



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Příprava scintilační vrstvy z nanoprášku pro X-ray analýzu

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: **Bc. Ondřej Zapadlík**

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Exnar, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Preparation of scintillation layer from nanopowder for X-ray analysis

Master thesis

Study programme: N3942 – Nanotechnology

Study branch: 3942T002 – Nanomaterials

Author: **Bc. Ondřej Zapadlík**

Supervisor: doc. Ing. Petr Exnar, CSc.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Zapadlík**
Osobní číslo: **M16000194**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Příprava scintilační vrstvy z nanoprášku pro X-ray analýzu**
Zadávací katedra: **Katedra chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši na téma: scintilátory, zobrazovací metody (x-Ray analýza), příprava tenkých vrstev
2. Připravte scintilační vrstvy z nanoprášku několika způsoby, charakterizujte připravené vrstvy stanovením jejich optických a luminiscenčních vlastností
3. Vyhodnoňte získané výsledky a porovnejte je s vybranými typy scintilačních detektorů

Rozsah grafických prací: dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

1. RODNYI, P. A.: Physical Processes in Inorganic Scintillators. CRC Press, 1997. ISBN 9780849337888
2. C. LEROY, C., RANCOITA, P.-G.: Principles of radiation interaction in matter and detection. World Scientific Publishing, 2004. ISBN 981-238-909-1
3. NIKL, M.: Scintillation detectors for x-rays. Meas. Sci. Technol. 2006, 17, s. R37R54. doi:10.1088/0957-0233/17/4/R01
4. MARTIN, T., KOCH, A.: Recent developments in X-ray imaging with micrometer spatial resolution. J. Synchrotron Radiation 2006, 13, s. 180194. doi:10.1107/S0909049506000550
5. ZU, W., XIE, H.: P. A.: A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. J. Nanomaterials 2012, Article ID 435873. doi:10.1155/2012/435873

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Katedra chemie

Konzultant diplomové práce: RNDr. Jan Touš, Ph.D.

CRYTUR, spol. s r.o.

Datum zadání diplomové práce: 10. října 2017

Termín odevzdání diplomové práce: 14. května 2018

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.

děkan



prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.

vedoucí katedry

V Liberci dne 10. října 2017

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

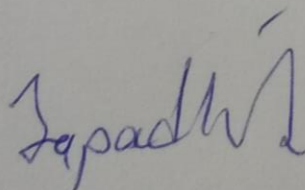
Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 14.5.2018

Podpis:



Poděkování

Při práci jsem přišel do kontaktu s ohromným počtem lidí, přičemž někteří mě překvapili svojí ochotou, za což jsem velice vděčný. Největší dík patří hlavně všem mým přátelům, kolegům a rodině za velkou podporu během tohoto roku. Omlouvám se, že dotyčné nejmenuji, ale těch jmen by bylo opravdu hodně a nerad bych na někoho zapomněl. Dále bych chtěl poděkovat lidem z FJFI ČVUT a UFE AV za konzultace, vypůjčení materiálu a přístup k jejich měřícím přístrojům. Děkuji mému vedoucímu za cenné rady k formě práce a za umožnění přístupu do laboratoře.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá přípravou scintilačních vrstev z nanoprášků pro X-ray zobrazovací analýzu. Motivací je vytvořit scintilační vrstvu s lepšími vlastnostmi z nanoprášků než scintilační vrstvy připravované z mikroprášků ve firmě Crytur v Turnově.

Experimentální část je rozdělena na tři oddíly. V prvním oddílu se věnuji přípravě scintilačních nanoprášků YAG, LuAG:Ce, YSO:Ce. Pro přípravu vrstev jsem zvolil metody spincoating a elektroforetickou depozici. Experimenty provedené těmito metodami jsou popsány v druhém oddílu. V poslední části se věnuji vyhodnocení optických vlastností a homogenitě připravených vrstev. Podařilo se mi připravit několik vrstev různými metodami. Z výsledků experimentů plyne, že potenciálně nejkvalitnější vrstvy lze z vybraných metod připravit elektroforetickou depozicí.

Klíčová slova

Scintilátory, nanoprášky, LuAG:Ce, YSO:Ce, příprava vrstev, X-ray, tenké vrstvy, elektroforetická depozice, spin coating

Abstract

This master's thesis is about the preparation of scintillating layers from nanopowders for X-ray image analysis. The work is an attempt to create a nanopowder scintillating layer with better properties than the scintillating layers from micropowders created in the Crytur company from Turnov.

The experimental part consists of three sections. In the first section, I focus on the preparation of YAG, LuAG:Ce, and YSO:Ce scintillating nanopowders. I use the spin coating and the electrophoretic deposition for the preparation of the layers. The experiments conducted with these methods are described in the second section. In the last section, I focus on the optical properties and the homogeneity of the resulting layers. I have successfully prepared multiple layers using different methods. The results suggest that the best layers could be created using the electrophoretic deposition.

Keywords

Scintillators, nanopowders, LuAG:Ce, YSO:Ce, preparation of layer, X-ray, thin layers, electrophoretic deposition, spin coating

Obsah

Úvod.....	14
1 Teoretická část.....	16
1.1 Teorie scintilátorů	16
1.1.1 Typy scintilátorů.....	16
1.1.1.1 Monokrystalické scintilátory	17
1.1.1.2 Nanopráškové scintilátory	18
1.1.2 Vlastnosti	19
1.1.2.1 Charakterizace X-ray záření.....	21
1.1.2.2 Lineární brzdná schopnost	22
1.1.2.3 Radiační poškození	22
1.1.2.4 Rychlost scintilační odezvy, dosvit	22
1.1.2.5 Časové rozlišení	23
1.1.2.6 Luminiscence	23
1.1.2.7 Doznívání	23
1.1.2.8 Účinnost a světelný výtěžek	23
1.1.2.9 Vlnová délka emise.....	25
1.1.2.10 Struktura scintilátorů.....	25
1.1.3 Proces scintilace.....	26
1.1.4 Scintilační detekční jednotka	30
1.2 Tenké vrstvy	31
1.2.1 Charakteristika	31
1.2.2 Koloidní roztoky	32
1.2.3 Metody přípravy vrstev.....	32
1.2.3.1 Sedimentace	32
1.2.3.2 Spin coating	33

1.2.3.3	Elektroforetická depozice	35
1.3	Zobrazovací metoda X-ray	36
1.3.1	Vlastnosti	38
1.3.1.1	Rozlišovací schopnosti	38
1.4	Charakterizační metody	38
1.4.1	Měření velikosti částic	38
1.4.1.1	Zetasizer	38
1.4.1.2	Diferenciální odstředivá sedimentace (DCP)	40
1.4.2	Rentgenová difrakční analýza	41
2	Experimentální část	43
2.1	Výroba nanoprášků	43
2.1.1	Metodika přípravy nanoprášků	43
2.1.1.1	YAG	43
2.1.1.2	LuAG:Ce	44
2.1.1.3	YSO:Ce	44
2.1.2	Frakcionalizace nanoprášků	44
2.2	Příprava vrstvy	45
2.2.1	Spin coating	45
2.2.2	Elektroforetická depozice (EPD)	46
2.3	Charakterizace vrstvy	47
3	Výsledky a diskuze	48
3.1	Výroba nanoprášků	48
3.1.1	YAG	48
3.1.2	LuAG:Ce	52
3.1.3	YSO:Ce	55
3.2	Příprava vrstvy	58

3.2.1	Spin coating.....	58
3.3	Elektroforetická depozice	63
3.4	Zhodnocení optických vlastností připravených vrstev.....	67
	Závěr	72
	Literatura	74

Seznam obrázků

Obrázek 1: Proces Czochralského metody. Převzato z [15].	18
Obrázek 2: Spektrum elektromagnetického záření. Převzato z [12].	21
Obrázek 3: Krystalická struktura titaničitanu vápenatého (perovskitu). Převzato z [30].	25
Obrázek 4: Reprezentace krystalické strukturu granátu, konkrétně YAG. Zelené, bílé a červené atomy označují příslušně yttrium, hliník a kyslík. Převzato z [32].	26
Obrázek 5: Schéma procesů probíhajících v anorganických scintilátorech při interakci s kvantem energie. Převzato a přeloženo z [13].	28
Obrázek 6: Energetický pásový model v monokrystalu. Převzato z [1].	29
Obrázek 7: schéma konstrukce a principu scintilační jednotky. Přeloženo do češtiny a převzato z [34].	31
Obrázek 8: Znázornění sil působících na deponovaný materiál.	34
Obrázek 9: Zařízení spincoater ve firmě Crytur.	34
Obrázek 10: Princip elektroforetické depozice.	35
Obrázek 11: Spektrum X-ray záření generované rentgenkou. Převzato z [47].	37
Obrázek 12: Ilustrace elektrické dvojvrstvy.	40
Obrázek 13: Ilustrace a princip CPS diskové centrifugy. Přeloženo a převzato z [51].	40
Obrázek 14: Vybrané příklady rovin definovaných Millerovými indexy. Převzato z [53].	41
Obrázek 15: Difraktometr s Bragg-Brenatovým uspořádáním (středová geometrie). Převzato z [54].	42
Obrázek 16: Instrumentace PED zařízení na ústavu fotoniky a elektroniky AV ČR	46
Obrázek 17: Screenshot programu na snímání a vyhodnocení obrázků pořízených CCD kamerou od Maravian Instruments. Ilustrace získání hodnoty pro porovnání scintilace vrstev.	47
Obrázek 18: a) Achátový vibrační mlýn. B) Ultrazvukový sondový homogenizátor.	48
Obrázek 19: Velikost částic nanoprášku YAG. Měřeno na Zetasizeru.	50
Obrázek 20: Snímek ze SEM jemné frakce částic YAG.	51
Obrázek 21: Snímek ze SEM hrubé frakce částic YAG.	51
Obrázek 22: Snímek ze SEM částic LuAG:Ce před frakcionalizací	53

Obrázek 23: Snímek ze SEM částic LuAG:Ce po frakcionalizací.....	53
Obrázek 24: Spektrum EDS analýzy YSO:Ce.....	57
Obrázek 25: Snímky z optického mikroskopu testů odpařování vybraných suspenzí HF YAG.....	59
Obrázek 26: Snímky z optického mikroskopu vrstev vytvořených spin coatingem z vybraných suspenzí HF YAG.	60
Obrázek 27: Snímky z optického mikroskopu připravených vrstev spin coatingem z různých suspenzí HF YAG.	61
Obrázek 28: Snímky z optického mikroskopu vrstev připravených spin coatingem a odpařováním z různých suspenzí JF YAG.	61
Obrázek 29: Tvorba YAG vrstvy pomocí EPD v okolí menisku kapaliny. Snímek pořízen pod optickým mikroskopem	64
Obrázek 30: Porovnání připravených YAG vrstev EPD metodou při různých napětích (Vlevo 100 V vpravo 10 V). Snímek pořízen pod optickým mikroskopem.	65
Obrázek 31: Standart YAG:Ce pro porovnávání luminiscence připravených vrstev	67
Obrázek 32: Snímky připravených LuAG:Ce vrstev CCD kamerou po ozáření X-ray zářením. Vlevo příprava spincoatingem Si12 + JF LuAG:Ce, vpravo spincoating Si12 + HF LuAG:Ce.....	68
Obrázek 33: Zredukováná vrstva ITO. Vpravo snímek pod X-ray zářením.	68
Obrázek 34: Snímky scintilačních vrstev připravené EPD zobrazené pod X-ray. Ilustrace defektů při použití hrubé frakce a různé koncentrace.	69
Obrázek 35: Snímky scintilačních vrstev připravené EPD zobrazené pod X-ray. Homogenní oblasti vrstev a defekt v okolí menisku roztoku.	70
Obrázek 36: Různé druhy scintilačních vrstev (stínítek) připravené odlišnými metodami.	71

Seznam tabulek

Tabulka 1: Fyzikální a optické parametry vybraných monokrystalický scintilátorů. Data převzata z [12].	20
Tabulka 2: Rychlost dílčích procesů scintilace v materiálu. Přeloženo z angličtiny a převzato z [11].	21
Tabulka 3: Charakteristické X-ray emisní čáry pro vybrané běžné typy anod. Převzato z [48].	37
Tabulka 4: Vybrané fyzikální vlastnosti použitých prášků. Hodnoty jsou uváděny podle [55].	43
Tabulka 5: Navážky chemikálií použitých pro přípravu 2,2 g LuAG.	52
Tabulka 6: Parametry a postup pro sedimentace nanoprášků LuAG:Ce a YSO:Ce	54
Tabulka 7: Naměřené hodnoty na Zetasizeru pro YSO:Ce a LuAG:Ce.	63
Tabulka 8: Sada EPD experimentů a jejich podmínky	63
Tabulka 9: Parametry a podmínky experimentů s opticky aktivními vrstvami a ITO sklíčky.	66

Seznam zkratk

CCD	Charged-coupled device
CWO	Wolframan kademnatý
EPD	Elektroforetická depozice
HF	Hrubá frakce
IHI	Integrální hodnota intenzity
IPA	Izopropyl alkohol
JF	Jemná frakce
LuAG:Ce	Lutecio-hlinitý granát (dopovaný cerem)
PAL	Povrchově aktivní látky
UV	Ultrafialové záření
VIS	Viditelné záření
X-ray	Rentgenové záření
YAG:Ce	Yttrio-hlinitý granát (dopovaný cerem)
YSO:Ce	Orthosilikát yttria (dopovaný cerem)

Úvod

Po objevu rentgenového záření Wilhelmem C. Roentgenem roku 1895 byla snaha vynalézt způsob, jak toto neviditelné záření detekovat. Schopnost detekce X-ray záření absorpcí je velice neefektivní, začaly se tedy zkoumat materiály, které by převedly záření na dobře detekovatelné viditelné světlo. Mezi první vytvořené scintilátory patří CdWO_4 (zkráceně CWO), uranylové soli užití Antoinem H. Bequerelem na objev radioaktivity roku 1896 a ZnS použité Crooksem a Rutherfordem pro studium rozptylu alfa částic. V té době se záblesky detekovaly pouhým lidským okem pod jednoduchým mikroskopem. Toto zařízení se nazývalo spintariskop [1]. Po delším časovém období byl vynalezen NaI:Tl , který je jedním z nejpoužívanějších scintilačních detektorů. NaI:Tl má dobrou energickou rozlišovací schopnost a výtěžek světla, nevýhodou je ovšem jeho křehkost a hygroskopičnost [2].

Detekce různých druhů ionizačního záření, jakým jsou α -alfa, β -beta, γ -gama, X-ray, neutronové a vysoce energetické částice, se využívá v mnoha odvětvích. Scintilátory mohou být například využity jako měřiče radioaktivity, bezpečnostní senzory, detektory v mikroskopech, urychlovačích, jaderných elektrárnách a v nukleární medicíně či jiných medicínských aplikacích [3–5]. Z hlediska aplikace rozlišujeme dva způsoby detekce ionizujícího záření – zobrazování záření a počítání pulzů kvant záření (detekci, counting).

X-ray záření se může detekovat dvěma způsoby, přímo a nepřímou. Přímá detekce vytváří při interakci se zářením tvorbou párů elektron-díra elektrický signál. Nepřímá detekce je založena na konverzi X-ray záření na viditelné nebo blízké ultrafialové záření (UV/VIS), které se dále detekuje fotonásobičem nebo polovodičovým detektorem. Konverze je realizována pomocí scintilátoru. Záření je poté detekováno například pomocí CCD. Výhodou přímé detekce je, že vynechává konverzi záření, při které může dojít ke ztrátě informace. Dále umožňuje jedno-fotonové snímání, kdy detektor snímá a zpracovává každý X-ray foton individuálně. Takovéto detektory jsou vyvíjeny a jsou silně náročné na použitou elektroniku. Nevýhodou přímé detekce při zobrazování je, že komerční senzory např. CCD jsou vyráběny hlavně pro detekci záření ve viditelném spektru a mají velice nízkou citlivost v X-ray oblasti [6].

V dnešní době je předmětem mnoha studií vývoj scintilátorů s lepší svítivostí a celkovým prostorovým rozlišením pro zobrazování [7, 8]. Nanopráškové scintilátory díky své velikosti vykazují jedinečné vlastnosti. Nejatraktivnější vlastností na nanopráškových scintilátorech je jejich násobně větší světelná účinnost [9]. Další jejich výhodou je, že je lze díky jejich menší hrubosti (plošné porozitě) lépe povrchově upravovat (např. napařováním). Pro praktické využití jsou kladeny požadavky převážně na jejich velikost částic, hustotu pro vysokou absorpci X-ray, vysoký světelný výtěžek a samozřejmě na jejich cenu [10].

1 Teoretická část

1.1 Teorie scintilátorů

Scintilátor, někdy též označován jako fosfor (phosphor), je materiál, jenž disponuje schopností scintilace. Tuto schopnost má materiál, pouze pokud obsahuje luminiscenční centra. Tato centra mohou být buď dopovaná (aktivovaná), tj. dopovaná ionty (Ce, Tb, Eu), nebo vlastní (neaktivovaná), tj. molekulové systémy v mřížce nebo defekty v mřížce disponující schopností zářivé emise mezi excitovaným a nižším energetickým stavem [11].

Scintilace je jev, při kterém interakcí látky s ionizačním zářením dojde k excitaci elektronů za současného vytvoření díry. Snaha atomu dostat se do základního stavu vynutí elektron z vyšší hladiny zaplnit elektronovou díru. Poté tedy dochází k jejich relaxaci do základního stavu za současného vyzáření UV/VIS.

Jako scintilační detektor je označen scintilátor, který prošel určitou úpravou (obrábění, úprava povrchu, zapouzdření). Scintilační detektor se skládá ze scintilátoru, optického elementu a fotodetektoru. Ze scintilátoru po dopadu záření se vyrazí UV/VIS fotony, které mohou být dále soustředěny, někdy též zesíleny, světlovody na fotodetektor, jehož výstupem je elektrický signál, který je dále zpracováván [12]. Scintilátorům se někdy též říká posunovači vlnové délky (wavelength shifter), neboť z fotonů o malé vlnové délce dělají fotony o velké vlnové délce.

1.1.1 Typy scintilátorů

Materiálům, jež mají schopnost scintilace, říkáme scintilátory. Existuje jich mnoho druhů v různých formách a skupenstvích. Druh scintilátoru zásadně ovlivňuje jeho vlastnosti. V této práci se zabývám vytvořením scintilačního detektoru pro X-ray analýzu, proto se dále soustředím pouze na pevné anorganické scintilátory. Pro detekci fotonového záření jsou nejvhodnější scintilátory s vysokým efektivním atomovým číslem (viz dále). Dělení scintilátorů se v literatuře výrazně liší. Pro ilustraci uvádím základní dělení všech scintilátorů podle [2]:

Organické krystalické = látky obsahující benzenové jádro propojené různými způsoby.

Organické kapalné = roztoky s jedním nebo více organickými scintilátory.

Plastové = u tohoto typu je primární emitor uložen v polymerní matrici.

Anorganické krystalické = krystaly s malým procentem zastoupení aktivátoru.

Plynné = skládají se z dusíku a vzácných plynů (He, Xe).

Skleněné = jsou citlivé na elektrony a γ záření. Používají se většinou na detekci neutronů.

Keramické = běžně používané pro X-ray analýzu.

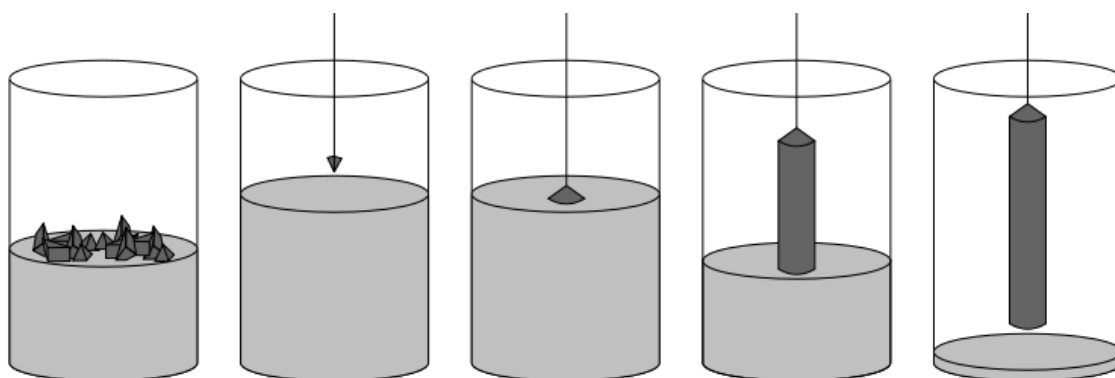
Rodnyi [13] rozděluje krystalické anorganické scintilátory do čtyř skupin:

- Halidy jsou velice známá, rozsáhle zastoupená a dobře prostudovaná skupina scintilátorů. Vlastnostmi se mezi sebou značně liší.
 - AHCs, NaI:Tl, CsI:Tl, CsI:Na, CaF₂, SrF₂, BaF₂, LaF₃:Nd, BaLiF₃, SrCl₂:Eu, atd.
- Oxidy = velmi stabilní a rychlé. Problémem je, že neumíme zatím vytvořit dostatečně velké krystaly.
 - Nejznámější jsou CdWO₄ a ZnWO₄, které se používají v moderních přístrojích do dnes. Patří sem i známý Y₃Al₅O₁₅ (YAG) s různými dopanty (Ce, Sc, Pr), BGO, YAP, GGAG, LuAG.
- Chalkogeny = nehygroskopické krystaly ve formě A^{II}B^{IV} s velkou radiační a mechanickou odolností.
 - ZnS:Ag velice efektivní – používá se jako prášek pro X-ray stínítka (ZnSe:Te, CdS:Te).
- Skla = největší výhodou této skupiny je jejich nízká cena, rychlá a jednoduchá výroba. Fluoridové skla se používají pro optickou komunikaci.
 - Mezi nejznámější patří Hf-F₄-BaF₂-CeF₃-AlF₃-Li(Na,Cs)F, HfF₄-BaF₂-CeF₃-AlF₃-Zn(Cd)F₂.

1.1.1.1 Monokrystalické scintilátory

Monokrystaly jsou krystaly s kontinuální krystalickou mřížkou se zanedbatelnými poruchami. Díky absenci defektů ve struktuře krystalu získává materiál unikátní mechanické, optické, elektrické a jiné vlastnosti.

