

**České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**

Katedra jaderné chemie



**Optimalizace luminiscenčních vlastností  
fluoridů vyrobených sol-gel metodou**

Bakalářská práce

Autorka: Marie Urbanová

Vedoucí práce: Ing. Xenie Lytvynenko, Ph.D.

Konzultant: Ing. Jan Bárta, Ph.D.

Praha 2024

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Urbanová** Jméno: **Marie** Osobní číslo: **509313**  
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:

**Optimalizace luminiscenčních vlastností fluoridů připravených sol-gel metodou**

Název bakalářské práce anglicky:

**Optimization of luminescent properties of fluorides prepared via sol-gel method**

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše literatury na problematiku syntézy nanočástic, včetně sol-gel techniky, a metod přípravy fluoridů vzácných zemin;
2. Seznámení s potřebnými laboratorními postupy pro přípravu nanomateriálů a s přístrojovým vybavením pro jejich následnou charakterizaci;
3. Příprava nanočástic na bázi  $CeLa1-xF3:RE3+$ , charakterizace a studium jejich luminiscenčních vlastností;
4. Vyhodnocení získaných výsledků a sepsání práce.

Seznam doporučené literatury:

- [1] Bokov D., Turki Jalil A., Chupradit S., Suksatan W., Jaaved Ansari M., Shewael I.H., Valiev G.H., Kianfar E.: Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. Adv. Mater. Sci. Eng. 5102014, 2021.
- [2] Zhu L., Li Q., Liu X., Li J., Zhang Y., Meng J., Cao X.: Morphological Control and Luminescent Properties of  $CeF_3$  Nanocrystals. J. Phys. Chem. C 111 (16), 5898–5903, 2007.
- [3] Fiévet F., Ammar-Merah S., Brayner R., Chau F., Giraud M., Mammeri F., Peron J., Piquemal J.-Y., Sicard L., Viau G.: The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. Chem. Soc. Rev. 47, 5187-5233, 2018.
- [4] Tyagi A.K., Ningthoujam R.S.: Handbook on synthesis strategies for advanced materials. Volume-1: Techniques and fundamentals. Springer Nature, Singapore, 2021.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**Ing. Xenie Popovič, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI**

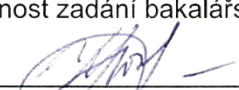
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:


**Ing. Jan Bárta, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI**

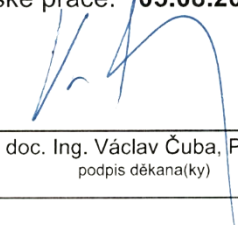
Datum zadání bakalářské práce: **20.10.2023**

Termín odevzdání bakalářské práce: **05.08.2024**

Platnost zadání bakalářské práce: **20.10.2025**

  
Ing. Xenie Popovič, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

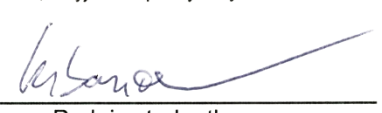
  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

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

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna 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.

**31. 10. 2023**  
Datum převzetí zadání

  
Podpis studentky

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně. Použité podklady jsou uvedené v příloženém seznamu literatury.

V Praze dne 3.8.2024

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Lubana', written over a horizontal dotted line.

Podpis

## **Poděkování**

Tímto bych ráda poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Xenii Lytvynenko, Ph.D. a konzultantu Ing. Janu Bártovi, Ph.D. za jejich ochotu, trpělivost a trefné připomínky týkající se zhotovení této práce. Dála bych chtěla poděkovat Grantové agentuře ČR a grantu studentské grantové soutěže ČVUT za možnost provádět tento výzkum.

Marie Urbanová

## Abstrakt

*Název práce:* Optimalizace luminiscenčních vlastností fluoridů vyrobených sol-gel metodou

*Autor:* Marie Urbanová

*Obor:* Jaderná chemie

*Druh práce:* Bakalářská práce

*Vedoucí práce:* Ing. Xenie Lytvynenko, Ph.D.

Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

*Konzultant:* Ing. Jan Bárta, Ph.D.

Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

*Text:* Tato práce je zaměřená na výzkum a optimalizaci luminiscence fluoridů vzácných zemin. V teoretické části je provedena rešerše na problematiku syntézy nanočástic včetně fluoridů vzácných zemin a vlastností fluoridů vzácných zemin. Také zkoumá možné budoucí využití nanočástic při X-PDT. Experimentální část zahrnuje přípravu fluoridů vzácných zemin v různých rozpouštědlech sol-gel metodou probíhající za odlišných podmínek. Byly identifikovány procesy odehrávající se při simultánní termické analýze. Krystalinita a čistota fluoridů byla v této části zkoumána RTG difrakční analýzou, díky níž byla vypočítána i velikost krystalitů. Dynamický rozptyl světla sloužil ke stanovení distribuce velikosti částic. Pro studium luminiscenčních vlastností fluoridů byla změřena radioluminiscenční spektra. Nakonec byla provedena transmisní elektronová mikroskopie ke zkoumání jejich struktury.

*Klíčová slova:* fluoridy vzácných zemin, luminiscence, sol-gel syntéza, nanočástice, X-PDT

# Abstract

*Title:* Optimalization of luminescent properties of fluorides prepared via sol-gel method

*Author:* Marie Urbanová

*Discipline:* Nuclear chemistry

*Supervisor:* Ing. Xenie Lytvynenko, Ph.D.

Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

*Consultant:* Ing. Jan Bárta, Ph.D.

Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

*Text:* This thesis focuses on research and optimisation of rare-earth fluorides luminescence. The theoretical part includes literature review on nanoparticles synthesis including the synthesis of rare-earth fluorides and overview of their properties; it also investigates possible future nanoparticle applications in X-PDT. The experimental part includes rare-earth fluorides preparation via sol-gel method with different solvents and reaction conditions. Processes occurring during the simultaneous thermal analysis were identified. RTG diffraction analysis was used to investigate the crystallinity and purity of the fluorides as well as to determine the size of crystallites. Dynamic light scattering technique was used to determine particle size distribution. Radioluminescent spectra were measured to study luminescent properties of the fluorides. Finally, transmission electron microscopy was performed to study their structure.

*Key words:* rare-earth fluorides, luminescence, sol-gel synthesis, nanoparticles, X-PDT

# Obsah

1	Úvod.....	10
2	Teoretická část.....	11
2.1	Nanočástice .....	11
2.1.1	Charakteristika nanočástic.....	11
2.1.2	Techniky výroby nanočástic.....	11
2.1.2.1	Sol-gel metoda.....	12
2.1.2.2	Zelená syntéza .....	14
2.1.2.3	Ultrazvuková syntéza .....	16
2.1.2.4	Laserová ablace .....	17
2.1.3	Využití nanočástic .....	18
2.2	Fluoridy vzácných zemin .....	19
2.2.1	Syntéza fluoridů vzácných zemin .....	19
2.2.2	Fluorid cerito-lanthanitý dopovaný terbiem.....	20
2.3	Fotodynamická terapie buzená rentgenovým zářením.....	22
2.3.1	Průběh X-PDT.....	22
2.3.2	X-PDT léky .....	23
2.3.2.1	Fotosenzibilizátory .....	24
2.3.2.2	Nanokompozity .....	25
2.3.3	Budoucí cíle.....	26
3	Experimentální část.....	28
3.1	Instrumentální metody.....	28
3.1.1	Simultánní termická analýza .....	28
3.1.2	Rentgenová difrakční analýza .....	28
3.1.3	Dynamický rozptyl světla.....	29
3.1.4	Radioluminiscenční spektroskopie.....	30
3.1.5	Transmisní elektronová mikroskopie .....	30
3.2	Použité chemikálie .....	31
3.3	Příprava (Ce,La)F <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup> sol-gel metodou .....	31
4	Vyhodnocení a diskuse.....	34
4.1	STA – Termogramy .....	34
4.2	XRD .....	37
4.2.1	Složení vzorků.....	37
4.2.2	Velikost krystalitů vzorků.....	40

4.3	DLS – Distribuce velikosti částic .....	41
4.4	RL – Emisní spektra .....	42
4.5	TEM – Snímky .....	46
5	Závěr .....	51
6	Seznam použité literatury .....	53
7	Přílohy .....	57
7.1	Difraktogram s nečistotami .....	57
7.2	Grafy distribuce hydrodynamické velikosti částic .....	58



## Seznam zkratek a označení

BGO	Oxid bismutito-germaničitý
DEG	Diethylenglykol
DLS	Dynamický rozptyl světla
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	Diferenční termická analýza
EG	Ethylenglykol
EGME	Ethylenglykol-monomethylether (2-Methoxyethanol)
EPR efekt	Efekt zvýšené permeability a retence
ICDD	Mezinárodní centrum pro difrakční data
LAPNP	LiLuF <sub>4</sub> :Ce@SiO <sub>2</sub> @Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Pt(IV)
LASIS	Syntéza laserovou ablací v roztoku
LD <sub>50</sub>	50% letální dávka
Ln	Lanthanoidy
PDT	Fotodynamická terapie
PEG	Polyethylenglykol
RE	Vzácné zeminy
RIR	Referenční intenzitní poměry
RL	Radioluminiscence
ROS	Reaktivní formy kyslíku
rpm	Otáčky za minutu
RT	Radioterapie
RTG	Rentgenové
STA	Simultánní termická analýza
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
TG	Termogravimetrie
X-PDT	Fotodynamická terapie buzená rentgenovým zářením
XRD	Rentgenová difrakční analýza

# 1 Úvod

Fluoridy vzácných zemin nacházejí v nanočásticové formě uplatnění ve velkém množství oborů. Díky jejich optickým vlastnostem si ale vysloužily pozornost hlavně jako materiály s potenciálním využitím při fotodynamické terapii buzené RTG zářením (X-PDT) [1].

Aby splňovaly podmínky pro aplikaci v X-PDT, je potřeba nalézt syntézu, která umožňuje tvorbu nanočástic s kontrolovanou morfologií a vysokou čistotou. Mezi takovéto syntézy se řadí sol-gel metoda, jejíž výhodou je i její jednoduchost.

Teoretická část této práce obsahuje obecnou charakteristiku nanočástic, jejich rozmanité syntézy a budoucí použití při X-PDT. Pozornost je také zaměřena na luminiscenční vlastnosti fluoridů vzácných zemin, kterých se týká i experimentální část.

Experimenty zahrnují přípravu fluoridu cerito-lanthanitého dopovaného terbiem pomocí sol-gel syntézy a jeho následnou charakterizaci vhodnými instrumentálními metodami.

Cílem této práce bylo prozkoumat změny luminiscenčních vlastností fluoridů způsobené odlišnými reakčními podmínkami, rozpouštědly a teplotními úpravami ve dvou různých atmosférách a z výsledných vzorků pak vybrat nejoptimálnější pro další zpracování.

Tato práce navazuje na výzkum probíhající na katedře jaderné chemie v rámci projektu Grantové agentury ČR (GAČR), projekt GA23-05615S „Scintilační multimodální materiály a kvantové heterostrukтуры“, a grantu studentské grantové soutěže ČVUT SGS23/189/OHK4/3T/14 – „Nanokompozitní materiály: syntéza, modifikace a využití.“

## 2 Teoretická část

### 2.1 Nanočástice

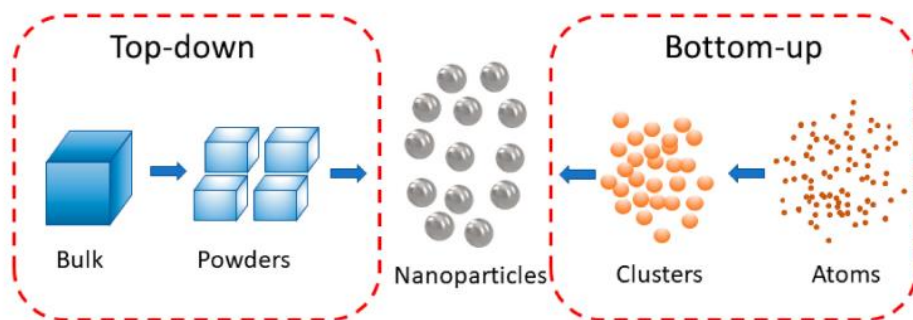
Jako nanočástice je chápána velká škála materiálů, jejichž velikost dosahuje od 1 do 100 nm. Díky jejich malé velikosti, velkému povrchu a kvantovým efektům mohou mít neobvyklé vlastnosti, které otevírají dveře oboru nanotechnologií. Nanočástice jsou rozděleny do skupin podle jejich morfologie, velikosti nebo chemických vlastností. Mezi významnější typy nanočástic patří kovové [2], polymerické nanočástice [3] nebo nanočástice na bázi uhlíku (např. fullereny) [4].

#### 2.1.1 Charakteristika nanočástic

Jak již bylo zmíněno, nanočástice jsou kvůli své nanostruktuře unikátní. Na rozdíl od velkoobjemových materiálů, u kterých zůstávají vlastnosti stejné při různých velikostech, má velikost nanočástic přímý vliv na jejich chování. Příkladem jsou magnetické vlastnosti, jež jsou nejsilnější, mají-li nanočástice velikost menší než 10-20 nm [5]. Magnetismus nanočástic je způsoben nehomogenní distribucí elektronů a lze ho ovlivnit způsobem výroby nanočástic. Vlastnosti útvarů z nanočástic jsou silně ovlivněny jejich hustotou a orientací. Nanočástice formované do určitého 3D tvaru vykazují optické vlastnosti, kterých velkoobjemové materiály nemohou dosáhnout. Nanočásticové dopanty mohou zvyšovat vodivost polovodičových nanočásticových supermřížek [6]. Vhodnou syntézou lze vytvořit přesnou strukturu z nanočástic, jež demonstruje optimální mechanické vlastnosti jako je tvrdost, tření nebo modul pružnosti. Kovové nanočástice vynikají skvělou tepelnou vodivostí [5].

#### 2.1.2 Techniky výroby nanočástic

Tvorba nanočástic probíhá jednou ze dvou hlavních cest – „*bottom-up*“ (zdola-nahoru) nebo „*top-down*“ (shora-dolů) syntézou (Obr. 1). Při „*bottom-up*“ syntéze dochází ke vzniku nanočástic na základě formování komplexnějších celků z jednoduchých systémů (např. atomů). Do tohoto typu tvorby patří sol-gel metoda (kapitola 2.1.2.1), zelená syntéza (kapitola 2.1.2.2) a jiné. „*Top-down*“ syntéza je jejím opakem, tudíž z velkoobjemových materiálů jsou destruktivním způsobem – mechanickým mletím, laserovou ablací (kapitola 2.1.2.4) a podobně – tvořeny nanočástice [5,7,8].



Obr. 1: Schéma dvou přístupů k syntéze nanočástic, převzato z [8]

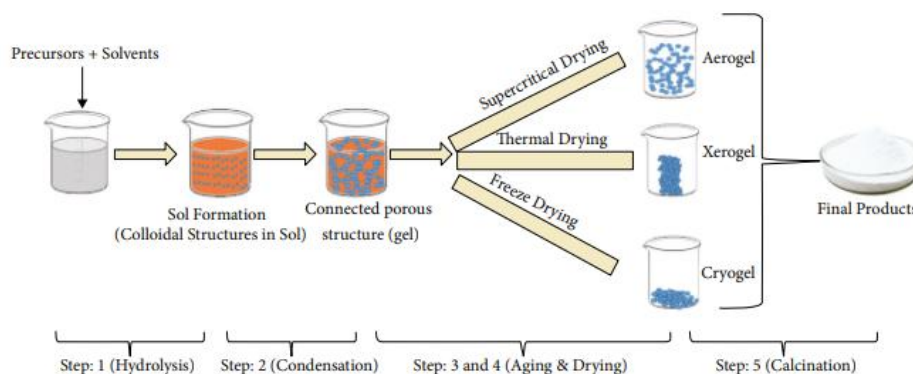
### 2.1.2.1 Sol-gel metoda

Sol-gel metoda se řadí mezi procesy sloužící k tvorbě nanočástic. Nejen díky své jednoduchosti si vysloužila oblibu v chemickém průmyslu. Sol-gel syntéza umožňuje za vhodných podmínek i tvorbu dvou a více typů nanočástic zároveň [9]. Mezi její hlavní výhody patří nízká reakční teplota (70 – 320 °C), která ji odlišuje od konkurenčních procesů, a vysoká čistota výsledných produktů dosahující 99,99 % [9]. Kromě tvorby uniformní nanostruktury má schopnost materiály tvarovat do specifických podob – např. vláken či tenkých filmů [10]. Nevýhodou této metody jsou organická rozpouštědla, která mohou způsobovat zdravotní potíže [7].

Název vychází ze dvou pojmů – sol neboli koloidní roztok a gel, jenž by se dal popsat jako částečně tuhý materiál vzniklý propojením koloidních částic, mezi nimiž je rozptýlena kapalina.

Sol-gel syntéza zahrnuje 5 kroků (Obr. 2):

1. hydrolýza – prekursorů podléhá hydrolýze nebo solvolýze;
2. polykondenzace – kondenzace sousedících molekul ústí ve vznik gelovité kapalné fáze;
3. stárnutí – polykondenzace pokračuje a dochází ke tvarování gelové struktury;
4. sušení – vlivem podmínek při sušení gelu nastává vytvoření jednoho ze tří gelů – tepelným sušením xerogel, superkritickým sušením aerogel a sušením mrazem kryogel;
5. kalcinace – odstranění vody a dalších těkavých složek z produktu [7].



Obr. 2: Schéma 5 kroků sol-gel metody, převzato z [9]

Všechny gely vyrobené sol-gel syntézou mají nízké hustoty a velkou pórovitost. Jejich skvělé tepelné a vodivostní vlastnosti jsou lákavé v mnohých aplikacích (včetně biomedicínských) [9]. Kryogely si jako jediné gely zachovávají svou strukturu před sušením. Odstranění rozpouštědla totiž probíhá bez přítomnosti povrchového napětí v pórech gelu; podobnou výhodu má i sušení superkritickými tekutinami. Na rozdíl od nich u xerogelů dochází ke kolapsu pórů vlivem velkých kapilárních tlakových gradientů vzniklých při sušení [12].

Sol-gel metoda se nevyužívá jen k syntéze nanočástic, ale také k povrchovým úpravám zajišťujícím specifické vlastnosti materiálu.

Zvláštním případem sol-gel metody je polyolový proces.

### Polyolový proces

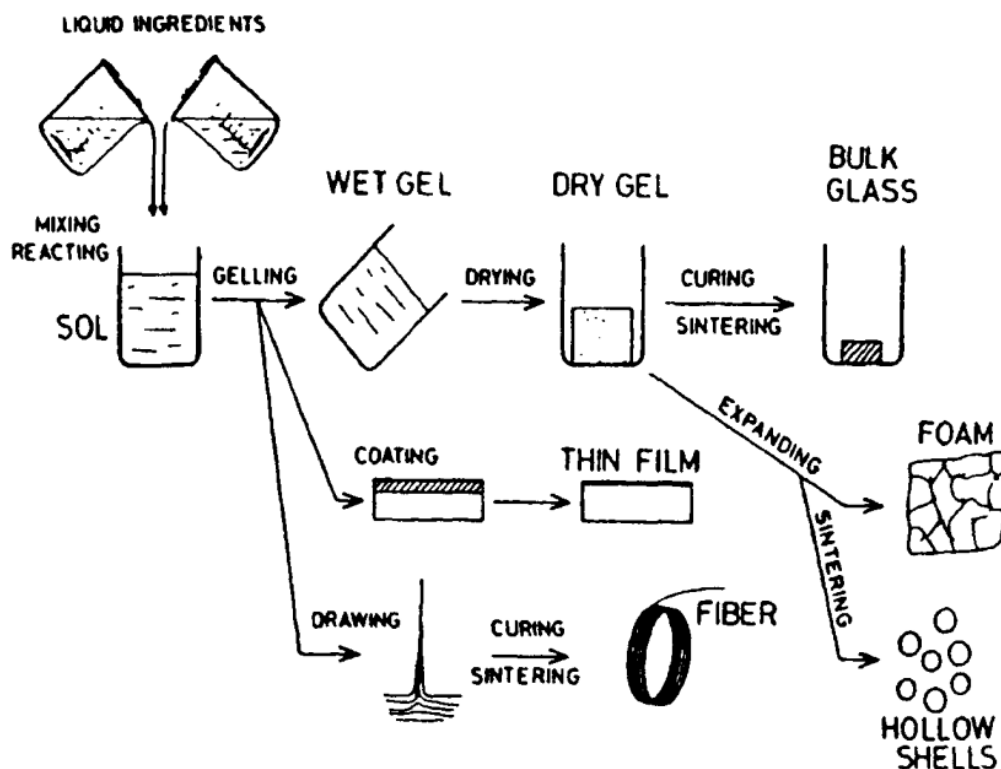
Polyolový proces je syntéza využívaná pro tvorbu kovových nanočástic (hlavně z ušlechtilých kovů), kovových oxidů a nanokompozitů. Morfologie produktů je ovlivňována podmínkami reakce, stabilizačními činidly využitými během reakce a volbou kovových prekurzorů [13].

Polyoly (neboli polyalkoholy) v tomto procesu slouží nejen jako rozpouštědlo pevných prekurzorů, ale i redukční činidlo. Mezi jejich výhody patří vysoký bod varu umožňující syntézy za vysokých teplot, ochrana připravených kovových částic před oxidací, nacházející se uvnitř polyolu a v neposlední řadě i vysoká viskozita přispívající ke kontrole morfologií a struktur nanočástic. Všechny tyto vlastnosti jsou způsobeny přítomností několika -OH skupin. V polyolovém procesu jsou využívány hlavně 1,2-dioly, tudíž od ethylenglykolu (EG), diethylenglykolu (DEG) až po polyethylenglykol (PEG), a jejich izomery (propandiol, butandiol a jiné) [14].

Mezi čtyři hlavní kroky polyolové syntézy patří:

1. rozpuštění kovových prekurzorů za vhodné teploty;
2. možný vznik mezifáze chovající se jako zásobník kationtů;
3. nukleace z monomerních specií;
4. růst vedoucí ke tvorbě kovových částic [14].

Sol-gel metoda si své hojné uplatnění v různých oborech vysloužila také díky velké rozmanitosti produktů. Nanopórézní materiály jsou využívány v průmyslu při naplnění pórů katalyzátory. Vlivem velkého povrchu těchto materiálů se zvýší účinnost katalyzátorů [9]. Dalším zajímavým oborem, kde sol-gel metoda nachází využití, je výroba skla.



Obr. 3: Schéma využití sol-gel metody k výrobě skla, převzato z [15]

Jak lze pozorovat na Obr. 3, klasická sol-gel syntéza zakončená vznikem suchého gelu může dalším zpracováním – vytvrzováním a slinováním – vést ke tvorbě velkoobjemového skla. Pokud je gel ponechán k expanzi, dojde ke zhotovení sklářské pěny. Je-li poté ještě slinován, výsledným produktem jsou skleněné duté kuličky.

Další možný výsledek v podobě tenkých skleněných filmů je produkován obalováním materiálem vytvářeným při gelovatění.

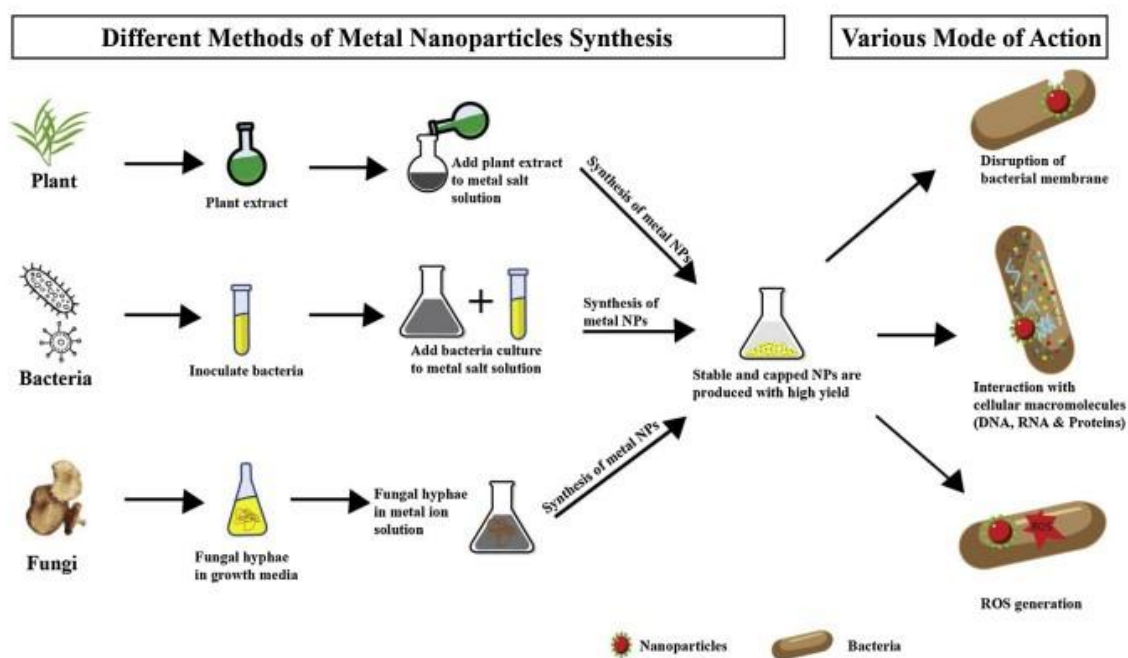
Je-li materiál během gelovatění tvarován tahem a následně vytvrzován a slinován, dojde ke vzniku skleněných vláken.

