 3,24 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,22 \text{ \AA}$ ) [103]. Parametr  $a$  krystalické mřížky Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl určen jako  $10,6151 \pm 0,0063 \text{ \AA}$ , což též dobře odpovídá literatuře ( $a = 10,61 \text{ \AA}$ ) [104]. Lze tedy říci, že infiltrace ZnO do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nemá za následek zřetelnou deformaci krystalických mřížek obou fází.

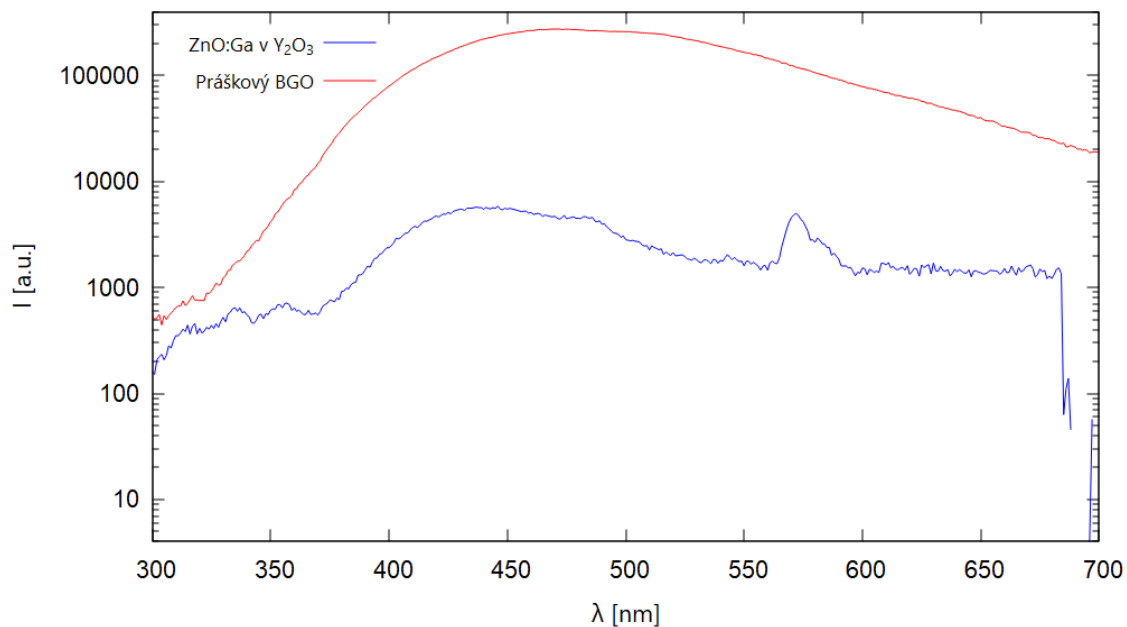


Obr. 39 Difraktogram ZnO@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Byl změřen měrný povrch připraveného ZnO@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a původní matrice Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, do které byl prekurzor infiltrován. Měrný povrch matrice činí 8,189 m<sup>2</sup>/g, měrný povrch vzorku je 6,272 m<sup>2</sup>/g. Z těchto informací lze předpokládat, že byly póry matrice při přípravě obsazeny Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a tím se zmenšil výsledný měrný povrch.



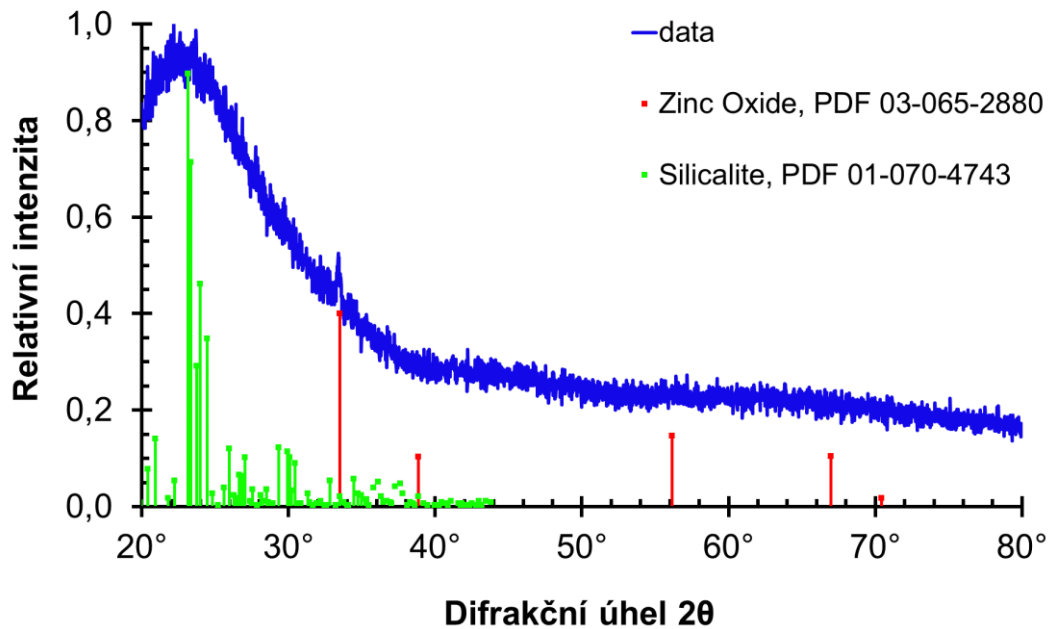
Dále bylo provedeno měření radioluminiscence. Intenzita luminiscence byla oproti BGO velmi malá. Na ~570 nm se objevuje podobný pík jako na Obr. 33, což podporuje teorii, že se jedná o pík způsobený  $Y_2O_3$ .