Hlavní technologickou metodou výroby monokrystalů je metoda Czochralského. Základní princip této metody, která byla vyvinuta Janem Czochralskim již roku 1916, spočívá v růstu monokrystalu z taveniny. Výrobu monokrystalů touto metodou znázorňuje Obrázek 1. Zprvu se nataví vsádka (vysoce čistý výchozí materiál). Do vsádky se ponoří monokrystalický zárodek. Následně je zárodek pomalu vytahován z taveniny za současného růstu monokrystalu na zárodku. Během celého procesu je nutné udržovat pevně dané podmínky, jako jsou rychlost rotace zárodka, gradient teploty v komoře atd. Tímto způsobem lze vyrobit ingoty o průměru až 300 mm a délce až 2 metry. Za účelem výroby dopovaného monokrystalu lze do taveniny přidat dané množství určitého dopantu (Ce, Pr, Eu, Tl, Nd). Mezi nejčastěji vyráběné scintilační krystaly touto metodou patří mimo jiné NaI:Tl, YAG:Ce LuAG:Ce, BGO, CaF:Eu, Cs:Tl [14].



Obrázek 1: Proces Czochralského metody. Převzato z [15].

Alternativou k metodě Czochralského (růstu monokrystalu z taveniny) jsou například metody Brigman-Stockbarger, Stěpanov (EFG), zonální tavení atd.

1.1.1.2 Nanopráškové scintilátory

Jako nanopráškové scintilátory označujeme práškové scintilátory, které mají rozměr částic pod 100 nm. V těchto malých rozměrech se objevují jedinečné vlastnosti, jako je například 100% nárůst radiační doby života aktivátorů v nanokrystalické matici. Nanopráškové scintilátory lze vyrábět například radiačně indukovanou syntézou [16, 17], spalovací syntézou [18, 19], laserovou ablací [20] nebo nekonvenčními metodami, které jsou popsány v pracích [21–23].

Nanoprášky jsou velice oblíbené hlavně kvůli jejich nenáročné výrobě, nízké ceně, lehké manipulaci a jednoduché přípravě 2D scintilačních vrstev pro zobrazovací

techniky. Článek [24] se zabývá využitím scintilačních prášků jako potencionální náhrady za roztok „cocktail“ v kapalně scintilační spektrometrii (LSC).

1.1.2 Vlastnosti

V této kapitole definuji pojmy a jevy související se scintilátory. Popisují vlastnosti charakterizující scintilátor, které jsou důležité při výběru pro určitou aplikaci. Mezi hlavní charakteristiky anorganických scintilátorů patří [13]:

- Konverzní účinnost a scintilační výtěžek
- Dosvit (angl. decay time) nebo doba scintilačního pulzu
- Doznívání (angl. afterglow)
- Teplotní stabilita
- Optické vlastnosti (index lomu, transmise)
- Radiační odolnost
- Hustota, relativní atomové číslo, lineární brzdná schopnost
- Vlnová délka emise
- Mechanické vlastnosti
- Chemická stabilita (hygroskopičnost)
- Rozměrové dispozice
- Cena
- Homogenita distribuce nečistot (aktivátorů)
- Energetické rozlišení (světelný výtěžek by měl být úměrný dopadající energii v co největším rozsahu)

Tabulka 1: Fyzikální a optické parametry vybraných monokrystalických scintilátorů. Data převzata z [12].

Krystal	Hustota (g/cm ³)	Světelný výtěžek (foton/MeV)	Dominantní scintilační doba rozpadu (ns)	Emisní maximum (nm)	$\Delta E/E$ při 662 keV (%)
CsI:Tl	4,51	66 000	800	550	6,6
NaI:Tl	3,67	41 000	230	410	5,6
LaBr ₃ :Ce	5,3	61 000	35	358	2,9
K ₂ LaF ₅ :Ce	4,4	55 000	24	420	4,5
BaF ₂ (pouze křížová luminiscence)	4,88	1 500	0,6-0,8	180-220	7,7
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	7,1	8 600	300	480	9,0
PbWO ₄	8,28	300	2-3	410	30-40
CdWO ₄	7,9	20 000	5 000	495	6,8
YAlO ₃ :Ce	5,6	21 000	20-30	360	4,6
LuAlO ₃ :Ce	8,34	12 000	18	365	15
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	4,56	24 000	90-120	550	7,3
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	6,67	12 500	55	530	11
Gd ₂ SiO ₅ :Ce	6,7	8 000	60	420	7,8
Lu ₂ SiO ₅ :Ce	7,4	26 000	30	390	7,9

Velice důležitou vlastností je rychlost reakce scintilátorů na záření. Doba reakce se odvíjí od složení a formy scintilátoru. Tabulka 2 uvádí rychlost dílčích procesů scintilace v materiálu. Nejpomalejší z procesů se stávají určujícími (vedoucími), jsou to většinou transport luminiscenčních center a světelná emise.

Tabulka 2: Rychlost dílčích procesů scintilace v materiálu. Přeloženo z angličtiny a převzato z [11].

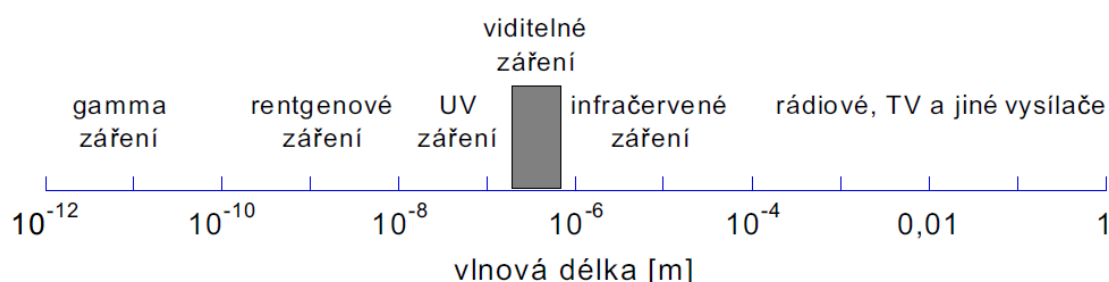
	Fáze	Charakteristický čas [s]
1	Energetická konverze: počáteční uvolnění energie za současného vytvoření „horkých“ elektronů a děr	$T_1 = 10^{-18}-10^{-9}$
2	Terminace: Neelastický proces interakce „horkých“ elektronů a děr a jejich terminace	$T_2 = 10^{-16}-10^{-12}$
3	Přesun do luminiscenčních center: Formace excitovaného stavu a vytvoření excitovaných luminiscenčních center	$T_3 = 10^{-12}-10^{-8}$
4	Světelná emise: Relaxace excitovaných luminiscenčních center a emise scintilačního světla	$T_4 > 10^{-8}$

1.1.2.1 Charakterizace X-ray záření

X-ray záření je elektromagnetické záření o vlnové délce 0,01-10 nm (viz Obrázek 2). Těmto hodnotám korespondují frekvence $3 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{19}$ Hz a energie v rozsahu 100 eV až 100 keV, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Vztah mezi energií, frekvencí a vlnovou délkou lze vyjádřit takto:

$$E = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

h je Planckova konstanta, f je frekvence, λ značí vlnovou délku a c rychlost světla ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).



Obrázek 2: Spektrum elektromagnetického záření. Převzato z [12].

X-ray záření se podle energie dělí na měkké a tvrdé. Intenzita záření I_0 kolimovaného X-ray nebo γ -gama svazku dopadajícího na absorpční vrstvu o tloušťce d se redukuje na propuštěnou intenzitu I závislostí:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot d) \quad (2)$$

μ je lineární absorpční nebo útlumový koeficient (útlumový koeficient je součet absorpčního a rozptylového koeficientu). V případě dominance fotoelektrického jevu při interakci s ionizujícím zářením je absorpční koeficient μ přibližně úměrný Z^4 . Jelikož hustota materiálu roste s atomovým číslem Z , scintilátory s velkou hodnotou útlumu musí být vyrobeny z materiálů s vysokou hustotou.

1.1.2.2 Lineární brzdná schopnost

Lineární brzdná schopnost (angl. stopping power) je definovaná jako brzdná síla působící na částice při interakci s hmotou, která má za následek ztrátu energie částice. Schopnost zpomalit X-ray záření závisí na hustotě látky a efektivním atomovém čísle (Z_{ef}). Efektivní atomové číslo je pro sloučeninu $A_xB_yC_z$ definováno podle [25] jako:

$$Z_{ef} = (W_A Z_A^4 + W_B Z_B^4 + W_C Z_C^4)^{1/4} \quad (3)$$

W je relativní hmotnost prvků ve sloučenině a Z atomové číslo prvku.

1.1.2.3 Radiační poškození

Prochází-li materiálem silné ionizující záření, může dojít k jeho strukturnímu poškození. Tento jev se nejčastěji projevuje snížením průhlednosti materiálu. S nižší průhledností klesá intenzita záření dopadající na detektor a dochází tedy ke snížení signálu.

Další důležitou charakteristikou scintilátoru je chemická a fyzikální stabilita. Zde záleží vždy na konkrétní oblasti použití. Tak například NaI:TI, který se vykazuje velkým světelným výtěžkem, je silně hygroskopický (váže vodu), nemůže se tedy používat v atmosféře a je nutno jej dodatečně zapouzdřit. Existují také scintilátory, které jsou samy o sobě nestabilní, podléhající oxidaci atd. [10].

1.1.2.4 Rychlost scintilační odezvy, dosvit

Rychlost scintilační odezvy je charakterizována dobou života, což je čas, za který od začátku interakce klesne intenzita emise o $1/e$ (Eulerovo číslo), tedy o hodnotu odpovídající přibližně jedné třetině počáteční hodnoty intenzity. Doba života se obecně pohybuje od desítek nanosekund až do pikosekund. Tento proces lze popsat rovnicí:

$$\tau = \frac{c \cdot m}{8\pi} \cdot \frac{\lambda^2}{f \cdot n} \cdot \left(\frac{3}{n^2 + 2}\right)^2 \quad (4)$$

Λ je vlnová délka přenosu, f je oscilační síla přenosu a n je index lomu materiálu. Tato rovnice ukazuje, že doba života je přímo úměrná druhé mocnině vlnové délky ($\tau \sim \lambda^2$). Proto se v některých případech používají scintilátory, které konvertují X-ray do UV a poté se konvertuje UV na viditelné spektrum optickým elementem [13].

1.1.2.5 Časové rozlišení

Časové rozlišení je minimální interval, za který od sebe dokážeme odlišit dva průchody částic. Důležité je hlavně u tzv. Time-of-flight technik detekce (např. PET).

1.1.2.6 Luminiscence

Luminiscence je obecně schopnost látek samovolně vyzářit světlo, přičemž tento jev není vyvolán teplem. Fotoluminiscence je luminiscence, způsobená absorpcí fotonů. Fotoluminiscence se dále dělí na fluorescenci probíhající v řádu nanosekund a na fosforescenci, která může trvat milisekundy až hodiny. V poslední řadě se do fotoluminiscence řadí Ramanova emise, která je způsobena neelastickým rozptylem světla a trvá též v řádech nanosekund.

1.1.2.7 Doznívání

Scintilátor může vykazovat dlouho trvající luminiscenci, tj. od několika mikrosekund výše. Této vlastnosti scintilátorů se říká doznívání. Původem doznívání je v podstatě fosforescence vznikající v krystalu termálním uvolněním nosičů z pastí. Definujeme ji jako intenzitu záření v určitém čase po odstranění zdroje záření.

$$I_t = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \quad (5)$$

I_t je intenzita záření v čase t a I_0 v čase t_0 .

1.1.2.8 Účinnost a světelný výtěžek

Celková kvantová účinnost scintilátoru je popsána třemi parametry [26]:

$$\eta = \beta \cdot S \cdot Q \quad (6)$$

β , S , Q jsou parametry větší než nula a menší než jedna zastupující dílčí kroky respektive konverze, transport, luminiscence. Snaha je při vytváření ideálního scintilátoru mít

všechny tyto tři parametry co nejlíže k jedniče. Parametr β zastupuje efektivitu konverzního procesu, v kterém jedna částice o určité energii E_γ je schopna vytvořit velké množství e-d párů. Pro materiál o šířce zakázaného pásu E_g bylo ukázáno [27], že pro vytvoření jednoho páru e-d je nutno dodat minimálně energii $\epsilon_{\min} = 2,3 E_g$ (2-3 E_g pro většinu scintilačních materiálů). Maximální počet e-d párů, který lze vytvořit, je tedy $E_\gamma/2,3 E_g$ a konverzní efektivita je definována takto:

$$\beta = \frac{n_{e-d}}{E_\gamma/2,3E_g} = 2,3E_g/\epsilon \quad (7)$$

n_{e-d} je počet vytvořených e-d párů jedním fotonem. Druhý parametr S popisuje efektivitu transportu e-d páru do luminiscenčního centra a třetí parametr Q je kvantová efektivita luminiscenčního centra samotného. Počet fotonů emitovaných jednou γ -částicí lze definovat:

$$n_p = n_{e-d} \cdot S \cdot Q = \frac{E_\gamma}{2,3 E_g} \cdot \beta \cdot S \cdot Q \quad (8)$$

Relativní účinnost lze vyjádřit vztahem:

$$\eta = \frac{E_{out} \cdot N_p}{E} \quad (9)$$

E_{out} je energie vyzářeného světla, N_p počet vyzářených fotonů a E energie vstupujícího záření. Světelný výstup L (angl. light output) je počet fotonů vyzářených při absorpci 1 MeV:

$$L = \frac{n_p}{E_\gamma} = \frac{10^6}{2,3 E_g} \cdot \beta \cdot S \cdot Q \quad (10)$$

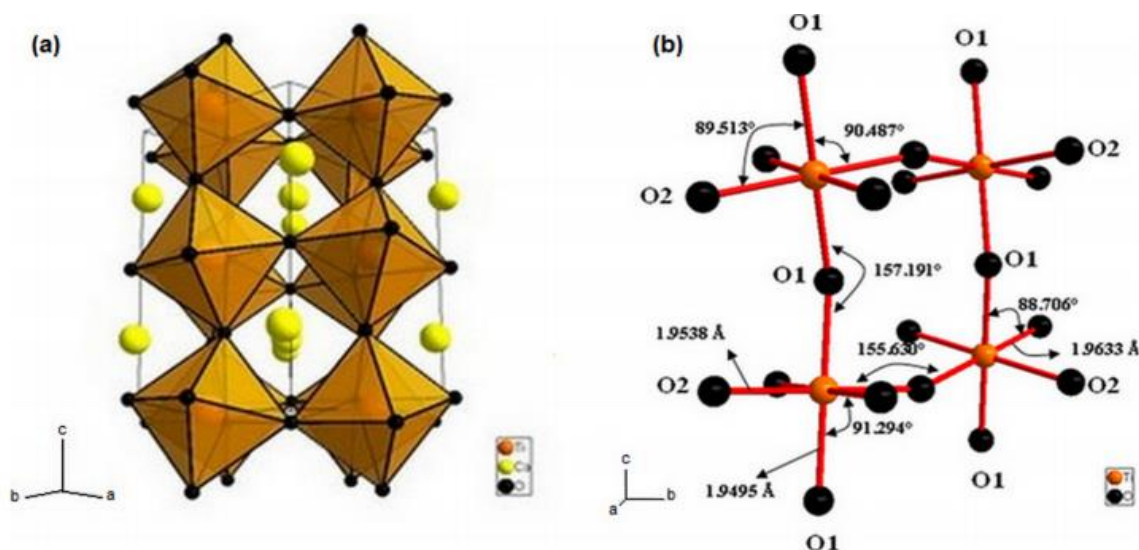
Při charakterizaci se přednostně používá světelný výtěžek, který uvažuje emitované světlo jedním fotonem pouze v určitém intervalu. Obvykle se uvažuje interval mezi 100 ns a 10 μ s. Obecně platí závislost taková, že čím větší je světelný výtěžek, tím je lepší energetická rozlišovací schopnost scintilátoru. Při uvažování dalších mechanismů ztráty energie, jako jsou povrchové ztráty a struktura hustoty stavů ve valenčním a vodivostním pásu, se uvedený výpočet značně zkomplikuje [11].

1.1.2.9 Vlnová délka emise

Každý scintilátor emituje fotony o jiných vlnových délkách. Z tohoto důvodu je nutno uvádět pozici maximální emise. Různé detektory popř. fotonásobiče reagují také jinak podle vlnové délky fotonů. Fotonásobiče se například používají pro modré a UV světlo, kdežto pro nižší energie se používají spíše polovodičové fotodiody [28].

1.1.2.10 Struktura scintilátorů

Krystalické scintilátory se často nazývají podle své krystalické struktury. Perovskit je minerál, který je pojmenován po L. A. Perovskim, který ho objevil roku 1839 v pohoří Uralu v Rusku. Jako perovskit se označuje každý materiál, který má stejnou strukturu jako titaničitan vápenatý (CaTiO_3 , viz Obrázek 3). Lze jej popsat také obecným chemickým vzorcem $\text{X}^{\text{II}}\text{A}^{2+\text{VI}}\text{B}^{4+}\text{X}^{2-}_3$ [29].



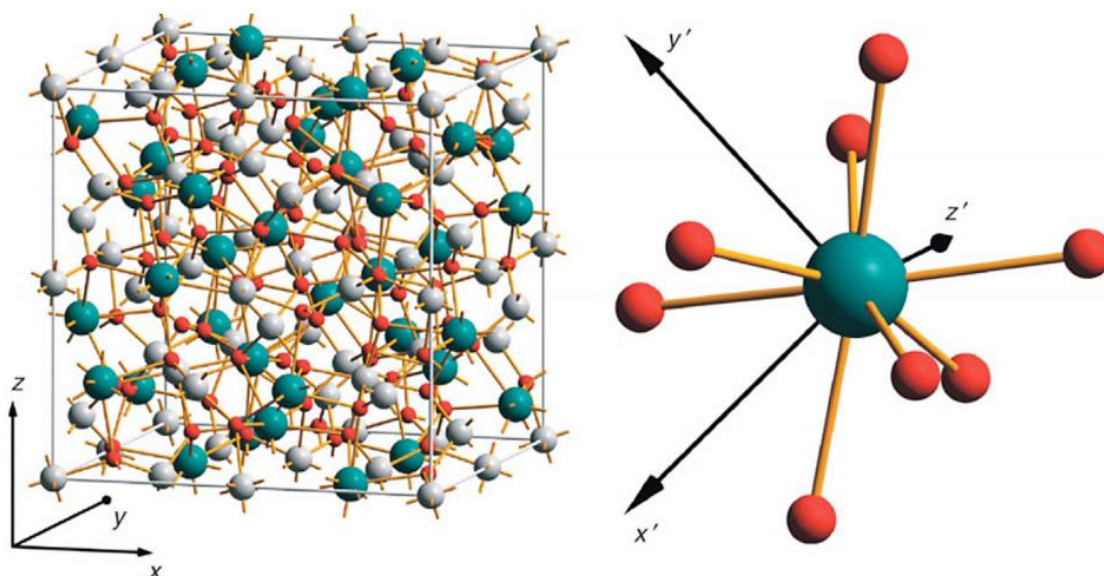
Obrázek 3: Krystalická struktura titaničitanu vápenatého (perovskitu). Převzato z [30].

Jako granátové scintilátory označujeme krystaly s krystalickou strukturou podobnou granátům [31]. Granáty pojmenoval Hagonés roku 1250 a jsou obecně skupinou krystalů s kubickou krystalovou strukturou, kterou lze popsat chemickým vzorcem obecného tvaru $\text{X}_3\text{Z}_2[\text{SiO}_4]_3$, kde:

$\text{X} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}$

$\text{Z} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}, \text{V}^{3+}, \text{Zr}, \text{Ti}$

Strukturu nejznámějšího zástupce scintilačních granátů (YAG) znázorňuje Obrázek 4.



Obrázek 4: Reprezentace krystalické struktury granátu, konkrétně YAG. Zelené, bílé a červené atomy označují příslušně yttrium, hliník a kyslík. Převzato z [32].