### 2.1.2.2 Zelená syntéza

Kvůli masové výrobě nanočástic bylo v minulosti produkováno velké množství karcinogenního odpadu a docházelo ke spotřebě značné části energie během syntéz. Z těchto důvodů byla zaměřena pozornost na tvorbu nanočástic, která by byla šetrnější k přírodě a využívala by přírodní materiály. Výsledkem je zelená syntéza vykazující udržitelný přístup. Některé zelené materiály lze využít jako disperzanty a zároveň stabilizátory nanočástic, což účinně snižuje energii spotřebovanou při reakci a zajišťuje, aby nebylo potřeba do syntézy zahrnout toxická a škodlivá činidla [16].

Unikátnost zelené syntézy spočívá v užití aktivních molekul mikroorganismů (bakterie, kvasinky, některé rostliny a jiné) jako substrátu pro reakci s dalšími prekurzory. Společně kontrolují morfologii a velikost tvořených nanočástic. Nanočástice vznikající touto cestou mohou mít díky mikroorganismům speciální vlastnosti – například antimikrobiální nebo stabilizační. Aktivní látky podílející se na tvorbě nanočástic jsou enzymy, aminokyselinové skupiny či proteiny [17].

Na Obr. 4 lze vidět různé metody zelené syntézy. Pokud je substrátem rostlina, je potřeba nejprve získat její extrakt. U bakterií dochází k jejich kultivaci a z hub jsou extrahovány houbové hyfy, které jsou následně ponechány v růstových médiích. Dalším krokem je smíchání těchto aktivních molekul s roztokem kovové soli. Následnou redukcí iontů jsou vytvářeny kovové nanočástice. Tyto nanočástice mají potenciál sloužit pro boj s odolnými bakteriálními infekcemi, ať už se jedná o generování reaktivních forem kyslíku (ROS), které buňku aktivně zabíjejí, nebo o rozrušení bakteriální membrány [18].

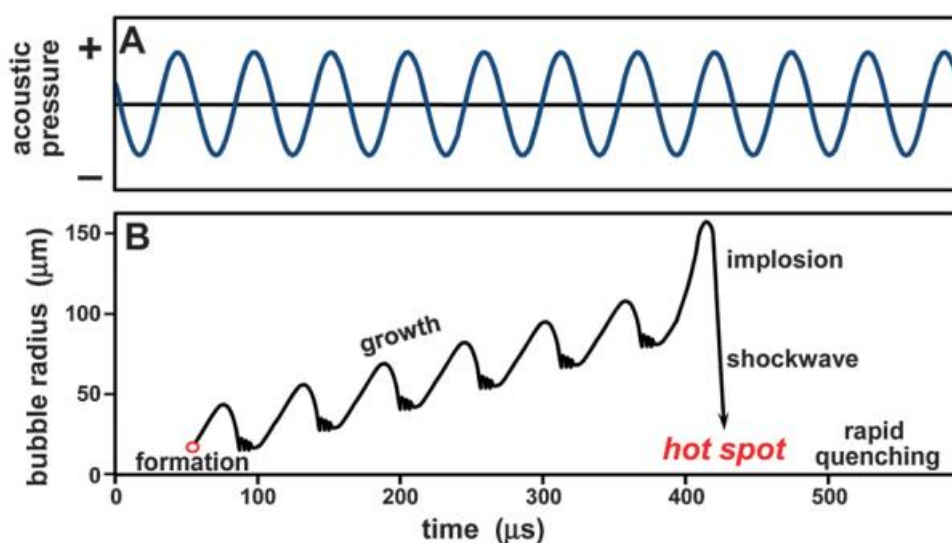


Obr. 4: Schéma zelené syntézy s různými výchozími látkami, možnosti destrukce bakterií vzniklými nanočásticemi, převzato z [18]

Zelená syntéza se řídí 12 pravidly zelené chemie, mezi něž patří například prevence produkce odpadu, návrh bezpečnějších chemikálií nebo analýza v reálném čase pro prevenci znečištění. Využívá také zemědělský odpad (slupky od banánů, cibule a jiné) jako redukční činidlo [17].

### 2.1.2.3 Ultrazvuková syntéza

Ultrazvuková neboli sonochemická syntéza patří mezi jednu z šetrnějších metod výroby nanočástic. Pro aktivaci nepotřebuje vysoké teploty nebo tlaky a není zatížena dlouhými reakčními časy. Jak již název napovídá, využívá ultrazvuk, který generuje akustickou kavitaci (Obr. 5). Vlivem ultrazvukových vln jsou v kapalině vytvářeny kavitační bubliny. Jelikož se stále nacházejí v akustickém poli, jejich oscilací nastává zvětšování a při kritické velikosti (kolem 10 mikrometrů) dojde k rychlému nárůstu zakončenému kolapsem. Implozivní kolaps bublin vyvolává extrémní podmínky, které jsou ideální pro tvorbu nanomateriálů. Prostory, kde došlo k implozi se nazývají horká místa. Na velmi krátký čas přesáhnou jejich lokální teploty 5000 K a tlaky nabydou hodnot vyšších než 100 MPa. V těchto horkých místech probíhá rozdělení některých prekurzorů na atomy vedoucí k nukleaci atomů v kapalně fázi vytvářející tak nanočástice. Jiné prekurzory jsou i nadále ovlivňovány akustickým polem, tudíž podléhají dalším sonochemickým reakcím a jejich difúzi do kapaliny začíná tvorba nanočástic [19].



Obr. 5: Schéma akustické kavitace, převzato z [19]

Prekurzory, kapalina, ve které nastávají reakce a frekvence vln určují velikost a morfologii vznikajících nanočástic. Některé nanočástice vytvořené touto cestou slouží jako magnety v různých aplikacích [17].

V posledních letech je zkoumána forma ultrazvukové syntézy, která by patřila mezi zelené metody (kapitola 2.1.2.2). Nanočástice jsou vyráběny z přírodních biomolekul a nevyužívá se organických rozpouštědel [20].

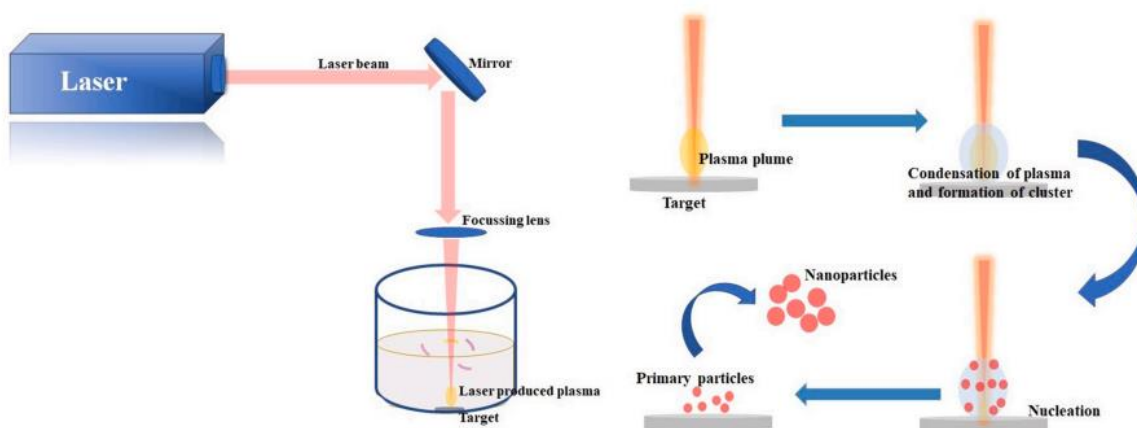


#### 2.1.2.4 Laserová ablace

Při “bottom-up“ syntézách (kapitola 2.1.2) je uskutečněno několik kroků vedoucích ke vzniku nanočástic. Charakteristika výsledných nanočástic velmi závisí na podmínkách při jednotlivých reakcích, proto je obtížné těmito metodami vytvořit totožné nanočástice. Metody založené na reakci s laserem, které patří mezi “top-down“ syntézy, mohou probíhat v jednom kroku, což jim dává velkou výhodu.

K provedení syntézy laserovou ablací v roztoku (Laser ablation synthesis in solution, LASIS) není potřeba prekurzorů a redukčních nebo stabilizačních činidel. Kvůli tomu se řadí mezi metody, které jsou k přírodě šetrnější. LASIS produkuje koloidy s vysokou čistotou a rozmanitými nanočásticemi. Nevýhodou této metody je malá výnosnost nanočástic a nelehké řízení velikosti a morfologie produktů, jelikož dochází ke tvorbě nanočástic vlivem Brownova pohybu [21]. Vědci se ji proto stále snaží optimalizovat.

Princip laserové ablace spočívá v ozáření velkoobjemového materiálu ponořeného do rozpouštědla pomocí laserových pulzů (Obr. 6). Velkoobjemový materiál absorbuje energii laseru, na jeho povrchu se díky této energii začnou vytvářet plazmové mraky, které jsou potlačovány vlivem okolního hydrostatického tlaku. Plazmové mraky nakonec předají energii kapalině nacházející se kolem nich a způsobí tak vznik kavitační bubliny. Kavitační bublina se zhroutí po oscilaci a vytvoří nanočástice [22].



Obr. 6: Schéma LASIS, převzato z [22]

LASIS využívá pro tvorbu koloidů různé kapaliny – vodu, organická rozpouštědla, kyseliny a jiné. Jako terčové materiály slouží například kovy, jejich slitiny nebo keramika. Plyny vznikající během ablace mohou dále reagovat s nanočásticemi v roztoku.

Nanočástice vytvářené pomocí LASIS mají využití v různých oborech včetně tiskárny elektroniky [23] (kapitola 2.1.3).

### 2.1.3 Využití nanočástic

Nanočástice mají různorodé aplikace. V medicíně jsou využívány anorganické nanočástice, které jsou schopné aktivně cílit na předem určené místo snižující tak potřebnou dávku a omezující vedlejší efekty léku. Některé nanočástice díky svým optickým vlastnostem slouží jako skvělý prostředek pro biologické a biozobrazující využití [24]. U mnohých polovodičových a kovových nanočástic je zkoumána jejich zesílená absorpční schopnost, kterou lze využít pro léčbu rakoviny [5].

Nanotechnologie se již v dnešní době hojně nachází v elektronice či kosmonautice. Populární technikou se stalo tištění elektroniky, které produkuje levné a přizpůsobitelné elektronické součástky (Obr. 7). Pro tištění se používají inkousty na bázi kovových nanočástic. Materiálová charakteristika nanočástic předurčuje chování dané vytištěné součástky – její mechanické a elektrické vlastnosti. Mezi důležité parametry patří složení materiálu, koncentrace, velikost a tvar nanočástic [25].

Velký povrch nanočástic jim umožňuje na sebe adsorbovat kontaminanty. Tato vlastnost je zužitkována v environmentálních vědách a technologiích.

Další zkoumaná aplikace nanočástic je v oboru obnovitelných zdrojů energie. Nanočástice mají schopnost vytvářet energii z fotoelektrochemického a elektrochemického rozkladu vody. Z nanočástic vykazujících piezoelektrický jev jsou vyráběny generátory přeměňující mechanickou energii na elektrickou [6,26].



Obr. 7: Ukázky využití vytištěné elektroniky (zleva: pole tenkých tranzistorů, role hlubokotiskových inverzních OPV modulů, vícebarevný elektroluminiscenční displej), převzato z [27]

## 2.2 Fluoridy vzácných zemin

Skupina vzácných zemin (RE) zahrnuje skandium (Sc), yttrium (Y) a řadu vnitřně přechodných prvků počínaje lanthanem (La) a končícе luteciem (Lu), neboli lanthanoidů (Ln). Většina vzácných zemin se vyskytuje v oxidačním stavu 3+ s výjimkou europia (Eu) a ytterbia (Yb), které mohou nabývat stavu 2+ a ceru (Ce) s nejstabilnějším stavem 4+, méně stabilní jsou Tb<sup>4+</sup> a Pr<sup>4+</sup>. U Ln dochází k tzv. lanthanové kontrakci. Jedná se o fenomén zmenšování průměru 3+ kationtu se vzrůstajícím protonovým číslem prvku [28]. Elektronová konfigurace Ln<sup>3+</sup> iontů umožňuje tzv. 4f – 4f nebo 4f – 5d přechody vykazující silnou fluorescenci.

Fluoridy vzácných zemin mají díky optickým vlastnostem uplatnění v mnohých disciplínách, hlavně v biomedicině.

### 2.2.1 Syntéza fluoridů vzácných zemin

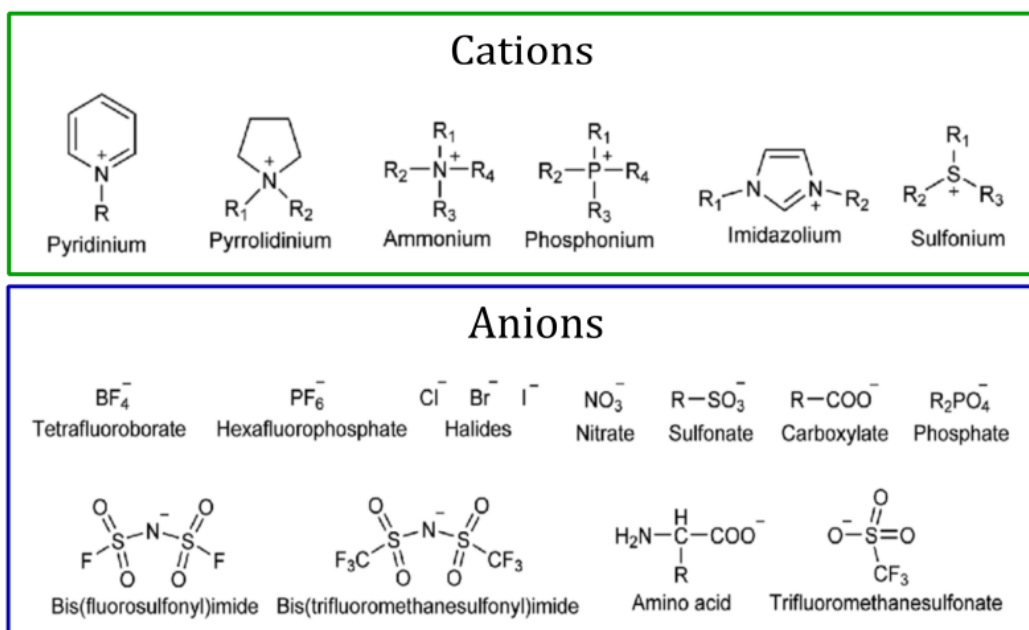
Příprava RE fluoridů obvykle probíhá jednou ze 4 metod – tepelný rozklad, hydro/solvotermální reakce, hydrotermální syntéza *in situ* nebo syntéza na bázi iontových kapalin [29].

Při tepelném rozkladu dochází k rozložení organických prekurzorů v organických rozpouštědlech zahříváných na vysoké teploty. V reakci jsou přítomny i povrchově aktivní látky (surfaktanty). Velikost a morfologie produktů je dána poměry vstupních látek a podmínkami reakce. Oproti ostatním syntézám má nevýhodu kvůli své komplikovanosti a nutnosti přítomnosti inertní atmosféry.

Hydro/solvotermální reakce zahrnuje ohřev a natlakování rozpouštědla. Tímto způsobem lze snáze rozpustit anorganické látky, jelikož se jim zvýší reaktivita a rozpustnost. Jako vhodný prostředek pro určení vlastností výsledných nanočástic slouží organické aditivum – např. kyselina olejová [30].

Během hydrotermální syntézy *in situ* mají prekurzory navíc roli kontroly tvaru vznikajících produktů. Při této syntéze jsou vyráběny 1D nanočástice [29]. Pro správnou konverzi tvaru prekurzoru na produkt je potřeba, aby měly podobné strukturní charakteristiky.

Ekologičtější náhradou za organická rozpouštědla jsou iontové kapaliny (Obr. 8). Jedná se o netěkavé nehořlavé organické soli s tepelnou stabilitou, které jsou za standardních podmínek kapalné. Díky jejich vysoké výkonnosti při rozložení a stabilizaci kovových iontů je lze využívat jako surfaktanty nebo stabilizátory nanočástic [29]. Iontové kapaliny se hojně využívají v oblasti vytváření a uchování energie [31].



Obr. 8: Typické kationty a anionty nacházející se v iontových kapalinách, převzato z [31]

Syntéza s iontovými kapalinami může probíhat různými mechanismy – např. za asistence mikrovlnného záření [32]. Iontová kapalina může sloužit nejen jako zdroj fluoridů, ale i rozpouštědlo nebo šablona určující tvar produktů. Na rozdíl od předchozích technik nemá syntéza na bázi iontových kapalin tak dobré výsledky týkající se velikosti a tvaru nanočástic.

Kromě těchto 4 metod lze pro tvorbu RE fluoridů využít i jiné syntézy, mezi něž patří i polyolová (kapitola 2.1.2.1) nebo sonochemická (kapitola 2.1.2.3) [29].

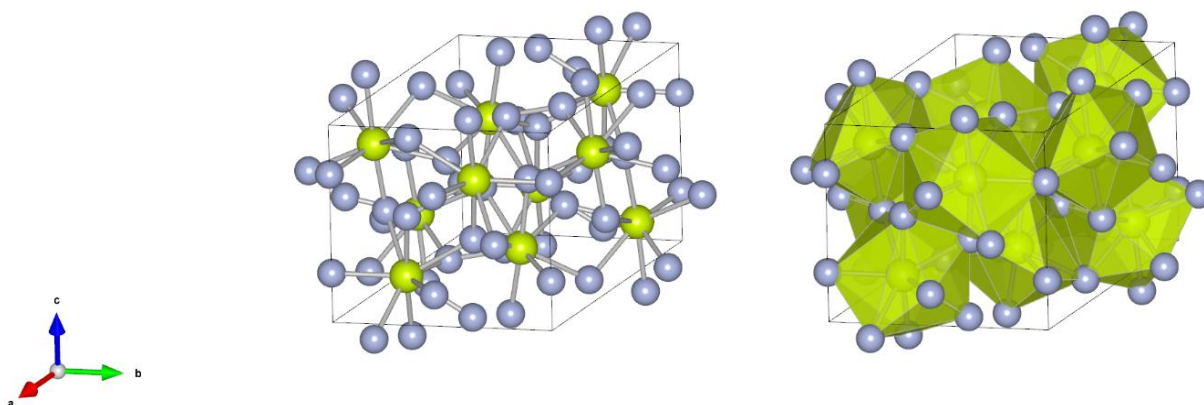
## 2.2.2 Fluorid cerito-lanthanitý dopovaný terbiem

Fluorid lanthanitý ( $\text{LaF}_3$ ) je skvělým hostitelem pro dopanty, protože dosahuje nízkých vibračních energií a vykazuje méně nežádivých přechodů způsobených zhášením [33]. Lze ho dopovat  $\text{Ce}^{3+}$  ionty nejen díky jeho optické průhlednosti, ale i velké šířce zakázaného pásu. Díky podobnostem mezi  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{La}^{3+}$  mohou být tyto ionty vzájemně zaměněny bez sebevětších změn v krystalové struktuře (struktura  $\text{CeF}_3$  na Obr. 9). U  $\text{Ce}^{3+}$  iontů může docházet na rozdíl od většiny ostatních  $\text{Ln}^{3+}$  iontů k 5d – 4f přechodům. Jejich zvýšená citlivost na okolí oproti 4f – 4f přechodům je způsobena zapojením elektronů z vnější slupky 5d [34].

Fluorid cerito-lanthanitý  $(\text{Ce,L a})\text{F}_3$  vyniká svými luminiscenčními vlastnostmi. Jeho emise je závislá na chemickém složení. Pokud se ve fluoridu nachází více než 10 molárních %  $\text{Ce}^{3+}$  iontů, objeví se v emisním spektru kromě širokého pásu s maximem při 284 a 300 nm ještě

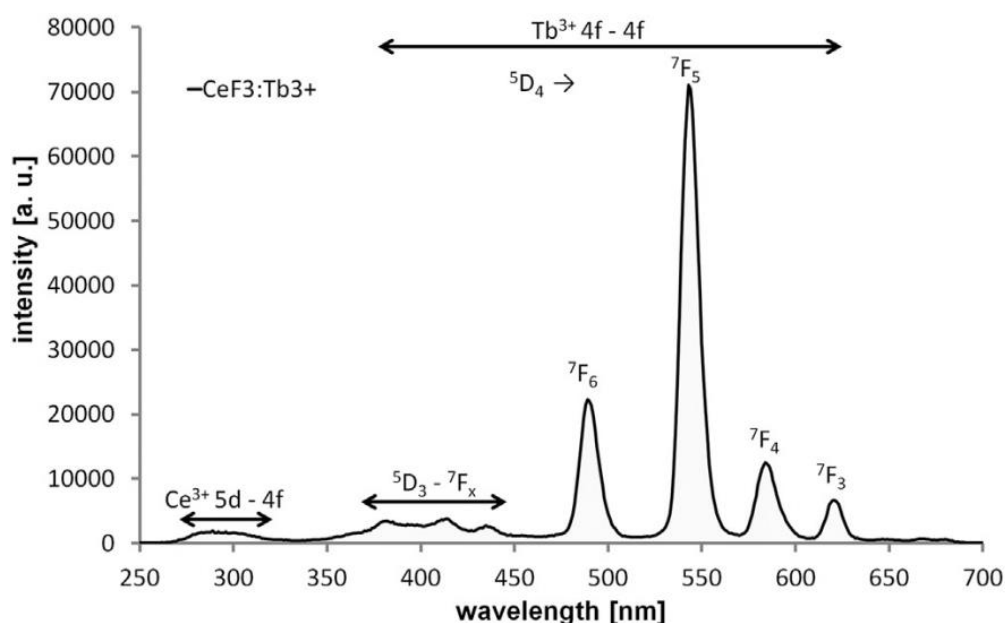
dodatečný pás kolem 340 nm. Tato emise je způsobena defekty nacházejícími se poblíž  $Ce^{3+}$  iontů [35].

Luminiscence  $(Ce,La)F_3$  stejně jako jiných nanočástic je ovlivněna koncentrací dopantu a kvalitou materiálu. Pokud se v látce nachází nečistoty nebo defekty, může docházet ke zhášení luminiscence nebo záchytu elektronů v pastech, což vede k menším luminiscenčním výtěžkům.



Obr. 9: Struktura  $CeF_3$  (zelené kuličky =  $Ce^{3+}$ , šedé kuličky =  $F^{-1}$ ), vytvořeno v programu VESTA

Emise samotných  $Tb^{3+}$  iontů není příliš intenzivní, jelikož jsou  $4f - 4f$  přechody paritně zakázány. Pokud je  $Tb^{3+}$  v určitém množství zaveden do mřížky  $CeF_3$ , dochází tak k zesílení luminiscence vlivem přenosu energie z  $Ce^{3+}$  na  $Tb^{3+}$ .  $Tb^{3+}$  ionty v tomto případě slouží jako tzv. posunovač spektra, jelikož posouvají emisi  $(Ce,La)F_3$  k vyšším vlnovým délkám – do zelené oblasti (Obr. 10) [36].