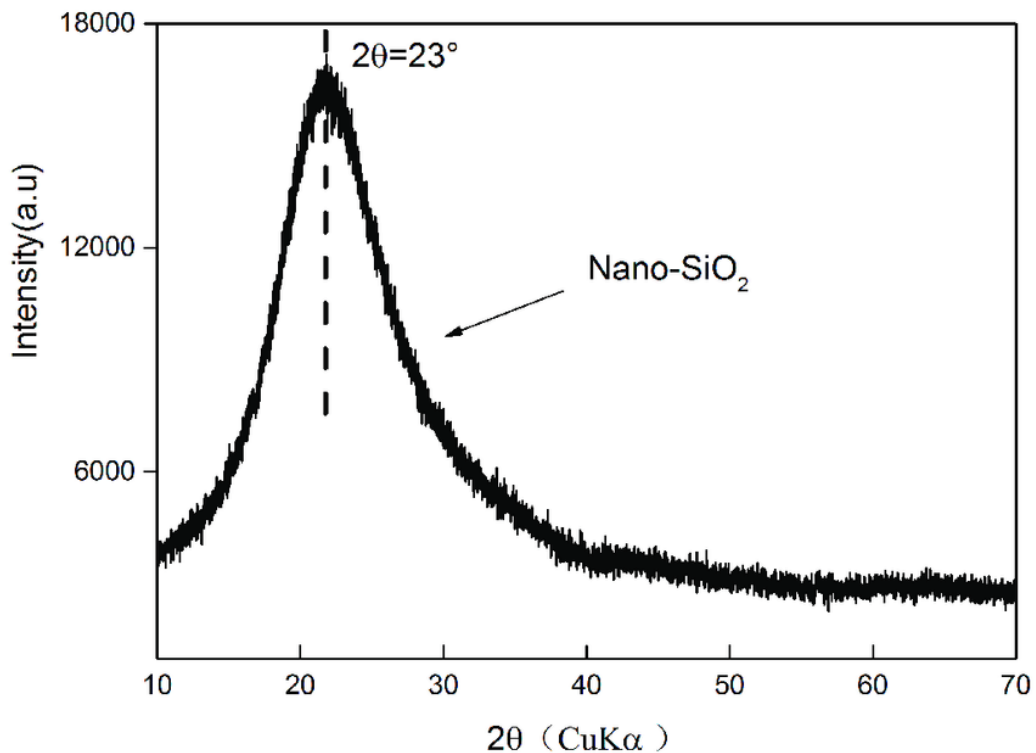
Obr. 40 RL spektrum  $ZnO@Y_2O_3$

### 3.4.7. Příprava ZnO@SiO<sub>2</sub> z dusičnanu

Byla provedena rentgenová difrakční analýza, a po srovnání s databázovými záznamy a literaturou [105] bylo usouzeno, že vzorek obsahuje fázi nanokrystalického SiO<sub>2</sub> a slabě rozlišitelnou fázi ZnO, jejíž difrakční píky téměř zanikají v signálu SiO<sub>2</sub>/pozadí.



Obr. 41 Difraktogram vzorku ZnO@SiO<sub>2</sub>



Obr. 42 Difraktogram nanokrystalického SiO<sub>2</sub>, převzato z [105]

## 4. Závěr

V této práci bylo provedeno shrnutí scintilátorů obecně, vliv velikosti částic na scintilační vlastnosti a byla nastíněna role nanočástic či nanokompozitů v uvažovaných aplikacích. Dále byly na základě rešerše vybrány vhodné porézní matrice. Těchto poznatků bylo využito v experimentální části, kde byly připraveny modelové systémy různých nanoscintilátorů, které byly následně charakterizovány.

Fotochemicky připravený ZnO:Ga měl hlavní emisní pík v blízké UV oblasti, což bylo v souladu se zdrojovou publikací. V této práci byly dále prováděny aplikace takto připraveného ZnO:Ga do různých matric.

Systém ZnO:Ga@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> připravený infiltrací suspenze ZnO:Ga vykazoval širokospektrální, pravděpodobně defektovou, luminiscenci. Vzhledem k absenci žíhání v redukční atmosféře nebyl přítomen pro ZnO:Ga charakteristický pík excitonové luminiscence.