1.1.3 Proces scintilace

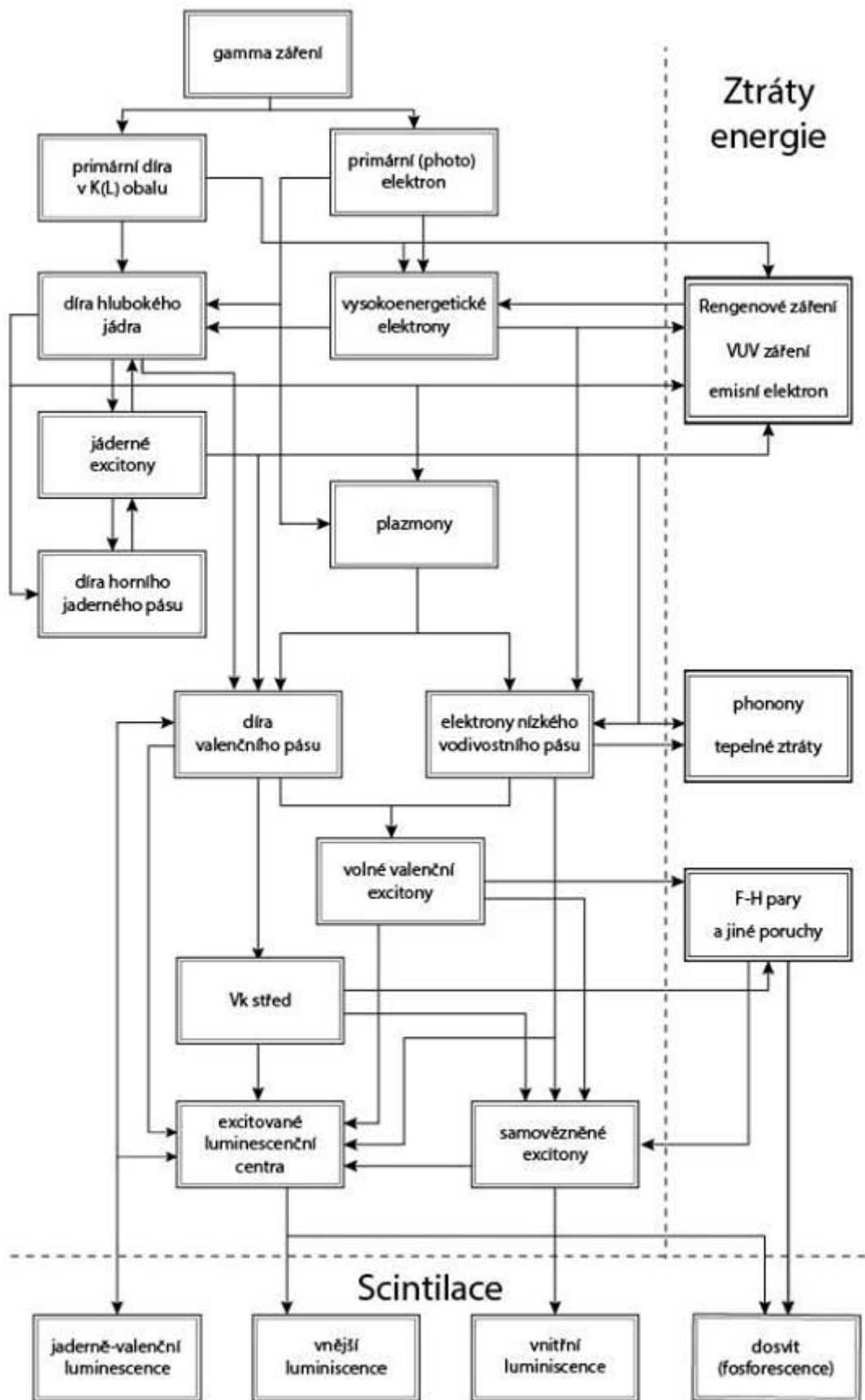
Při interakci například fotonů se scintilátorem dochází k těmto dějům: Comptonův rozptyl, tvorba e-d párů, Rayleighův rozptyl, fotonukleární reakce a hlavně fotoelektrický jev. Comptonův rozptyl nastává při interakci elektronů ve vnějších hladinách se zářením o energii menší než 100 keV. Při tomto rozptylu dochází pouze ke změně směru a ne energie (absorpci). Páry e-d se tvoří při absorpci záření o energii větší než 1,022 MeV. Mezi další jevy, které můžeme pozorovat, patří Rayleighův rozptyl. Nastává při rozptylu světla na částicích menších než jeho vlnová délka, přičemž rozptyl závisí na vlnové délce světla. Fotonukleární reakce se projevuje při interakci s γ -gama zářením o energii větší než 8 MeV. Uvažujme interakci scintilátoru s elektromagnetickým zářením o energii menší než 100 keV. Do této hranice dominuje fotoelektrický jev. Při fotoelektrickém jevu dochází k ionizaci některého atomu v látce. Díra se vytvoří ve vnitřní slupce atomu (většinou převážně K slupce). Absorpcí energie se též uvolní elektron. Proces ionizace lze popsat jednoduchou rovnicí:

$$A + h\nu = A^+ + e \quad (11)$$

$h\nu$ značí kvantum energie absorbované atomem. Energie primárního elektronu je rovna $h\nu - E_K$, kde E_K je energie slupky K atomu. V excitovaném stavu (stav o vyšší energii) má atom snahu relaxovat. To může provést dvěma způsoby: zářivě, vyzářením fotonu nebo

nezářivě, generováním sekundárního elektronu, tzv. Augerova elektronu. Nezářivý přechod je většinou mnohem více pravděpodobný než zářivý. Primární elektrony, stejně jako sekundární X-ray záření, mohou znovu interagovat s jinými atomy. Tímto způsobem dojde k lavinovému efektu. Elementární jevy a lavinový efekt probíhající v scintilačních anorganických krystalech znázorňuje schéma na Obrázek 5. Proces scintilace lze podle [13] rozdělit do těchto kroků:

1. Absorpce ionizačního záření a vznik primárních elektronů a děr
2. Relaxace primárních elektronů a děr, tzn. vznik sekundárních elektronů, děr, fotonů, plazmonů atd.
3. Terminace nízko energetických sekundárních elektronů (děr) za vzniku párů e-d o energiích přibližně stejných jako energie zakázaného pásu
4. Přesun energie z e-d párů na luminiscenční centra a jejich následná excitace
5. Emise z luminiscenčních center



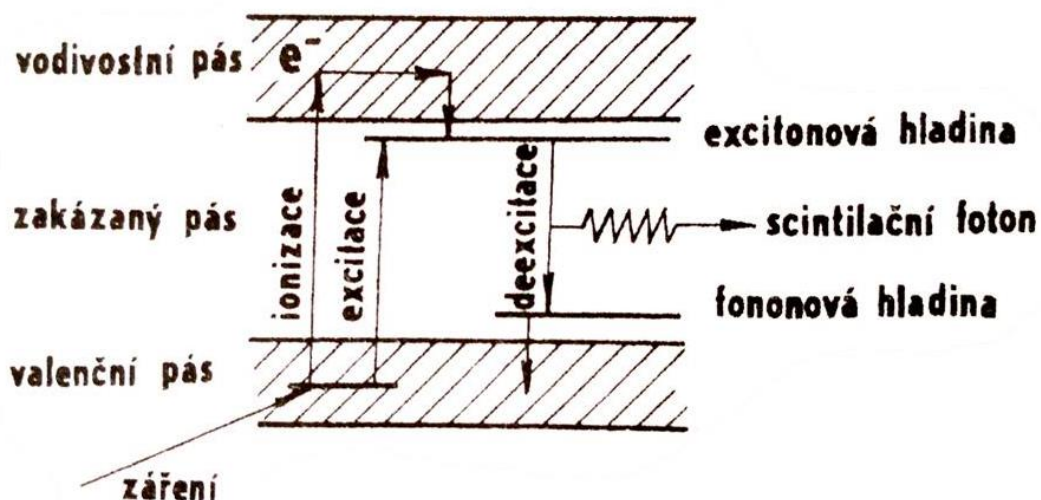
Obrázek 5: Schéma procesů probíhajících v anorganických scintilátorech při interakci s kvantem energie. Převzato a přeloženo z [13].

Interaguje-li elektron o dostatečně velké rychlosti s valenčními elektrony, vzniká kolektivní oscilace elektronového kontinua. Kvantum těchto oscilací se nazývá plazmon. Vytvoří se působením pole přilétajících elektronů odpuzujících elektrony v látce. Plazmonová oscilace se šíří jako longitudinální fluktuace hustoty náboje skrz celý krystal. energii kvazičástice (plazmonu) lze popsat:

$$E = h \cdot \omega_p \quad (12)$$

h je Planckova konstanta a ω_p je plazmonová frekvence. V izolátorech a polovodičích nabývá energie plazmonu hodnoty 10 až 20 eV a doba života se pohybuje okolo 10^{-15} sekund. Vzniklé plazmony v krystalu se mohou rozpadnout na e-d páry.

Omezme se teď na popis procesu scintilace na pásovém energetickém modelu pro dvě skupiny, krystalických monokrystalů neaktivovaných příměsí a aktivovaných. Vlastní scintilátory mají nevýhodu v tom, že efektivita deexcitace je nízká a mají moc velký zakázaný pás, pro emisi fotonu ve viditelném spektru. Abychom obešli tento problém, dopují se scintilátory typickými fluorescenčními ionty, jako je například cer, europium, thalium atd. Takto aktivované anorganické scintilátory vykazují vhodné vlastnosti, jako jsou relativně široký zakázaný pás, dobrý světelný výtěžek. V důsledku vzájemného působení atomů v krystalové mřížce nejsou energetické hladiny atomů diskrétní, ale rozštěpeny na mnoho pod hladiny, které tvoří tzv. energetické pásy. Na obrázku níže (viz Obrázek 6) vidíme pásový model energetických stavů elektronu v monokrystalu.



Obrázek 6: Energetický pásový model v monokrystalu. Převzato z [1].

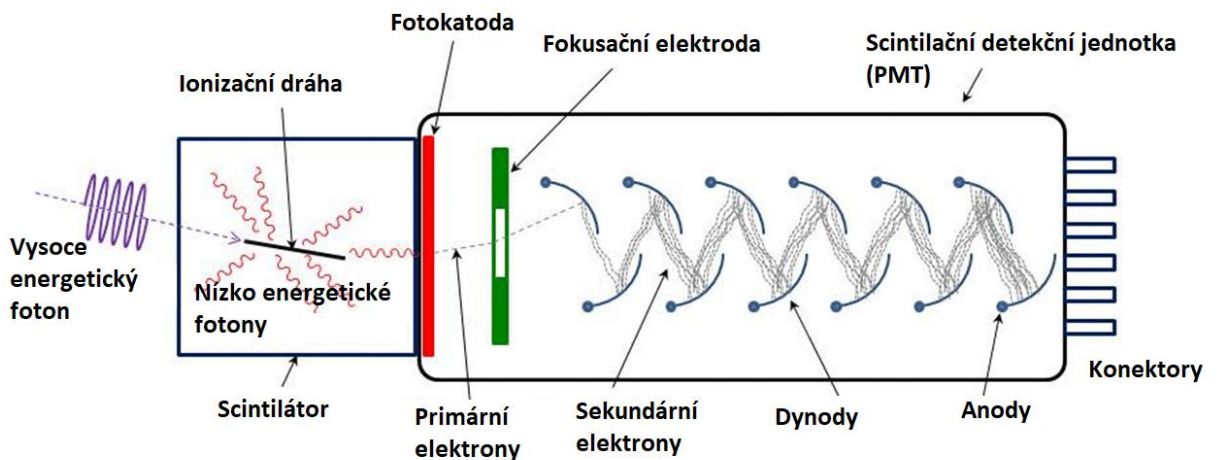
Energetické pásy dělíme podle energie sestupně na vodivostní, zakázaný a valenční. Valenční pás je poslední pás obsazený valenčními elektrony. Luminiscenční centra jsou excitonové a fononové hladiny nacházející se v zakázaném pásu. Vodivostní pás je pás, kam elektrony přeskočí po absorpci ionizačního záření. Během ionizace se vytvoří kladně nabitá díry ve valenčním pásu. Ionizované elektrony se tepelnou relaxací dostávají na excitonovou hladinu. Na tuto hladinu se též dostává elektron excitací, čím se vytvoří slabě vázané páry elektron – díra tzv. excitony. Při rekombinaci elektron – díra dochází k deexcitaci, čímž elektron sestoupí z excitonové hladiny na fononovou hladinu za současné emise elektromagnetického záření – energeticky charakterizované jako světelný foton. Fonon je kvazičástice, vibrační kvantum, které představuje pohyb vibrací v krystalové mřížce. Elektron z této hladiny opět tepelnými ztrátami přechází na energeticky nejnižší hladinu ve valenčním pásu.

Důležité obecně u scintilátorů je, aby energetické hladiny podílející se na zářivém přechodu ležely v zakázaném energetickém pásu. Tímto bude mít emitovaný foton menší energii než zakázaný pás a nedojde k jeho zpětné absorpci. Scintilátor je tedy transparentní pro svou vlastní emisi. S tímto úzce souvisí pojem Stokesův posun, který je rozdílem maxim emisního a excitačního spektra. Je-li tento posun dostatečně malý, dochází k výše zmíněné samoabsorpci záření.

1.1.4 Scintilační detekční jednotka

Vzniklé záření vyzářené scintilátorem se většinou detekuje převedením na elektrický impuls pomocí fotonásobičů. Scintilační detektor ve spojení s fotonásobičem se nazývá scintilační detekční jednotka. Scintilátor bývá většinou pokryt antireflexní vrstvou k maximálnímu využití emitovaných fotonů. V případě dopadu světelného paprsku na fotokatodu fotonásobiče dochází k fotoelektrickému jevu, tedy k vyrazení elektronů z fotokatody. Elektrony jsou urychlovány rozdílem napětí na dynodách. Celkové napětí mezi fotokatodou a anodou je kolem 1-2 kV. Zesilovací činitel je číslo, které udává, kolik sekundárních elektronů detekuje anoda na jeden primární elektron z fotokatody. Obecně nabývá hodnot od 10^5 – 10^9 podle typu fotonásobiče a přivedeném napětí [1]. Způsobů uspořádání dynod je mnoho, dva nejzákladnější jsou transmisní (transmission) mód a reflexní (reflection) mód [33]. Vzniklý elektrický impuls

se poté zpracovává v zesilovací soustavě. Celkovou standardní soustavu znázorňuje Obrázek 7.



Obrázek 7: schéma konstrukce a principu scintilačního detekční jednotky. Přeloženo do češtiny a převzato z [34].

1.2 Tenké vrstvy

1.2.1 Charakteristika

Za tenkou vrstvou lze považovat materiál, který má tloušťku od několika nanometrů až po několik mikrometrů a je vytvořen na podkladním materiálu tzv. substrátu. Různé vrstvy se nanášejí na různé substráty k úpravě jejich vlastností, ať už jde o fyzické, chemické nebo optické. Mezi odvětví využívající tenké vrstvy patří například elektrotechnický průmysl, strojírenství, energetika, optika, dekorační technika atd. Konkrétněji uvádím zde několik praktických využití:

- Tvrdé např. diamantové vrstvy na řezné nástroje
- Antireflexní a reflexní vrstvy, interferenční filtry
- Kovové vrstvy jako kontakty u polovodičů
- Odporové vrstvy
- Chemická odolnost
- Transparentní elektrody (LCD, PD, ELD)
- Kombinace výše uvedených atd.

Jednou z nejdůležitějších vlastností tenkých vrstev je jejich trvanlivost. Jedním z hlavních faktorů ovlivňujících tuto vlastnost je adheze mezi substrátem a nanesenou tenkou vrstvou. Adheze, obecně přilnavost, je schopnost dvou různých látek k sobě

přilnout. Při nízké adhezi dochází k rychlé degradaci systému. Proto je nutné před depozicí dokonale vyčistit a upravit substrát.

Tloušťku vrstvy lze měřit během nebo po depozici. Existuje řada měření, jak určit tloušťku např. váhové, elektrické, optické, dotykové nebo speciální absorpcí radioaktivního záření.

1.2.2 Koloidní roztoky

Jako koloidní roztoky označujeme disperzní soustavu obsahující částic od 1 nm do 1000 nm. Takto malé částice již nelze pozorovat pouhým okem nebo optickým mikroskopem a je pro detekci je nutno použít např. elektronový mikroskop. Nevýhodou částic takovéto velikosti je, že v roztoku jsou velmi často nestabilní a mají tendenci aglomerovat. Tvorba aglomerátů v roztoku může být způsobena buď Van der Waalsovým nebo Coloumbovským typem interakce [35]. Tvorbě aglomerátů v roztoku lze zabránit například změnou povrchového náboje nanočástic. Toho můžeme docílit například kontrolou pH v roztoku.

1.2.3 Metody přípravy vrstev

Postupy příprav vrstev se výrazně liší v závislosti na požadavku na vzorek stejně, jako na jeho složení. Nejčastěji se dbá na tloušťku vrstvy a na její homogenitu. Podrobnější vyčet specifických metod lze nalézt například v [36]. V literatuře se většinou dočteme pouze o principech metody, výjimečně o postupu či konkrétních případech, kde postup je většinou chráněné know-how. Často jsou postupy nanášení chráněny patenty pro konkrétní aplikace.

1.2.3.1 Sedimentace

Jednou z metod, jak připravit tenké vrstvy na substrátu je sedimentace. Tato metoda je založena na jednoduchém principu působení tíhové síly na částice v roztoku. Numerický model sedimentace byl vypracován například v práci [37]. Rychlost sedimentace částic lze pro kulové částice přibližně popsat Stokesovou rovnicí.

$$v = \frac{1}{18} * \frac{(\rho - \rho_0) * d^2 * g}{\eta} \quad (13)$$

v ... rychlost sedimentace částic

η ... viskozita rozpouštědla

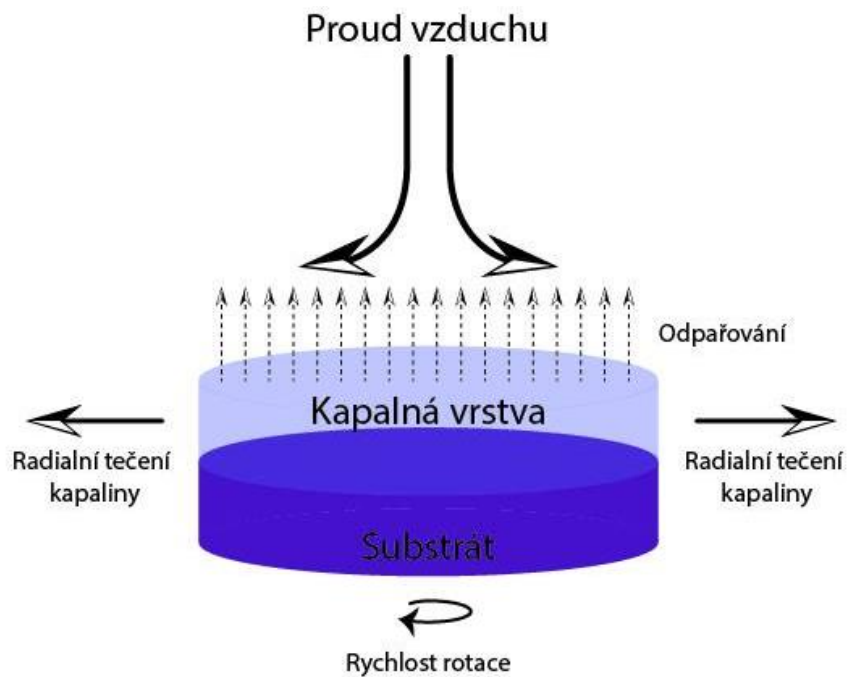
ρ ... hustota disperzního podílu
 ρ_0 ... hustota disperzního prostředí
 d ... průměr částic
 g ... normální tíhové zrychlení

Z rovnice je patrné, že rychlost je úměrná druhé mocnině průměru částic. U nanočástic tedy rychlost sedimentace prudce klesne. U nanočástic se navíc začíná výrazně projevit Brownův pohyb, který je náhodným pohybem mikroskopických částic menších než $4 \mu\text{m}$ v kapalném nebo plynném médiu. Výrazného urychlení sedimentace docílíme například pomocí ultracentrifug, u kterých se normální tíhové zrychlení zvýší například až o pět řádů.

Metoda sedimentace pro svoji jednoduchost byla použita jako prvotní test pro vytvoření scintilační vrstvy z nanoprášku.

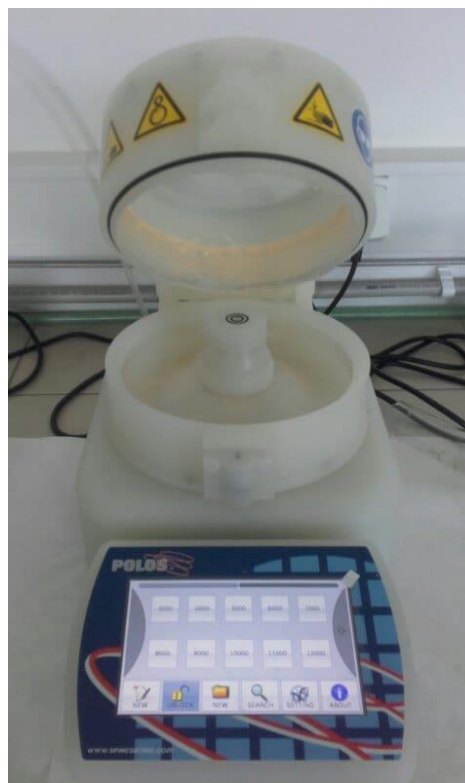
1.2.3.2 *Spin coating*

Spin coating je metoda, která se využívá pro přípravu uniformních tenkých vrstev. Zařízení používané pro spin coating se nazývá spinner. Celková metodika je velice jednoduchá. Malé množství povlakového materiálu je aplikováno do středu na povrch substrátu při nízkých nebo nulových otáčkách. Jako rozpouštědlo látky tvořící finální vrstvy se používají převážně látky prchavé. Odstředivá síla urychlující roztok při rotaci, zároveň urychluje vypařování rozpouštědla. Působící síly během odstředování znázorňuje Obrázek 8. Čím vyšší rychlost, tím tenčí bude výsledná vrstva. Kromě rychlosti závisí též na vlastnostech rozpouštědla/roztoku, tedy na jeho viskozitě koncentraci atd.



Obrázek 8: Znárodnění sil působících na deponovaný materiál.

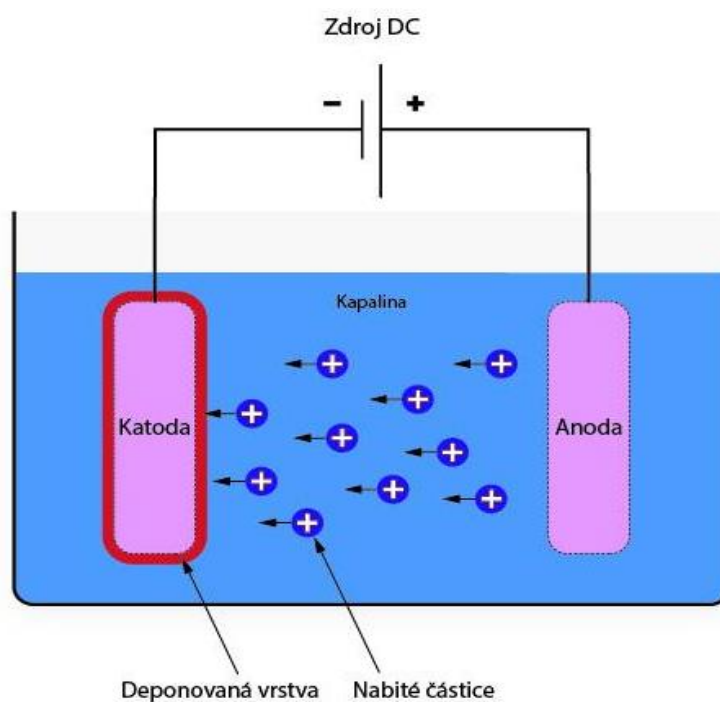
Spin coating se běžně používá pro vytvoření funkčních vrstev na skelných nebo krystalických substrátech použitím sol-gel prekurzorů. Touto metodou jsme schopni připravit tenké vrstvy s tloušťkou až v řádech nanometrů. Zařízení používané pro spin coating se nazývá spincoater (viz Obrázek 9).



Obrázek 9: Zařízení spincoater ve firmě Crytur.

1.2.3.3 Elektroforetická depozice

Elektroforetická depozice (EPD) je známa již více jak 200 let. Základní myšlenka metody spočívá ve využití pohybu nabitých částic v roztoku pod působením elektrického pole. Pohyb částic je způsoben nábojem částic. V závislosti na náboji elektrody, na které dochází k depozici částic, hovoříme poté o anodické resp. katodické EPD. Princip metody znázorňuje Obrázek 10.



Obrázek 10: Princip elektroforetické depozice.

Proces lze rozdělit do dvou dějů, a to na pohyb nabitých částic v elektrickém poli a na depoziční děj na elektrodě. Mezi přední výhody EPD patří rychlost, nenáročnost zařízení a univerzalita metody. Pomocí této metody bylo připraveno již mnoho materiálů: luminiscenční materiály, tenké křemíkové filmy, gradientní materiály, různé druhy keramik atd. [38].

Konkrétně v souvislosti k této práci, lze najít v literatuře mnoho zmínek o vytvoření vrstev z keramických prášků, atd. [39–45]. Proto považuji tuto metodu za jednu z potenciálně nejvhodnějších pro tvorbu scintilačních vrstev z nanoprášků.