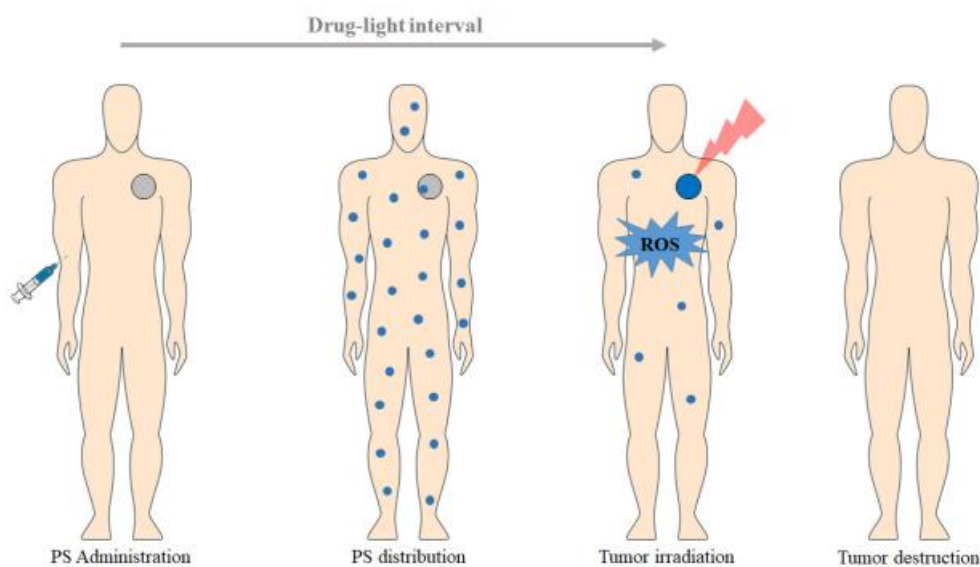


Obr. 10: Emisní spektrum  $CeF_3:1\% Tb^{3+}$ , převzato z [37]

## 2.3 Fotodynamická terapie buzená rentgenovým zářením

Oproti klasickým metodám léčby rakoviny (chemoterapie, radioterapie – RT a jiné) je fotodynamická terapie (PDT) šetrnější k pacientům kvůli lepšímu cílení na danou tkáň, což by mohlo omezit poškození zdravých tkání. Pro PDT je potřeba světlo se specifickou vlnovou délkou, fotosenzibilizátor (kapitola 2.3.2.1) a kyslík [38]. Jelikož je jejím excitačním zářením světlo, umožňuje léčbu pouze povrchových tumorů. PDT využívá toto světlo k vytvoření cytotoxických reaktivních forem kyslíku (ROS – např.  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$ , [39]) pomocí fotosenzibilizátorů [40]. Schéma PDT lze vidět na Obr. 11.

Díky své vysoké pronikavosti je RTG záření považováno za ideální prostředek pro léčbu hluboko uložené rakoviny. Této vlastnosti lze využít pro nově zkoumanou metodu léčby rakoviny – fotodynamickou terapii buzenou rentgenovým zářením (X-PDT). Jedná se tedy o spojení PDT a RT, které by mohlo vést k nižším dávkám ozáření, kratšímu času vystavení záření a zlepšení přesnosti léčby [40].

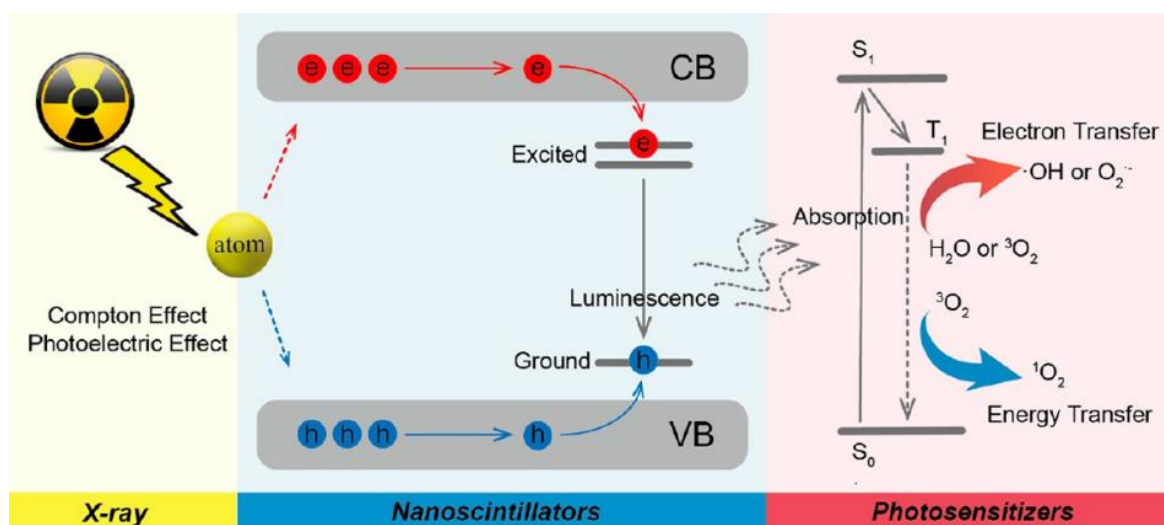


Obr. 11: Schéma PDT – zavedení fotosenzibilizátoru do těla, distribuce fotosenzibilizátoru, ozáření tumoru a produkce ROS způsobující jeho destrukci, převzato z [38]

### 2.3.1 Průběh X-PDT

Většina fotosenzibilizátorů reaguje na záření ve viditelné části spektra, proto je nelze efektivně aktivovat RTG zářením. Z tohoto důvodu je nutné absorbované záření transformovat na vhodné vlnové délky. K tomuto jsou využívány tzv. nanoscintilátory, které vykazují optickou luminiscenci vybuzenou RTG zářením [41].

Během X-PDT dochází po excitaci nanoscintilátoru RTG zářením k vytvoření elektronů a děr v nanoscintilátoru fotoelektrickým nebo Comptonovým jevem. Zatímco díry migrují valenčním pásem scintilačního materiálu k emisnímu centru a přeskočí do jeho základního stavu, elektrony se posouvají vodivostním pásem, dokud nepřeskočí do excitovaného stavu emisního centra. V emisním centru pak nastávají rekombinace elektronu a děr, během kterých jsou vyzářeny fotony (radioluminiscence). Toto světlo je poté absorbováno fotosenzibilizátorem na povrchu částic, jenž začne vlivem elektronového nebo energetického přenosu vytvářet ROS [42].



Obr. 12: Mechanismus X-PDT, převzato z [42]

Zjednodušeně řečeno se jedná o proces, při kterém po excitaci RTG zářením nanoscintilátor vykazuje luminiscenci potřebnou pro aktivaci fotosenzibilizátoru. Fotosenzibilizátor poté startuje tvorbu ROS, jež mají cytotoxické účinky a začnou tedy buňky zabíjet.

### 2.3.2 X-PDT léky

X-PDT léky mohou mít různé podoby, ale obvykle se skládají z nanočásticového scintilačního jádra a fotosenzibilizátoru.

Pro účinnost při X-PDT musí každý lék splňovat následující podmínky:

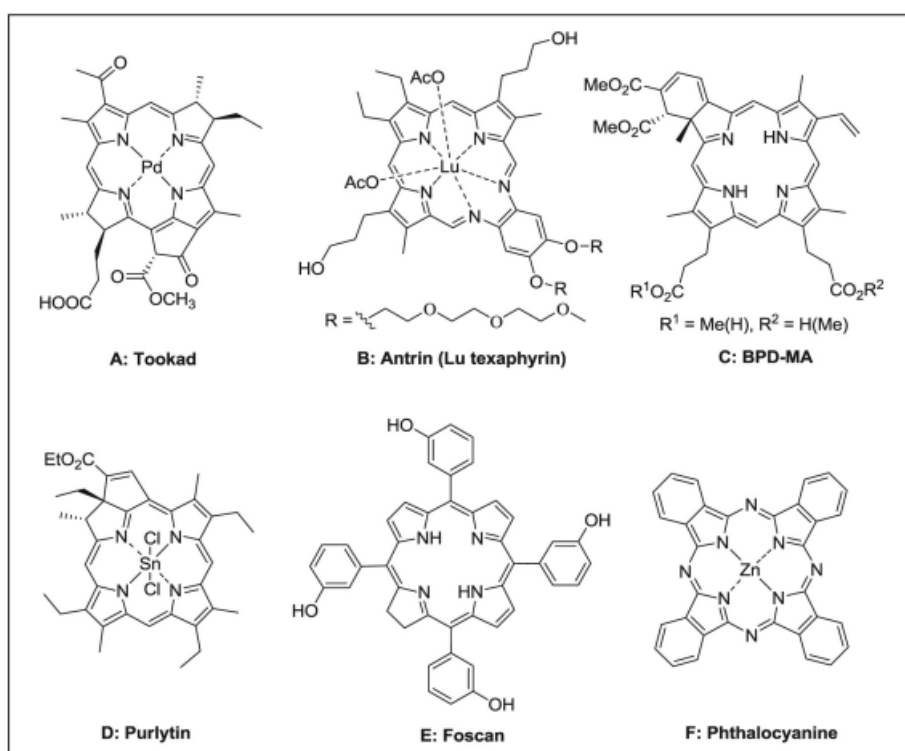
1. emisní spektrum nanočástic musí odpovídat absorpčnímu spektru fotosenzibilizátoru, aby došlo k jeho aktivaci;
2. luminiscenční účinnost nanočástic by měla být vysoká usnadňující tak přenos energie do fotosenzibilizátoru;
3. nanočástice by měly mít intenzivnější schopnost absorbovat ionizační záření než okolní tkáň, aby docházelo k menšímu poškození zářením;

4. nanočástice by měly být schopné snadno nést fotosenzibilizátor a projevovat pouze nízkou toxicitu vůči lidskému organismu [40].

### 2.3.2.1 Fotosenzibilizátory

Fotosenzibilizátory jsou látky schopné konvertovat jimi absorbované světlo na užitečnou energii [43]. Pro užití v PDT by měly splnit následující požadavky – vysoký výtěžek singletových kyslíků ( $^1\text{O}_2$ ), nízká aktivita při absenci záření, amfifilita (hydrofóbnost i hydrofilita), schopnost akumulovat se v tumoru, rychlé odstranění z těla pacienta a světelný absorpční pík přibližně mezi 600 a 800 nm [38]. Poslední bod není pro X-PDT tolik důležitý, jelikož jsou nanočástice schopné měnit vlnovou délku pohlceného záření.

Podle stáří jsou fotosenzibilizátory děleny do generací. Do nových generací patří fotosenzibilizátory (Obr. 13) s optimalizovanými vlastnostmi (např. absorpce světla, toxicita). Vhodnou metodou pro zlepšení účinnosti fotosenzibilizátorů v PDT je funkcionalizace s biomolekulami afinními k tumorům nebo přenašeči (zlaté, křemenné nanočástice a jiné) [38].



Obr. 13: Příklad fotosenzibilizátorů druhé generace (BPD-MA značí derivát benzoporfyriu – monokarboxylová kyselina), převzato z [44]



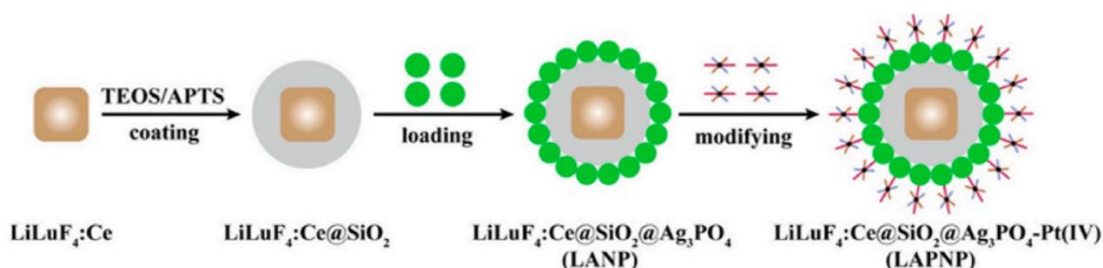
### 2.3.2.2 Nanokompozity

Nanokompozity využívané pro X-PDT se skládají z povrchově upravených scintilačních nanočástic, na které jsou navázané fotosenzibilizátory. Povrchové úpravy většinou slouží ke zlepšení stability, fyzikálních a chemických vlastností materiálu.

Scintilační nanočástice vzácných zemin emitují záření v různých oblastech spektra (zahrnující UV, zelený, žlutý a oranžovočervený region). Díky tomu lze využívat fotosenzibilizátory absorbující záření s různými vlnovými délkami. Ve výzkumu X-PDT nanokompozitů se často vyskytují nanočástice obsahující  $Ce^{3+}$  (např.  $LiYF_4:Ce^{3+}$ ,  $LiLuF_4:Ce^{3+}$ ), jelikož se jejich emisní spektrum nachází v UV oblasti, ve které většina fotosenzibilizátorů s tetrapyrrolovým jádrem nejvíce absorbuje.  $Tb^{3+}$  vykazuje emisi v zelené části spektra a  $Eu^{3+}$  v oranžovočervené části, proto jsou také často využívány jako dopanty [40].

Příprava nanokompozitů pro X-PDT se většinou skládá ze 3 kroků:

1. syntéza nanočástic s vhodnými luminiscenčními a morfologickými vlastnostmi;
2. povrchová úprava nanočástic;
3. biofunkcionalizace fotosenzibilizátorem [37].



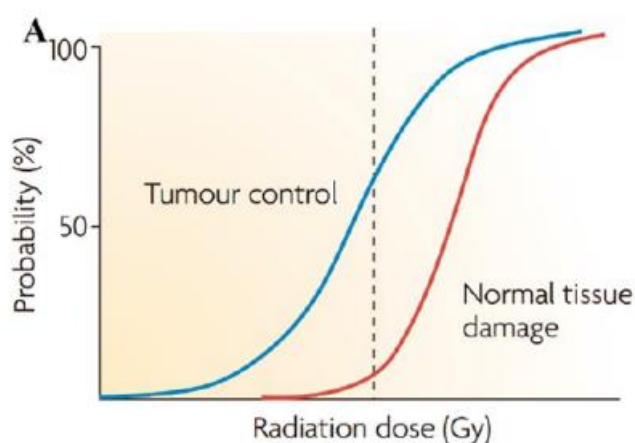
Obr. 14: Proces vytváření nanokompozitu, převzato z [40]

Na Obr. 14 lze vidět mechanismus přípravy  $LiLuF_4:Ce@SiO_2@Ag_3PO_4-Pt(IV)$  (LAPNP). Nanočástice  $LiLuF_4:Ce$  byly povrchově upraveny pomocí  $SiO_2$  a po navázání fotosenzibilizátoru  $Ag_3PO_4$  bylo jako poslední připojeno proléčivo cisplatina  $Pt(IV)$ , které zvyšuje produkci ROS [40].

Mezi další nanokompozity aktivně produkující ROS patří např.  $CeF_3:Tb@SiO_2-PpIX$ , jehož vlastnosti budou nadále zkoumány [37].

### 2.3.3 Budoucí cíle

RTG záření je pronikavé elektromagnetické záření využívané například při RT. Účinnost RT ale závisí na dávce záření, kterou pacient dostane. Bohužel vyšší dávky ionizujícího záření také znamenají větší poškození okolních zdravých tkání. RTG záření bylo zařazeno do karcinogenů s LD<sub>50</sub> (50% letální dávka) pro lidi, kteří prodělali akutní celotělové vystavení RTG záření, odpovídající 4,25 Gy. Z výzkumu vychází, že při dosažení přibližně 60% snížení objemu tumoru je u pacientů vyvolána zhruba 5% závažná zpožděná toxicita (Obr. 15) [42].



Obr. 15: Křivky reakce na radiaci vůči snížení objemu nádoru (modrá) a poškození zdravých tkání (červená), převzato z [42]

Terapeutické dávky záření se při léčení hluboko uložených tumorů bez asistence chemických činidel nebo nanokompozitů mohou vyšplhat až na 80 Gy. Naštěstí v nynější době byly díky zobrazovacím technikám, jež slouží k navádění do tumoru, dávky nutné pro léčbu výrazně sníženy. Poškození tkání způsobené zářením je znatelné brzy po ozáření a často vede k dlouhotrvajícím vedlejším efektům [42].

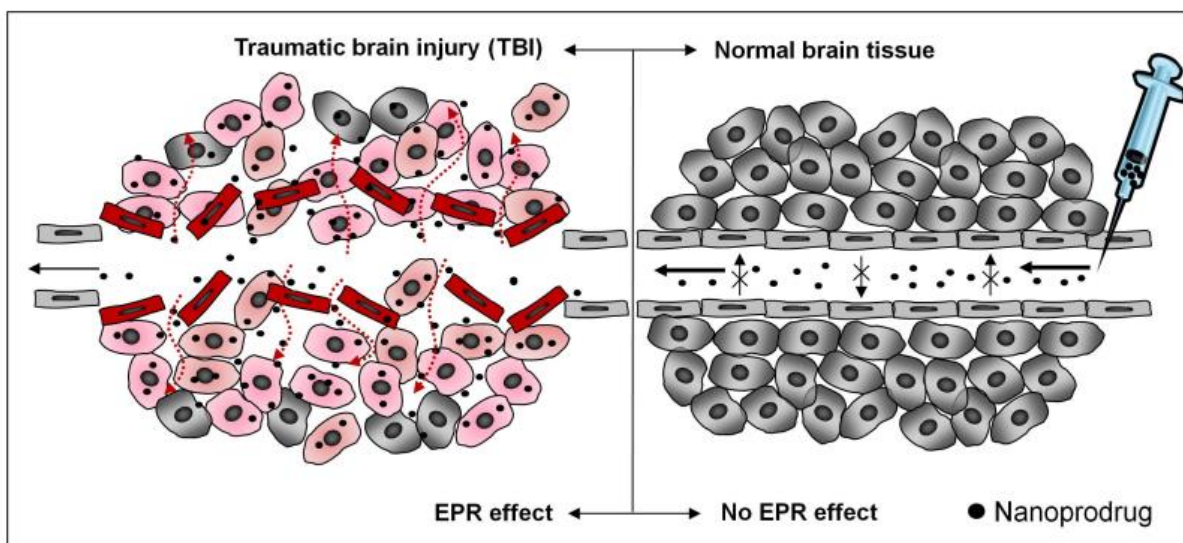
Z těchto důvodů nyní probíhá vývoj X-PDT, při které by byly využívány co nejnižší dávky záření, ale přesto by si zachovala svou vysokou terapeutickou účinnost. Dávky jsou závislé na energii RTG záření, dávkování nanokompozitů a dalších proměnných. Pro optimalizaci X-PDT je potřeba plně pochopit její mechanismus a díky tomu poté navrhnout vhodné nanokompozity. Klíčové faktory pro nanoscintilátory zahrnují efekt vysokého protonového čísla (silná absorpce či rozptýlení záření), dopaci vícero prvky (vylepšení přenosu energie) a dlouhodobou luminiscenci vyvolanou RTG zářením (uložení energie) [42].

Pro X-PDT byly navrženy dvě simulace – model účinného průřezu interakce fotonů a elektronů. Tyto simulace probíhaly prostřednictvím fluoridů a bylo usouzeno, že dávka záření potřebná pro zničení tumoru generováním dostatečného množství <sup>1</sup>O<sub>2</sub> přesahuje

60 Gy. Při testování *in vivo* na xenograftovém nádoru bylo prokázáno, že nízké dávky RTG záření (<5 Gy) stačily pro potlačení růstu tumoru. Mezi simulacemi a *in vivo* experimenty je tudíž velký rozdíl, který by mohl být vysvětlen během následujících let výzkumu [41].

Jak již bylo zmíněno, vylepšení vlastností nanokompozitů je jednou z hlavních priorit budoucího výzkumu. Počet fotosenzibilizátorů připojených ke scintilačním nanočásticím a jejich vzájemné vzdálenosti mohou markantně ovlivnit účinnost přenosu energie ze scintilátorů do fotosenzibilizátorů. Proto by bylo vhodné zkoumat a rozvinout metody přípravy nanokompozitů s kontrolou mezisložkových vzdáleností [41].

Z výsledků pokusů X-PDT *in vivo* se zdá, že je také problém s cílením na tumor. Nanočástice se k tumoru dostávají pomocí efektu vylepšené permeability a retence (EPR efekt, Obr. 16), jenž využívá cirkulace nanočástic v krevním oběhu a netěsného prostředí nádoru. S nalezením optimální morfologie nanočástic (velikost, tvar) by se měla zvýšit účinnost EPR efektu, čímž by byla urychlena akumulace v nádoru. Dalším možným řešením by byla biofunkcionalizace nanokompozitu molekulami určenými k aktivnímu cílení na nádor (např. kyselina listová) [45].



Obr. 16: Schéma EPR efektu v místě traumatického poranění mozku (vlevo; dochází k poškození krevních cév a pronikání léku do tumoru) a jeho absence v normálních mozkových tkáních (vpravo), převzato z [46]

## 3 Experimentální část

### 3.1 Instrumentální metody

#### 3.1.1 Simultánní termická analýza

Simultánní termická analýza (STA) je destruktivní analytická metoda, při níž dochází k chemickým změnám měřeného vzorku vlivem zahřívání na vysoké teploty. Mezi její nejpoužívanější metody patří termogravimetrie (TG), jež zaznamenává změny hmotnosti při tepelné úpravě vzorku, a diferenční skenovací analýza (DTA), která měří rozdíl teplot mezi referenčním a stanovovaným vzorkem. Pomocí tohoto rozdílu lze určit charakter procesu (exo- či endotermický). Další důležitou metodou je diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), při které se měří rozdíl ve výkonu topení na stejnou teplotu pro vzorek a referenční vzorek.

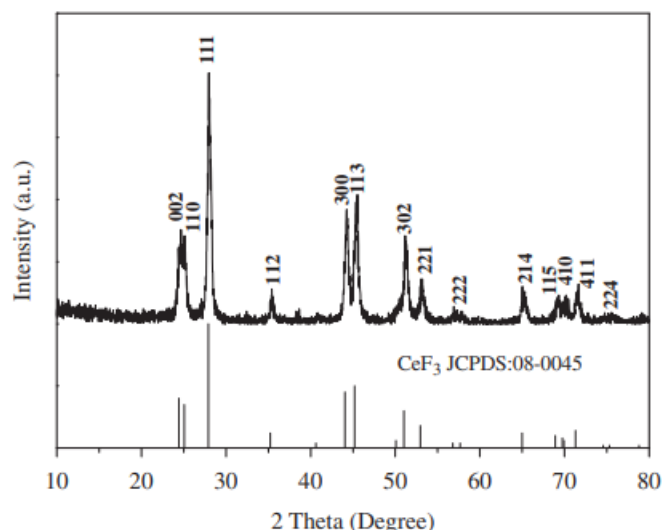
Záznam ze STA neboli termogram zobrazuje závislosti hmotnosti TG, signálu DTA/DSC, nebo derivace hmotnosti dTG na teplotě či čase měření.

V této práci byl využíván Termoanalyzátor Labsys Evo sloužící k zahřívání vzorků o objemu 100 – 500  $\mu\text{l}$  v různých atmosférách (Ar, Ar/H<sub>2</sub>, vzduch či mírné vakuum). Určení přesné teploty pece a vzorků je umožněno termočlánky. Podle typu senzoru lze vzorky zahřívát až na teplotu 1600 °C, ale v redukční atmosféře pouze do 900 °C kvůli možnému zničení platinových termočlánků.

Tepelná zpracování jednotlivých vzorků probíhala v korundových kelímcích vůči prázdnému referenčnímu kelímku v teplotním rozsahu do 800 °C. Vzorky byly žháný v Ar či Ar/H<sub>2</sub> atmosféře za použití teplotního senzoru TG/DTA 1600 °C.

#### 3.1.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD), patřící mezi nedestruktivní analytické metody, slouží k určení struktury pevných krystalických látek. Využívá difrakce rentgenového záření na krystalických zrnech měřených vzorků. Touto metodou lze také vyhodnotit velikost krystalitů nebo mikrostrukturální napětí krystalické mřížky. Pro amorfni látky je XRD nevhodná kvůli nečitelnému výstupnímu signálu, ve kterém nelze rozeznat jednotlivé píky. Záznam výstupního signálu, jenž se nazývá difraktogram, zobrazuje závislost intenzity difraktovaného záření na úhlu mezi primárním svazkem RTG záření a svazkem difraktovaných RTG fotonů. V difraktogramu jsou zaznamenána charakteristická maxima (píky), pomocí kterých je látka identifikována.



Obr. 17 Difraktogram  $\text{CeF}_3$  v porovnání se standardními daty z ICDD PDF #08-0045, převzato z [47]

Rigaku MiniFlex 600, na kterém byla prováděna měření, je vertikální difraktometr  $\theta$ - $2\theta$  s nastavitelným proudem (2 – 15 mA) a napětím (20 – 40 kV). Jako zdroj RTG záření slouží standardní 1 kW měděná rentgenka. V přístroji se nachází také scintilační detektor NaI:Tl vybavený beryliovým okénkem k měření intenzity difraktovaného záření. Velikost úhlu při měření se může pohybovat mezi  $-3^\circ$  a  $145^\circ 2\theta$ .