Podobně připravený systém ZnO:Ga@ZrO<sub>2</sub> vykazoval méně intenzivní širokospektrální luminiscenci, než v případě ZnO:Ga@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V dalších pracích by bylo vhodné prověřit odlišný vliv matrice ZrO<sub>2</sub> na optické vlastnosti nanokrystalického ZnO:Ga.

ZnS připravený fotochemicky měl očekávané fyzikální vlastnosti (velikost krystalitů v řádu nanometrů), ale intenzita luminiscence nedopovaného ZnS byla velmi malá ve srovnání s referenčním BGO. Osvojení metody přípravy nanočástic ZnS bude využito v navazující práci, neboť by mohlo umožnit přípravu složitějších core-shell systémů typu ZnS/ZnO nebo ZnS/ZnCdS

Při přípravě nanokrystalické matrice Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byla objevena nekonzistence se zdrojovou publikací v bodu varu směsi prekurzorů, která ale neměla vliv na připravený produkt. Vzniklý Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl velikostí srovnatelný s produktem připraveným ve zdrojové publikaci.

Příprava nedopovaného ZnO v pórech matrice Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> přinesla očekávané výsledky – slabou intenzitu luminiscence, pravděpodobně způsobenou absencí dopantu, ale oproti infiltraci suspenze již připraveného vzorku ZnO:Ga byl obsah fáze ZnO identifikované metodou XRPD vyšší.

Z připraveného systému ZnO@SiO<sub>2</sub> bylo získáno jen omezené množství dat, ale podle výsledků XRPD je pravděpodobné, že obsah ZnO je menší než v případě aplikace do matrice Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Rešerše i preliminární výsledky experimentů ukazují potenciál využití všech tří vytipovaných matric, nicméně vyžadují hlubší studium a optimalizaci podmínek přípravy. Navazující výzkum v oblasti nanoscintilátorů s rychlou odezvou a jejich zabudování do matric bude prováděn v rámci dalšího studia – výzkumného úkolu.

## 5. Reference

- 1 Zekry, A. (1998). *Electronic Devices*. Dar El Hakeem Press. ISBN 6200091706
- 2 Rodnyj, P. A. (1997). *Physical processes in inorganic scintillators*. CRC Press. ISBN 9780849337888
- 3 Matsugu, M., Torii, K., & Ito, Y. (2008). *Active Tracking System with Rapid Eye Movement Involving Simultaneous Top-down and Bottom-up Attention Control*. *Computer Vision*. <https://doi.org/10.5772/6148>
- 4 Porter-Chapman, Y., Bourret-Courchesne, E., & Derenzo, S. E. (2008). *Bi<sup>3+</sup> luminescence in ABiO<sub>2</sub>Cl (A=Sr, Ba) and BaBiO<sub>2</sub>Br*. *Journal of Luminescence*, 128(1), 87-91. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.05.007>
- 5 Krammer, M. *Scintillators: Detectors for Particle Physics*. <https://www.oeaw.ac.at/fileadmin/Institute/HEPHY/PDF/ausbildung/praktikum/VO-5-Scintillators.pdf>
- 6 Kozma, P., & Kozma, P. (2005). *Radiation sensitivity of GSO and LSO scintillation detectors*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 539(1-2), 132-136. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.10.014>
- 7 Hamamatsu Photonics K. K. (2017). *Photomultiplier Tubes: Basics and Applications (4. ed.)*. [https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99\\_SALES\\_LIBRARY/etd/PMT\\_handbook\\_v4E.pdf](https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/etd/PMT_handbook_v4E.pdf)
- 8 Spieler, H. (1998). *Introduction to Radiation Detectors and Electronics: III. Scintillation Detectors*. [https://www-physics.lbl.gov/~spieler/physics\\_198\\_notes/PDF/III-Scint.pdf](https://www-physics.lbl.gov/~spieler/physics_198_notes/PDF/III-Scint.pdf)
- 9 Němec, M., Čubová, K., Semelová, M., & Bartl, P. (2020). *Praktikum z jaderné chemie a radiochemie I*. České vysoké učení technické v Praze. ISBN 978-80-01-06688-1
- 10 Knoll, G. F. *Radiation Measurement: Active Detectors*. <https://www.britannica.com/technology/radiation-measurement/Fast-neutron-detectors>
- 11 Min, S., Kang, H., Seo, B., Cheong, J. H., Roh, C., & Hong, S. (2021). *A Review of Nanomaterial Based Scintillators*. *Energies*, 14(22). <https://doi.org/10.3390/en14227701>