Fyzikální popis depozice není jednoznačně v literatuře popsán a jednotlivé teorie se liší. Použitím vodné suspenze prášku se velmi zjednoduší příprava, přičemž proces můžeme ovlivňovat pomocí změny pH a vodivosti roztoku přidáním jiných látek. Pro

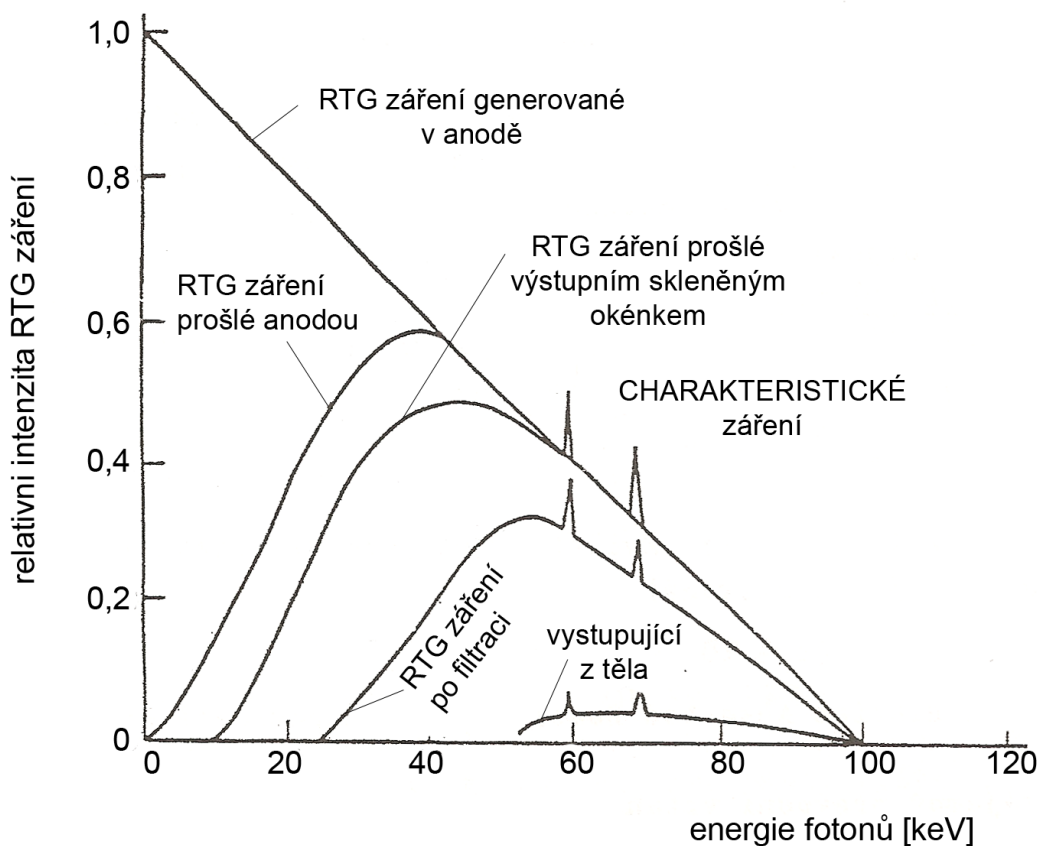
zvýšení vodivosti se například používá jód [46]. Jedna z největších nevýhod při použití vodných suspenzí je rozklad vody na elektrodách. Konkrétně na katodě se začne vylučovat vodík a na anodě kyslík. Tomuto procesu lze nejjednodušeji zamezit použitím nízkých proudů (nižších než pro elektrolytický rozklad vody). Použití vyšších proudů bez tvorby vodíku lze provést se speciálními korozivzdornými elektrodami (Pd), přidáním dalších chemikálií nebo použitím asymetrického střídavého elektrického pole [45].

1.3 Zobrazovací metoda X-ray

X-ray zobrazovací metoda využívá rentgenové záření pro zobrazení struktury materiálů. Zařízení pro tuto metodu se skládá ze zdroje X-ray a zobrazovacího systému jako detektoru.

Rentgenové záření se generuje rentgenkou, používající vysoké napětí, které urychluje elektrony emitované z horké katody na vysoké rychlosti. Při dopadu elektronů dochází ke vzniku X-ray záření dvěma atomovými procesy.

- Hlavním je emise charakteristického X-ray záření. Při interakci elektronu s dostatečnou energií s atomem, může dojít k vyražení druhého elektronu z vnitřního orbitalu (slupky) atomu a vytvoření vakance. Atom má v tuto chvíli možnost přejít do energeticky níže postaveného stavu zaplněním vakance elektronem z vyšší hladiny. Při tomto přechodu se poté vyzáří foton o energii rozdílu hladin, mezi kterými došlo k přechodu. Jednotlivým hladinám se vzdáleností od jádra číslovaným 1,2,3,... přísluší značení písmeny K,L,M... atd. Hladiny, z kterých elektron přechází, se značí řeckými malými písmeny od α (L slupka) dále. Hladiny jsou rozděleny na podhladiny, které se energeticky mírně liší v závislosti na interakci spinu elektronu a orbitálním momentu hybnosti orbitalu. Při emisi maximálního záření z targetu jsou nejsilnější X-ray spektrální čáry z přechodu $K\alpha$.
- Druhým procesem je brzdné záření (bremsstrahlung). Toto X-ray záření vzniká brzděním elektronů v silném elektrickém poli atomů s velkým protonovým číslem. Toto záření má oproti charakteristickému kontinuální charakter. Spektrum X-ray záření generované rentgenkou a jeho proměnu znázorňuje Obrázek 11.



Obrázek 11: Spektrum X-ray záření generované rentgenkou. Převzato z [47].

Podle typu anody se liší minimální energie potřebná pro emisi $K\alpha_1$ fotonů (viz Tabulka 3). Pro efektivní emisi se volí několikanásobné napětí, než je minimální potřebné. Tak například v krystalografii se běžně používá měděná anoda s napětím > 25 keV (40 keV).

Tabulka 3: Charakteristické X-ray emisní čáry pro vybrané běžné typy anod. Převzato z [48].

Materiál anody	Atomové číslo	Energie fotonů [keV]		Vlnová délka [nm]	
		K_{α_1}	K_{β_1}	K_{α_1}	K_{β_1}
W	74	59,3	67,2	0,0209	0,0184
Mo	42	17,5	19,6	0,0709	0,0632
Cu	29	8,05	8,91	0,154	0,139
Ag	47	22,2	24,9	0,0559	0,0497
Ga	31	9,25	10,26	0,134	0,121
In	49	24,2	27,3	0,0512	0,455

Zobrazovací systém se skládá z scintilátoru, světelné mikroskopické optiky a CCD (charge coupled device). Scintilátor (stínítko) převádí absorbované X-ray paprsky na světelné záblesky, které jsou projektovány na CCD světelnou optikou. Popis a princip scintilátorů je popsán v kapitole 1. Vývoj zobrazovací X-ray metody začal s příchodem CCD [49]. Hlavní výhodou těchto zařízení je jejich dobrá linearita, stabilita a velký dynamický rozsah. Snímání funguje v reálném čase a snímek lze načíst v rámci milisekund po expozici. Velikost pixelu v CCD je limitován hranici 6 μm . Dalšími vlastnostmi limitující zařízení jsou zorné pole, citlivost na radiační záření a jejich nízký detekční limit pro X-ray. Přímá detekce se využívá pouze u měkkého X-ray záření. Princip CCD je v podstatě skoro stejný jako u polovodičů, tedy využití fotoefektu k převodu světla na elektrický signál. Rozdíl je v tom, že u CCD je elektroda od polovodiče oddělena tenkou vrstvou dokonalého izolátoru (SiO_2), který brání úniku vytvořených elektronů z polovodiče.

1.3.1 Vlastnosti

1.3.1.1 Rozlišovací schopnost

U každé zobrazovací metody je důležitá rozlišovací schopnost, někdy taky nazývaná prostorové, polohové rozlišení (angl. spatial resolution). Jak už název napovídá, udává nám informaci o tom, jak velký detail jsme schopni ve snímku rozlišit. Udává se tedy v jednotkách vzdáleností. Teoretický limit je kolem 0,6 μm . Prostorové rozlišení se někdy také udává jako pološířka profilu obrazu bodového nebo čárového zdroje – značí se FWHM (angl. full width at half maximum).

1.4 Charakterizační metody

1.4.1 Měření velikosti částic

1.4.1.1 Zetasizer

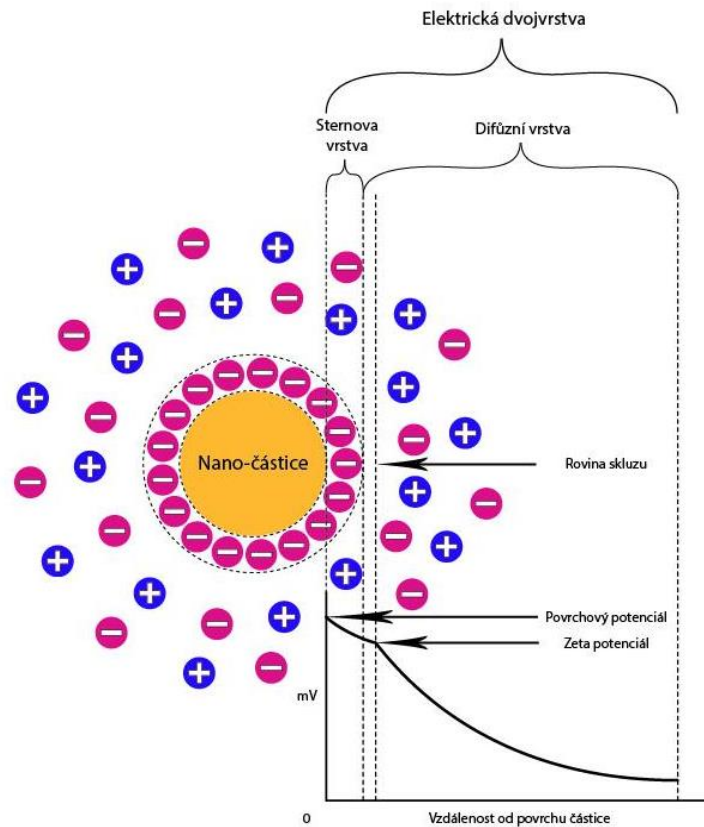
Zetasizer je přístroj, pomocí kterého jsme schopni změřit různé vlastnosti částic v roztoku. Obvykle se používá pro měření těchto vlastností částic:

- Velikost a distribuce velikosti
- Molekulová hmotnost

- Molekulová velikost
- Zeta potenciál – náboj proteinu

Zetasizer dokáže změřit velikost částic na základě dynamického rozptylu světla. Každá pevná částic v roztoku je v konstantním náhodném termálním pohybu, který se nazývá Brownův pohyb. Rychlost difúze částic závisí na jejich velikost, větší částic se pohybují pomaleji. Brownův pohyb závisí též na teplotě. Rychlost difúze je měřena přes skvrnový vzor (angl. Speckle pattern) vzniklý osvětlením částic laserem. Intenzita rozptylu pod určitým úhlem se mění v čase a je detekována pomocí lavinového fotodiodového detektoru. Změny intenzity jsou analyzovány digitálním autokorektorem a generují korelační křivku. Analýzou výsledné křivky poté získáme velikost částic a její distribuci velikosti částic.

Zeta potenciál je náboj částice nebo molekuly v určitém médiu. Tento náboj vzniká interakcí povrchového náboje částic, koncentrací a typem iontů v médiu. Zeta potenciál se určí z měření rychlosti částic v elektrickém poli. Rychlost částice pohybující se směrem k elektrodě je úměrná náboji té částice. Důležité u zeta potenciálu je, aby měl vysokou hodnotu, jelikož částice se stejným nábojem se odpuzují, přičemž síla repulse je závislá na jeho velikosti. Tímto způsobem docílíme vyšší stability roztoku. Zeta potenciál můžeme tedy měnit skrze pH, koncentraci iontů či přidáním dalších aditiv např. povrchově aktivních látek [50].



Obrázek 12: Ilustrace elektrické dvojvrstvy.

1.4.1.2 Diferenciální odstředivá sedimentace (DCP)

CPS disková centrifuga je přístroj na vysoce rozlišující analýzu velikosti částic v rozmezí od 5 nm do 75 mikrometrů [51]. Různě veliké částice jsou od sebe odděleny diferenční odstředivou sedimentací v kapalném médiu. Sedimentace je stabilizována mírným hustotním gradientem v médiu. Průchod částice na hraně disku je zaznamenávám změnou intenzity průchozího světla. Pomocí softwaru je změna intenzity automaticky převáděna na distribuci velikosti částic.



Obrázek 13: Ilustrace a princip CPS diskové centrifugy. Přeloženo a převzato z [51].

1.4.2 Rentgenová difrakční analýza

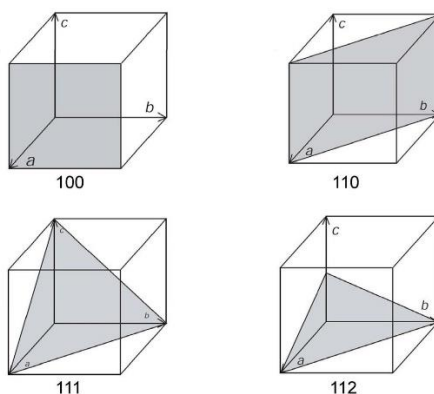
Rentgenová difrakce je analytická metoda zabývající se studiem interakce krystalických vzorků s rentgenovým zářením. Tuto metodu vynalezli roku 1912 W. L. Bragg a jeho otec W. H. Bragg, kteří dostali 1915 za tuto práci Nobelovu cenu za fyziku. Pomocí této metody jsme schopni určit strukturu krystalů, tedy polohu atomů, délky vazeb a úhly v krystalické mřížce [52].

Při interakci elektromagnetických paprsků s krystalickými rovinami dochází k ohybu (difrakci) a interferenci, kterou lze popsat Braggovskou podmínkou:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (14)$$

kde d je vzdálenost krystalových rovin, θ úhel, který svírá paprsek s rovinou dopadu, n je celý násobek (1,2,3, ... atd.) a λ vlnová délka záření. Indexy h, k, l se nazývají Millerovy indexy a definují rovinu atomů v krystalu (viz Obrázek 14).

Millerovy indexy



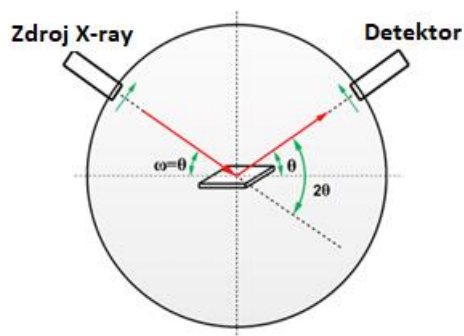
Obrázek 14: Vybrané příklady rovin definovaných Millerovými indexy. Převzato z [53].

Platnost Braggovské rovnice lze využít různými způsoby. Podle způsobu realizace poté rozlišujeme různě difrakční metody.

- Laueho metoda
- Metoda rotujícího krystalu
- Debye-Scherrerova (prášková) metoda

U práškové rentgenové analýzy se neanalyzuje směr, ale závislost intenzity difraktovaného záření na úhlu mezi primárním a difraktovaným paprskem.

V dnešní době se pro měření využívají převážně moderní difraktometry. Princip měření je pak založen na přímém proměření závislosti intenzity difraktovaného záření na úhlu dopadu (konkrétně dvou θ) nebo rovině d_{hkl} . Společnými konstrukčními prvky pro tyto difraktometry jsou: goniometr, zdroj, detektor, elektronická měřící aparatura. Detekce je realizována pomocí ionizačních detektorů, může to být například Geiger-Mullerův, proporcionální nebo scintilační čítač. Jedním z geometrických uspořádání je Bragg-Brentanovo (viz Obrázek 15). V praktické části této práce byly na tomto rozložení analyzovány připravené scintilační prášky.



Obrázek 15: Difraktometr s Bragg-Brentanovým uspořádáním (středová geometrie). Převzato z [54].

2 Experimentální část

Experimentální část mé diplomové práce jsem rozdělil na tři části:

1. Výroba a charakterizace nanoprášků
2. Příprava a charakterizace vrstev
3. Zhodnocení optických vlastností připravených vrstev

2.1 Výroba nanoprášků

Jako testovací vzorek pro vyzkoušení metod nanášení vrstev byl použit nedopovaný yttrito-hlinitý granát (YAG). Jako prášky s optickými vlastnostmi, na kterých byly proměřeny optické vlastnosti vrstev, byly zvoleny lutecio-hlinitý granát dopovaný cerem (LuAG:Ce) a orthosilikát yttria taktéž dopovaný cerem (YSO:Ce („P47“)).

Jednotlivé scintilační prášky mají stejný fyzikální charakter, proto je rozumné nejdříve testovat metody vytváření vrstev na levnějších prášcích (YAG) a poté postup reprodukovat na ostatní. Tabulka 4 obsahuje porovnání vybraných vlastností materiálů použitých v této práci.

Tabulka 4: Vybrané fyzikální vlastnosti použitých prášků. Hodnoty jsou uváděny podle [55].

Chemický vzorec	Hustota [g/cm ³]	Index lomu (632.8 nm)	Bod tání [°C]
Y₃Al₅O₁₂ (YAG)	4.56	≈ 1.8	1965
Lu₃Al₅O₁₂ (LuAG)	6.71	≈ 1.8	1980
Y₂SiO₅ (YSO – P47)	4.44	≈ 1.8	2070

2.1.1 Metodika přípravy nanoprášků

2.1.1.1 YAG

Pro testy vrstev byl dodán nedopovaný prášek YAG doc. M. Čubou z katedry jaderné chemie, fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské na českém vysokém učení technickém v Praze. Tento prášek byl vyroben chemicky-radiační metodou, která je popsána v článku [16]. Pro vlastní použití bylo ale nejprve nutné prášek upravit a charakterizovat velikost částic (frakcionalizovat).

2.1.1.2 LuAG:Ce

Další prášek, který byl použit pro vytvoření stínítek je LuAG:Ce (0,2%), již se scintilačními vlastnostmi, byl připraven radiačně-chemickou cestou osobně. Postup přípravy vychází z práce [17]. Tato metoda je robustní, jednoduchá a lehce ovladatelná. Ozáříme-li vodný roztok obsahující mravenčan a rozpuštěné soli obou kovů ionizujícím zářením, v tomto případě UV, dojde k vytvoření amorfni pevné fáze. Následná kalcinace v rozmezí 850-1200°C má za následek krystalizaci materiálu v dobře definované struktuře. V závislosti na teplotě kalcinace získáme nanoprášek s velikostí krystalitů v rozmezí 20-60 nm. Aby bylo docíleno čistoty výsledného materiálu, je nutno při navážkách chemikálií dodržet přesně daný stechiometrický poměr chemikálií.

2.1.1.3 YSO:Ce

Příprava YSO:Ce (1%) byla osobně provedena metodou sol-gel podle článku [56]. Tento prášek má obchodní označení „P47“. Postup přípravy je popsán v kapitole 3.1.3.

2.1.2 Frakcionalizace nanoprášků

Jednotlivé prášky jsou po výrobě v pevném skupenství a často silně agregované/slinované. Z tohoto důvodu je nutno prášky frakcionalizovat. V první fázi byl použit vibrační achátový mlýn. Tímto způsobem dokážeme rozdrtit všechny velké a silné agregáty. Na oddělení hrubé a jemné frakce je nutno vzorek rozdispergovat v kapalině. Pro tento účel byl použit ultrazvukový sondový homogenizátor. Tento přístroj je schopen vygenerovat velké množství energie v roztoku, která umožní rozbití sebemenších agregátů.

Pro oddělení frakcí prášků byla zvolena metoda prosté sedimentace. Při ní dochází vlivem gravitace k sedimentaci částic. Na základě výpočtů podle Stokesova vztahu (rovnice 13) můžeme určit, v jaké výšce suspenze se nachází částice s určitou velikostí částic. Odsáním sloupce roztoku poté získáme hrubě definovaný roztok s určitou distribucí velikosti částic.

Za účelem separace prášku z roztoku bylo nutno roztok odstředit, odsát co nejvíce média a nechat ho vysušit. Pro správnou funkčnost centrifugy je nutné, aby vzorky byly naproti sobě vyváženy na gram přesně. Na centrifuze (ROTANTA 460 / 460 R značky HETTICH), lze nastavit teplotu, otáčky za minutu (RPM) nebo relativní

centrifugační sílu (RCF). Výhoda RCF je, že se udává v jednotkách gravitačního zrychlení, je tedy vhodnější pro výpočty. Vztah mezi RCF a RPM lze vyjádřit takto:

$$RCF = 1,118 \cdot r \cdot \left(\frac{RPM}{1000}\right)^2 \quad (15)$$

r je poloměr ramena rotoru v mm (200 mm). Odsáním roztoku od hladiny zmenšíme jeho objem, který pak můžeme nechat lépe vysušit.

Distribuce velikosti částic je tedy určena nepřímo ze Stokesova vztahu (rovnice 13). Pro spolehlivější charakterizaci velikosti prášků byly pořízeny snímky na skenovacím elektronovém mikroskopu UHR SEM ULTRA Plus od firmy ZEISS dostupném na TUL. Dalším způsobem jak určit distribuci velikosti částic je diferenciální odstředivá sedimentace. Princip této metody je popsán v kapitole 1.4.1.2.

2.2 Příprava vrstvy

Po přípravě prášků bylo dalším krokem nalezení vhodné metody pro vytvoření vrstvy z nanoprášku. Mezi nejdůležitější požadavky na vzorky patří homogenita a tloušťka resp. opakovatelnost metody. Z ekonomických důvodů byl pro prvotní testy zvolen lehce dostupný prášek YAG (příprava a charakterizace je popisována v kapitole 3.1.1).

Pro nanášení prášků byly na základě literatury a doporučení zvoleny tyto testovací metody:

- Spin coating
- Elektroforetická depozice

2.2.1 Spin coating

Spin coating byl prováděn na podomácku udělaném spincoateru dostupném na TUL. Tento přístroj nedisponuje nastavitelnými otáčkami a rotuje přibližně konstantní rychlostí 3000 otáček za minutu.