Proud při měřeních byl nastaven na 15 mA a napětí na 40 kV. Velikost úhlu byla  $20 - 80^\circ$  s krokem  $0,02^\circ$ . Data získaná z XRD byla srovnána se standardními daty z ICDD PDF #08-0045 (Obr. 17) a zpracována v programu PDXL-2, který vypočítal velikosti krystalitů pomocí Halder-Wagnerovy metody za použití integrální šířky a Scherrerovy konstanty,  $K = 1,0747$  [48].

### 3.1.3 Dynamický rozptyl světla

Na základě dynamického rozptylu světla (DLS) lze určit velikost částic a jejich distribuci v suspenzi. Pro měření je důležitá vhodná koncentrace vzorku – příliš nízká koncentrace způsobuje fluktuace počtu rozptylujících částic a vysoká koncentrace mnohonásobný rozptyl.

Primárním výstupem DLS je intenzitní distribuce zobrazující rozdělení částic na základě intenzity rozptýleného světla a korelogram, jenž udává tzv. autokorelační funkci, matematickou reprezentaci poklesu časové korelace laserového záření odraženého od náhodně se pohybujících částic. Z intenzitní distribuce lze zjistit početní distribuci neboli rozdělení částic na základě jejich hydrodynamického průměru.

Měření DLS probíhalo na přístroji Zetasizer – Ultra Red s 633 nm laserem a lavinovou fotodiodou pro detekci. Mezi nastavitelné parametry patří teplota (0 –  $120^\circ\text{C}$ ), pH, délka

kinetického měření (min – dny) a úhel měření ( $173^\circ$ ,  $90^\circ$  a  $13^\circ$ ). Volba úhlu (případně i teploty) se odvíjí od používané měřicí cely – plastová, skleněná, křemenná kyveta, skleněná kapilára, jednorázová zeta cela nebo ponorná dip cela. Přístroj zobrazuje kvalitu měření.

Pro každý vzorek v sadě byla provedena tři měření v plastových kyvetách při teplotě  $25^\circ\text{C}$  pod úhlem  $173^\circ$ . Před měřením byly vzorky rozmíchány ve vodě a hodinu ponechány v ultrazvukové vaně, aby došlo k rozptýlení částic a případnému oddělení shluků.

### 3.1.4 Radioluminiscenční spektroskopie

Radioluminiscenční spektrometrie slouží ke studiu luminiscenčních vlastností látek excitovaných ionizujícím zářením. Radioluminiscence je typem luminiscence, při kterém dochází k vybuzení analyzované látky pomocí ionizujícího záření (princip scintilace v kapitole 2.3.1), obvykle se používá RTG nebo alfa záření.

Výstupní emisní spektrum zobrazuje závislost intenzity radioluminiscence na vlnové délce. Měření radioluminiscence pro tuto práci bylo provedeno Ing. Lenkou Prouzovou Procházkovou, Ph.D. na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky. Měřicím přístrojem byl spektrofluorimetr 5000M od firmy Horiba Jobin Yvon s jednomřížkovým monochromátorem, fotonovým detektorem TBX-04 a Seifert RTG trubicí (napětí 40 kV, proud 15 mA). Intenzita radioluminiscence je porovnávána se standardem  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (oxid bismutito-germaničitý, BGO).

### 3.1.5 Transmisní elektronová mikroskopie

Ke zkoumání nanostruktury látek je využívána transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Její princip spočívá v průchodu svazku elektronů daným vzorkem. Tyto prošlé elektrony jsou detekovány a zpracovány v podobě TEM snímků.

Snímky z TEM obstaral Bc. Ondřej Matějka na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky. Pro měření byl využíván transmisní elektronový mikroskop FEI Tecnai  $G^2$  20 s termoemisní  $\text{LaB}_6$  katodou a s urychlovacím napětím 200 kV.

## 3.2 Použité chemikálie

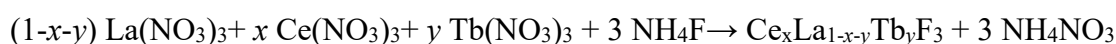
Tab. 1: Chemikálie použité při sol-gel syntéze, jejich vzorec, čistota a výrobce

Chemikálie	Vzorec	Čistota	Výrobce
Diethylenglykol (DEG)	(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	99 %	Sigma-Aldrich
Dusičnan terbitý *	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	-
2-Methoxyethanol (EGME)	H <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	≥ 99 %	Penta chemicals
Fluorid amonný	NH <sub>4</sub> F	≥ 98 %	Penta chemicals
Hexahydrát dusičnanu ceritého	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	≥ 99 %	Fluka
Hexahydrát dusičnanu lantanitého	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	99,999 %	Aldrich chemistry
Polyethylenglykol (PEG, n = 400)	H(O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH	-	Carl Roth

\*připraveno rozpuštěním TbO<sub>2-x</sub> (99,99 %) v koncentrované kyselině dusičné

## 3.3 Příprava (Ce,La)F<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> sol-gel metodou

Rovnice přípravy:



V této práci:  $x = 0,475$ ;  $y = 0,05$

Stejně zastoupení La<sup>3+</sup> a Ce<sup>3+</sup> (47,5 %) bylo zvoleno, aby bylo dosaženo větší stability vzorku. Pokud by pro experimenty byl vybrán pouze CeF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> docházelo by při zahřívání v STA ke vzniku nežádoucích nečistot (CeO<sub>2</sub>). 5% zastoupení Tb<sup>3+</sup> bylo vybráno, jelikož mu odpovídá nejlepší poměr intenzit luminiscence Ce<sup>3+</sup> a Tb<sup>3+</sup>. [36]

Při přípravě tří vzorků byla použita různá rozpouštědla a syntéza probíhala za jiných podmínek. Všechny tyto proměnné jsou popsány v Tab. 2, Tab. 3 a přesné navážky v Tab. 4.

Rozpouštědlo bylo společně s cca 1 g La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1 g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 88 mg Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zahříváno a mícháno v 250ml kádince na magnetické míchačce do rozpuštění dusičnanů. Do baňky z křemenného skla se 100 ml rozpouštědla bylo přidáno 0,6 g NH<sub>4</sub>F. Tato směs byla také zahřívána a míchána na magnetické míchačce. Postupně byly teplota zahřívání a objem rozpouštědla přizpůsobovány, aby došlo k úplnému rozpuštění fluoridu amonného. Poté byl roztok s dusičnany přelit do křemenné baňky s fluoridem amonným (Obr. 18). Celá směs byla zahřívána po dobu 1 hodiny a poté byla ponechána k vychladnutí na laboratorní teplotu.

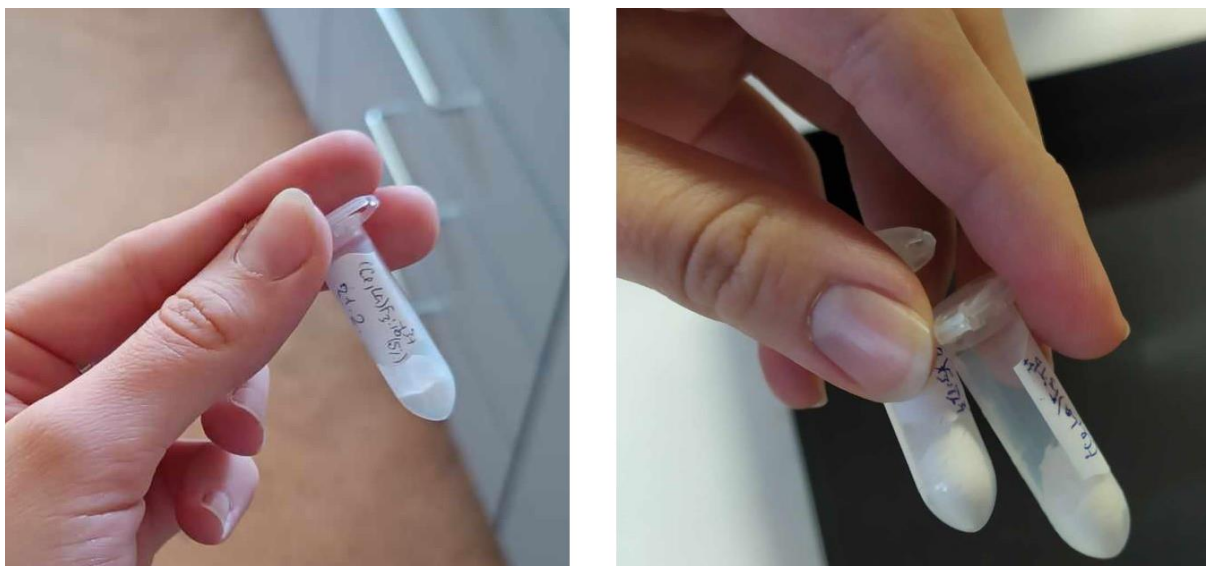


Obr. 18: Zahřívání směsi dusičnanů a fluoridu amonného v EGME na magnetické míchačce

V další fázi bylo odlito přebytečné rozpouštědlo. Zbytek směsi byl rozdělen do dvou 50ml zkumavek, ve kterých byl centrifugován při 5000 otáčkách za minutu (rpm) na centrifuze Biofuge Stratos (Sorvall) s poloměrem rotoru 17,4 cm po dobu 5 minut. Následně byla ze zkumavek odlita kapalina. Ethanolem byl v každé zkumavce zvýšen objem na 20 ml. Pomocí třepání na Vortexu, v ruce či zamícháním skleněnou tyčinkou byl vytvořen homogenní roztok, jehož objem byl přidáním dalšího ethanolu zvýšen na 40 ml. Takto připravené promíchané roztoky byly znovu centrifugovány při stejných podmínkách jako poprvé. Stejný promývací postup (dispergace v ethanolu a centrifugace) byl proveden ještě dvakrát. Před poslední centrifugací byly obsahy obou zkumavek rozmíchané v ethanolu převedeny do jediné zkumavky. Po vytvoření homogenního roztoku a doplnění objemu na 40 ml byla směs naposledy centrifugována. Nakonec byl stejným způsobem vytvořen homogenní roztok o objemu 40 ml, jehož polovina byla odpipetována do jiné zkumavky. Zbytek byl převeden do Petriho misky, která byla poté přenesena do sušárny, kde byla ponechána do dalšího dne.

Po vysušení byl produkt převeden do třecí misky, kde byl rozdrcen. Výsledný prášek byl uchován v malé ampuli (Obr. 19).





Obr. 19: Jednotlivé vzorky ve formě prášku uchované v ampulkách

Tab. 2: Rozpouštědla použita pro syntézu jednotlivých vzorků a jejich objem pro rozpouštění dusičnanů  $V_{\text{rozp.dus.}}$  a fluoridu  $V_{\text{rozp.NH}_4\text{F}}$

Číslo vzorku	Rozpouštědlo	$V_{\text{rozp.dus.}}$ [ml]	$V_{\text{rozp.NH}_4\text{F}}$ [ml]
1	DEG	110	150
2	EGME	60	170
3	PEG+H <sub>2</sub> O (1:1)	100	100

Při syntéze fluoridu v EGME byl roztok v křemenné baňce zahříván pod zpětným chladičem na vodní lázni.

Při syntéze fluoridu ve směsi PEG s H<sub>2</sub>O (1:1) byla křemenná baňka uzavřena špuntem z buničiny.

Tab. 3: Teploty při rozpouštění dusičnanů  $t_{\text{rozp.dus.}}$ , fluoridů  $t_{\text{rozp.NH}_4\text{F}}$  a teploty syntézy  $t_{\text{syntéza}}$  s příslušnými otáčkami za minutu míchání pro jednotlivé vzorky

Číslo vzorku	$t_{\text{rozp.dus.}}$ [°C]   rpm	$t_{\text{rozp.NH}_4\text{F}}$ [°C]   rpm	$t_{\text{syntéza}}$ [°C]   rpm
1	56,5 – 65   900	56,5 – 65   350	65 – 120   300
2	50   450	50 – 60   350	60   300
3	30   150	30   125	50   300

Tab. 4: Přesné navážky dusičnanu lanthanitého, ceritého, terbitého a fluoridu amonného

Číslo vzorku	$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3}$ [g]	$m_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3}$ [g]	$m_{\text{Tb}(\text{NO}_3)_3}$ [g]	$m_{\text{NH}_4\text{F}}$ [g]
1	1,050	1,053	0,088	0,564
2	1,048	1,058	0,089	0,567
3	1,047	1,052	0,089	0,563

## 4 Vyhodnocení a diskuse

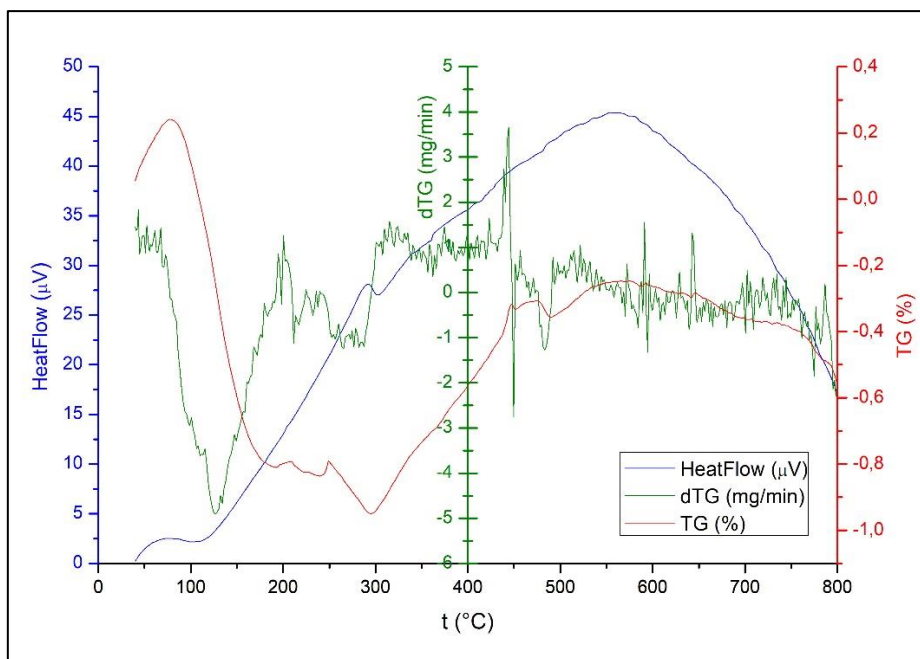
### 4.1 STA – Termogramy

Pro identifikaci procesů probíhajících při zahřívání jednotlivých vzorků byla provedena TG společně s DTA. Redukční atmosféra byla vybrána, aby nedocházelo k oxidaci vzorku. Po zjištění vzniku amorfni látky u vzorku 1 bylo kvůli podezření, že redukční atmosféra byla příčinou, žíhání zopakováno s inertní atmosférou. U vzorku 3 bylo předpokládáno podobné chování, proto byla měření provedena ihned v inertní atmosféře. Po pomalém nárůstu teploty byly vzorky při požadované teplotě žíhány po dobu 30 minut, poté došlo k jejich ochlazení. Výjimkou byly tepelné úpravy vzorku 1 na 250 °C v redukční atmosféře a na 600 °C v inertní atmosféře, při kterých došlo k nechtěnému přerušování zahřívání.

Nárůst hmotnosti pozorovatelný na začátku termických úprav vzorku byl způsoben změnou vztlakové síly. Křivky na Obr. 20 – 22 byly očištěny o skoky v signálu TG způsobené otřesy.

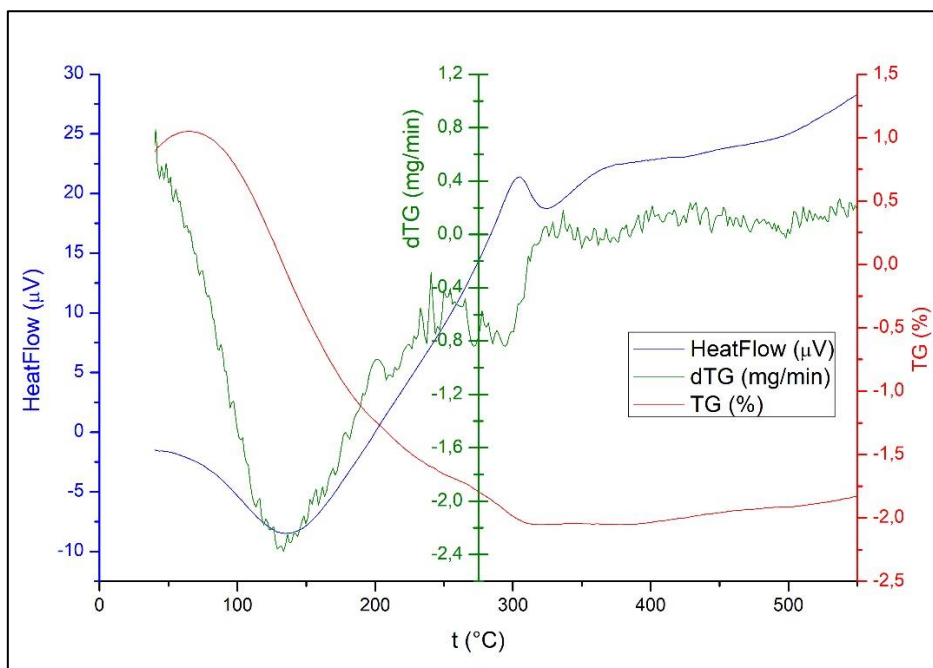
#### 1) Vzorek 1 – $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo DEG

Obr. 20 zobrazuje termogram vzorku 1 žíhaného v redukční atmosféře na 800 °C. Na DTA křivce (modrá) probíhají čtyři procesy odpovídající změnám hmotnosti na TG křivce (červená). Křivka dTG (zelená) slouží k pozorování změn hmotnosti, pomocí kterých se společně s DTA křivkou určuje charakter procesů. První proces se nachází při 120 °C, jedná se o endotermický proces s poklesem hmotnosti, tudíž při něm dochází k vypaření přebytečné vody a ethanolu. Při 290 °C lze vidět exotermický proces s poklesem hmotnosti, který by se dal vysvětlit jako rozklad dusičnanů amonných vystupujících ze sol-gel syntézy [49]. Pozvolný nárůst hmotnosti v teplotním intervalu 300 – 450 °C by mohl odpovídat vzniku amorfni látky. Endotermický pokles hmotnosti při 500 °C nebyl identifikován.



Obr. 20: Termogram vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného na 800 °C v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosféře

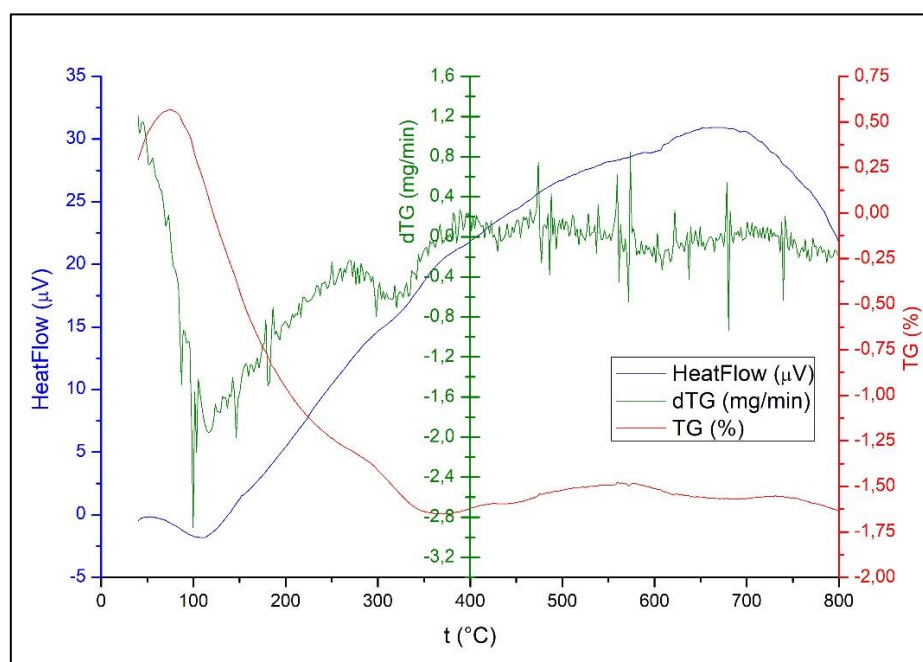
Termogram vzorku 1 žíhaného na 600 °C v argonové atmosféře lze nalézt na Obr. 21. Zahřívání bylo samovolně ukončeno při 550 °C z důvodu nedostatečného chlazení přístroje. Při této termoanalýze došlo ke 2 změnám na DTA křivce, jež byly doprovázeny poklesem hmotnosti. Prvním procesem je opět odstraňování vody a ethanolu při 120 °C. Při 300 °C se nachází exotermický proces, při kterém nejspíše též dochází k rozkladu dusičnanů.



Obr. 21: Termogram vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného na 550 °C v Ar atmosféře

2) Vzorek 2 –  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo EGME

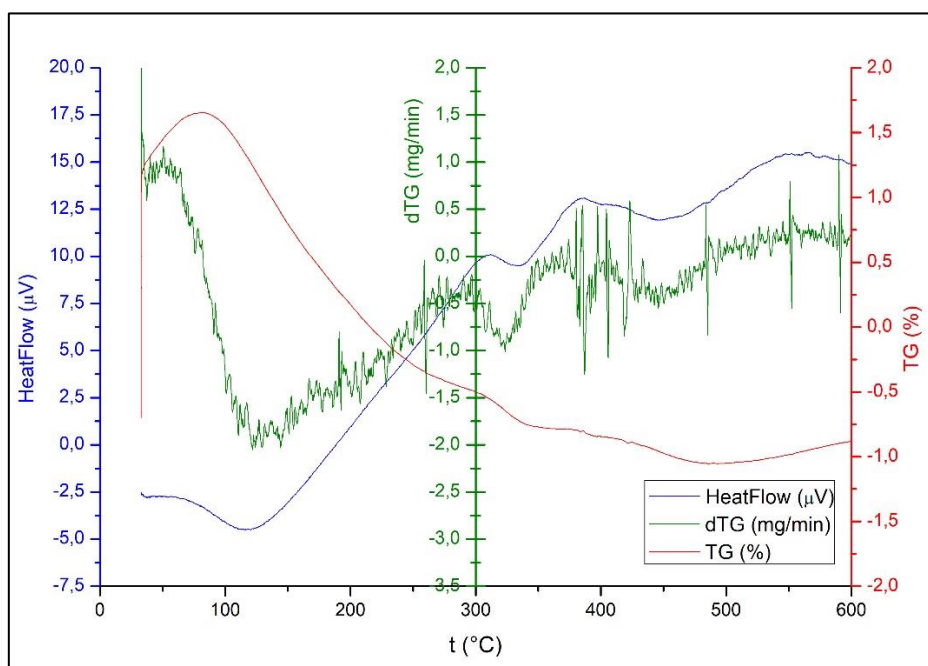
Obr. 22 zobrazuje termogram vzorku 2 žíhaného na 800 °C v redukční atmosféře. DTA křivka vykazuje 3 změny odpovídající jednotlivým procesům. První proces nacházející se při 120 °C lze přiřadit vypaření vody a ethanolu. Pokles hmotnosti během exotermického procesu při 320 °C i zde naznačuje, že nastává odstranění dusičnanů. Endotermický proces probíhající při 600 °C by mohl znamenat rekrytalizaci vzorku, jelikož je ale změna hmotnosti velmi malá, může se jednat pouze o šum.



Obr. 22: Termogram vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného na 800 °C v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosféře

### 3) Vzorek 3 - $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo směs PEG s $\text{H}_2\text{O}$

Na Obr. 23 je termogram vzorku 3 žíhaného v argonové atmosféře na 600 °C. Inertní atmosféra byla vybrána, aby bylo zabráněno vzniku amorfni látky jako u vzorku 1. Na DTA křivce lze vidět 3 procesy, jimž odpovídají úbytky hmotnosti na TG křivce. První proces při 120 °C je identický s procesem u všech předchozích vzorků, tudíž dochází k odstranění přebytečné vody a ethanolu. Při 320 °C se vzorek exotermicky rozkládá. Tento proces by se dal připsat rozkladu již dříve zmíněných dusičnanů. Poslední proces probíhá při 450 °C, dochází u něj k poklesu hmotnosti, ale nebyl identifikován; může jít o rekrystalizaci fluoridu.