- 12 Farzin, L., Shamsipur, M., Samandari, L., & Sheibani, S. (2020). *HIV biosensors for early diagnosis of infection: The intertwine of nanotechnology with sensing strategies*. *Talanta*, 206. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120201>
- 13 *Excitons and excitonic Bohr radius, energy levels, splitting*. In (p. 1). [http://epgp.inflibnet.ac.in/epgpdata/uploads/epgp\\_content/S000831ME/P001852/M030102/ET/1525846881Module-2\\_Unit-2\\_NSNT.pdf](http://epgp.inflibnet.ac.in/epgpdata/uploads/epgp_content/S000831ME/P001852/M030102/ET/1525846881Module-2_Unit-2_NSNT.pdf)
- 14 Roduner, E. (2006). *Size matters: why nanomaterials are different*. *Chemical Society Reviews*, 35(7). <https://doi.org/10.1039/b502142c>
- 15 van Driel, A. F., Allan, G., Delerue, C., Lodahl, P., Vos, W. L., & Vanmaekelbergh, D. (2005). *Frequency-Dependent Spontaneous Emission Rate from CdSe and CdTe Nanocrystals: Influence of Dark States*. *Physical Review Letters*, 95(23). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.236804>
- 16 Grätzel, M. (2000), *Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells*. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 8: 171-185. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<171::AID-PIP300>3.0.CO;2-U)
- 17 Innolume GmbH. *Quantum dot laser technology*. Retrieved 24. 7. 2023 <https://www.innolume.com/quantum-dots/>
- 18 Mu-Hyun, C. *Samsung develops method for self-emissive QLED*. Retrieved 24. 7. 2023 <https://www.zdnet.com/article/samsung-develops-method-for-self-emissive-qled/>
- 19 Savage, N. *'Hot' dots for quantum computing*. Retrieved 24. 7. 2023 <https://cen.acs.org/materials/electronic-materials/Hotdots-quantum-computing/98/web/2020/04#:~:text=Quantum%20dots%20are%20nanoparticles%20so,a%20quantum%20bit%20or%20qubit>
- 20 Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. -J., & Morkoç, H. (2005). *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. *Journal of Applied Physics*, 98(4). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- 21 Wilkinson, J., Ucer, K. B., & Williams, R. T. (2004). *Picosecond excitonic luminescence in ZnO and other wide-gap semiconductors*. *Radiation Measurements*, 38(4-6), 501-505. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2004.01.022>
- 22 Procházková, L., Gbur, T., Čuba, V., Jarý, V., & Nikl, M. (2015). *Fabrication of highly efficient ZnO nanoscintillators*. *Optical Materials*, 47, 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.07.001>

- 23 Hu, Y., Chen, J., Xue, X., Li, T., & Xie, Y. (2005). *Room-Temperature Irradiation Route To Synthesize a Large-Scale Single-Crystalline ZnO Hexangular Prism*. *Inorganic Chemistry*, 44(21), 7280-7282.  
<https://doi.org/10.1021/ic050909o>
- 24 Karpina, V. A., Lazorenko, V. I., Lashkarev, C. V., Dobrowolski, V. D., Kopylova, L. I., Baturin, V. A., Pustovoytov, S. A., Karpenko, A. J., Eremin, S. A., Lytvyn, P. M., Ovsyannikov, V. P., & Mazurenko, E. A. (2004). *Zinc oxide – analogue of GaN with new perspective possibilities*. *Crystal Research and Technology*, 39(11), 980-992. <https://doi.org/10.1002/crat.200310283>
- 25 Lehmann, W. (1966). *Edge emission of n-type conducting ZnO and CdS*. *Solid-State Electronics*, 9(11-12), 1107-1110. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(66\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0038-1101(66)90134-1)
- 26 Jie, J., Wang, G., Han, X., Yu, Q., Liao, Y., Li, G., & Hou, J. G. (2004). *Indium-doped zinc oxide nanobelts*. *Chemical Physics Letters*, 387(4-6), 466-470.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.02.045>
- 27 Moezzi, A., McDonagh, A. M., & Cortie, M. B. (2012). *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
- 28 Padmavathy, N., & Vijayaraghavan, R. (2016). *Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(3). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035004>
- 29 Kessler, R. (2011). *Engineered Nanoparticles in Consumer Products: Understanding a New Ingredient*. *Environmental Health Perspectives*, 119(3). <https://doi.org/10.1289/ehp.119-a120>
- 30 Choi, Y. -S., Kang, J. -W., Hwang, D. -K., & Park, S. -J. (2010). *Recent Advances in ZnO-Based Light-Emitting Diodes*. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(1), 26-41. <https://doi.org/10.1109/TED.2009.2033769>
- 31 Borah, J. P., Barman, J., & Sarma, K. C. (2008). *Structural and optical properties of ZnS nanoparticles*. *Chalcogenide Letters*, 5(9), 201-208.  
<https://www.chalcogen.ro/Borah-Barman-Sarma-text.pdf>
- 32 Kaur, N., Kaur, S., Singh, J., & Rawat, M. (2016). *A Review on Zinc Sulphide Nanoparticles: From Synthesis, Properties to Applications*. *Journal of Bioelectronics and Nanotechnology*, 1(1).  
<https://www.avensonline.org/fulltextarticles/JBN-2475-224X-01-0006.html>