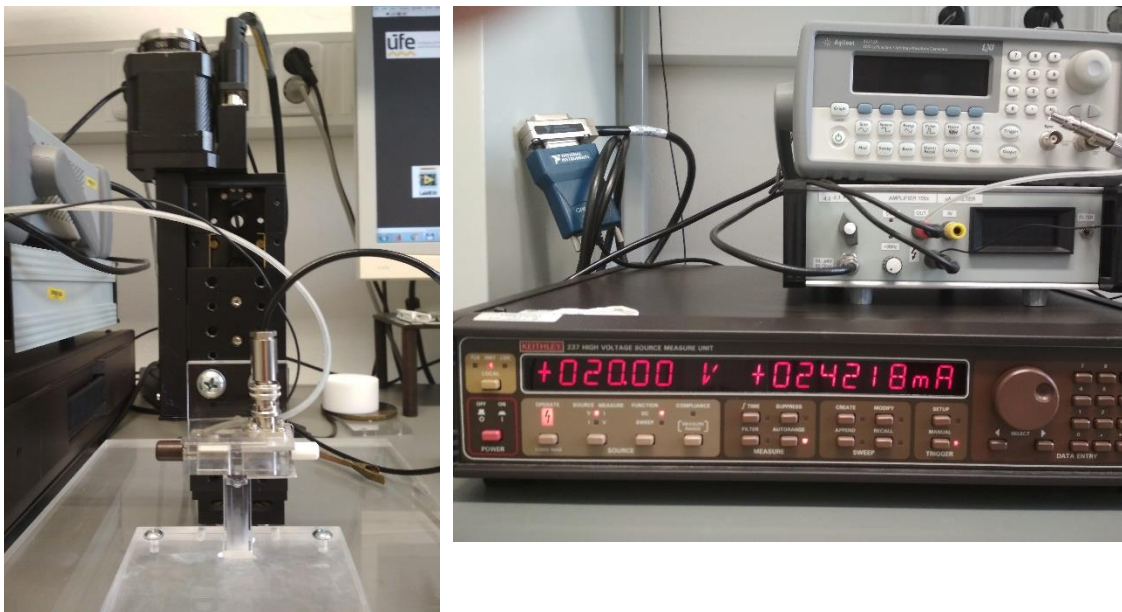
Prášky byly nejdříve testovány s různými dispergačními kapalinami, za účelem zjištění jejich chování při odpaření suspenze. Odpařováním je myšleno vypaření kapky suspenze kápnuté na substrát. Jako substrát byla použita klasická podložní sklíčka. Spin coating a odpařování bylo provedeno pro několik vybraných organických rozpouštědel:

voda, izopropylalkohol (IPA), dichlormethan, cyklohexan, aceton a isoamyl acetát. Jako další dispergační kapalina byl použit Si12, což je stabilizovaný sol SiO_2 v izopropylalkoholu připravený metodou sol-gel.

2.2.2 Elektroforetická depozice (EPD)

V případě použití nanoprášků pro EPD je pouze podstatné, aby hodnota zetapotenciálu částic byla co nejvyšší. Čím vyšší hodnota zetapotenciálu, tím stabilnější koloidní roztok (suspenze). Stejná hodnota náboje způsobuje vzájemné odpuzování částic, čímž mají menší tendenci agregovat. Vyšší hodnoty zetapotenciálu můžeme docílit, krom změny dispergační kapaliny, také změnou pH, či přidáním povrchově aktivní látky (PAL). Zetasizer krom měření zetapotenciálu zároveň vypočítá elektrickou mobilitu a vodivost koloidního roztoku.

Hlavními faktory ovlivňující samotný proces EPD metody jsou stabilizace koloidního roztoku, přiložené napětí na elektrody resp. proud procházející systémem a doba depozice. První testovací experimenty byly provedeny na ústavu fotoniky a elektroniky Akademie věd (UFE) ČR, kde mají k dispozici zařízení na EPD (viz Obrázek 16). S tímto zařízením lze provést jak kontinuální tak pulsní depozici s nastavitelnými parametry pulsu. Elektrody jsou od sebe vzdáleny 0,5 cm a lze na ně přivést napětí až 1000 V.



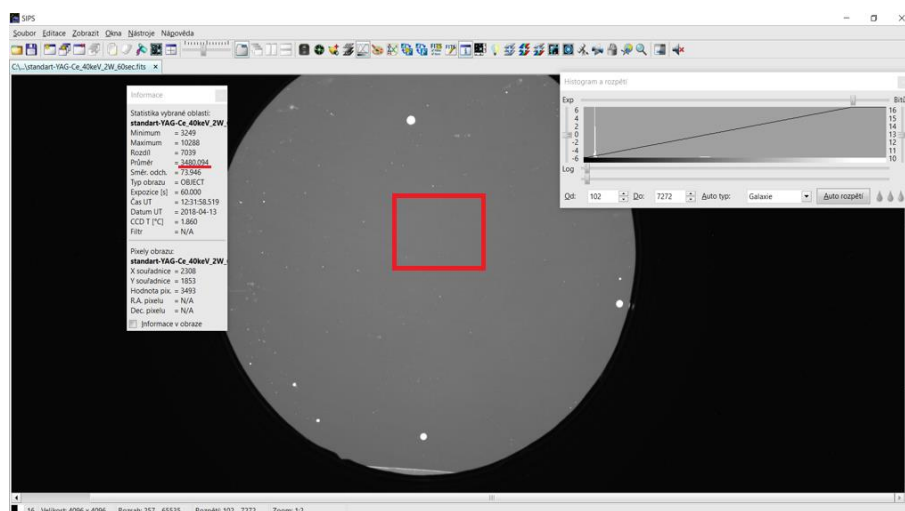
Obrázek 16: Instrumentace PED zařízení na ústavu fotoniky a elektroniky AV ČR

2.3 Charakterizace vrstvy

Pro vyhodnocení kvality vrstev jsem zvolil dvě metody. Pro určení homogenity vrstev připravených z prášku YAG, tedy opticky neaktivního testovacího prášku, byly pořízeny snímky pod optickým mikroskopem ZEISS Imager.M2 AX10 na TUL.

Jakmile jsem začal připravovat vrstvy z LuAG:Ce a YSO:Ce, hodnotil jsem je převážně pomocí X-ray zařízení ve firmě Crytur. Zařízení pracuje na jednoduchém principu. Scintilace vrstev je buzena pomocí X-ray záření generované rentgenkou s měděnou katodou. Pevné standardní nastavení pro běžné měření rentgenky je nastavené na 40 keV napětí na žhavicím vlákne a výkon 2 W. Scintilační záření je detekováno CCD kamerou G-4 16000 Moravian Instruments. Celá sestava je uložena v odstíněném boxu. Ostření kamery je realizováno dálkově pomocí softwaru. Software jsem osobně naprogramoval v Pythonu. Jádro programu spočívá v komunikaci mezi uživatelem a driverem krokového motoru TMCM -1141 od firmy Trinamic. Tento software se začal používat pro komerční užití jako součást výrobku firmy Crytur na ovládání kamery CRYCAM HIGH RESOLUTION X-RAY SYSTEM.

Pro porovnání jednotlivých vrstev poté slouží hodnota, která reprezentuje intenzitu záření, respektive průměrná hodnota signálu detekovaného pixely CCD kamerou. Tuto hodnotu získáme ve softwaru SIPS od Moravian Instruments, nebo jiném programu na vyhodnocování obrázků schopných otevřít formát „.fits“. Výběrem oblasti na obrázku získáme průměrnou hodnotu signálu z této oblasti (viz Obrázek 17).



Obrázek 17: Screenshot programu na snímání a vyhodnocení obrázků pořízených CCD kamerou od Moravian Instruments. Ilustrace získání hodnoty pro porovnání scintilace vrstev.

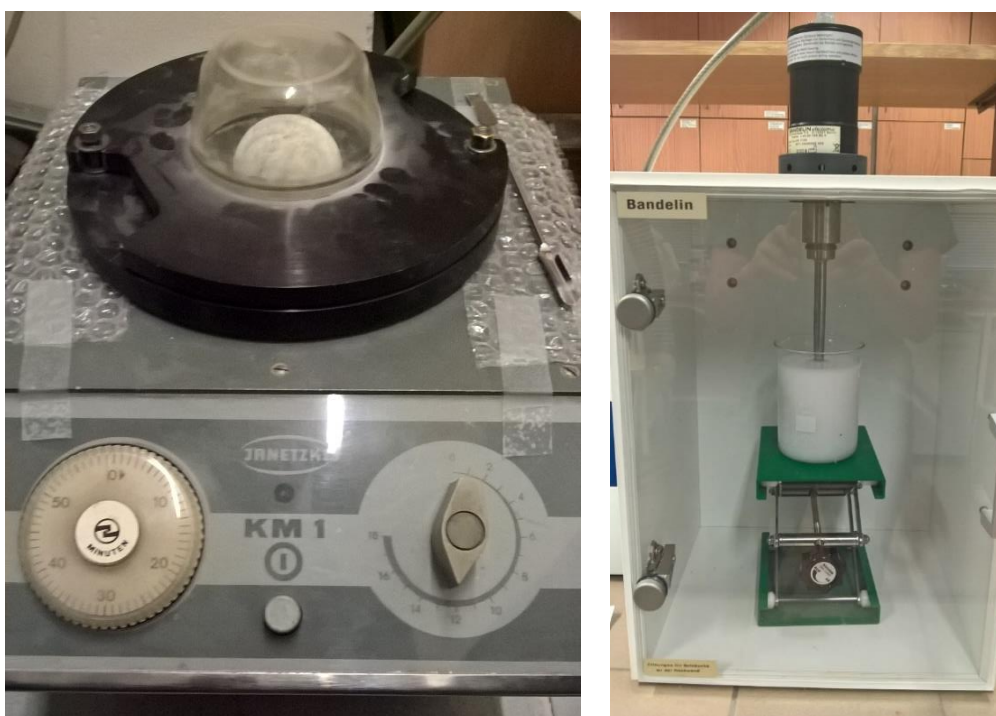
3 Výsledky a diskuze

3.1 Výroba nanoprášků

3.1.1 YAG

Dostupný prášek obsahoval jak nanočástice, tak velké slinované agregáty či jiné větší částice. Za účelem rozbití agregátů a slinutých částic byl prášek nadrcen v achátovém kulovém mlýně (Obrázek 18a) po dobu 8 hodin na maximální výkon. Do mlýna se vždy vložila dávka o 2 gramech prášku. Tímto způsobem se nahrubo nadrtily čtyři dávky.

Celkové množství na testy bylo 8 g YAG. Čtyři gramy prášku byly rozdispergovány v 550 ml vody pomocí ultrazvukového homogenizátoru SONOPLUS typ HD 3100 (Obrázek 18b). Lze tak předpokládat rozdělení jakýchkoliv agregátů, které lze mechanicky rozdrtit. Celková energie vygenerovaná ultrazvukem v roztoku dosahovala 39,49 kJ po 10 minutách.



Obrázek 18: a) Achátový vibrační mlýn. B) Ultrazvukový sondový homogenizátor.

Dalším postupem frakcionalizace bylo pomocí sedimentace oddělit největší částice a získat užší distribuci velikosti těchto částic. Sedimentace byla provedena ve vodě při laboratorní teplotě po dobu 65,5 hodin. Po této době byla pozorována

průzračná hladina pouze 0,5 cm od hladiny, což poukazuje na veliké množství nanočástic v roztoku. Bylo pozorováno mírné znečištění magnetickými částicemi, pravděpodobně pocházející z nedostatečně vyčištěného achátového mlýnu. Pro sedimentaci 10cm sloupce prášku víme, že podle Stokesova vztahu (rovnice 13) budeme mít částice v roztoku menší než 468 nm.

$$d = \frac{18 \cdot \frac{h}{t \cdot 3600} \cdot \mu}{(\rho_1 - \rho_2) \cdot g} = \frac{18 \cdot \frac{0,1}{65,5 \cdot 3600} \cdot 0,001}{(4560 - 1000) \cdot 9,81} = 468 \text{ nm}$$

Jelikož při prvním sedimentaci s nejhrubšími částicemi mohlo dojít ke „stržení“ malých částic většíma, byl postup zopakován s odsátým roztokem. Roztok byl znovu rozdispergován ultrazvukovou sondou za stejných podmínek (E = 40,34 kJ). Sedimentace probíhala 48 hodin, kde velikost částic v odsátém roztoku by měla být menší než 546 nm. Při tomto druhém pokusu byla pozorována průzračnost větší (již 1,5 cm od hladiny).

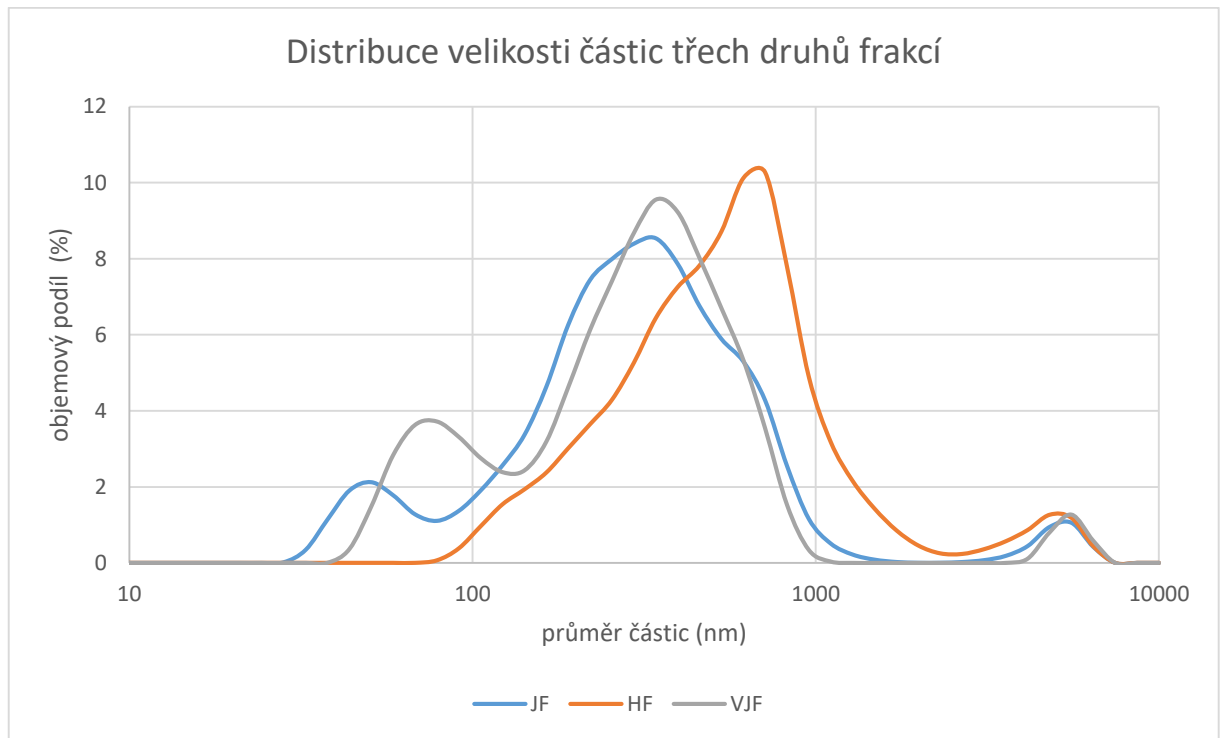
Takto jsem získal dva zásobní roztoky, kde mohu předpokládat velikost částic menší než cca 500 nm. Po třech dnech byla od každého roztoku odčerpána vrchní polovina. Tímto jsem si vytvořil dva 750ml roztoky s jemnou a hrubou frakcí (částice do cca 100 nm a 500 nm resp.).

Při maximálních nastavitelných otáčkách na centrifuze (RCF = 7806xG) po dobu běhu 4 hodin, mohu ze Stokesova vztahu (rovnice 13) výpočtem uvažovat, že se usadí pouze částice větší než cca 20 nm. Odpipetováním suspenze jsem získal tři frakce s teoretickými velikostmi částic:

- Hrubá frakce (20-500 nm)
- Jemná frakce (20-100 nm)
- Velmi jemná frakce (0-20 nm)

Reálné velikosti částic se liší od teoretických v důsledku agregace částic, neuvažování difúze a metodikou odčerpání roztoku (rozvíření dna atd.). Od každé z těchto suspenzních frakcí byl odebrán vzorek, který byl analyzován pomocí Zetasizeru (princip a měření na Zetasizeru je popsán v kapitole 1.4.1). Výsledky měření na Zetasizeru (viz Obrázek 19) nejsou věrohodné a neodpovídají skutečnosti (viz snímky ze SEM – Obrázek 20 a Obrázek 21). Zetasizer není vhodný pro měření těžkých, nepřímo

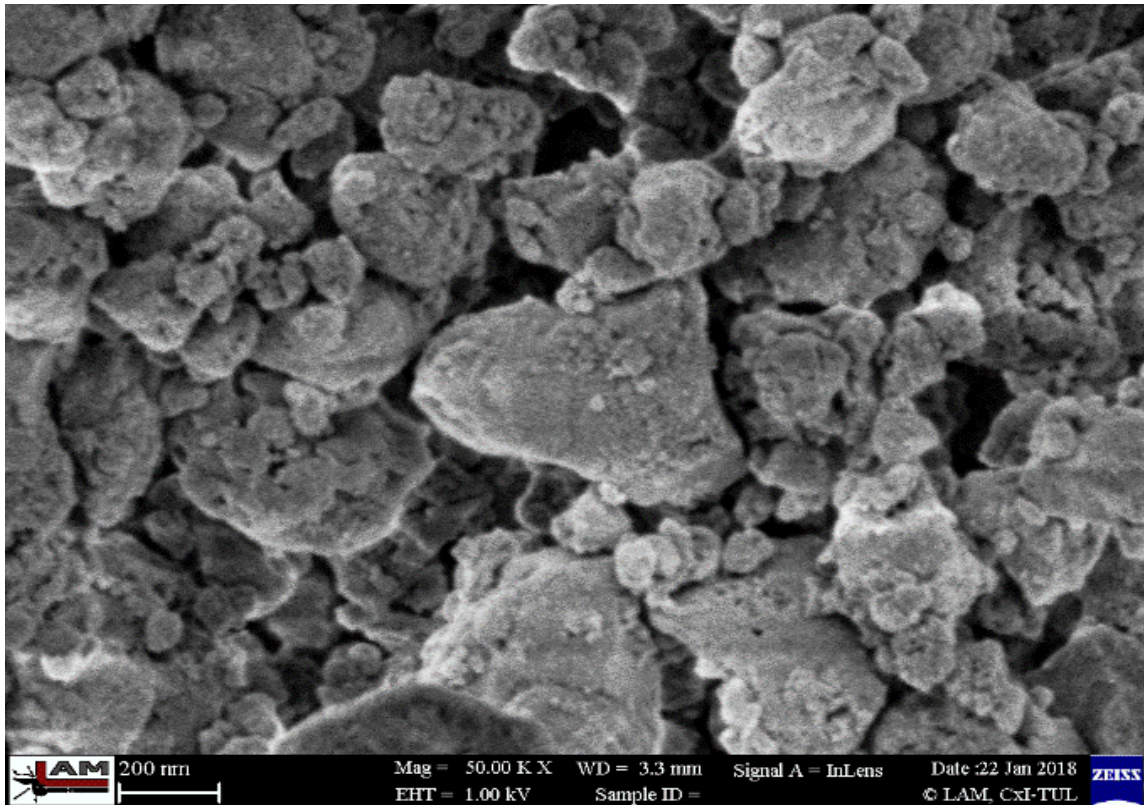
definovaných částic (vyhodnocení dat je pro kulové částice). Pro správně výsledky musí být roztok s částicemi navíc dobře stabilizován.



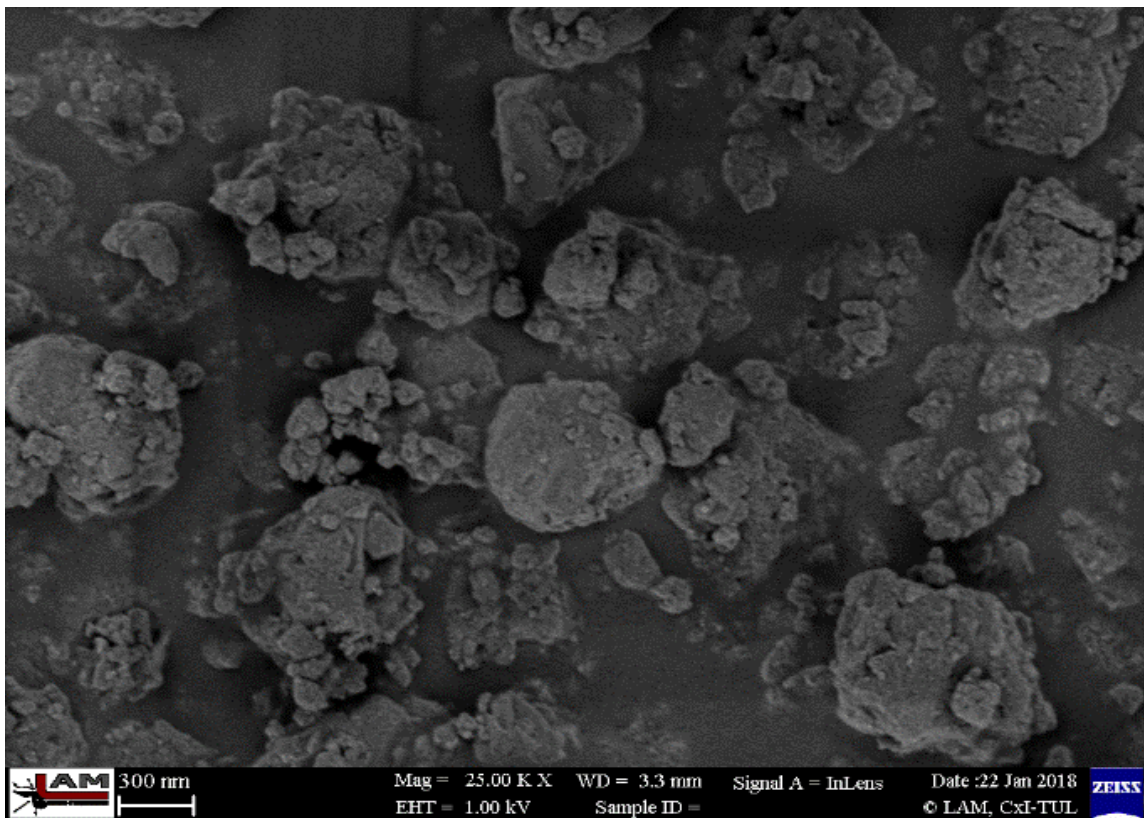
Obrázek 19: Velikost částic nanoprášku YAG. Měřeno na Zetasizeru.

Roztoky hrubé frakce (HF) a jemné frakce (JF) byly poté vysušeny v sušící peci při 105°C po dobu 24 hodin. Výsledný výtěžek prášků činil hmotnostně pro HF 1,37 g a pro JF 0,16 g. VJF YAG nebyla dále využita vzhledem k jejímu velmi nízkému výtěžku.

Snímky JF a HF YAG lze vidět na Obrázek 20 a Obrázek 21. Ze snímků je patrné, že obě frakce obsahují velký počet agregátů. Suspenze těchto i ostatních částic pro přípravu vrstev nejsou dále nikterak stabilizované, z tohoto důvodu bylo nutné před každou aplikací použití ultrazvukového homogenizátoru. V případě stabilizace roztoků je doporučeno použít polyakrylovou kyselinu [46].



Obrázek 20: Snímek ze SEM jemné frakce částic YAG.



Obrázek 21: Snímek ze SEM hrubé frakce částic YAG.