Obr. 23: Termogram vzorku 3 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG s  $\text{H}_2\text{O}$ ) žíhaného na 600 °C v Ar atmosféře

## 4.2 XRD

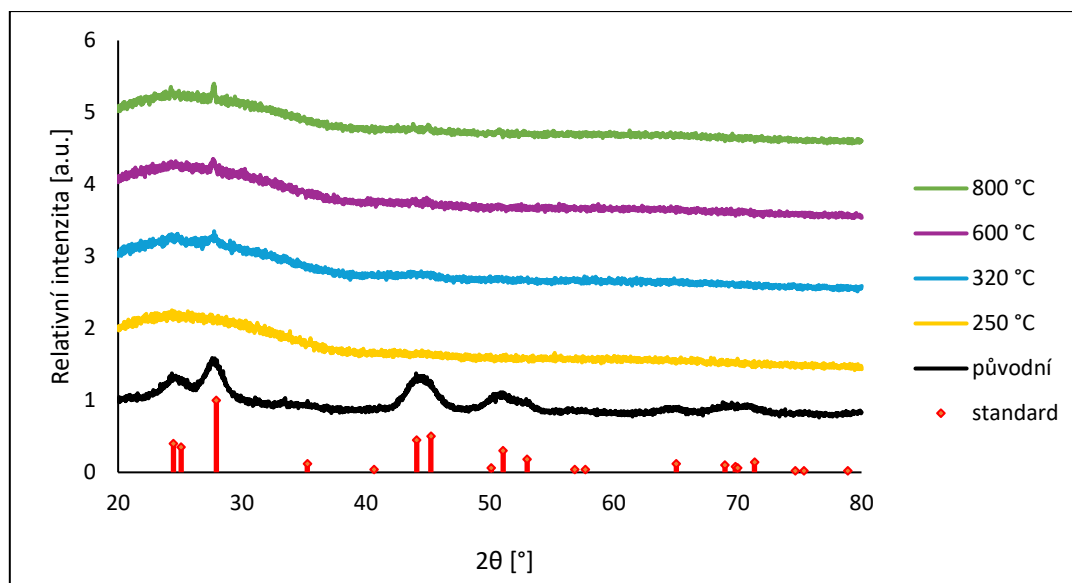
### 4.2.1 Složení vzorků

Pro zjištění čistoty vzorku byla provedena RTG difrakce. Na osu y difraktogramů jednotlivých vzorků byla zvolena relativní intenzita kvůli lepší přehlednosti. Vzorky byly srovnávány se standardem  $\text{CeF}_3$ , který na rozdíl od standardu  $\text{LaF}_3$  nemá difrakční linii při 38°. Pík nacházející se při 38° tedy odpovídá standardu ICDD PDF #32-0483.

#### 1) Vzorek 1 – $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo DEG

Difraktogramy vzorku 1 žíhaného v termoanalyzátoru při různých teplotách v redukční atmosféře lze vidět na Obr. 24. Difraktogram původního vzorku odpovídá standardu  $\text{CeF}_3$ .

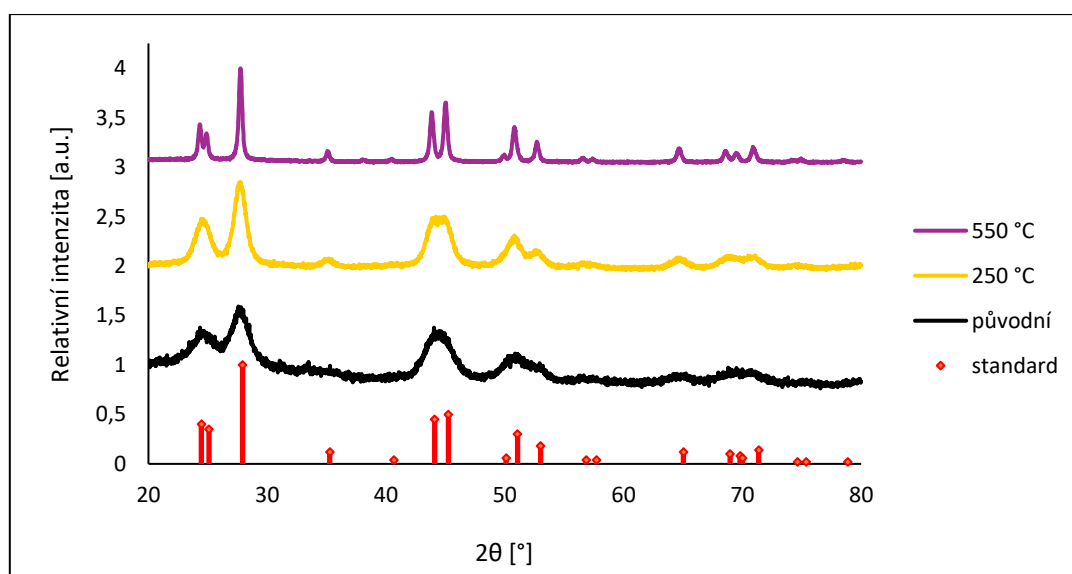
Žiháním na 250 °C vymizely difrakční linie srovnatelné se standardem a ze vzorku se stala neidentifikovatelná amorfní látka. Se zvyšující se teplotou žihání lze pozorovat návrat malých píků, pravděpodobně  $(\text{Ce},\text{La})\text{F}_3$  – hlavně při úhlu 28°.



Obr. 24: Difraktogram vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žihaného při různých teplotách v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosféře; srovnání se standardem ICDD PDF #08-0045

Po zjištění vzniku amorfní látky z krystalické při žihání v redukční atmosféře ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ), byla tato atmosféra nahrazena inertní ( $\text{Ar}$ ). Proběhly v ní pouze dvě tepelné úpravy kvůli nedostatku vzorku.

Na Obr. 25 jsou difraktogramy vzorku 1 tepelně upraveného v  $\text{Ar}$  atmosféře. Vznik amorfní látky nebyl pozorován a difrakční linie se s vyšší teplotou zužují, což odpovídá zvětšující se velikosti krystalitů.

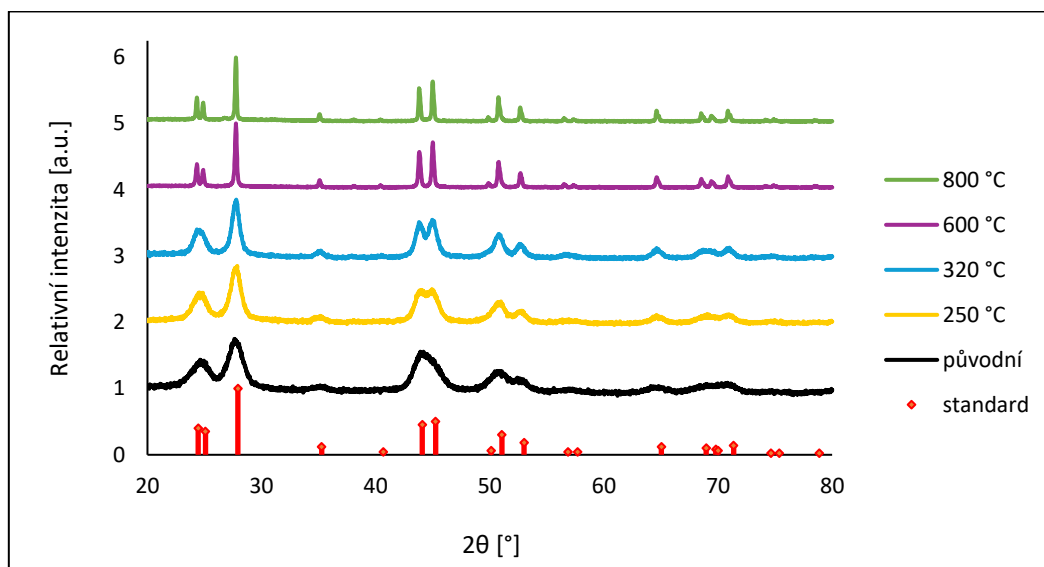


Obr. 25: Difraktogram vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žihaného při různých teplotách v  $\text{Ar}$  atmosféře, srovnání se standardem ICDD PDF #08-0045

Při porovnání Obr. 24 a Obr. 25 lze usoudit, že v redukční atmosféře nejspíše docházelo k procesům způsobujícím vznik amorfní látky, kterým by se dalo předejít použitím inertní atmosféry.

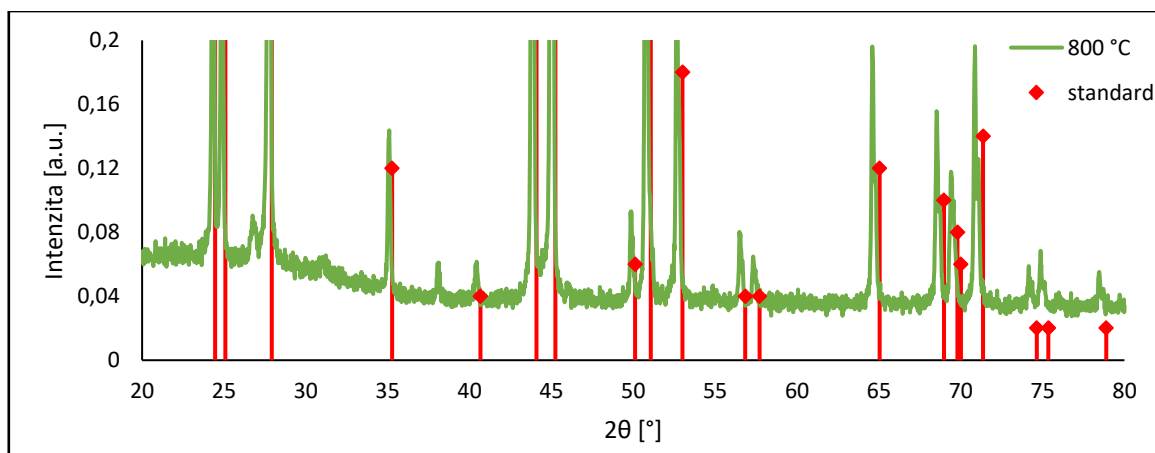
## 2) Vzorek 2 – $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo EGME

Pro vzorek 2 byla provedená měření zobrazená na Obr. 26. Difrakční píky všech vzorků v sadě odpovídají standardu. Opět lze vidět zužování píků s vyšší teplotou žíhání.



Obr. 26: Difraktogram vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného při různých teplotách v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosféře, srovnání se standardem ICDD PDF #08-0045

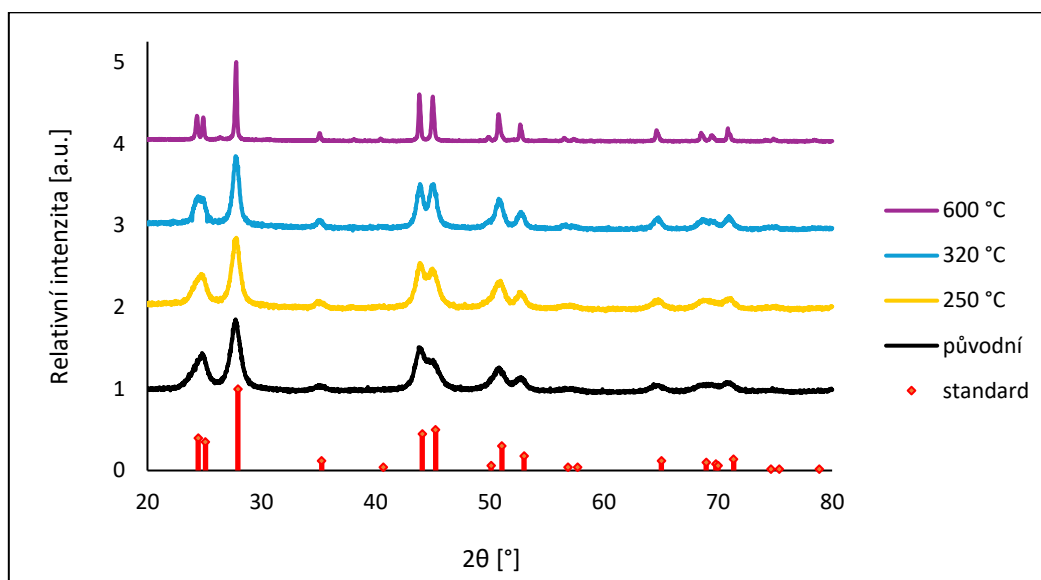
Ve vzorku 2 žíhaném na 800 °C bylo metodou RIR stanoveno  $(12 \pm 1) \%$  nečistoty C (grafit), jejíž difrakční linie se nachází při 27° (Obr. 27 nebo kapitola 7.1). Z tohoto důvodu byla tato teplota vyřazena z dalšího měření. Na Obr. 27 lze také dobře vidět pík  $\text{LaF}_3$  při 38°.



Obr. 27: Přiblížený difraktogram vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného na 800 °C v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosféře, srovnání se standardem ICDD PDF #08-0045

### 3) Vzorek 3 - $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo směs PEG s $\text{H}_2\text{O}$

Obr. 28 zobrazuje difraktogramy vzorku 3 žíhaného v inertní atmosféře na různé teploty. Stejně jako u předchozích difraktogramů (s výjimkou Obr. 24) všechny vzorky odpovídají standardu a s rostoucí teplotou dochází ke zúžení difrakčních linií.



Obr. 28: Difraktogram vzorku 3 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG a  $\text{H}_2\text{O}$ ) žíhaného při různých teplotách v Ar atmosféře, srovnání se standardem ICDD PDF #08-0045

#### 4.2.2 Velikost krystalitů vzorků

Vyhodnocení velikosti krystalitů bylo provedeno z šířky všech pozorovaných píků v naměřených difraktogramech.

Tab. 5: Velikosti krystalitů  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  před tepelnou úpravou

	Vzorek 1 (rozp. DEG)	Vzorek 2 (rozp. EGME)	Vzorek 3 (rozp. PEG s $\text{H}_2\text{O}$ )
Velikost [nm]	$2,6 \pm 0,8$	$4,1 \pm 0,9$	$7,0 \pm 1,2$

Tab. 6: Velikosti krystalitů  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  žíhaného při různých teplotách

	$t$ [°C]	250	320	600	800
Velikost [nm]	Vzorek 1	$6,0 \pm 0,9$	-	$25,7 \pm 2,0$ *	-
	Vzorek 2	$6,9 \pm 1,2$	$8,4 \pm 0,9$	$82,3 \pm 13,5$	> 200
	Vzorek 3	$7,5 \pm 0,9$	$11,8 \pm 1,2$	$84,9 \pm 17,8$	-

\*Kvůli nedostatečnému průtoku vody došlo k přerušení programu při 550 °C.

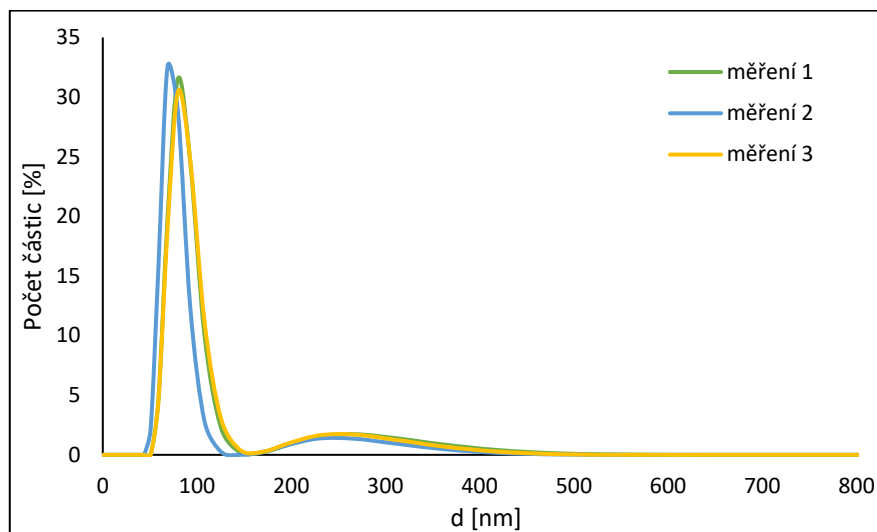
V Tab. 5 si lze povšimnout, že se velikosti krystalitů nežíhaných vzorků liší. U tepelně upravených vzorků se už rozdíly téměř nevyskytují. Jedinou výjimkou je vzorek 1 žíhaný v Ar atmosféře na 600 °C. Tato odlišnost může být způsobena nedokončeným procesem zahřívání. Z Tab. 6 je zřejmé, že s teplotou žíhání roste i velikost krystalitů. Po tepelné



úpravě při 800 °C už má produkt krystality o velikosti přesahující rozsah použitelnosti této metody.

### 4.3 DLS – Distribuce velikosti částic

DLS bylo provedeno pro orientační zjištění distribuce hydrodynamické velikosti částic. Data zapsaná v Tab. 7 – 10 byla získána z grafů zobrazujících závislost počtu částic na jejich hydrodynamickém průměru (příklad na Obr. 29, zbylé grafy v kapitole 7.2).



Obr. 29: Distribuce hydrodynamických velikostí pův. vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG)

Tab. 7: Polohy píků odpovídající majoritní velikosti částic vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného při různých teplotách v redukční atmosféře

	Vzorek 1				
	původní	250 °C	320 °C	600 °C	800 °C
Pík 1 [nm]	81 ± 7	251 ± 15	264 ± 37	224 ± 11	82 ± 42,4
Pík 2 [nm]	270 ± 14	-	-	-	-

Tab. 8: Polohy píků odpovídající majoritní velikosti částic vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného při různých teplotách v inertní atmosféře

	Vzorek 1	
	250 °C	550 °C
Pík 1 [nm]	247 ± 12	347 ± 41

Tab. 9: Polohy píků odpovídající majoritní velikosti částic vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného při různých teplotách v redukční atmosféře

	Vzorek 2				
	původní	250 °C	320 °C	600 °C	800 °C
Pík 1 [nm]	218 ± 24	226 ± 24	237 ± 14	255 ± 69	129 ± 0
Pík 2 [nm]	-	-	-	-	422 ± 118

Tab. 10: Polohy píků odpovídající majoritní velikosti částic vzorku 3 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG a  $\text{H}_2\text{O}$ ) žíhaného při různých teplotách v inertní atmosféře

	Vzorek 3			
	původní	250 °C	320 °C	600 °C
Pík 1 [nm]	130 ± 13	124 ± 25	108 ± 46	142 ± 13
Pík 2 [nm]	-	461 ± 95	358 ± 49	-

Měření DLS odpovídá výsledkům z XRD, tedy, že s rostoucí teplotou žíhání se zvětšuje velikost částic. Odchytky jsou dané nehomogenní velikostí částic ve vzorku a citlivostí metody na velké shluky.

#### 4.4 RL – Emisní spektra

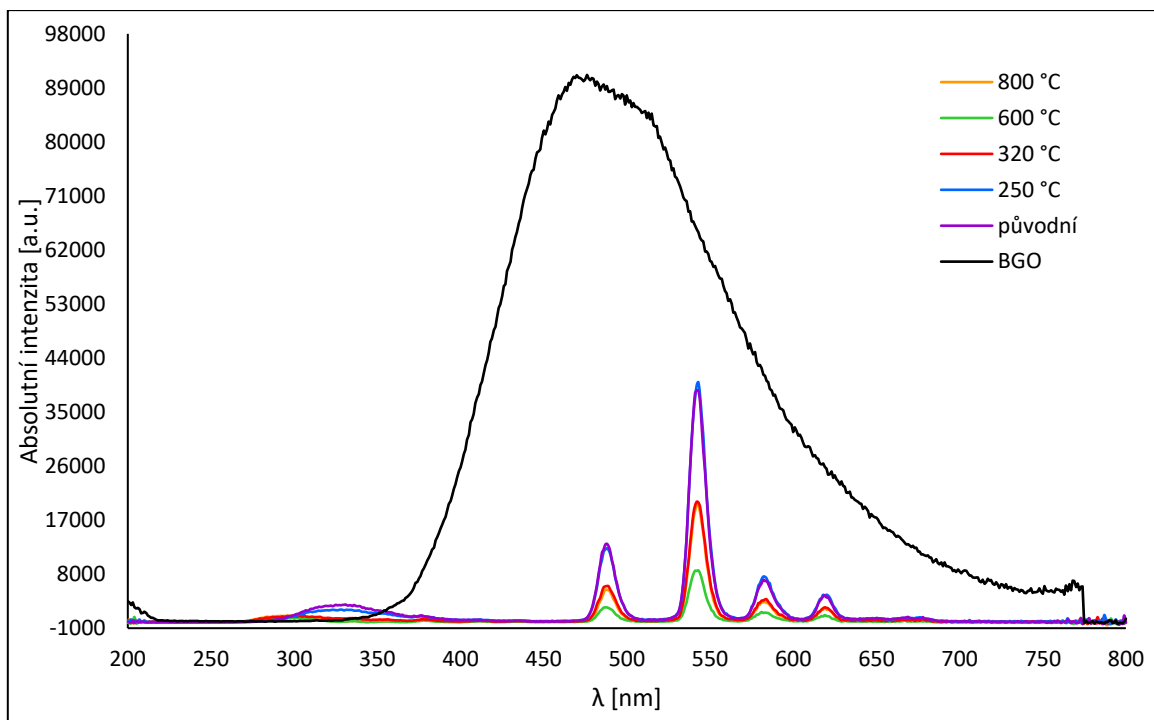
Měření emisního spektra bylo provedeno pro zjištění nejintenzivněji svítících vzorků, které byly následně poslány na TEM.

Emise v UV oblasti (300 – 400 nm) odpovídá 5d – 4f přechodům u  $\text{Ce}^{3+}$ , které jsou citlivé na okolí – emise kolem 300 nm pochází z nedefektních center, zatímco emise nacházející se při 340 nm je ovlivněna blízkými defekty. S rostoucí teplotou žíhání vzorku druhý emisní pás mizí, jelikož dochází k vyhojování defektů, které tuto emisi vyvolávají.

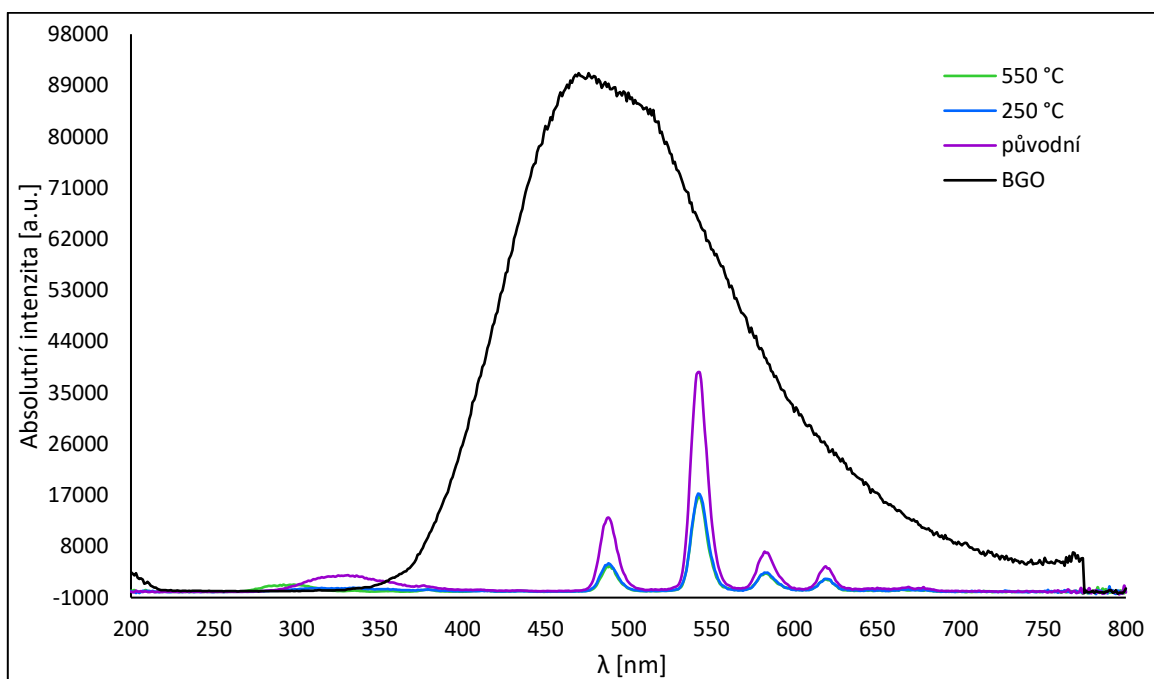
Čtyři výrazné píky v oblasti 470 – 640 nm jsou způsobeny 4f – 4f přechody u  $\text{Tb}^{3+}$  (konkrétně  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_j$ ).