- 33 Ganesha Krishna, V. S., & Mahesha, M. G. (2020). *Characterization of transparent p-type Cu: ZnS thin films grown by spray pyrolysis technique*. *Journal of Alloys and Compounds*, 848. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156568>
- 34 Hu, J., & Le, C. (2017). *A possible new family of unconventional high temperature superconductors*. *Science Bulletin*, 62(3), 212-217. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2016.12.014>
- 35 Newton, G.J., Comber, M.J., & Quindos-Ponceta, L. (1988). *Alpha detection by zinc sulfide (LMF--121)*. Coons, T.A. (Ed.). International Atomic Energy Agency (IAEA) <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/36/003/36003591.pdf?r=1>
- 36 Ashokkumar, M., & Boopathyraja, A. (2018). *Structural and optical properties of Mg doped ZnS quantum dots and biological applications*. *Superlattices and Microstructures*, 113, 236-243. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.11.005>
- 37 Bol, A. A., & Meijerink, A. (1998). *Long-lived Mn<sup>2+</sup> emission in nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>*. *Physical Review B*, 58(24), R15997-R16000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R15997>
- 38 Peng, W. Q., Cong, G. W., Qu, S. C., & Wang, Z. G. (2006). *Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles*. *Optical Materials*, 29(2-3), 313-317. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.10.003>
- 39 Swisher, J. H., Jibril, L., Petrosko, S. H., & Mirkin, C. A. (2022). *Nanoreactors for particle synthesis*. *Nature Reviews Materials*, 7(6), 428-448. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00402-z>
- 40 Barton, J. E., & Odom, T. W. (2004). *Mass-Limited Growth in Zeptoliter Beakers: A General Approach for the Synthesis of Nanocrystals*. *Nano Letters*, 4(8), 1525-1528. <https://doi.org/10.1021/nl049151g>
- 41 Vriezema, D. M., Comellas Aragonès, M., Elemans, J. A. A. W., Cornelissen, J. J. L. M., Rowan, A. E., & Nolte, R. J. M. (2005). *Self-Assembled Nanoreactors*. *Chemical Reviews*, 105(4), 1445-1490. <https://doi.org/10.1021/cr0300688>
- 42 Amirian, F., Molaei, M., Karimipour, M., & Bahador, A. R. (2018). *A new and simple UV-assisted approach for synthesis of water soluble ZnS and transition metals doped ZnS nanoparticles (NPs) and investigating optical and photocatalyst properties*. *Journal of Luminescence*, 196, 174-180. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.005>



- 43 Dulina, N. A., Yermolayeva, Y. V., Baumer, V. N., Tolmachev, A. V., Kudrenko, E. A., & Emel'chenko, G. A. (2015). *Specific features of the structure of ZnO nanocrystals grown in pores of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spherical matrices*. *Crystallography Reports*, 60(2), 293-298. <https://doi.org/10.1134/S106377451502008X>
- 44 Gruzintsev, A. N., Dulina, N. A., Emel'chenko, G. A., Ermolaeva, Y. V., Kudrenko, E. A., & Tolmachev, A. V. (2012). *Optical properties of spherical monodisperse Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO nanoparticles*. *Physics of the Solid State*, 54(11), 2260-2265. <https://doi.org/10.1134/S106378341211011X>
- 45 Švančárek, P., Klement, R., Wisniewski, W., Parchovianský, M., & Galusek, D. (2022). *ZnO-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic: A prospective Warm White Light Fluorescent Material*. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(5), 2478-2486. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.054>
- 46 Kamada, K., Hishinuma, K., Kurosawa, S., Yamaji, A., Shoji, Y., Pejchal, J., Ohashi, Y., Yokota, Y., & Yoshikawa, A. (2016). *Growth and luminescence properties of Eu-doped HfO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eutectic scintillator*. *Journal of Rare Earths*, 34(8), 796-801. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60096-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60096-0)
- 47 Taheri, A., Saramad, S., & Setayeshi, S. (2013). *Geant4 simulation of zinc oxide nanowires in anodized aluminum oxide template as a low energy X-ray scintillator detector*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 701, 30-36. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.10.074>
- 48 Li, Y., Meng, G. W., Zhang, L. D., & Phillipp, F. (2000). *Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties*. *Applied Physics Letters*, 76(15), 2011-2013. <https://doi.org/10.1063/1.126238>
- 49 Lecoq, P. (2017). *Pushing the Limits in Time-of-Flight PET Imaging*. *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*, 1(6), 473-485. <https://doi.org/10.1109/TRPMS.2017.2756674>
- 50 Nunez, J. (2022). *What is 'Time of Flight' PET scanning?* Retrieved 24. 7. 2023 <https://info.blockimaging.com/what-is-time-of-flight-pet-scanning>
- 51 Siemens. *Biograph Vision: Precision-driven performance*. Retrieved 24. 7. 2023 <https://www.siemens-healthineers.com/molecular-imaging/pet-ct/biograph-vision>
- 52 Lecoq, P. (2022). *On the way to the 10 ps time-of-flight PET challenge*. *The European Physical Journal Plus*, 137(8). <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-03159-8>