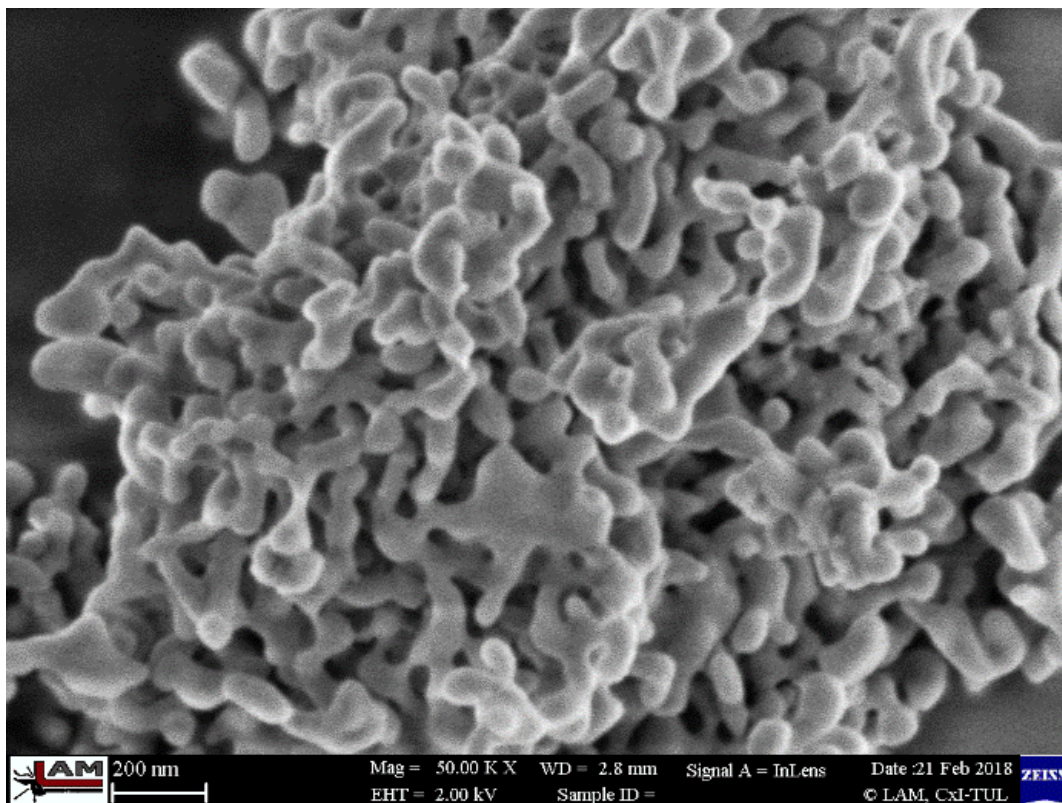
3.1.2 LuAG:Ce

Pro přípravu cca 2,2 g LuAG je nutno ozařovat 2,7 l roztoku. Nejprve byly naváženy chemikálie v přesných poměrech, viz Tabulka 5. Aby LuAG disponoval luminiscencí, bylo přidáno 16,2 ml 0,001M roztoku dusičnanu ceritého ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$). Celková koncentrace ceru v LuAG byla tedy cílena na 0,2 %.

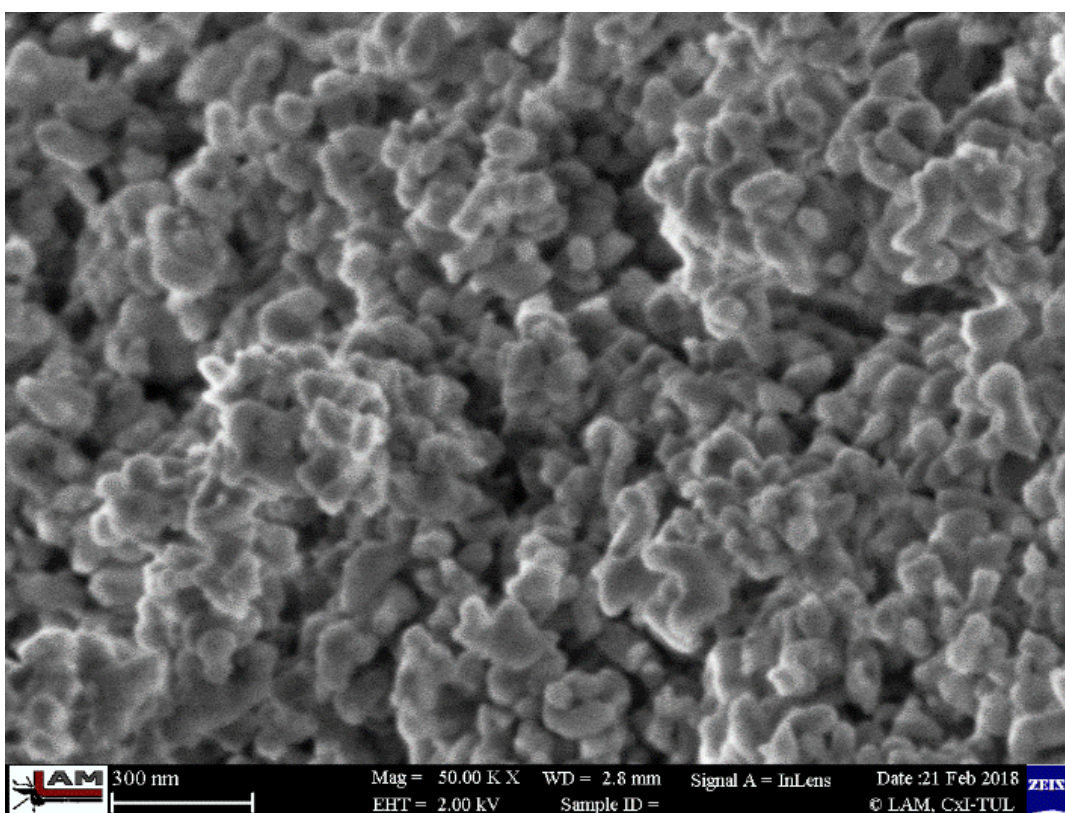
Tabulka 5: Navážky chemikálií použitých pro přípravu 2,2 g LuAG.

Vzorec chemikálie	Navážka [g na 1 l]	Navážka [g na 2,7 l]
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	1,3529	3,65283
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1,8756	5,06412
HCOONH_4	6,306	17,0262

Celý roztok (2,7 l) byl poté ozařován střednětlakou rtuťovou UV výbojkou s měřitelným výkonem od výrobce UV Technik Meyer, GmbH, po dobu 6 hodin ve vodní lázni. Příkon byl nastaven na 360 W. Spektrum záření generované takovouto výbojkou je polychromatický. Celý roztok byl následně přefiltrován a 3 dny sušen v atmosféře na 40°C. Konečný výtěžek činil 1,953 g LuAG:Ce. Prášek byl dodatečně frakcionalizován v achátovém mlýnu dle stejného postupu, jako v případě YAG (viz kapitola 3.1.1). Při porovnání prášků před a po frakcionalizaci, lze vidět znatelný rozdíl v rozdrčení slinovaných částic, popř. větších agregátů (viz Obrázek 22, Obrázek 23).

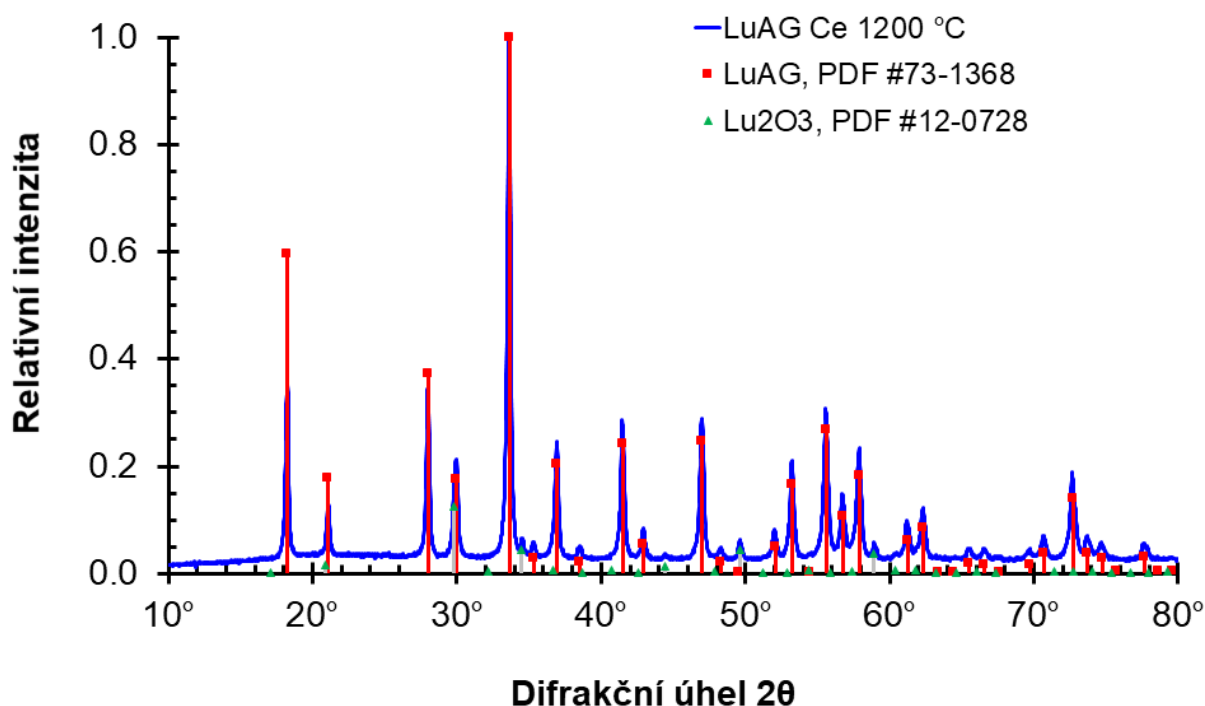


Obrázek 22: Snímek ze SEM částic LuAG:Ce před frakcionalizací



Obrázek 23: Snímek ze SEM částic LuAG:Ce po frakcionalizaci

Za účelem identifikace krystalických fází byl vzorek následně osobně analyzován na rentgenové difrakční aparatuře v Praze na JFI. Použitý difraktometr měl Bragg-Brentanovo geometrické uspořádání (viz Obrázek 15). Princip měření a ilustrace je popsán v kapitole 1.4.2. Z analýzy difraktometru byly určeny dvě fáze: LuAG a malé množství nezreagovaného oxidu lutecia (Lu_2O_3). Velikost krystalitu byla vypočítána z dat a je rovna 41.2 ± 4.8 nm (postup a výpočty jsou přiloženy v příloze). Hodnoty píků jsou vzaty z databáze © 2013 International Center for Diffraction Data, kde příslušné číslo PDF #XX-XXXX odkazuje na naměřená data v databázi.



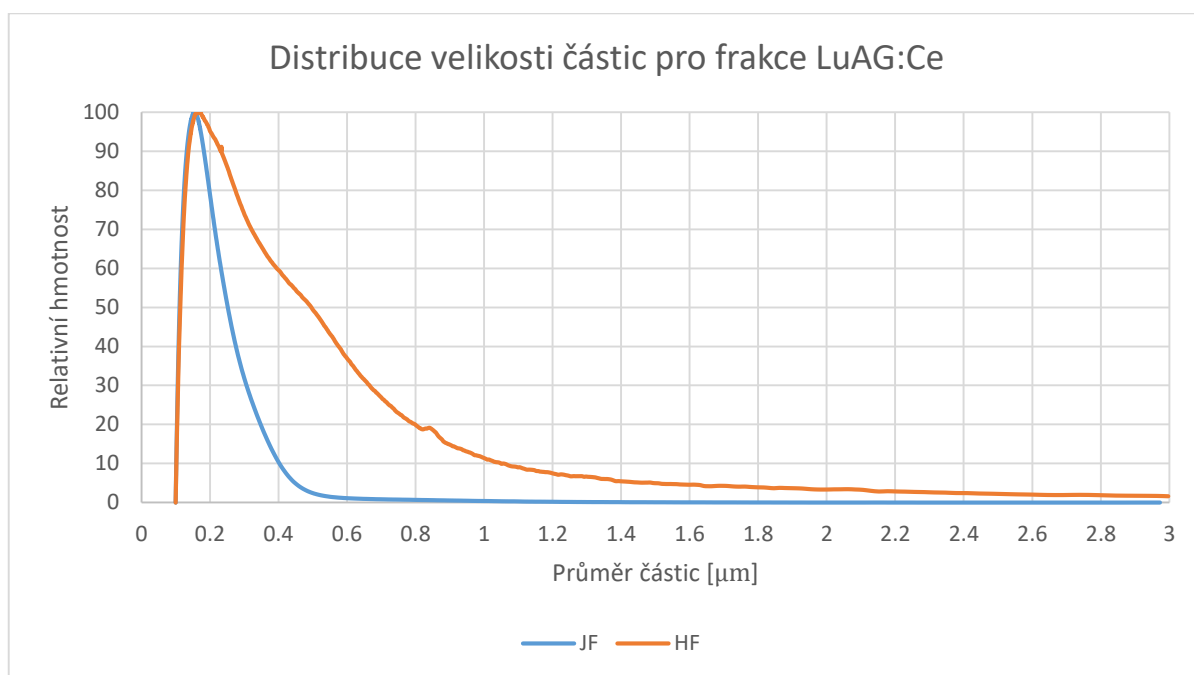
Graf 1: Difraktogram pro scintilační prášek LuAG:Ce (0.2%), včetně identifikace fází.

Prášek byl znovu rozdělen pomocí sedimentace na dvě frakce: jemnou (JF) a hrubší (HF). Tabulka 6 obsahuje podmínky sedimentace pro LuAG:Ce a YSO:Ce.

Tabulka 6: Parametry a postup pro sedimentace nanoprášků LuAG:Ce a YSO:Ce

Typ prášku	Dispergace (SONOPLUS)			Sedimentace v 500 ml vodného roztoku	
	Objem H ₂ O [ml]	Čas [min]	Energie [kJ]	Odsátá výška sloupce	Teoretická velikost částic (viz Rovnice 13)
LuAG:Ce	100 ml	20	56,666	17,5 cm	480 nm
YSO:Ce	100 ml	20	50,106	17,5 cm	615 nm

Tvar a velikost částic jednotlivých frakcí byly zobrazeny pomocí SEM (viz příloha). Distribuce velikosti částic byla proměřena pomocí diskové centrifugy. Princip této metody je popsán v kapitole 1.4.1.2. Roztoky byly těsně před měřením homogenizovány dispergátorem po dobu 10 min (26,446 kJ). Porovnání výsledků pro dvě frakce je znázorněno na Graf 2. Měření probíhalo pouze v rozmezí od 0,1 – 3 μm. JF frakce obsahuje též částice menší než 0,1 μm, resp. HF frakce obsahuje větší částice než 3 μm, což bylo potvrzeno snímky ze SEM. Z výsledku je patrné, že roztok obsahuje nejvíce částic s přibližnou velikostí cca 155 nm.



Graf 2: Distribuce velikosti částic pro dvě různé frakce prášku LuAG:Ce. Měřeno na CPS DC.

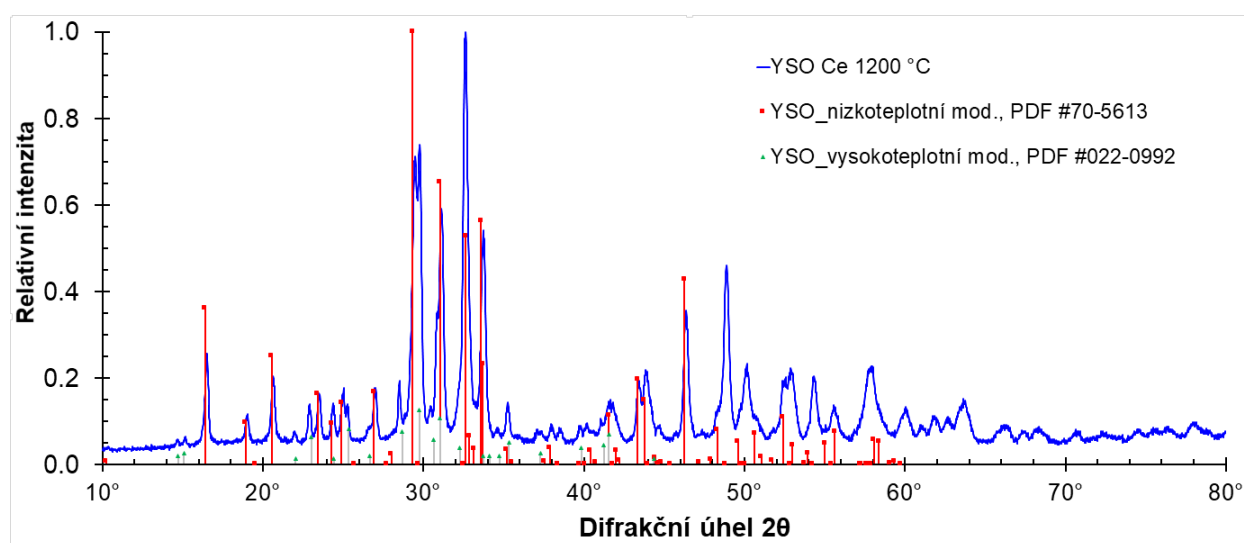
Pro testy bylo takto definováno a připraveno 0,574 g jemné frakce a 0,544 g hrubé frakce LuAG:Ce. Ztráty při přípravě a definování těchto frakcí činily necelých 43% (z 1,953g -> 1,118 g). Hlavní ztráty byly způsobeny nevhodně zvolenou nádobou a metodikou při centrifugaci roztoku.

3.1.3 YSO:Ce

Nejprve bylo rozpuštěno 2,26 g oxidu yttria (Y_2O_3) ve 4,4 ml 65% kyseliny dusičné (HNO_3). Do připraveného roztoku bylo přidáno 86,8 mg hexahydrátu dusičnanu ceritého ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) a 100 ml destilované vody. Dále byl připraven roztok smícháním 2,24 ml tetraethyl orthosilikátu (TEOS) se 100 ml 96% etanolem (EtOH) a přidán do dříve připraveného roztoku. V následujícím kroku bylo přikapáváno 20 ml 25-29% amoniaku

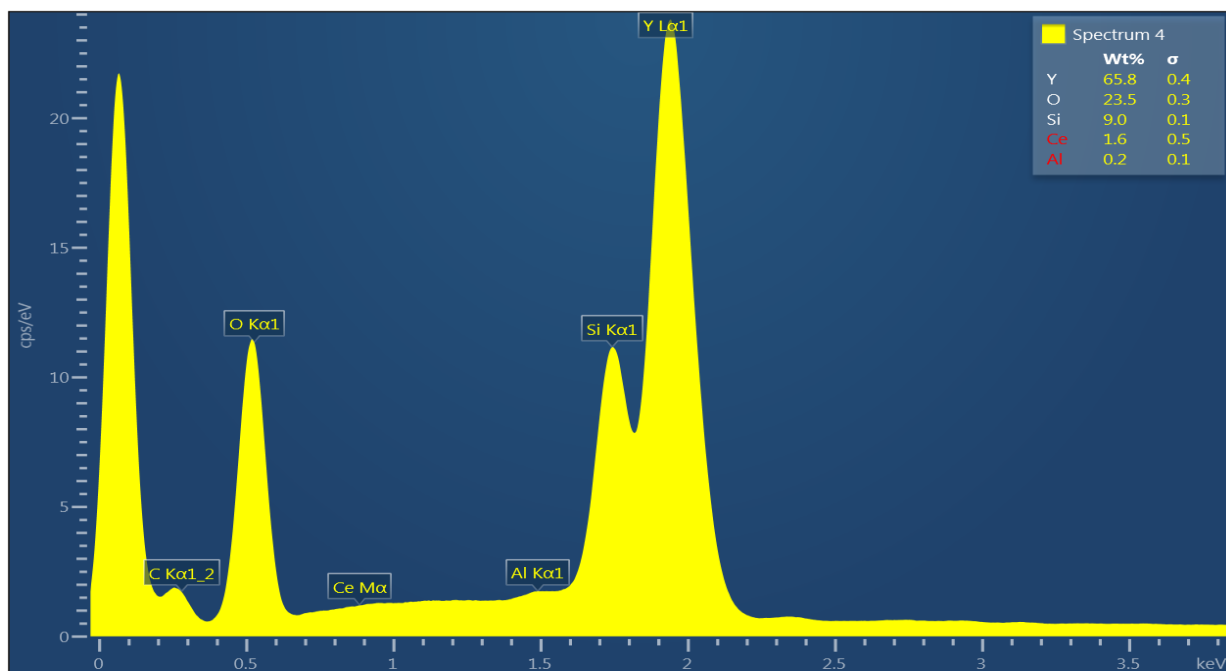
za stálého míchání. Roztok byl poté silně míchán po dobu 32 hodin. Po uplynuté době se produkt jeden týden nechal sušit v sušárně v atmosféře při 40°C. Následně byla provedena kalcinace při 1200°C ve vakuu po dobu 3 hodin (10°C / min). Tímto způsobem bylo připraveno 2,785 g YSO:Ce (1%). Prášek byl dodatečně frakcionalizován v achátovém mlýnu dle stejného postupu, jako v případě YAG (viz kapitola 3.1.1).

YSO:Ce má dvě teplotní modifikace, nízkoteplotní a vysokoteplotní. Přechod mezi těmito fázemi je kolem 1100°C. V důsledku krátké kalcinace při 1200°C, prášek obsahuje obě tyto modifikace. Stejně jako v případě LuAG:Ce byly přítomné fáze potvrzeny pomocí rentgenové difrakční analýzy (viz Graf 3).



Graf 3: Difraktogram pro scintilační prášek YSO:Ce (1%) a identifikace fází.