##### 1) Vzorek 1 – $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo DEG

Na Obr. 30 a Obr. 31 se nachází emisní spektrum vzorku 1 žíhaného na různé teploty v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  a  $\text{Ar}$  atmosféře. V obou případech nejvíce svítí  $\text{Tb}^{3+}$  u původního vzorku. Emisní spektrum vzorku 1 žíhaného na 250 °C v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosféře (Obr. 30) je téměř identické s nežíhaným, ale po tepelné úpravě vzorku 1 na 250 °C  $\text{Ar}$  atmosféře se intenzita luminiscence snížila (Obr. 31). Zde (stejně tak i u ostatních vzorků) je dobře viditelné, že s vzrůstající teplotou žíhání mizí pás  $\text{Ce}^{3+}$  při 340 nm. K vyhojování vzorku 1 při žíhání v redukční atmosféře dochází při teplotě 320 °C a v inertní atmosféře již při 250 °C.



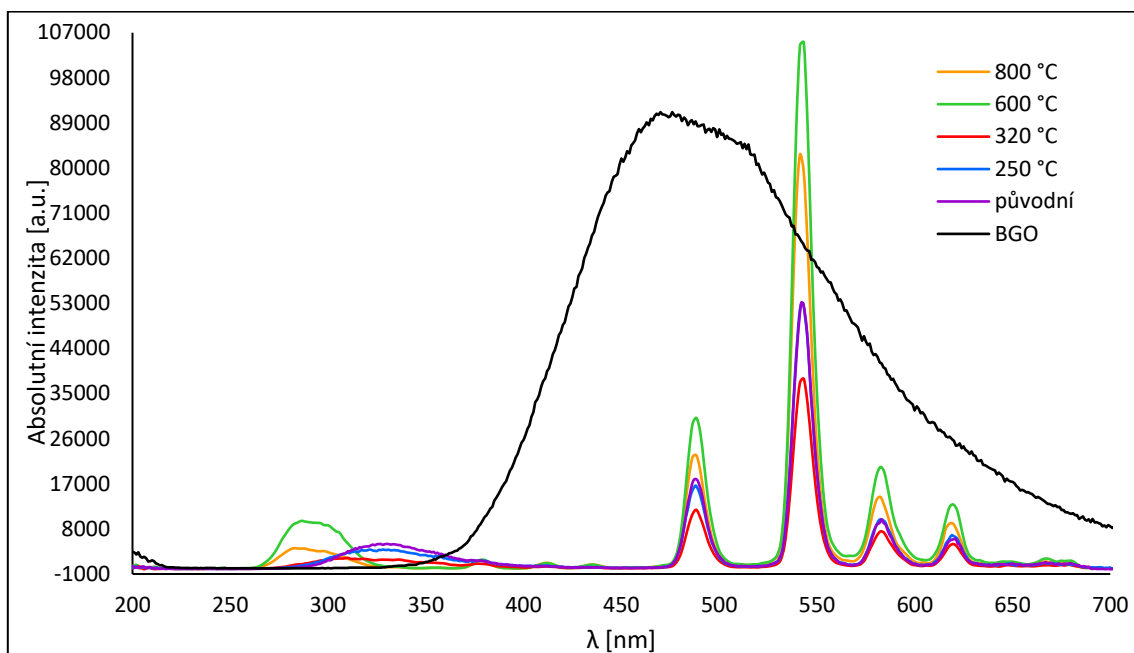
Obr. 30: Emisní spektrum vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného při různých teplotách v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosféře, srovnání se standardem BGO



Obr. 31: Emisní spektrum vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného při různých teplotách v  $\text{Ar}$  atmosféře, srovnání se standardem BGO

## 2) Vzorek 2 – $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo EGME

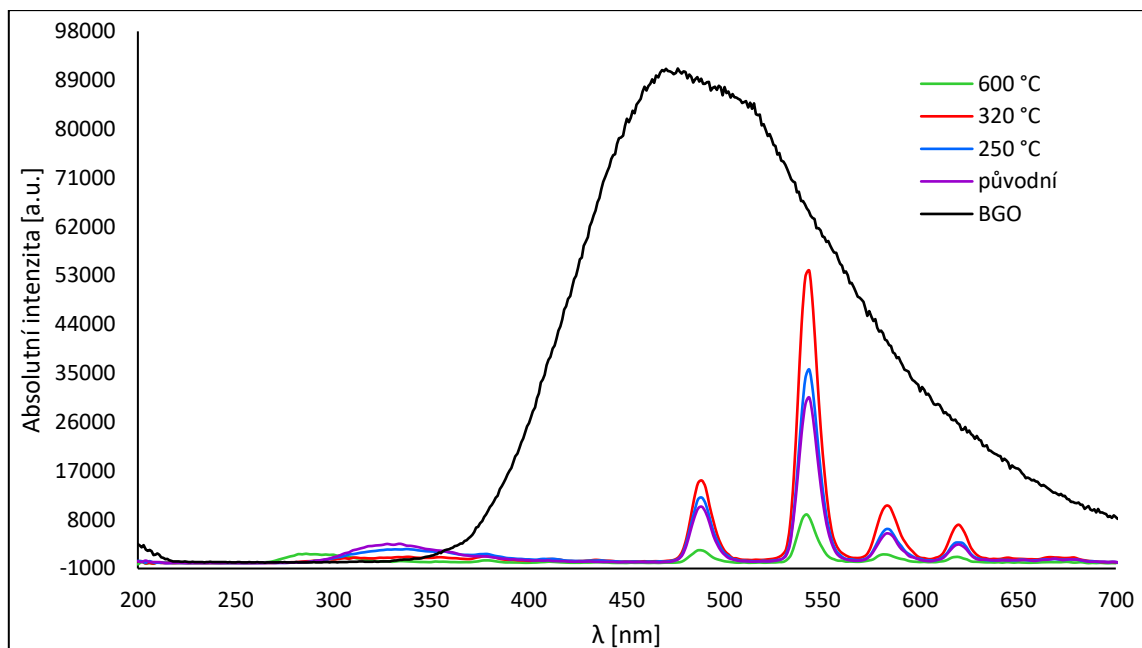
Emisní spektrum vzorku 2 žíhaného při různých teplotách se nachází na Obr. 32. Vzorek žíhaný na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  svítí nejintenzivněji. Luminiscence  $\text{Tb}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{3+}$  je mnohem výraznější než u vzorku 1 (Obr. 30 a 31). Na rozdíl od vzorku 1 vyhojování defektů doprovázené ztrátou pásu  $\text{Ce}^{3+}$  při  $340\text{ nm}$  nastává až při  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .



Obr. 32: Emisní spektrum vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného při různých teplotách v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosféře, srovnání se standardem BGO

## 3) Vzorek 3 - $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo směs PEG s $\text{H}_2\text{O}$

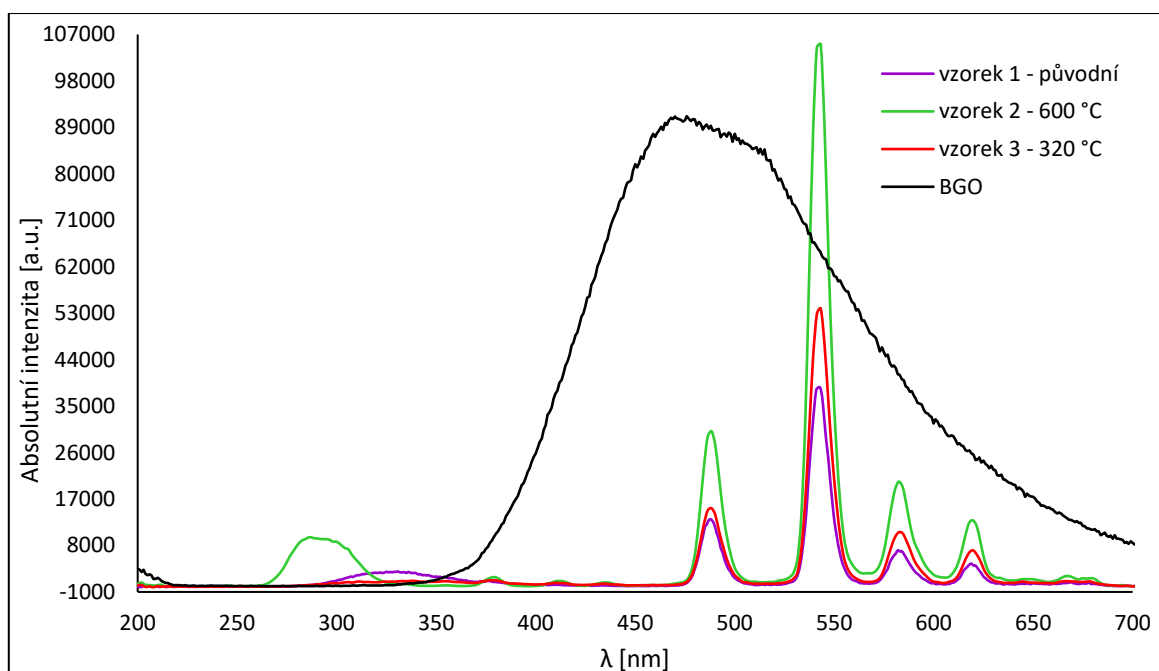
Emisní spektrum vzorku 3 žíhaného při různých teplotách lze nalézt na Obr. 33. Lze vidět, že nejintenzivněji  $\text{Tb}^{3+}$  emituje u vzorku 3 žíhaného na  $320\text{ }^\circ\text{C}$  a intenzita luminiscence je téměř identická s nežíhaným vzorkem 2 (Obr. 32). Defekty jsou také vyhojovány až při teplotě  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , kdy se ztrácí pás  $\text{Ce}^{3+}$  při  $340\text{ nm}$ .



Obr. 33: Emisní spektrum vzorku 3 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG a  $\text{H}_2\text{O}$ ) žíhaného při různých teplotách v Ar atmosféře, srovnání se standardem BGO

Při porovnání emisních spekter všech tří vzorků lze vidět, že vzorek 2 žíhaný na 600 a 800 °C v redukční atmosféře svojí intenzitou záření vysoce převyšuje všechny ostatní vzorky. Nebyl zpozorován žádný trend mezi intenzitou záření vzorku v sadě a teplotou žíhání (tudíž i velikostí částic).

Emisní spektra nejintenzivněji svítících vzorků byla pro snazší porovnání vynesena do jednoho grafu - Obr. 34.



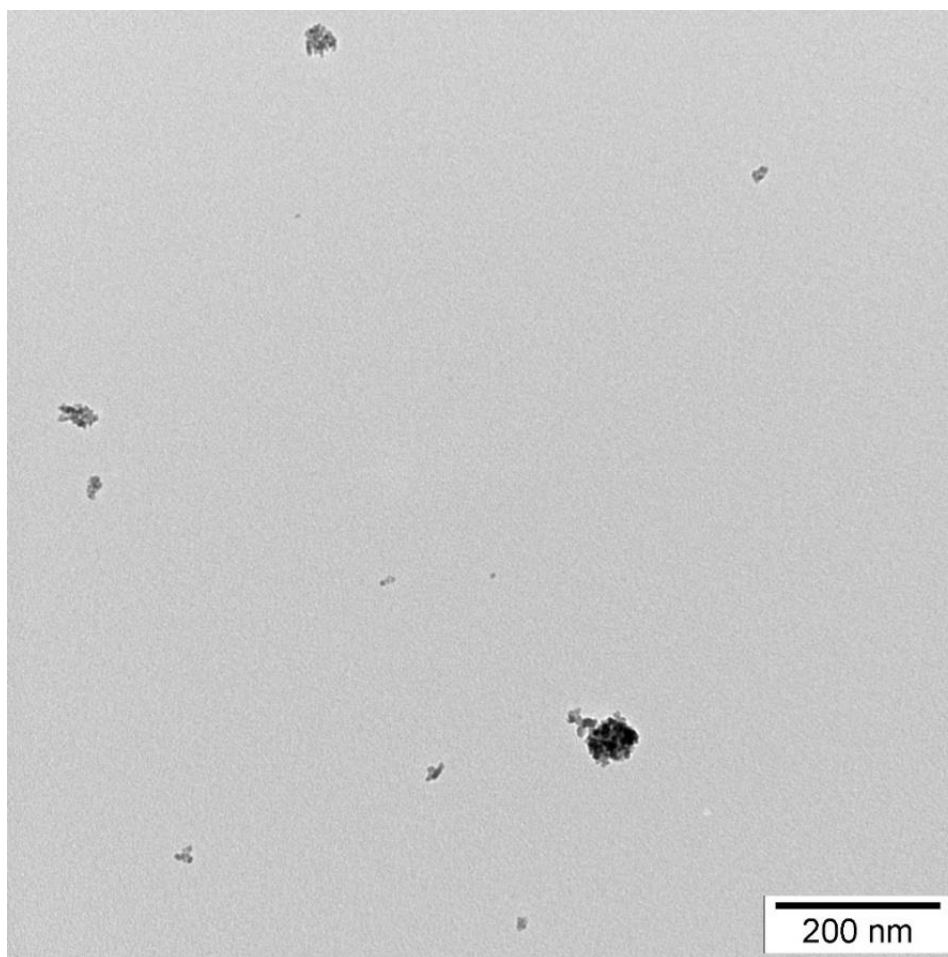
Obr. 34: Srovnání emisních spekter nejintenzivněji svítících vzorků  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaných v různých rozpouštědlech (1 = DEG, 2 = EGME, 3 = PEG s  $\text{H}_2\text{O}$ )

## 4.5 TEM – Snímky

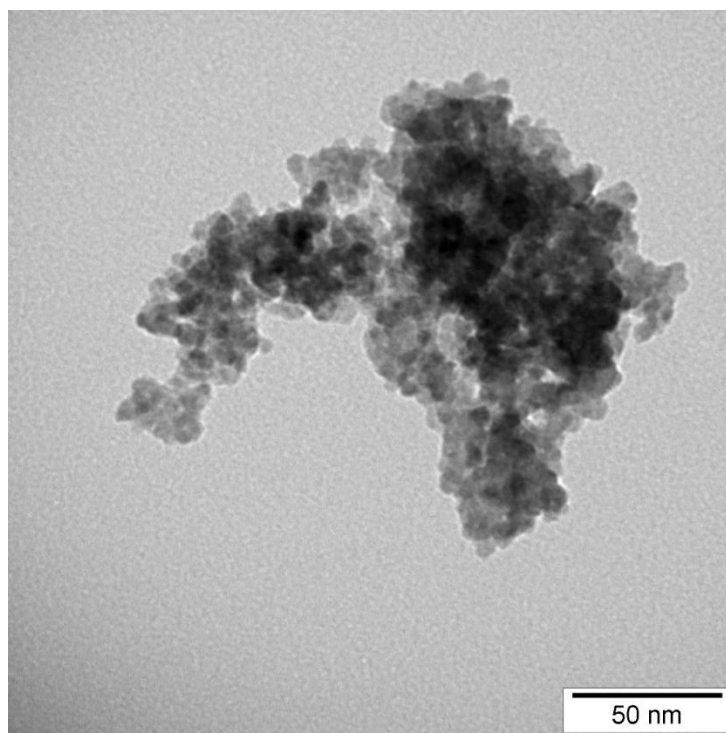
Velikosti částic či krystalitů získané z DLS a XRD nejsou samy o sobě dostačující informací o morfologii vzorku, proto byly vzorky poslány na TEM. Na snímky z TEM byl z každé sady vzorků vybrán nejvíce svítící materiál (lze vidět na Obr. 34).

### 1) Vzorek 1 – $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo DEG, nežíhaný

Na Obr. 35 a Obr. 36 jsou snímky nežíhaného vzorku 1 z transmisního elektronového mikroskopu. Na prvním (Obr. 35) lze pozorovat nehomogenní velikost shluků. Přiblížený snímek (Obr. 36) vzorku potvrzuje, že se opravdu jedná o shluky jednotlivých krystalitů. Velikost krystalitů zaznamenaná snímkem odpovídá velikosti vypočítané z dat naměřených pomocí XRD (Tab. 5:  $2,6 \pm 0,8 \text{ nm}$ ).



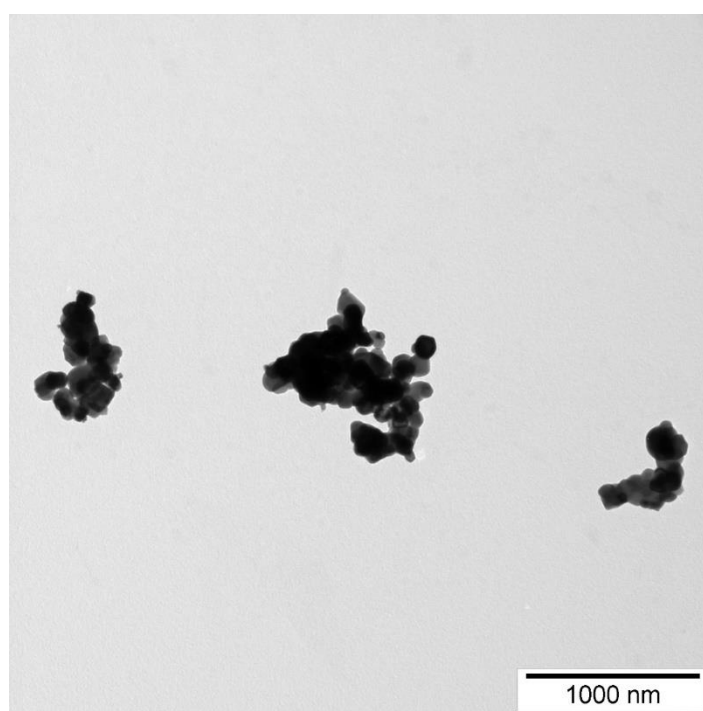
Obr. 35: Snímek nežíhaného vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG)



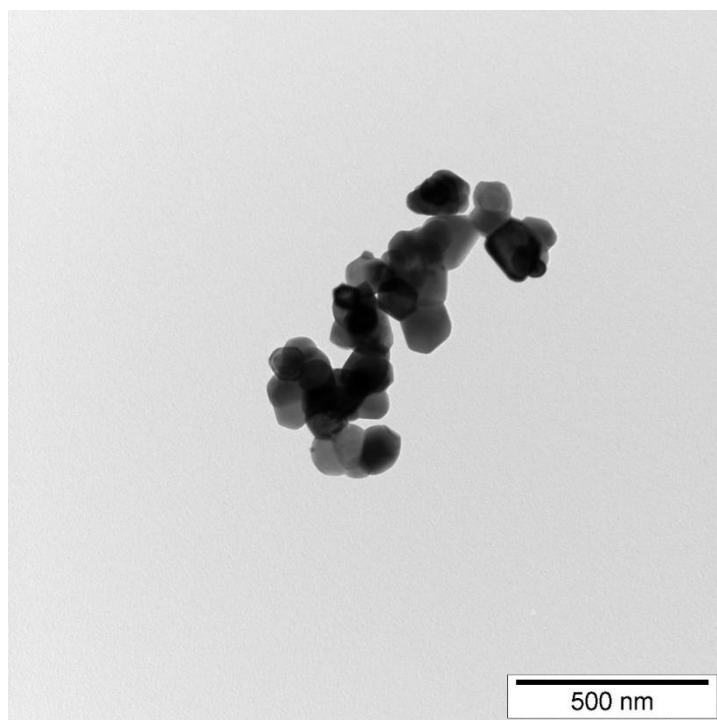
Obr. 36: Přibližný snímek shluku nežíhaného vzorku 1

2) Vzorek 2 –  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo EGME, žíhaný na  $600\text{ }^\circ\text{C}$

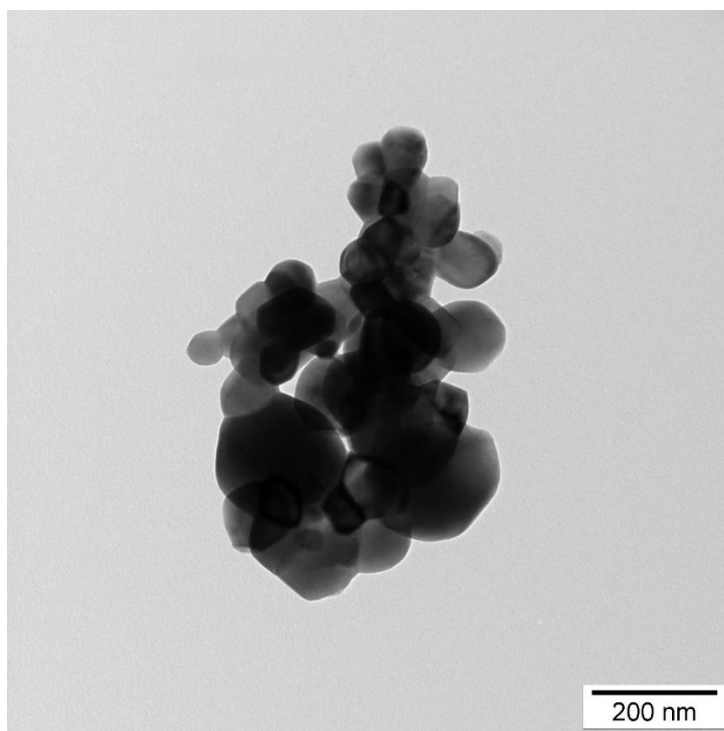
Obr. 37 – 39 představují snímky různě přiblíženého vzorku 2 žíhaného na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  v  $\text{Ar}/\text{H}_2$  atmosféře. I zde lze vidět, že vzorek je tvořen ze shluků. Během tepelné úpravy vzorku došlo ke spékání krystalitů, což je pozorovatelné na Obr. 39. Velikost krystalitů opět přibližně odpovídá výsledkům z XRD (Tab. 6:  $82,3 \pm 13,5\text{ nm}$ ).