- 53 Turtos, R. M., Gundacker, S., Lucchini, M. T., Procházková, L., Čuba, V., Burešová, H., Mrázek, J., Nikl, M., Lecoq, P., & Auffray, E. (2016). *Timing performance of ZnO:Ga nanopowder composite scintillators*. *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 10(11), 843-847. <https://doi.org/10.1002/pssr.201600288>
- 54 Kiliani, G., Schneider, R., Litvinov, D., Gerthsen, D., Fonin, M., Rüdiger, U., Leitenstorfer, A., & Bratschitsch, R. (2011). *Ultraviolet photoluminescence of ZnO quantum dots sputtered at room-temperature*. *Optics Express*, 19(2). <https://doi.org/10.1364/OE.19.001641>
- 55 Procházková L. (2018) *Disertace: Nanocomposite scintillators based on zinc oxide with band gap modulation*. Praha
- 56 Abdullah, M., Morimoto, T., & Okuyama, K. (2003). *Generating Blue and Red Luminescence from ZnO/Poly(ethylene glycol) Nanocomposites Prepared Using an In-Situ Method*. *Advanced Functional Materials*, 13(10), 800-804. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304330>
- 57 El komy, G. M., Abomostafa, H., Azab, A. A., & Selim, M. M. (2019). *Innovative Synthesis of Nickel Nanoparticles in Polystyrene Matrix with Enhanced Optical and Magnetic Properties*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29(6), 1983-1994. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01157-5>
- 58 Saidzhonov, B. M., Zaytsev, V. B., & Vasiliev, R. B. (2021). *Effect of PMMA polymer matrix on optical properties of CdSe nanoplatelets*. *Journal of Luminescence*, 237. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118175>
- 59 Seino, K., Bechstedt, F., & Kroll, P. (2009). *Influence of SiO<sub>2</sub> matrix on electronic and optical properties of Si nanocrystals*. *Nanotechnology*, 20(13). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/13/135702>
- 60 Mudavakkat, V. H., Atuchin, V. V., Kruchinin, V. N., Kayani, A., & Ramana, C. V. (2012). *Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films*. *Optical Materials*, 34(5), 893-900. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.027>
- 61 Park, W. B., Singh, S. P., Pyo, M., & Sohn, K. -S. (2011). *Y<sub>6+x/3</sub>Si<sub>11-y</sub>Al<sub>y</sub>N<sub>20+x-y</sub>O<sub>1-x+y</sub>:Re<sup>3+</sup> (Re = Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) phosphors identified by solid-state combinatorial chemistry*. *Journal of Materials Chemistry*, 21(15). <https://doi.org/10.1039/c0jm03538f>
- 62 Jin, L., Zhou, G., Shimai, S., Zhang, J., & Wang, S. (2010). *ZrO<sub>2</sub>-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering*. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(10), 2139-2143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.004>

- 63 Xu, Y. -N., Gu, Z. -Q., & Ching, W. Y. (1997). *Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria*. *Physical Review B*, 56(23), 14993-15000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.14993>
- 64 Morozova, L. V., Kovalko, N. Y., Kalinina, M. V., & Shilova, O. A. (2019). *Production of Chemically Pure Zirconia-Based Nanoceramics in the  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  System for Restorative Dentistry*. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 53(5), 848-854. <https://doi.org/10.1134/S0040579519050154>
- 65 Dembinsky, K., Gervais, M., Odier, P., Coutures, J., & Coutures, J. P. (1990).  *$YBa_2Cu_3O_{7-x}$  single-crystal growth by a new "Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consumable crucible" technique*. *Materials Science and Engineering: B*, 5(3), 345-349. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(90\)90098-V](https://doi.org/10.1016/0921-5107(90)90098-V)
- 66 Caro, P., & Puche, R. S. (2003). *Rare earths*. Complutense S A Editorial. ISBN 8489784337
- 67 Kong, J., Tang, D. Y., Zhao, B., Lu, J., Ueda, K., Yagi, H., & Yanagitani, T. (2005). *9.2-W diode-end-pumped Yb: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser*. *Applied Physics Letters*, 86(16). <https://doi.org/10.1063/1.1914958>
- 68 Mechnich, P., & Braue, W. (2013). *Air plasma-sprayed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic matrix composites*. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(13-14), 2645-2653. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.034>
- 69 ZrO<sub>2</sub> (monoclinic). Retrieved 28. 7. 2023, <https://wiki.aalto.fi/pages/viewpage.action?pageId=119606665>
- 70 Bondars, B., Heidemane, G., Grabis, J., Laschke, K., Boysen, H., Schneider, J., & Frey, F. (1995). *Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia*. *Journal of Materials Science*, 30(6), 1621-1625. <https://doi.org/10.1007/BF00375275>
- 71 Chang, J. P., Lin, Y. -S., & Chu, K. (2001). *Rapid thermal chemical vapor deposition of zirconium oxide for metal-oxide-semiconductor field effect transistor application*, 19(5), 1782-1787. <https://doi.org/10.1116/1.1396639>
- 72 Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., Tan, G. E. B., Que, W. X., Zhang, T. S., Li, S., & Kong, L. B. (2013). *Transparent ceramics: Processing, materials and applications*. *Progress in Solid State Chemistry*, 41(1-2), 20-54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>