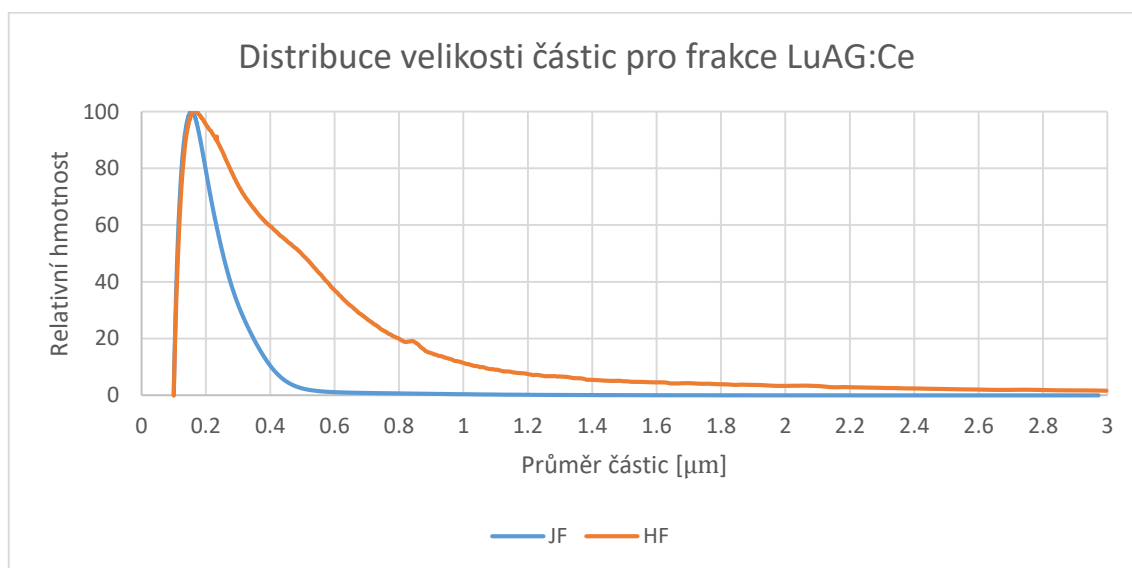
Připravený prášek byl pravděpodobně kontaminován, což mělo za následek mírně zřednutí vzorku. Z tohoto důvodu byla provedena EDS analýza za účelem určení kontaminantu. Vzorek obsahoval pouze stopové množství hliníku (viz Obrázek 24) a velmi málo cizích částic.



Obrázek 24: Spektrum EDS analýzy YSO:Ce.

Prášek byl následně opět, jako v případě ostatních prášků, rozdělen na dvě frakce pomocí sedimentace. Podmínky sedimentace jsou uvedeny v tabulce (viz Tabulka 6). Výsledný výtěžek činil pro JF 0,323 g a pro HF 1,036 g. Vysoké ztráty, cca 52% (2,785 g - > 1.359 g) byly znovu způsobeny hlavně špatnou metodikou při centrifugaci roztoku.

Dále byla určena velikostní distribuce částic pro obě frakce pomocí DCS (viz Graf 4). Obě frakce obsahují nejvíce částic s průměrem kolem 255 nm.



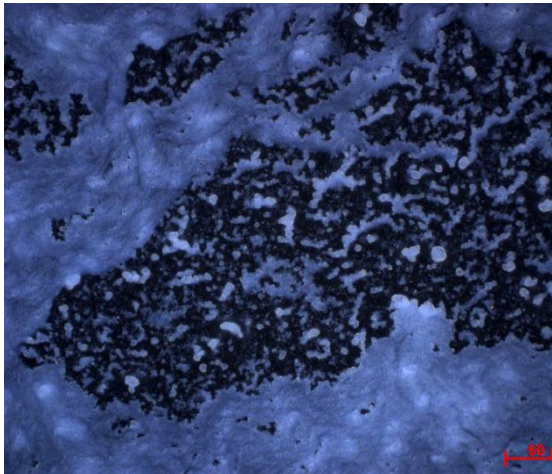
Graf 4: Distribuce velikosti částic pro dvě různé frakce prášku YSO:Ce. Měřeno na CPS DC.

3.2 Příprava vrstvy

3.2.1 Spin coating

Příprava koloidních roztoků pro odpařování a spin coating probíhala následujícím způsobem. Nejprve byla hrubá frakce (HF) YAG (popis výroby popsán v kapitole 3.1.1) rozdispergovány v každém z dispergačních kapalin: voda, IPA, dichlormethan, cyklohexan, aceton a isoamyl acetát, Si12. Navážka YAG (5 mg) byla vypočítaná na základě představy o požadované vrstvě (cílená tloušťka cca 1 μm). Suspenze (2 ml) byla nejprve rozdispergována pomocí ultrazvukového homogenizátoru po dobu 15 s 20% amplitudou pulsu. Sklíčka byla před aplikací suspenze omyta IPA. Substrát jsem poté umístil do spincoateru a upevnil pomocí oboustranné pásky. Na vytvoření vrstvy byla vždy použita suspenze o objemu 0,2 ml s koncentrací HF YAG 2,5 g na litr dispergační kapaliny. Aplikace suspenze byla provedena dvěma způsoby: aplikací před rotací spincoateru (3 sekundový interval) a aplikací za současné rotace spincoateru. Výsledné vrstvy (viz série Obrázek 25) byly následně zkoumány a zhodnoceny pod optickým mikroskopem ZEISS Imager.M2 AX10.

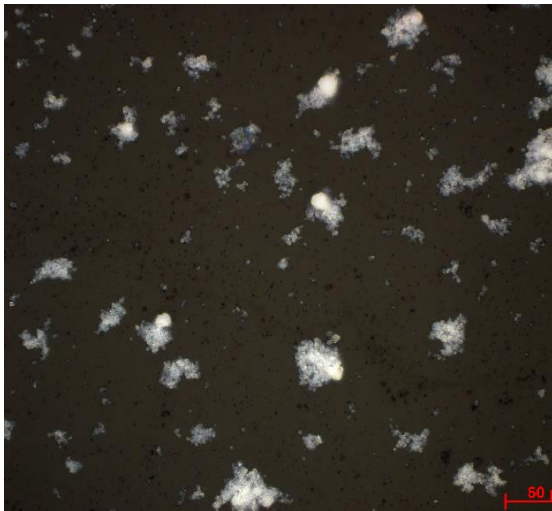
A) YAG + H₂O (odpařování)



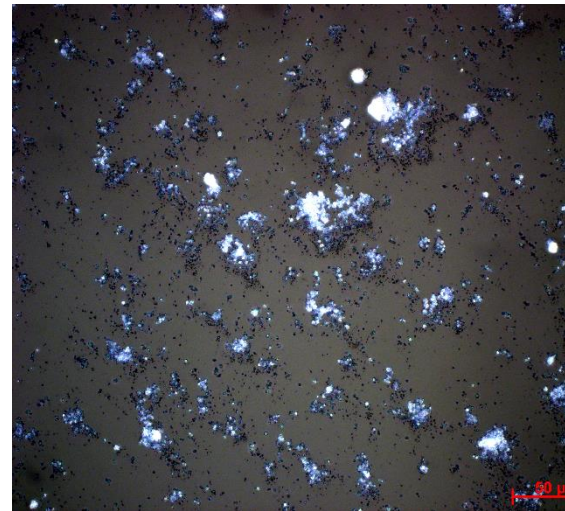
B) YAG + IPA (odpařování)



C) YAG + dichlormethan (odpařování)



D) YAG + cyklohexan (odpařování)

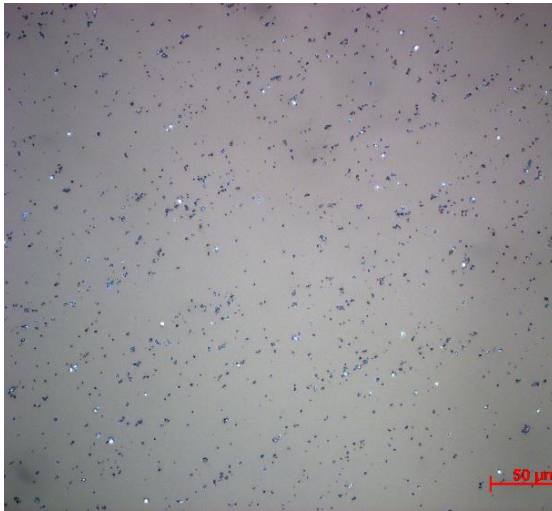


Obrázek 25: Snímky z optického mikroskopu testů odpařování vybraných suspenzí HF YAG.

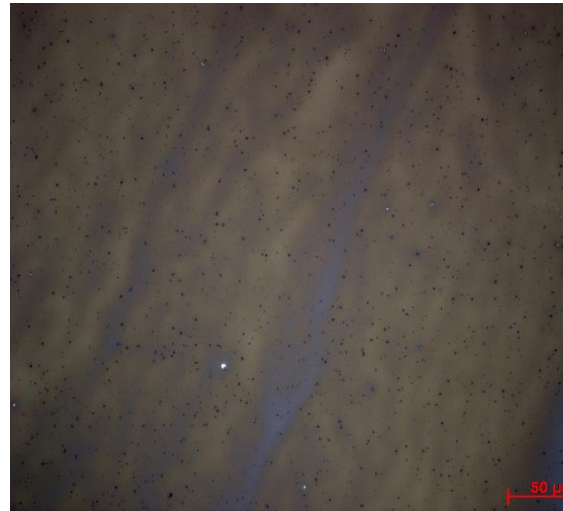
Pro výzkum odpařování byla nakápnuta kapka suspenze o koncentraci prášku 2,5 g/l a o objemu 0,2 ml na substrát. Při odpařování docházelo k mnoha nepříznivým jevům. Například na Obrázek 25A je vidět nesouvislá nehomogenní vrstva. V některých případech se vytvořily nehomogenní „mapy“ z prášku (viz Obrázek 25B). V jiném případě použití určitých dispergačních kapalin (viz Obrázek 25C, Obrázek 25D) došlo zvýšení agregace prášku.

Testy byly prováděny na spincoateru, zařízení na Technické Univerzitě v Liberci (TUL). Při prvním testování nebylo pravděpodobně z důvodu nízké koncentrace prášku pozorováno žádné vytvoření kvalitní vrstvy (viz Obrázek 26A, Obrázek 26B).

A) YAG + isoamylacetát (spin coating)



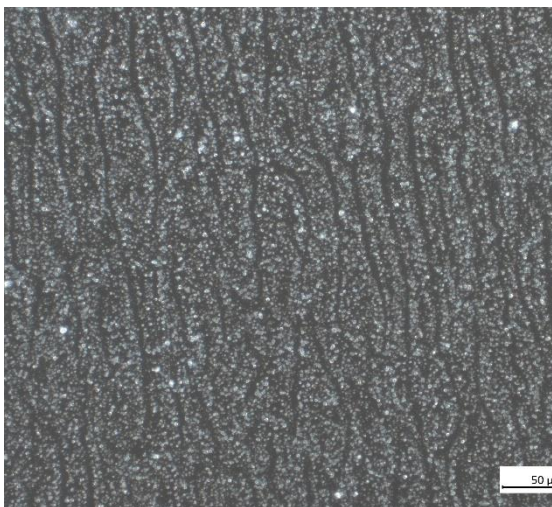
B) YAG + Si12 (spin coating)



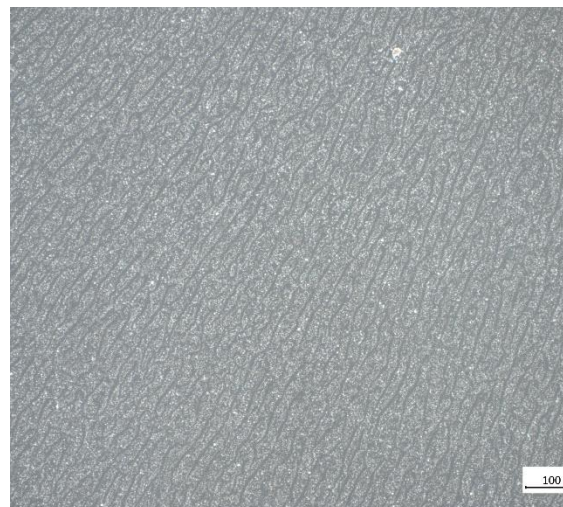
Obrázek 26: Snímky z optického mikroskopu vrstev vytvořených spin coatingem z vybraných suspenzí HF YAG.

V další sérii testů byla zvýšena 10x koncentrace suspenzí. Pro spin coating s Si12 byla koncentrace vypočítána tak, aby YAG s SiO_2 byl v objemovém poměru 1:1. Má-li YAG hustotu $4,5 \text{ g/cm}^3$ a Si12 obsahuje $0,0204 \text{ g/cm}^3 \text{ SiO}_2$, který má hustotu $2,2 \text{ g/cm}^3$, víme, že na 1 g YAG potřebujeme $0,4884 \text{ g SiO}_2$, tj. 23,9 ml Si12. Efekty pozorované u předchozího testu byly nyní stejné nebo silnější (viz příloha). Nej kvalitnějších vrstev bylo dosaženo při použití dispergačních kapalin Si12, IPA a acetonu (viz série Obrázek 27). U spin coatingu se Si12 solem můžeme vidět ztuhlité dráhy způsobené pohybem těžších částic při rotaci. Při dostatečné stabilizaci koloidního roztoku a použití jemné frakce případně použití nižších otáček na spincoateru, lze očekávat snížení tohoto defektu a celkovou zvýšenou kvalitu vrstev ve všech případech.

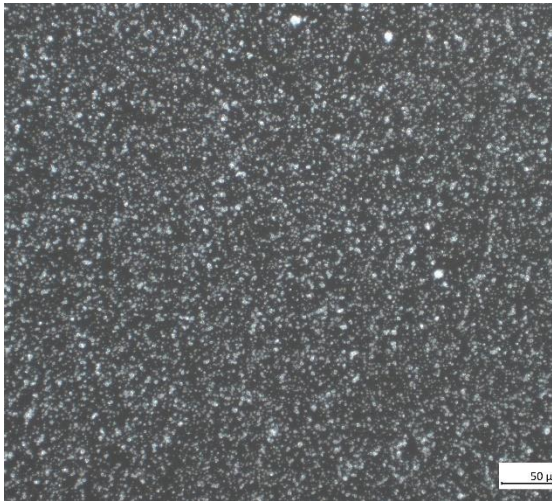
A) YAG + Si12



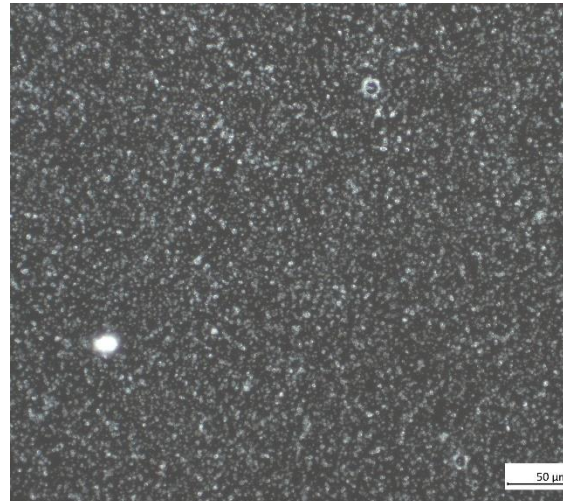
B) YAG + Si12



C) YAG + IPA



D) YAG + aceton

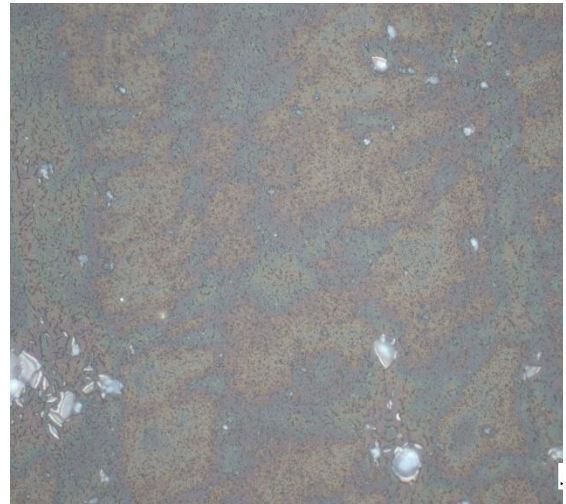


Obrázek 27: Snímky z optického mikroskopu připravených vrstev spin coatingem z různých suspenzí HF YAG.

A) YAG + Si12 (spin coating vyšší konc.)



B) YAG + Si12 (odpařování)



C) YAG + aceton (odpařování)



D) YAG + acetone (spin coating)



Obrázek 28: Snímky z optického mikroskopu vrstev připravených spin coatingem a odpařováním z různých suspenzí JF YAG.

Na základě všech připravených vrstev z YAG nanoprášku byla vybrány jako nejvhodnější dispergační kapaliny aceton IPA a Si12. Odpařování se ukázalo jako nevhodná metoda ve všech případech. Během odpařování dochází k silné agregaci prášku, což má za následek nehomogenitu vrstvy - tvorbu map.

Dalším postupem bylo vytvořit vrstvy z opticky aktivního prášku LuAG:Ce. Jako dispergační kapaliny byly zvoleny sol-Si12 a IPA. Koncentrace LuAG:Ce prášku v suspenzích byla zvolena na 1 g na 24 ml Si12 a 1 g na 4 ml IPA. Z těchto suspenzí jsem připravil vrstvy metodou spin coating na spincoateru při 3000 otáčkách. Homogenita a kvalita vrstev se scintilačními vlastnostmi se lépe hodnotí pomocí X-ray zobrazovací analýzou než na optickém mikroskopu, proto jsem připravené vrstvy vyhodnotil na X-ray zařízení ve firmě Crytur. Výsledky uvádím v kapitole 3.4.

3.3 Elektroforetická depozice

Pro účely elektroforetické depozice byly zvoleny polární kapaliny: destilovaná voda, IPA a ethanol. Pro tato rozpouštědla byl změřen zetapotenciál (viz Tabulka 7) na Zetasizeru jak pro YSO:Ce, tak LuAG:Ce. Pro EPD je důležité, aby částice měly co největší náboj nezávisle na znaménku. Z důvodu nízkých hodnot zetapotenciálu u ethanolu, byly nadále používány pouze kapaliny voda a IPA. První testy pro nalezení optimálních parametrů byly osobně provedeny na Ústavu fotoniky a elektroniky Akademie věd ČR na jejich měřicí aparatuře.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty na Zetasizeru pro YSO:Ce a LuAG:Ce.

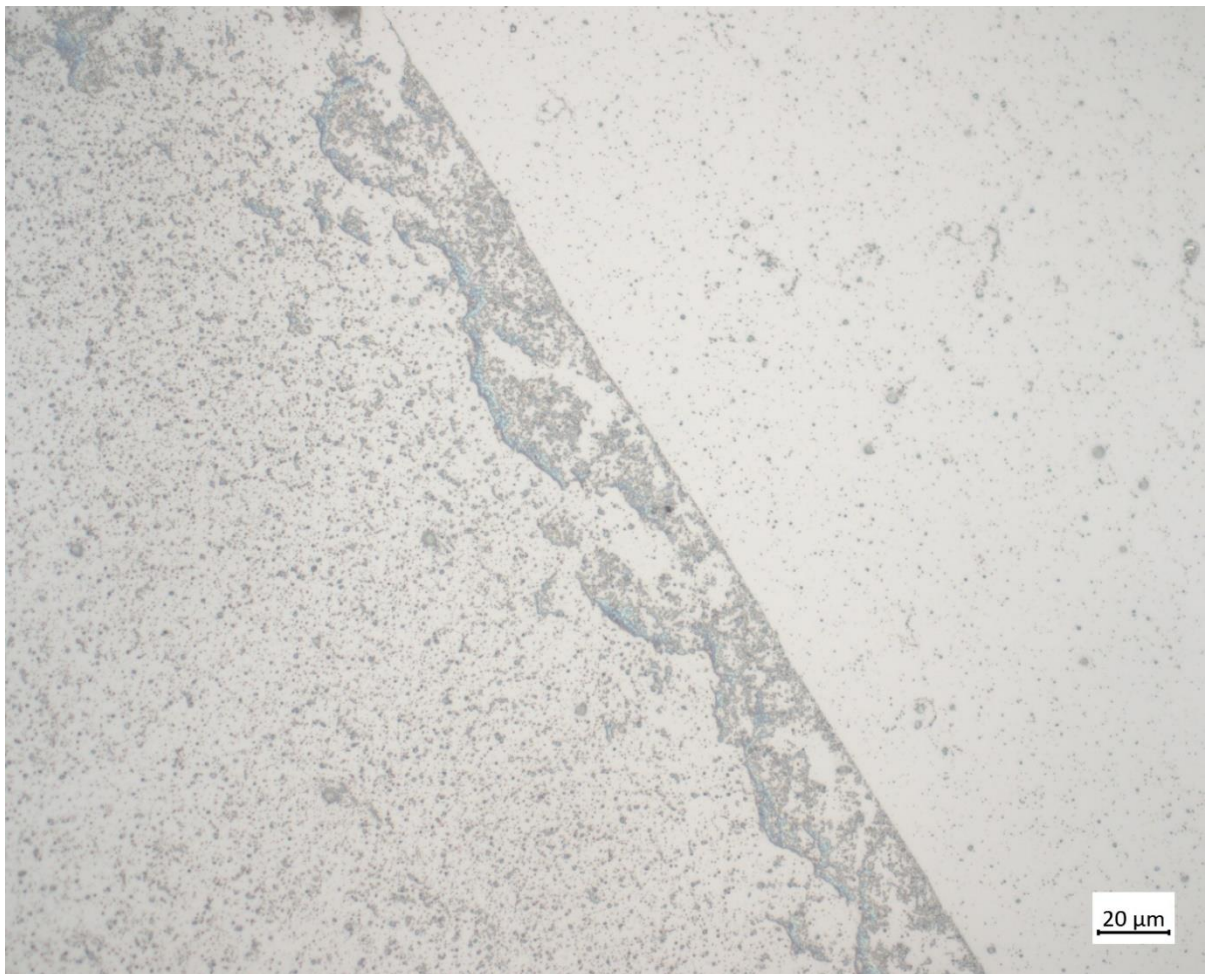
Prášek	Koncentrace [g/l]	Kapalina	Zetapotenciál [mV]	Mobilita [$\mu\text{m}\cdot\text{cm}/(\text{V}\cdot\text{s})$]
LuAG:Ce	4	Voda	18.37	1.441
		Etanol	0.06	0.001
		IPA	18.55	0.127
YSO:Ce	4	Voda	12.20	1.021
		Etanol	0.02	0.001
		IPA	13.34	0.057

Testy byly provedeny s práškem HF YSO:Ce v H₂O a v IPA. Zprvu bylo odhadnuto potřebně napětí na základě zeta potenciálů částic v kapalinách. Byla provedena sada experimentů pro nalezení optimálních parametrů (viz Tabulka 8). Jako substrát byly z počátku z ekonomického důvodu použity křemíkové tenké plátky, dodané taktéž UFE AV ČR. Kvalita vrstev byla hodnocena pod optickým mikroskopem ZEISS Imager.M2 AX10.