Obr. 37: Snímek tří různě velkých shluků vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  v redukční atmosféře



Obr. 38: Snímek přiblíženého shluku vzorku 2 žíhaného na 600 °C v redukční atmosféře

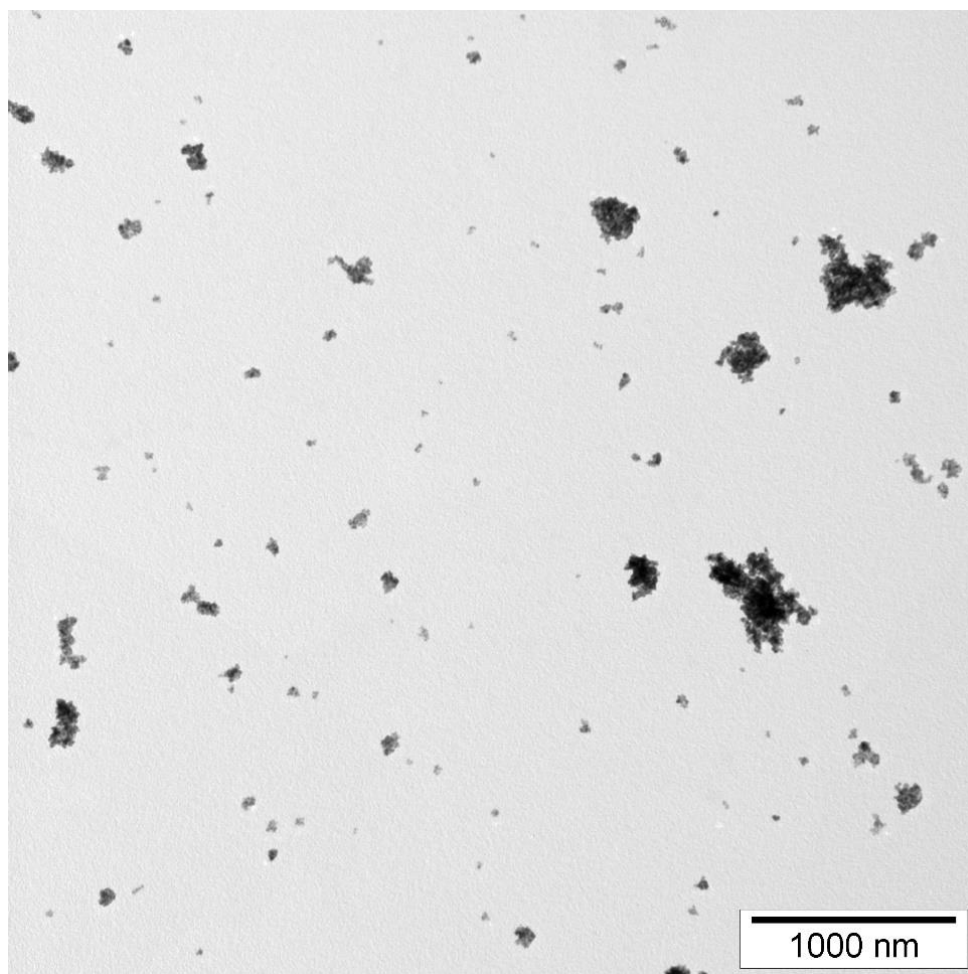


Obr. 39: Snímek spečených krystalitů vzorku 2 žíhaného na 600 °C v redukční atmosféře

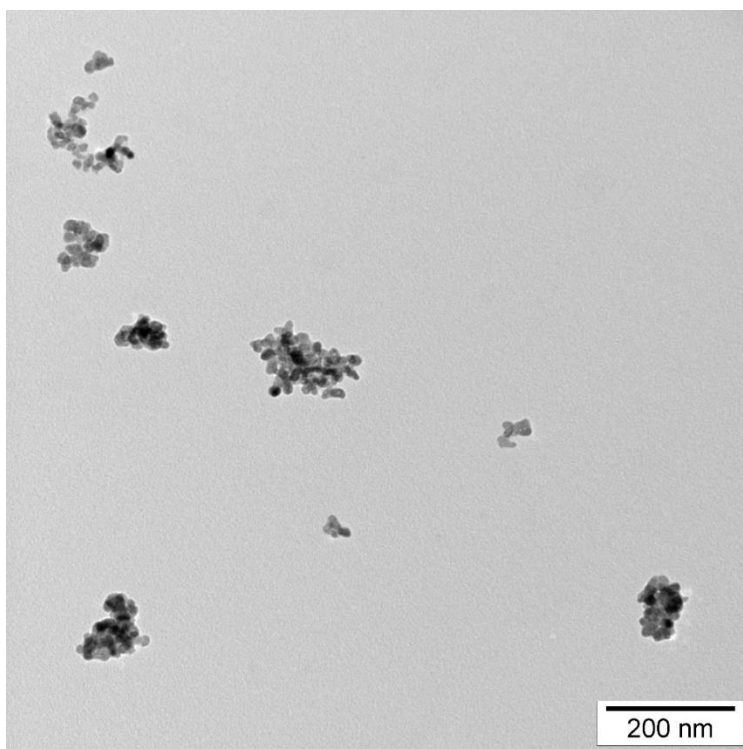


3) Vzorek 3 -  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo směs PEG s  $\text{H}_2\text{O}$ , žíhaný na  $320\text{ }^\circ\text{C}$

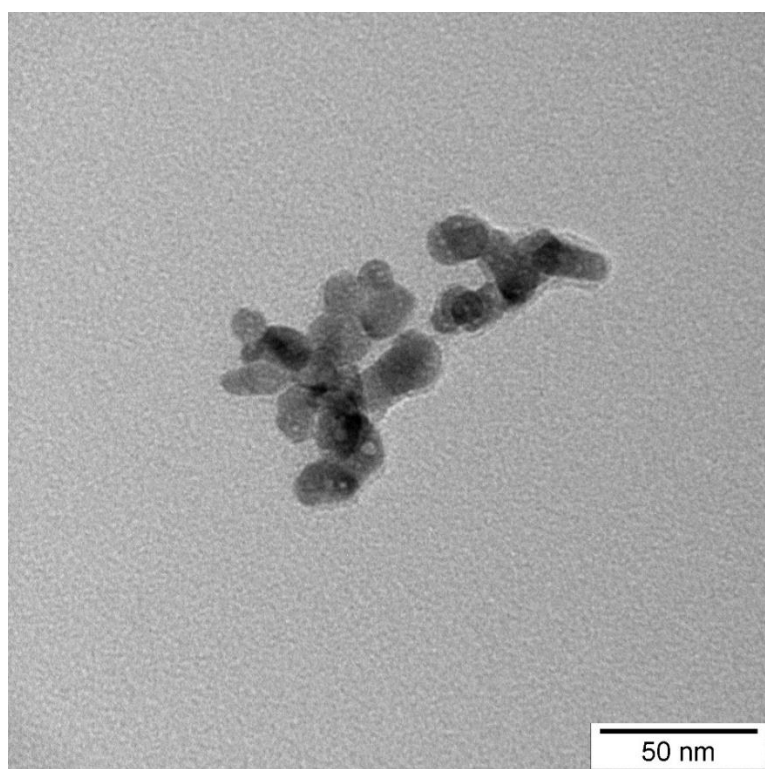
Snímky vzorku 3 žíhaného na  $320\text{ }^\circ\text{C}$  v Ar atmosféře jsou na Obr. 40 – 42. Stejně jako u předchozích dvou vzorků se vzorek skládá ze shluků různých velikostí. Jelikož byl vzorek zahříván na nižší teplotu, nedošlo zde k tak výraznému spečení krystalitů jako u vzorku 2. Toho si lze povšimnout na Obr. 42. Velikosti krystalitů získané z XRD (Tab. 6:  $11,8 \pm 1,2\text{ nm}$ ) a z TEM viditelné na Obr. 42 se shodují.



Obr. 40: Snímek vzorku 3 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG a  $\text{H}_2\text{O}$ ) žíhaného na  $320\text{ }^\circ\text{C}$  v inertní atmosféře



Obr. 41: Snímek více různě velkých shluků vzorku 3 žíhaného na 320 °C v inertní atmosféře



Obr. 42: Snímek přiblíženého shluku vzorku 3 žíhaného na 320 °C v inertní atmosféře

## 5 Závěr

Cílem této práce bylo v teoretické části vypracovat rešerši na téma syntézy nanočástic s důrazem na přípravu fluoridů vzácných zemin. V problematice syntézy nanočástic byly prezentovány dva přístupy - „*bottom-up*“ a „*top-down*“ metoda, ze kterých byly uvedeny příklady včetně jejich výhod a nedostatků. V té samé kapitole byla přiblížena i sol-gel metoda spolu s její ekologickou alternativou – zelenou syntézou. Příprava fluoridů vzácných zemin byla rozdělena do čtyř hlavních kategorií – tepelný rozklad, hydro/solvotermální reakce, hydrotermální syntéza *in situ* a syntéza na bázi iontových kapalin. Kromě těchto metod byly vylíčeny vlastnosti a využití nanočástic. Dále byla popsána luminiscence fluoridů vzácných zemin a její ovlivnitelnost přítomností dopantu. Poslední kapitola teoretické části byla věnována popisu fotodynamické terapie buzené RTG zářením (X-PDT) a jejím výhledům do budoucnosti.

V experimentální části byly ve třech různých rozpouštědlech (DEG, EGME a směs PEG s H<sub>2</sub>O) sol-gel metodou připraveny fluoridy cerito-lanthanité dopované terbiem (Ce<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub>:5% Tb<sup>3+</sup>). Jejich následná charakterizace byla provedena pomocí simultánní termické analýzy (STA), RTG difrakční analýzy (XRD), dynamického rozptylu světla (DLS), radioluminiscence (RL) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM).

Při STA byly vzorky zahřívány na různé teploty (250, 320, 600 a 800 °C). U vzorku 1 (Ce<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub>:5% Tb<sup>3+</sup> připravovaný v DEG) došlo při žíhání v redukční atmosféře ke vzniku nežádoucí amorfní látky, proto byla atmosféra nahrazena inertní. Kvůli nedostatku vzorku 1 byla v této atmosféře provedena pouze 2 měření (na 250 a 600 °C), z nichž bylo jedno samovolně ukončeno (při 550 °C) kvůli nedostatečnému chlazení přístroje. Toto zastavení proběhlo i u vzorku 1 žíhaného na 250 °C v redukční atmosféře. Vzorek 2 (Ce<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub>:5% Tb<sup>3+</sup> připravovaný v EGME) byl žíhán na všechny 4 teploty v redukční atmosféře. Před žíháním vzorku 3 (Ce<sub>0,5</sub>La<sub>0,5</sub>F<sub>3</sub>:5% Tb<sup>3+</sup> připravovaný ve směsi PEG s H<sub>2</sub>O) byla vyřazena teplota 800 °C, jelikož při ní vzorek obsahoval nečistoty a měl velké krystality. Vzorek 3 byl tepelně upravován v inertní atmosféře, aby se předešlo vzniku amorfní látky. U všech vzorků byly pomocí termogravimetrie (TG) a diferenční skenovací analýze (DTA) identifikovány procesy odstraňování přebytečné vody, ethanolu a dusičnanů.

Difraktogramy z XRD odhalily vznik amorfní látky u vzorku 1 žíhaného v redukční atmosféře, zbylé vzorky (včetně vzorku 1 žíhaného v inertní atmosféře) odpovídaly standardu CeF<sub>3</sub>. U vzorku 2 žíhaného na 800 °C byl stanoven RIR metodou obsah nečistot

(grafitu) na  $12 \pm 1$  %. Programem PDXL-2 byly vypočítány velikosti krystalitů. S rostoucí teplotou žíhání se zvětšovala velikost krystalitů.

Měření DLS by se dalo považovat za pouze doplňkovou metodu, jelikož je velmi citlivé na velké shluky. U vzorků žíhaných na vysoké teploty (600 nebo 800 °C) již sám přístroj vyhodnotil kvalitu výsledku za špatnou. Každopádně trend nárůstu velikosti s teplotou zde byl také potvrzen.

Emisní spektra z RL ukazují, že došlo k účinnému přenosu energie z  $Ce^{3+}$  na  $Tb^{3+}$ . Pás  $Ce^{3+}$  při 340 nm způsobený defekty a nacházející se ve spektrech všech vzorků při určité teplotě zmizel, jelikož došlo k vyhojení těchto defektů. Nejintenzivnější luminiscenci vykazovaly vzorky 2 žíhané na vysoké teploty (600 a 800 °C). Při porovnání emisních spekter všech vzorků lze vidět, že rozpouštědlo velmi ovlivňuje intenzitu záření. U vzorku 1 lze pozorovat vliv atmosféry na luminiscenci vzorku – v argonové vzorky svítily méně. Jelikož se teploty nejvíce svítících materiálů z každé sady vzorků lišily, nebyla zjištěna žádná souvislost mezi teplotou žíhání (tudíž i velikostí částic) a intenzitou luminiscence.

Z každé sady vzorků byl vybrán jeden nejvíce svítící materiál, který byl následně poslán na TEM. Výsledky z TEM se shodovaly s velikostí krystalitů určenou při XRD. Na snímcích je vidět, že se jedná o shluky částic, které mají různé velikosti.

Výběr vzorků, jež budou nadále zpracovávány záleží na dvou faktorech – velikost částic/shluků a intenzitě luminiscence. (Pokud by se našel způsob, jak shluky rozptýlit, nehrála by velikost takovou roli.) Jsou-li brány tyto faktory v potaz, ideálními materiály pro následující zpracování jsou původní vzorek 2 ( $Ce_{0,5}La_{0,5}F_3:5\% Tb^{3+}$  připravovaný v EGME), vzorek 2 žíhaný na 250 °C v redukční atmosféře a vzorek 3 ( $Ce_{0,5}La_{0,5}F_3:5\% Tb^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG s  $H_2O$ ) žíhaný na 320 °C v inertní atmosféře. Další výzkum by mohl zahrnovat hledání způsobu, jak efektivně rozbít shluky a zhomogenizovat tak velikost částic.

## 6 Seznam použité literatury

- [1] Yao B., Liu X., Zhang W. and Lu H. (2023). X-ray Excited Luminescent Nanoparticles for Deep Photodynamic Therapy
- [2] Mody V. V., Siwale R., Singh A. and Mody H. R. (2010). Introduction to Metallic Nanoparticles
- [3] Zielińska A., Carrieró F., Oliviera A. M., Neves A., Pires B., Venkatesh D. N., Durazzo A., Lucarini M., Eder P., Silva A. M., Santini A. and Souto E. B. (2020). Polymeric Nanoparticles: Production, Characterization, Toxicology and Ecotoxicology
- [4] Patel K. P., Singh R. K. and Kim H.-W. (2018). Carbon-based Nanomaterials as an Emerging Platform for Theranostics
- [5] Khan I., Saeed K. and Khan. I. (2017). Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities
- [6] Huang Ch., Chen X., Xue Z. and Wang T. (2020). Effect of Structure: A New Insight into Nanoparticle Assemblies from Inanimate to Animate
- [7] Abid N., Khan A. M., Shujait S., Chaudhary K., Ikram M., Imran M., Haider J., Khan M., Khan Q. and Maqbool M. (2022). Synthesis of Nanomaterials Using Various Top-down and Bottom-up Approaches, Influencing Factors, Advantages, and Disadvantages: A Review
- [8] Lu H., Tang S.-Y., Yun G., Li H., Zhang Y., Qiao R. and Li W. (2020). Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis – A Review
- [9] Bokov D., Jalil A. T., Chupradit S., Suksatan W., Ansari M. J., Shewael I. H., Valiev G. H. and Kianfar E. (2021). Nanomaterial by Sol-gel Method: Synthesis and Application
- [10] Guo X., Zhang Q., Ding X., Shen Q., Wu Ch., Zhang L and Yang H. (2016). Synthesis and Application of Several Sol-gel-derived Materials via Sol-gel Process Combining with Other Technologies: A Review
- [11] Moggio B. C., Bergamasco R., Andrade C. M. G. and Aylon L. B. R. (2023). On the Analysis of Cryogels and Xerogels Using Cellulose Nanofibers and Graphene Oxide
- [12] Rodríguez-Dorado R., López-Iglesias C., García-González C. A., Auriemma G., Aquino R. P. and Del Gaudio P. (2019). Design of Aerogels, Cryogels and Xerogels of Alginate: Effect on Molecular Weight, Gelation Conditions and Drying Method on Particles' Micromeritics

- [13] Khulbe R., Kandpal A., Prasad J., Chandra B. and Kandpal N. D. (2023). Polyol Synthesis of Nanoparticles: A Decade of Advancements and Insights
- [14] Fiévet F., Ammar-Merah S., Brayner R., Chau F., Giraud M., Mammeri F., Peron J., Piquemal J.-Y., Sicard L. and Viau G. (2018). The Polyol Process: A Unique Method for Easy Access to Metal Nanoparticles with Tailored Sizes, Shapes and Compositions
- [15] Bragg W. (2002). Structural Chemistry of Glasses (17-21)
- [16] Ying S., Guan Z., Ofoegbu P. C., Clubb P., Rico C. He F. and Hong J. (2022) Green Synthesis of Nanoparticles: Current Developments and Limitations
- [17] Huston M., DeBella M., DiBella M. and Gupta A. (2021). Green Synthesis of Nanomaterials
- [18] Singh A., Guatam P. K., Verma A., Singh V., Shivapriya P. M., Shivalkar S., Sahoo A. K. and Samanta S. K. (2020). Green Synthesis of Metallic Nanoparticles as Effective Alternatives to Treat Antibiotics Resistant Bacterial Infections: A Review
- [19] Xu H., Zeiger B. W. and Suslick K. S. (2012). Sonochemical Synthesis of Nanomaterials
- [20] Bhangu S. K., Baral A., Zhu H., Ashokkumar M. and Cavalieri F. (2021). Sound Methods for the Synthesis of Nanoparticles from Biological Molecules
- [21] Kim M., Osone S., Kim T., Higashi H. and Seto T. (2017). Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review
- [22] Balachandran A., Sreenilayam S. P., Madanan K., Thomas S. and Brabazon D. (2022). Nanoparticle Production via Laser Ablation Synthesis in Solution Method and Printed Electronic Application – A Brief Review
- [23] Logunov L., Ulesov A., Khramenkova V., Liu X., Kuchmizhak A. A., Vinogradov A. and Makarov S. (2023). 3D and Inkjet Printing by Colored Mie-Resonant Silicon Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Liquid
- [24] Han X., Xu K., Tarantula O. and Farsad K. (2019). Applications of Nanoparticles in Biomedical Imaging
- [25] Tan H. W., Tran T. and Chua Ch. K. (2018). Review of 3D Printed Electronics: Metallic Nanoparticles Inks
- [26] Bera B. (2016). Recent Advances In Piezoelectric Nano Generators in Energy Harvesting Applications
- [27] Słoma M. (2023). 3D Printed Electronics with Nanomaterials
- [28] Shannon R. D. (1976). Revised Effective Radii and Systematic Studies of Interaction Distances in Halides and Chalkogenides

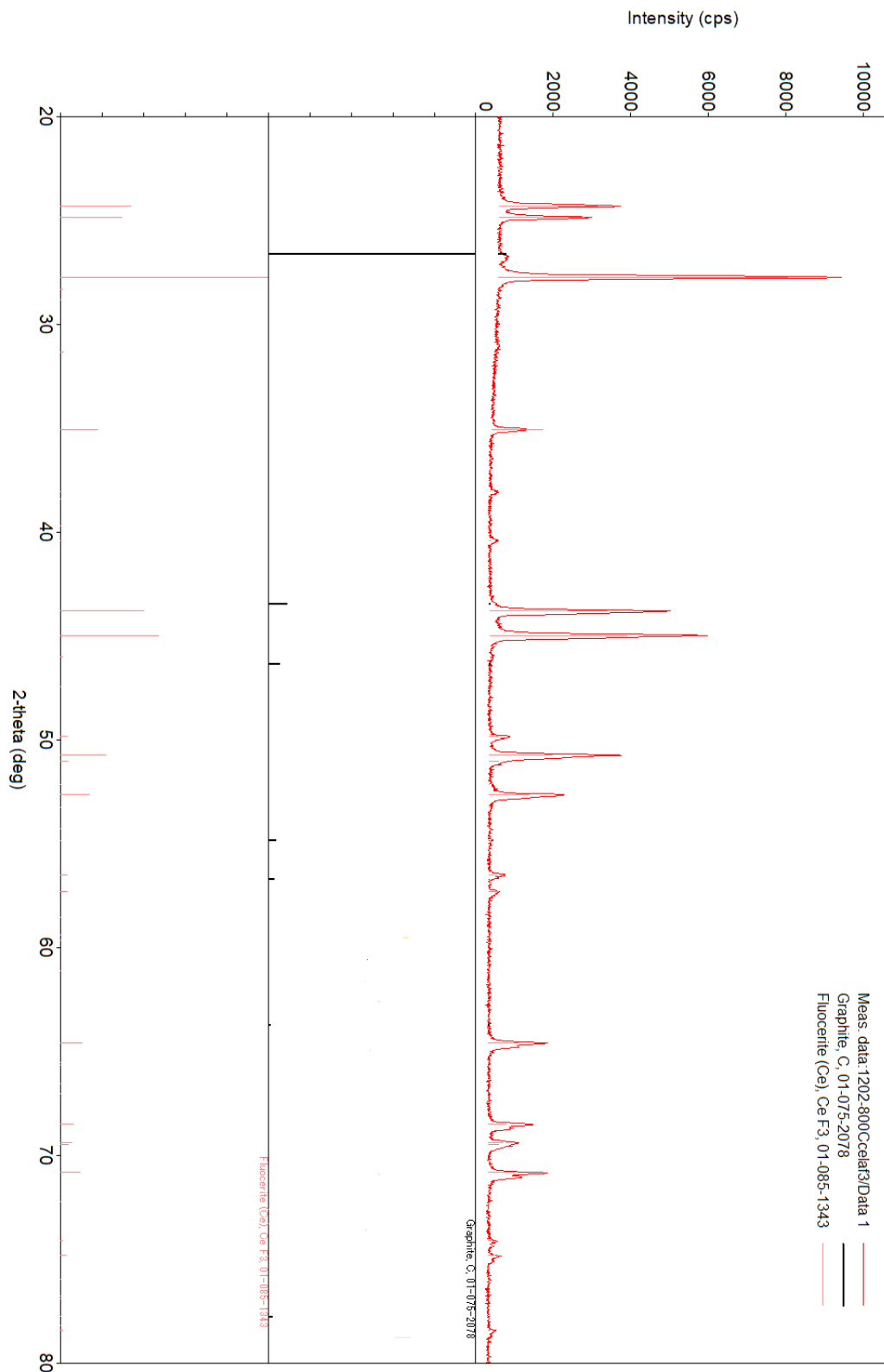
- [29] Li Ch. and Lin J. (2010). Rare Earth Fluoride Nano-/Microcrystals: Synthesis, Surface Modification and Application
- [30] Cui S., Chen H. and Gu Y. (2011) Comparison of Two Strategies for the Synthesis of Upconverting Nanoparticles as Biological Labels
- [31] Cruz C. and Ciach A. (2021). Phase Transitions and Electrochemical Properties of Ionic Liquids and Ionic Liquid-Solvent Mixtures
- [32] Kessler M. T., Hentschel M. K., Heinrichs Ch., Roitsch S. and Prechtel M. H. G. (2014). Fast Track to Nanomaterials: Microwave Assisted Synthesis in Ionic Liquid Media
- [33] Wang Q., You Y., Ludescher R. D. and Ju Y. (2010). Syntheses of Optically Efficient  $(\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y)\text{F}_3$  Nanocrystals via a Hydrothermal Method
- [34] Cooper D. R., Kudinov K., Tyagi P., Hill C. K., Bradforth S. E. and Nadeau J. L. (2014). Photoluminescence of Cerium Fluoride and Cerium-doped Lanthanum Fluoride Nanoparticles and Investigation of Energy Transfer to Photosensitizer Molecules
- [35] Blasse G. and Grabmaier B. C. (1994). Luminescent Materials (186)
- [36] Sun Z., Li Y., Zhang X., Yao M., Ma L. and Chen W. (2009). Luminescence and Energy Transfer in Water Soluble  $\text{CeF}_3$  and  $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$  Nanoparticles.
- [37] Popovich K., Procházková L., Pelikánová I. T., Vlk M., Palkovský M., Jarý V., Nikl M., Můčka V., Mihóková E. and Čuba V. (2016). Preliminary Study on Singlet Oxygen Production Using  $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-PpIX}$
- [38] Correia J. H., Rodrigues J. A., Pimenta S., Dong T. and Yang Z. (2021). Photodynamic Therapy Review: Principles, Photosensitizers, Applications, and Future Directions
- [39] Gupta R. R., Gupta M. and Bhickta S. (2013). Reactive Oxygen Species (ROS): A Review
- [40] Zhang T., Zheng H., Zhang F., Chu Ch., Liao T., Xie L., Liu G. and Cai W. (2023). Rare-earth Scintillating Nanoparticles for X-ray Induced Photodynamic Therapy
- [41] Sun W., Zhou Z., Pratz G., Chen X. and Chen H. (2020). Nanoscintillator-mediated X-ray Induced Photodynamic Therapy for Deep-seated Tumors: From Concept to Biomedical Applications
- [42] He L., Yu X. and Li W. (2022). Recent Progress and Trends in X-ray-induced Photodynamic Therapy with Low Radiation Doses
- [43] Yoo J.-O. and Ha K.-S. (2012). New Insights into the Mechanisms for Photodynamic Therapy-induced Cancer Cell Death

- [44] Yoon I., Li J. Z. and Shim Y. K. (2013) Advance in Photosensitizers and Light Delivery for Photodynamic Therapy
- [45] Ren X.-D., Hao X.-Y., Li H.-C., Ke M.-R., Zheng B.-Y. and Huang J.-D. (2018). Progress in the Development of Nanosensitizers for X-ray-induced Photodynamic Therapy
- [46] Clond M. A., Lee B.-S., Yu J. J., Singer M. B., Amano T., Lamb A. W., Drazin D., Kateb B., Ley E. J., Yu J. S. (2013). Reactive Oxygen Species-Activated Nanoprodrug of Ibuprofen for Targeting Traumatic Brain Injury in Mice
- [47] Qu X., Yang H. K., Chung J. W., Moon B. K., Choi B. Ch., Jeong J. H. and Kim K. H. (2011) Polyol-mediated Solvothermal Synthesis and Luminescence Properties of CeF<sub>3</sub> and CeF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> Nanocrystals
- [48] Langford J. I. and Wilson A. J. C. (1977). Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size
- [49] Popovich K., Šípková M., Čuba V., Procházková L., Bárta J. and Nikl M. (2019). Highly Luminescent Cerium-doped YSO/LSO Microcrystals Prepared via Room Temperature Sol-gel Route