- 73 Anselmi-Tamburini, U., Woolman, J. N., & Munir, Z. A. (2007). *Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering*. *Advanced Functional Materials*, 17(16), 3267-3273. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600959>
- 74 McAulay, A. D. (2011). *Military Laser Technology for Defense: Technology for Revolutionizing 21st Century Warfare*. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-25560-5
- 75 *Refractive Index of ZrO<sub>2</sub>, Zirconium Dioxide*. Filmetrics. Retrieved 28. 7. 2023, [https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/ZrO2/Zirconium-Dioxide#:~:text=Zirconium%20dioxide%20\(ZrO2\)%2C%20sometimes,nm%20are%202.2076%20and%200](https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/ZrO2/Zirconium-Dioxide#:~:text=Zirconium%20dioxide%20(ZrO2)%2C%20sometimes,nm%20are%202.2076%20and%200)
- 76 *ZIRCONIUM OXIDE ZrO<sub>2</sub> FOR OPTICAL COATING*. Retrieved 28. 7. 2023, <https://web.archive.org/web/20131020212333/http://materion.com/ResourceCenter/ProductData/InorganicChemicals/Oxides/BrochuresAndDataSheets/ZirconiumOxideZr02.aspx>
- 77 Toda, A., & Kishimoto, S. (2020). *X-Ray Detection Capabilities of Plastic Scintillators Incorporated With ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles*. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 67(6), 983-987. <https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2978240>
- 78 Karunakaran, C., Dhanalakshmi, R., & Gomathisankar, P. (2012). *Phenol-photodegradation on ZrO<sub>2</sub>. Enhancement by semiconductors*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 92, 201-206. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.040>
- 79 Aghabeygi, S., & Khademi-Shamami, M. (2018). *ZnO/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite: Sonosynthesis, characterization and its application for wastewater treatment*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 458-465. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.020>
- 80 Precious Ayanwale, A., & Reyes-López, S. Y. (2019). *ZrO<sub>2</sub>–ZnO Nanoparticles as Antibacterial Agents*. *ACS Omega*, 4(21), 19216-19224. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02527>
- 81 Klangsin, J., Marty, O., Munguía, J., Lysenko, V., Vorobey, A., Pitaval, M., Céreyon, A., Pillonnet, A., & Champagnon, B. (2008). *Structural and luminescent properties of silicon nanoparticles incorporated into zirconia matrix*. *Physics Letters A*, 372(9), 1508-1511. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2007.10.008>

- 82 Zakaria, Z., Abu Hassan, S. H., Shaari, N., Yahaya, A. Z., & Boon Kar, Y. (2019). *A review on recent status and challenges of yttria stabilized zirconia modification to lowering the temperature of solid oxide fuel cells operation*. International Journal of Energy Research, 44(2), 631-650. <https://doi.org/10.1002/er.4944>
- 83 *SiO<sub>2</sub>: mp-6930*. The Materials Project. Retrieved 28. 7. 2023, [https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-6930/#:~:text=SiO%E2%82%82%20is%20quartz%20\(alpha\)%20structured,two%20equivalent%20Si%E2%81%B4%E2%81%BA%20atoms](https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-6930/#:~:text=SiO%E2%82%82%20is%20quartz%20(alpha)%20structured,two%20equivalent%20Si%E2%81%B4%E2%81%BA%20atoms).
- 84 *Quartz*. Mindat.org. Retrieved 28. 7. 2023, <https://www.mindat.org/min-3337.html>
- 85 *Quartz glass*. Continental trade. Retrieved 28. 7. 2023, [https://www.continentaltrade.com.pl/en/our-offer/technical-glass/types-of-materials/quartz-glass#:~:text=lt%20is%20a%20glass%20with,type%20of%20glass\)%20to%20a%20alkali](https://www.continentaltrade.com.pl/en/our-offer/technical-glass/types-of-materials/quartz-glass#:~:text=lt%20is%20a%20glass%20with,type%20of%20glass)%20to%20a%20alkali).
- 86 Everett, D. H. (1972). *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. Pure and Applied Chemistry, 31(4), 577-638. <https://doi.org/10.1351/pac197231040577>
- 87 Roggers, R., Kanvinde, S., Boonsith, S., & Oupický, D. (2014). *The Practicality of Mesoporous Silica Nanoparticles as Drug Delivery Devices and Progress Toward This Goal*. AAPS PharmSciTech, 15(5), 1163-1171. <https://doi.org/10.1208/s12249-014-0142-7>
- 88 Nandiyanto, A. B. D., Kim, S. -G., Iskandar, F., & Okuyama, K. (2009). *Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters*. Microporous and Mesoporous Materials, 120(3), 447-453. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.019>
- 89 Viagin, O., Masalov, A., Bepalova, I., Zelenskaya, O., Tarasov, V., Seminko, V., Voloshina, L., Zorenko, Y., & Malyukin, Y. (2016). *Luminescent properties of composite scintillators based on PPO and o-POPOP doped SiO<sub>2</sub> xerogel matrices*. Journal of Luminescence, 179, 178-182. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.07.001>
- 90 Procházková, L., Čuba, V., Mrázek, J., Beitlerová, A., Jarý, V., & Nikl, M. (2016). *Preparation of Zn(Cd)O: Ga-SiO<sub>2</sub> composite scintillating materials*. Radiation Measurements, 90, 59-63. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.040>

- 91 Mandal, K., Pan Mandal, S., Agudo, P., & Pal, M. (2001). *A study of nanocrystalline (Mn–Zn) ferrite in SiO<sub>2</sub> matrix*. *Applied Surface Science*, 182(3–4), 386–389. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00455-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00455-X)
- 92 Chiodini, N., Franks, L. A., Burger, A., Brambilla, G., Vedda, A., James, R. B., Hink, P. L., Di Martino, D., Fasoli, M., Lauria, A., Redaelli, M., & Rosetta, E. *SiO<sub>2</sub>-based scintillating fibers for x-ray detectors*, 298-. <https://doi.org/10.1117/12.507715>
- 93 Fujimoto, Y., Koshimizu, M., Yanagida, T., & Asai, K. (2015). *Free-Energy-Based Analysis of Soft Transducers with Electroactive Polymers*. *Sensors and Materials*. <https://doi.org/10.18494/SAM.2015.1064>
- 94 Procházková, L., Vaněček, V., Čuba, V., Pjatkan, R., Martinez-Turtos, R., Jakubec, I., Buryi, M., Omelkov, S., Auffray, E., Lecoq, P., Mihóková, E., & Nikl, M. (2019). *Core-shell ZnO:Ga-SiO<sub>2</sub> nanocrystals: limiting particle agglomeration and increasing luminescence via surface defect passivation*. *RSC Advances*, 2019(9), 28946–28952. <https://doi.org/10.1039/C9RA04421C>
- 95 Heena Khan, S., R, S., Pathak, B., & Fulekar, M. H. (2015). *Photocatalytic degradation of organophosphate pesticides (Chlorpyrifos) using synthesized zinc oxide nanoparticle by membrane filtration reactor under UV irradiation*. *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology*, 1(1), 23–27. <https://doi.org/10.15761/FNN.1000105>
- 96 Patterson, A. L. (1939). *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*. *Physical Review*, 56(10), 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- 97 *Fluorescence guide*. Abcam. Retrieved 28. 7. 2023, <https://www.abcam.com/secondary-antibodies/fluorescence-guide>
- 98 Estrada-Urbina, J., Cruz-Alonso, A., Santander-González, M., Méndez-Albores, A., & Vázquez-Durán, A. (2018). *Nanoscale Zinc Oxide Particles for Improving the Physiological and Sanitary Quality of a Mexican Landrace of Red Maize*. *Nanomaterials*, 8(4). <https://doi.org/10.3390/nano8040247>
- 99 Yoo, H. S., Jang, H. S., Im, W. B., Kang, J. H., & Jeon, D. Y. (2007). *Particle size control of a monodisperse spherical Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor and its photoluminescence properties*. *Journal of Materials Research*, (22). <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0257>
- 100 Wang, Z. L. (2004). *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(25), R829–R858. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>



- 101 Saleh, M., Lynn, K. G., Jacobsohn, L. G., & McCloy, J. S. (2019). *Luminescence of undoped commercial ZnS crystals: A critical review and new evidence on the role of impurities using photoluminescence and electrical transient spectroscopy*. *Journal of Applied Physics*, 125(7).  
<https://doi.org/10.1063/1.5084738>
- 102 Gaboriaud, R. J., Paumier, F., & Lacroix, B. (2016). *Disorder–order phase transformation in a fluorite-related oxide thin film: In-situ X-ray diffraction and modelling of the residual stress effects*. *Thin Solid Films*, 601, 84-88.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.08.030>
- 103 ZnO: mp-2133. The Materials Project. Retrieved 28. 7. 2023, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-2133>
- 104 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: mp-2652. Retrieved 28. 7. 2023, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-2652/>
- 105 Sun, J., Xu, Z., Li, W., & Shen, X. (2017). *Effect of Nano-SiO<sub>2</sub> on the Early Hydration of Alite-Sulphoaluminate Cement*. *Nanomaterials*, 7(5).  
<https://doi.org/10.3390/nano7050102>