## 7 Přílohy

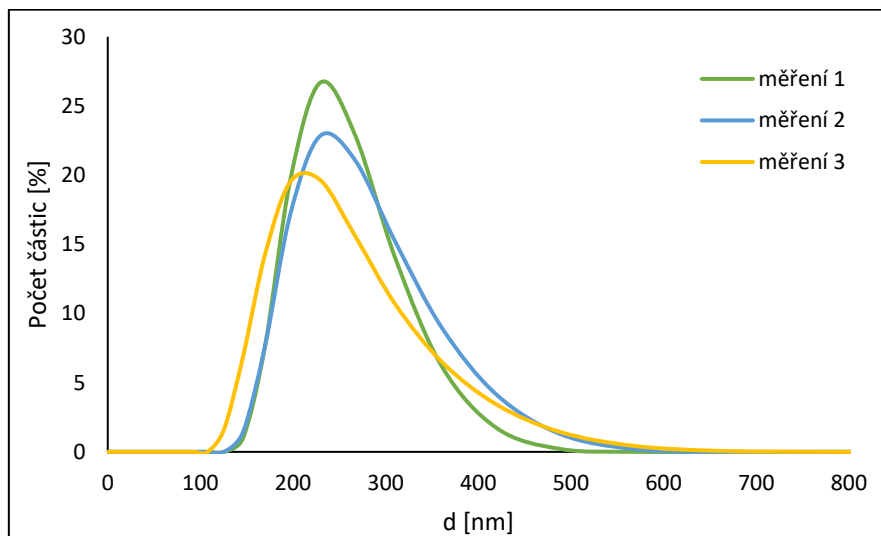
### 7.1 Difraktogram s nečistotami



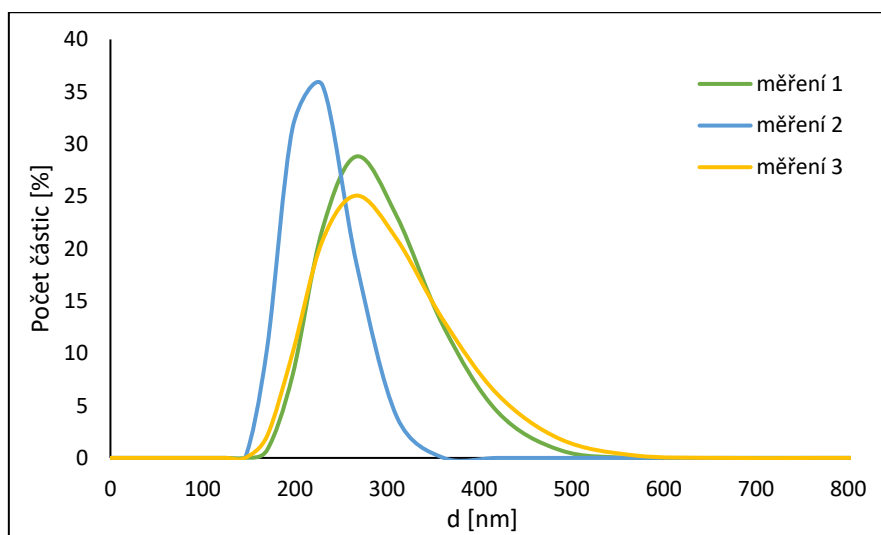
Obr. 43: Difraktogram vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného na 800 °C v Ar/H<sub>2</sub> atmosféře, srovnání se standardem ICDD PDF #08-0045 (CeF<sub>3</sub>) a #75-2078 (C)

## 7.2 Grafy distribuce hydrodynamické velikosti částic

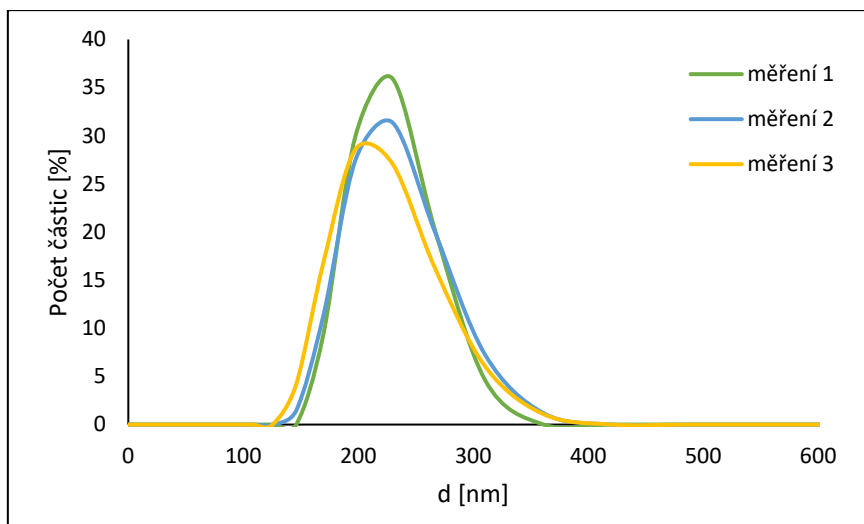
1) Vzorek 1 –  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo DEG



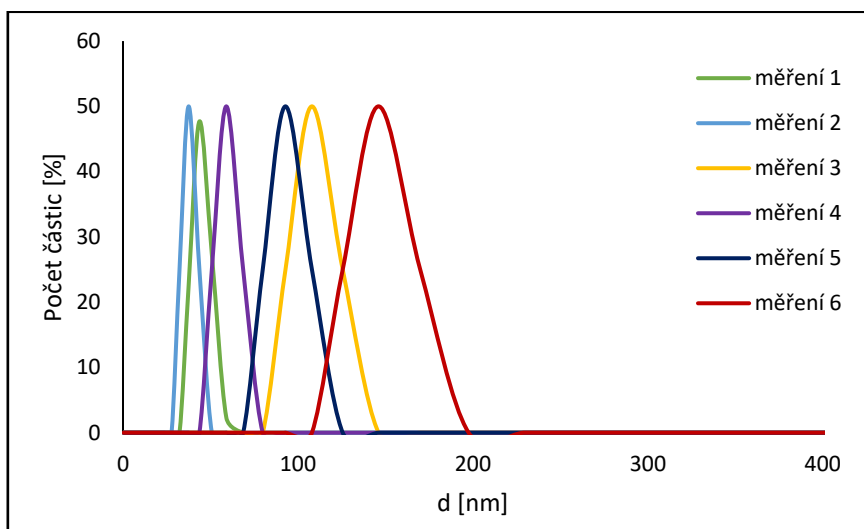
Obr. 44: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného na 250 °C v redukční atmosféře



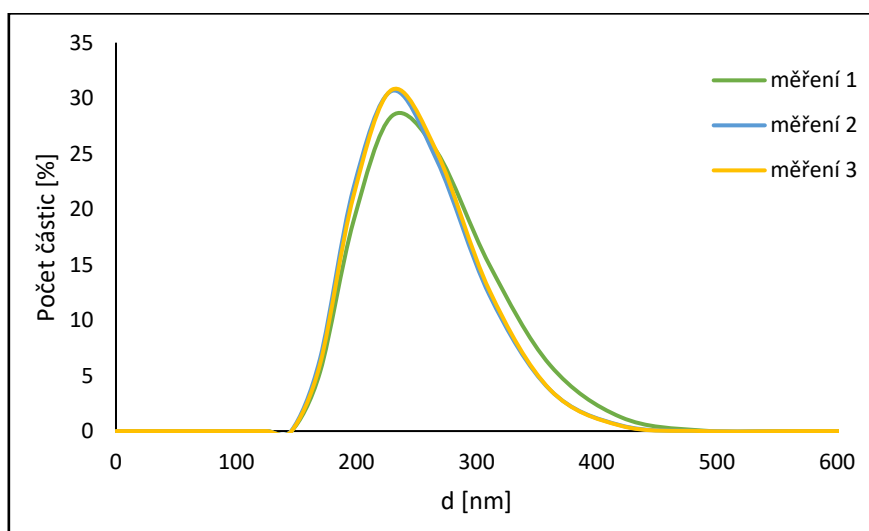
Obr. 45: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného na 320 °C v redukční atmosféře



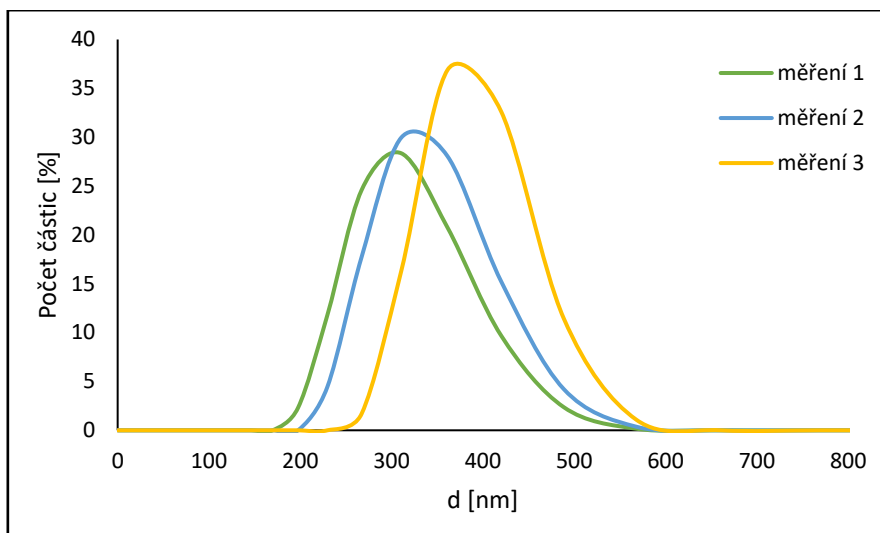
Obr. 46: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného na 600 °C v redukční atmosféře



Obr. 47: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného na 800 °C v redukční atmosféře

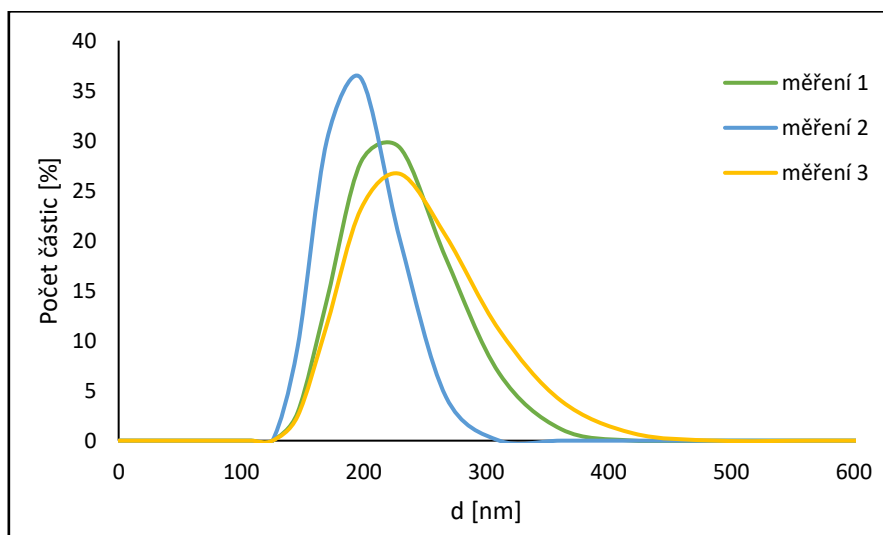


Obr. 48: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného na 250 °C v inertní atmosféře

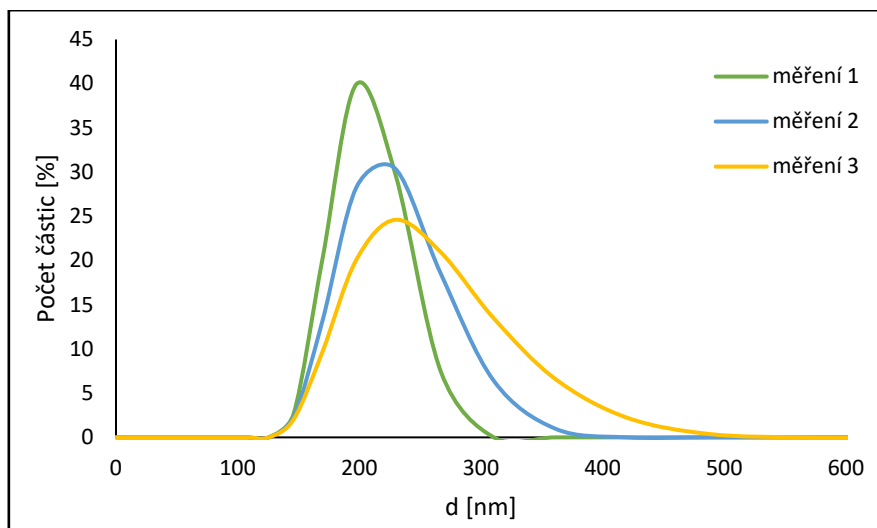


Obr. 49: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 1 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v DEG) žíhaného na  $550\text{ }^\circ\text{C}$  v inertní atmosféře

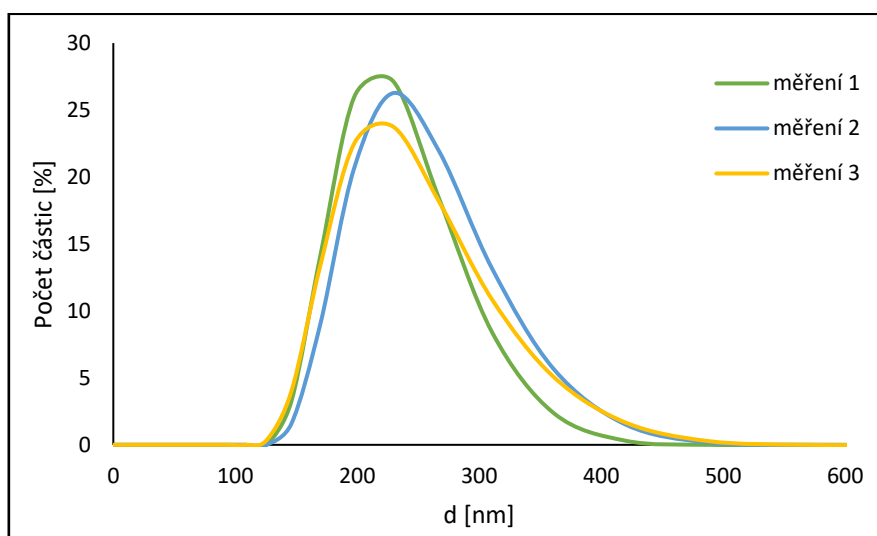
2) Vzorek 2 –  $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo EGME



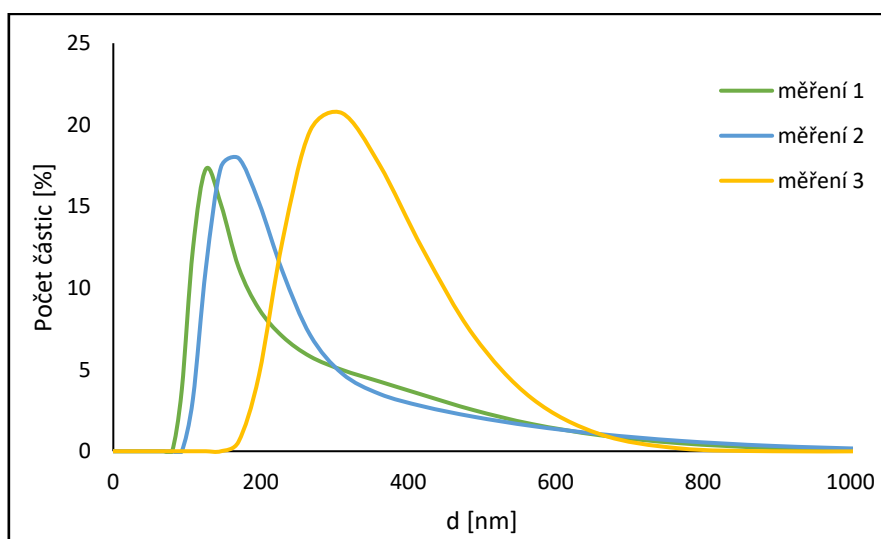
Obr. 50: Distribuce hydrodynamických velikostí původního vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME)



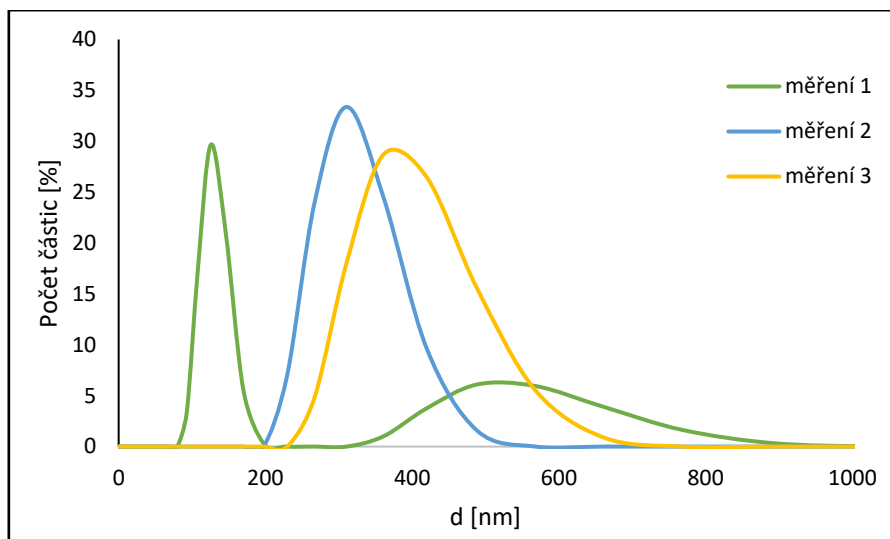
Obr. 51: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného na 250 °C v redukční atmosféře



Obr. 52: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného na 320 °C v redukční atmosféře

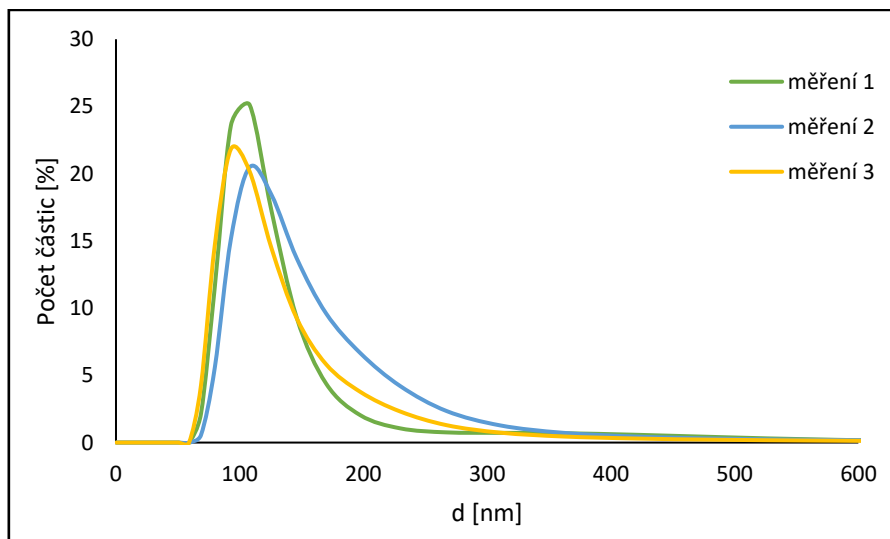


Obr. 53: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného na 600 °C v redukční atmosféře

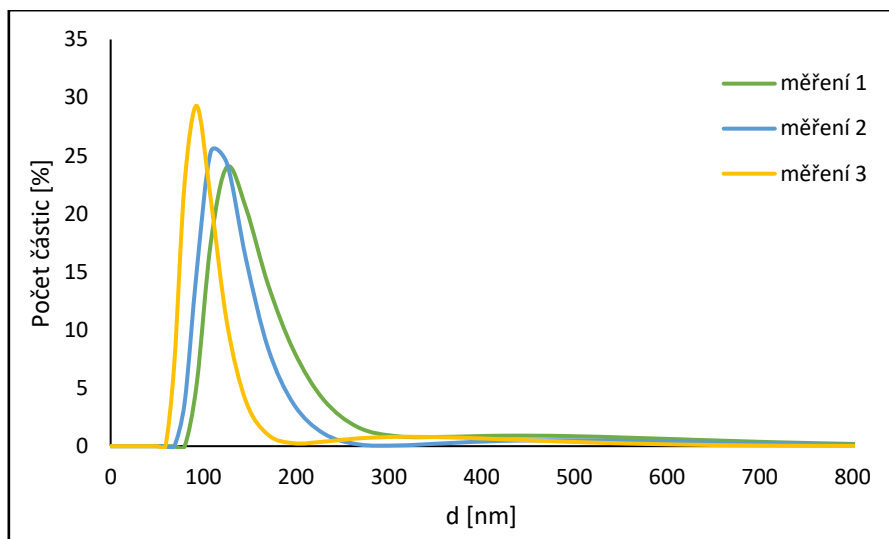


Obr. 54: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 2 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný v EGME) žíhaného na  $800\text{ }^\circ\text{C}$  v redukční atmosféře

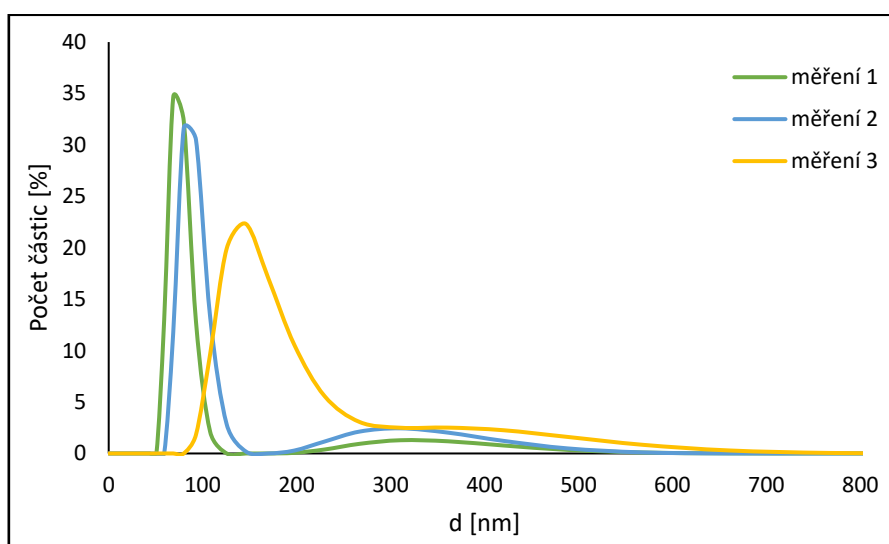
### 3) Vzorek 3 - $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$ , rozpouštědlo směs PEG s $\text{H}_2\text{O}$



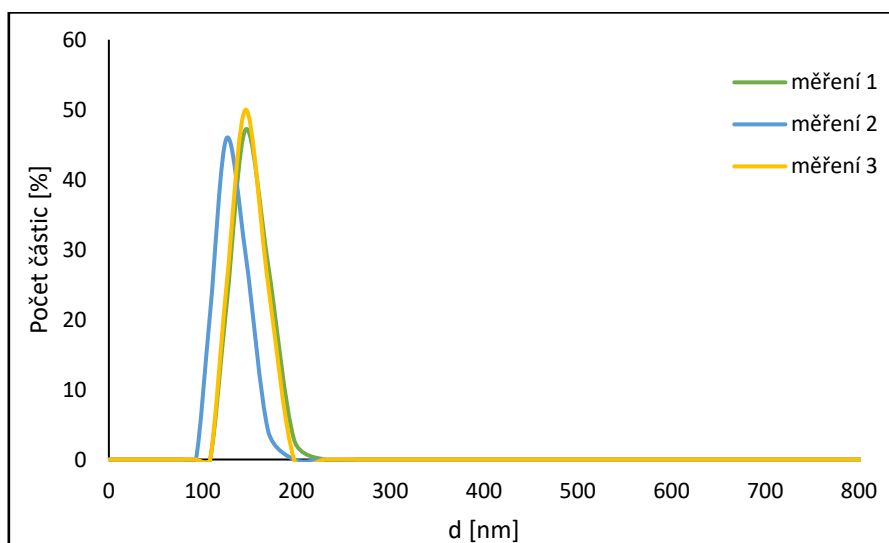
Obr. 55: Distribuce hydrodynamických velikostí původního vzorku 3 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG a  $\text{H}_2\text{O}$ )



Obr. 56: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 3 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG a  $\text{H}_2\text{O}$ ) žíhaného na 250 °C v inertní atmosféře



Obr. 57: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 3 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG a  $\text{H}_2\text{O}$ ) žíhaného na 320 °C v inertní atmosféře



Obr. 58: Distribuce hydrodynamických velikostí vzorku 3 ( $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{F}_3:5\% \text{Tb}^{3+}$  připravovaný ve směsi PEG a  $\text{H}_2\text{O}$ ) žíhaného na 600 °C v inertní atmosféře