Tabulka 8: Sada EPD experimentů a jejich podmínky

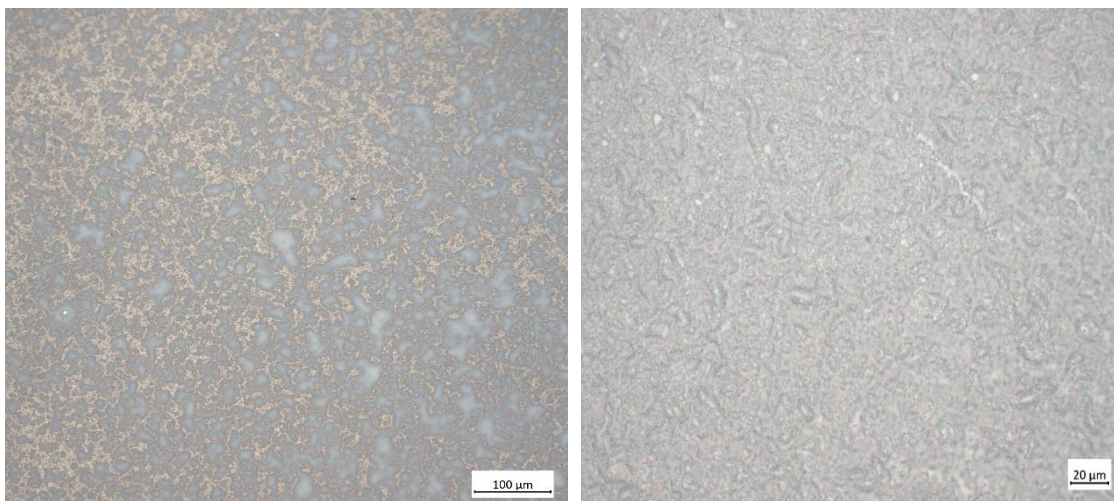
Experiment	Kapalina	Napětí [V]	Čas [min]
1	H ₂ O	5	5
2	H ₂ O	5	10
3	H ₂ O	5	15
4	H ₂ O	5	30
5	IPA	10	10
6	IPA	100	10

Při vysokých napětích byla pozorována tvorba nepravidelných map. Vrstvy ovšem byly mnohem tlustší za kratší dobu. Vlivem napětí (pole) mezi elektrodami v roztoku dochází k vytvoření koncentračního gradientu, který má za následek proudění kapaliny a vytváření výše zmiňovaných map. Z tohoto důvodu je pro přípravu homogenních vrstev vhodnější volit nižší napětí. Při menších napětích dochází k vytváření kvalitnějších tenkých povrchů. Defekty vrstev jsou nejzřetelnější u okrajů substrátu a v okolí menisku kapaliny (viz Obrázek 29).



Obrázek 29: Tvorba YAG vrstvy pomocí EPD v okolí menisku kapaliny. Snímek pořízen pod optickým mikroskopem

Porovnání vrstev tvořených při vysokých a nízkých napětí vidíme na Obrázek 30. V případě vyšších napětí jsou vidět zřetelné oblasti s deponovanými agregovanými částicemi.



Obrázek 30: Porovnání připravených YAG vrstev EPD metodou při různých napětích (Vlevo 100 V vpravo 10 V). Snímek pořízen pod optickým mikroskopem.

Byly provedeny další experimenty v rozpětí napětí 1-20 V s 10 minutovými intervaly. Během přibližně prvních 10 minut dochází k největší depozici prášku, kdy dochází též k vytvoření největších defektů vrstev. Při opakování experimentu na stejnou vrstvu, by se teoreticky měly defekty vyrovnat a mělo by tak dojít k vytvoření mnohem více homogenní vrstvy.

Vrstvy při použití hrubé frakce nanoprášku obsahují místy nadeponované agregáty, které přispívají k tvorbě defektů na vrstvě. Pro přípravu kvalitnějších vrstev doporučuji použití stabilizátorů popř. povrchově aktivních látek (PAL) či změnu pH. Příprava stabilizované suspenze nanoprášků by byla nad rámec této práce.

Na základě výsledků byl navržen další postup. Testy byly nyní prováděny na osobně připravené aparatuře v laboratoři na TUL. Aparatura se skládá z držáku pro elektrody, plošných spojů a sponek pro úchyt elektrod. Aparaturu pro elektroforetickou depozici jsem navrhnul v programu SOLID WORKS a vytisknul na 3D tiskárně Prusa i3 ve firmě Crytur v Turnově. Vodiče byly připájeny na měděné spoje tvořící plošný spoj pro příchyt elektrod (viz příloha). Objem aparatury je koncipován pro 2 ml roztoku.

Dále byly provedeny EPD experimenty na sklíčkách s napařenou vrstvou fluorem dopovaného oxidu cíničitého (typ 55, kód: 101-015, plošný odpor $10 \ll R \ll 15$ ohm/plošný inch, výrobce Flexitec). Sklíčka mají rozměry 10x25x1 mm. Prášek použitý pro depozici byl HF LuAG:Ce s H₂O a IPA s výslednou koncentrací roztoku 4 a 14 g/l. Vrstvy byly redeponovány 3x-4x po 10-15 minutách za účelem větší tloušťky a lepší

homogenity. Tyto vrstvy byly zhodnoceny pomocí X-ray zařízením ve firmě Crytur v Turnově (viz kapitola 3.4).

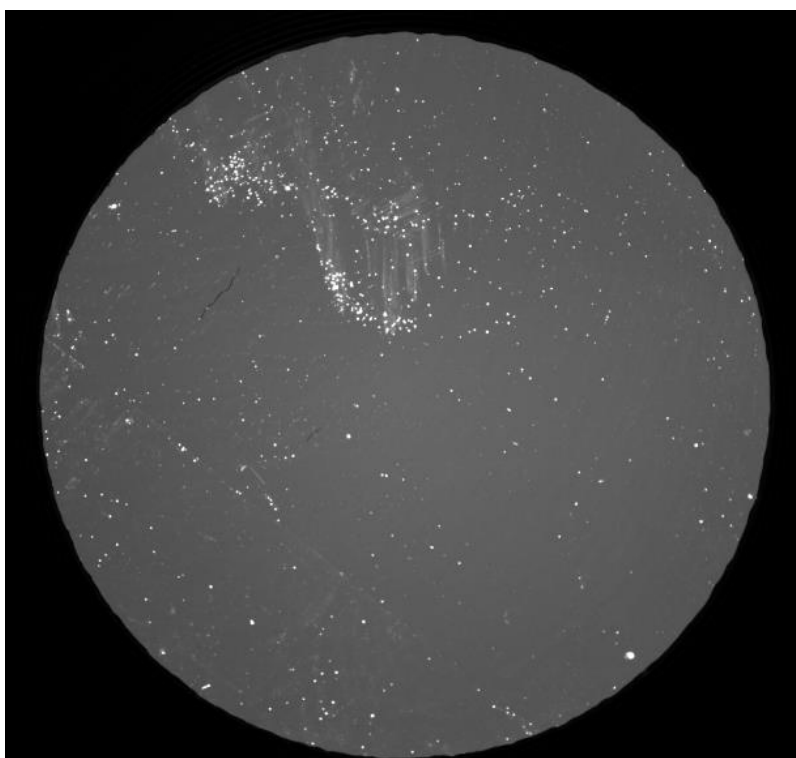
Na základě výsledků z proměření vrstev pod X-ray zařízením, byl navržen další postup. V této sérii testů jsem použil nejkvalitnější prášky a substráty, které jsem měl k dispozici a výrazně jsem dbal na čistotu prostředí a pomůcek během experimentů. Použité prášky byly JF LuAG:Ce a JF YSO:Ce. Jako substrát byla použita čtvercová ITO sklíčka s plošným odporem $12 \Omega/\text{cm}$ o rozměrech 25x25x1 mm. Tato sklíčka byla zapůjčena UFE AV v ČR. Pro jejich lepší využití byla čtvercová sklíčka rozřezána na třetiny. Takto jsem získal několik kusů plátků o rozměrech 8x25x1 mm. Pro tato sklíčka jsem vyrobil novou EPD aparaturu s objemem 1,2 ml. Před použitím byla sklíčka omyta v acetonu. Dispergace prášků před použitím pro EPD byla provedena pomocí ultrazvukového homogenizátoru po dobu 10 minut ($\approx 30 \text{ kJ}$). Podmínky pro každý z těchto experimentů uvádím v tabulce (viz Tabulka 9).

Tabulka 9: Parametry a podmínky experimentů s opticky aktivními vrstvami a ITO sklíčky.

Experiment	Prášek	Kapalina	Koncentrace [g/l]	Napětí [V]	Čas [min]
1	LuAG:Ce	H ₂ O	4	5	4 x 10
2	LuAG:Ce	H ₂ O	4	5	30
3	LuAG:Ce	IPA	8	5	30
4	LuAG:Ce	IPA	8	5	4 x 10
5	YSO:Ce	H ₂ O	4	5	30
6	YSO:Ce	H ₂ O	4	5	4 x 10
7	YSO:Ce	IPA	8	5	30
8	YSO:Ce	IPA	8	5	4 x 10

3.4 Zhodnocení optických vlastností připravených vrstev

Zá účelem porovnání luminiscence vrstev byly všechny připravené vrstvy porovnávány vůči monokrystalickému standartu YAG:Ce (viz Obrázek 31). Integrální hodnota intezity (IHI) scintilace v homogenní oblasti dosahovala průměrně cca 2650 při 60 sekundové expozici kamery, 2 W výkonu a 40 V napětí rentgenky.

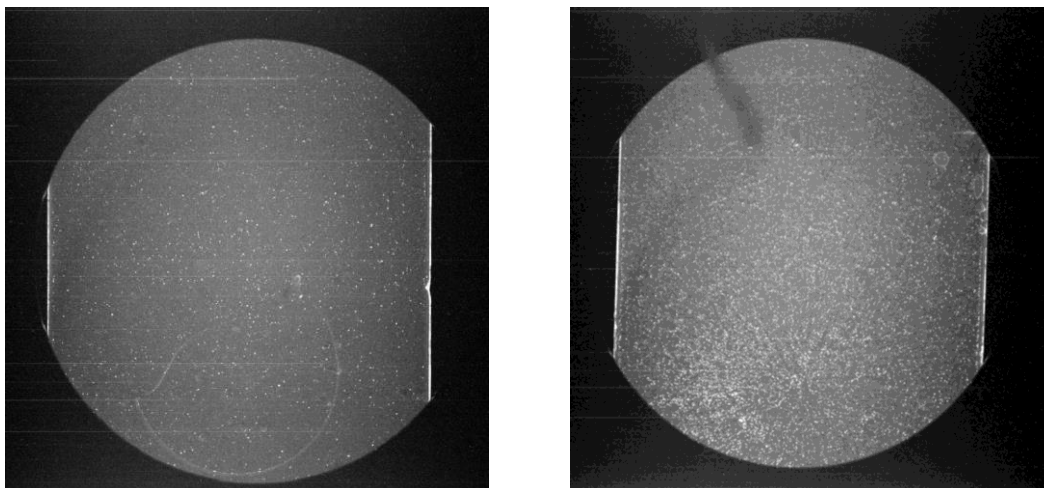


Obrázek 31: Standart YAG:Ce pro porovnávání luminiscence připravených vrstev

Odpařování se ukázalo jako velmi špatná metoda z důvodu tvorby map a agregace, které se vytváří při odpařování kapaliny – ať už H₂O nebo IPA (viz příloha). V tomto případě nelze mluvit ani o vrstvě a nemá význam hodnotit její svítivost.

Na snímcích (viz Obrázek 32) vidíme vrstvy LuAG:Ce připravené metodou spincoatingu se solem Si12. Tyto vrstvy dosahují velmi nízkých hodnot luminiscence. Kvůli nízkému signálu jsem musel nastavit expozici na 240 sekund (IHI v rozmezí 450-500). Bílé pruhy na snímcích jsou způsobeny špatným poměrem signál/šum a též nedostatečným odstíněním kamery od X-ray záření. Hlavním příčinou nízkého signálu je velmi malá tloušťka vrstvy. Sol-gel metodou jsme schopni připravit homogenní vrstvy s maximální tloušťkou 100-150 nm. Při větší tloušťce vrstvy dochází k popraskání solu Si12. Jak znázorňují obrázky, při použití hrubší frakce se výrazně zhorší homogenita

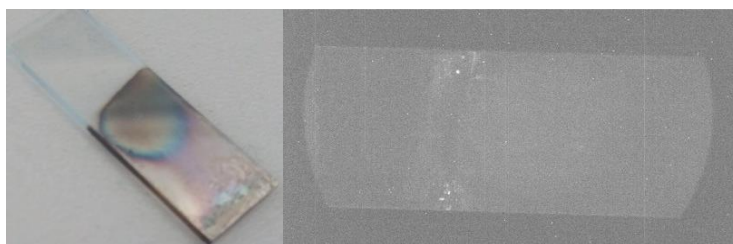
vrstvy. Spincoating se dá provádět dvěma způsoby. Rotací před kápnutím suspenze nebo pár sekund po nakápnutí suspenze. Na snímku z X-ray je znatelná stopa hranice kapky, která vznikla před začátkem rotace spincoateru. Z tohoto důvodu by měly další vrstvy být připravovány pouze nakápnutím vzorku při již spuštěném spincoateru.



Obrázek 32: Snímky připravených LuAG:Ce vrstev CCD kamerou po ozáření X-ray zářením. Vlevo příprava spincoatingem Si12 + JF LuAG:Ce, vpravo spincoating Si12 + HF LuAG:Ce.

Při použití dispergačních kapalin (IPA, aceton – viz příloha) místo Si12 pro spincoating lze zpozorovat odlišnou strukturu vrstev. Znatelné jsou hlavně trasy těžších částic vzniklé pohybem odstředivou silou. Použitím stabilizovaného koloidního roztoku, spincoatingem s nastavitelnými otáčkami a použití nižší otáček, lze očekávat lepší výsledky.

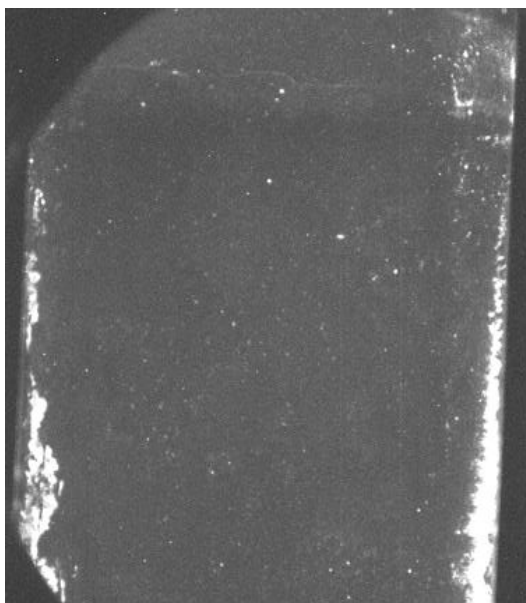
U EPD testů docházelo elektrolýzou H_2O k tvorbě vodíku, který redukuje ITO vrstvu a nedochází tak k depozici prášku na substrát. Redukcí vznikají In/Sn částice na povrchu substrátu, což má za následek změnu plošné vodivosti substrátu. Mimo to nedochází k depozici prášku. Díky tomuto nepříznivému efektu jsem mohl porovnat vrstvy pouze z nanoprášků v kapalině IPA. Redukci vodíkem lze zamezit použitím velmi nízkých napětí nebo modifikací napěťového signálu např. pulzní EPD, střídavým proudem, odolnou napařenou vodivostní transparentní vrstvou atd.



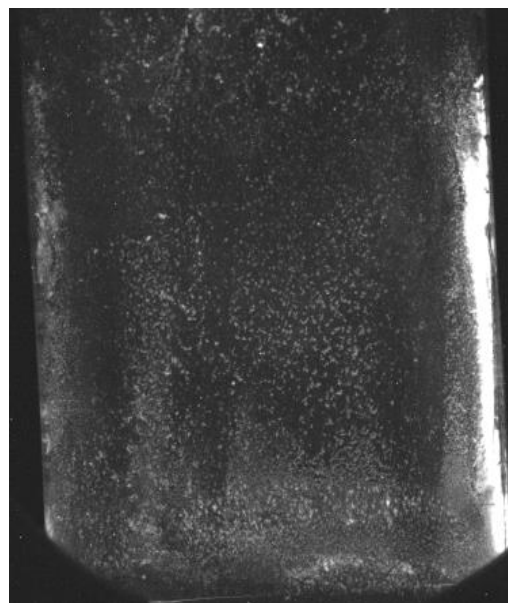
Obrázek 33: Zredukováná vrstva ITO. Vpravo snímek pod X-ray zářením.

Vrstvy připravované EPD z hrubé frakce prášků vykazovaly velmi výrazné defekty homogenity vrstev. S vyšší koncentrací roztoku se tyto defekty násobí (viz Obrázek 34). Pro použití větších částic je velice důležitá stabilizace koloidního roztoku. Částice pod vlivem elektrického pole mají značnou snahu agregovat. Proces depozice je navíc pro větší částice mnohem rychlejší. Z tohoto důvodu byly pro další testy použity nanoprášky s nejjemnější frakcí při menším napětí.

LuAG:Ce 3x10 min, 10V



LuAG:Ce 10x koncentrace, 3x10 min, 10V



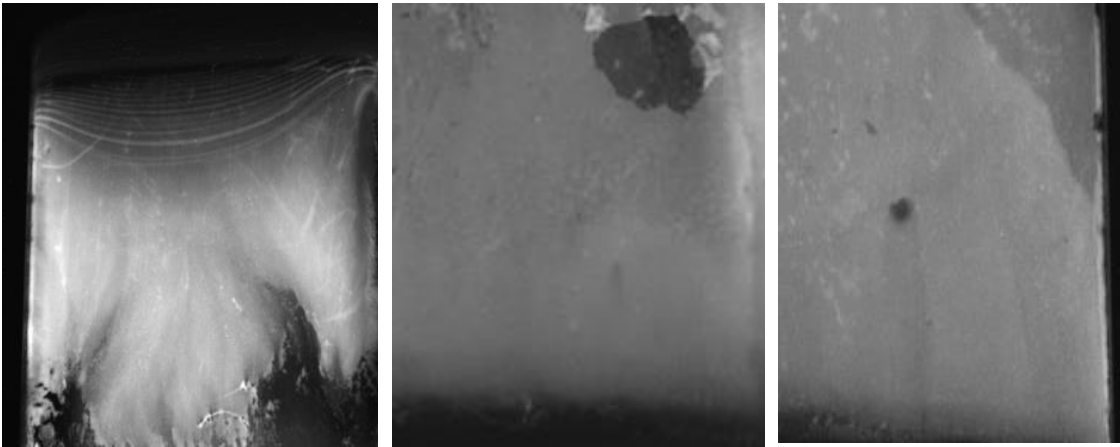
Obrázek 34: Snímky scintilačních vrstev připravené EPD zobrazené pod X-ray. Ilustrace defektů při použití hrubé frakce a různé koncentrace.

Nejkvalitnějších vrstev bylo dosaženo pomocí EPD, kdy jemná frakce nanoprášků byla rozdispergována v IPA. Na snímcích vidíme výrazné defekty vrstvy. Většina defektů ve spodních částech je způsobena vytáhnutím sklíčka z aparatury. Použitím motorizovaného vysouvače lze tomuto zabránit. Vrstvy obsahují homogenní oblasti, které dokazují, že metodu optimalizací lze použít pro vytvoření kvalitní vrstvy. Tloušťku vrstvy ovlivňujeme počtem opakování depozice. Při dlouhé depozici (30 minut) bez výměny roztoku dojde vlivem napětí k agregaci částic a koncentračnímu gradientu v roztoku. Tento jev má za následek tvorbu nehomogenní vrstvy. Efekt je velmi znatelný v oblasti menisku (viz Obrázek 35).

LuAG:Ce 5V 30 min

LuAG:Ce 5V 4 x 10 min

YSO:Ce 5V 4 x 10 min

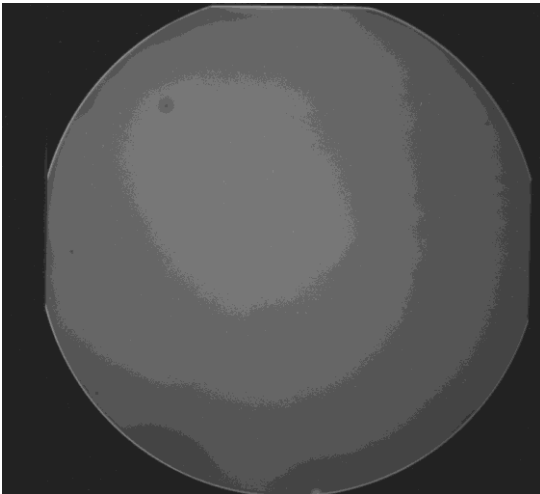


Obrázek 35: Snímky scintilačních vrstev připravené EPD zobrazené pod X-ray. Homogenní oblasti vrstev a defekt v okolí menisku roztoku. .

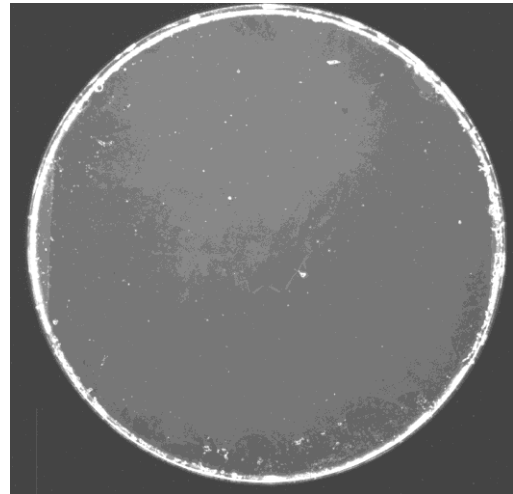
Největší nevýhodou EPD je nutnost vodivého substrátu. Substrát musí být průhledný a zároveň napařená vrstva nebo kvalita samotného substrátu značně ovlivňuje výslednou vrstvu. Závislost plošného odporu na depozici nebyla dosud zjištěna. Po vytvoření celistvé vrstvy s dostatečně luminiscenčními vlastnostmi by bylo vhodné zhodnotit cenu materiálů a procesu výroby.

Pro ilustraci uvádím snímky vrstev připravených různými metodami (Obrázek 36). Tyto vrstvy jsou zatím stále lepší ať už v kvalitě, homogenitě nebo v intenzitě scintilace než mnou vytvořené vrstvy. Detailnější porovnání vrstev není nyní relevantní.

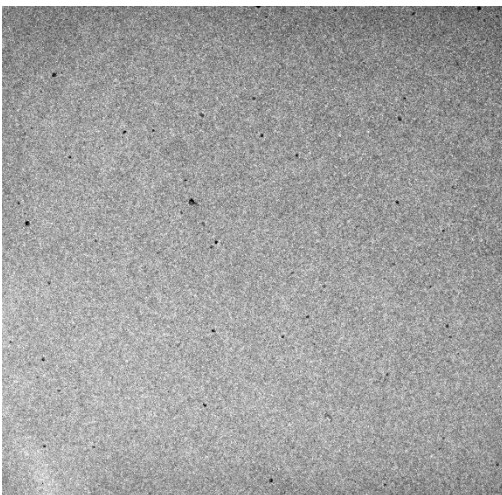
GaN - MOVPE



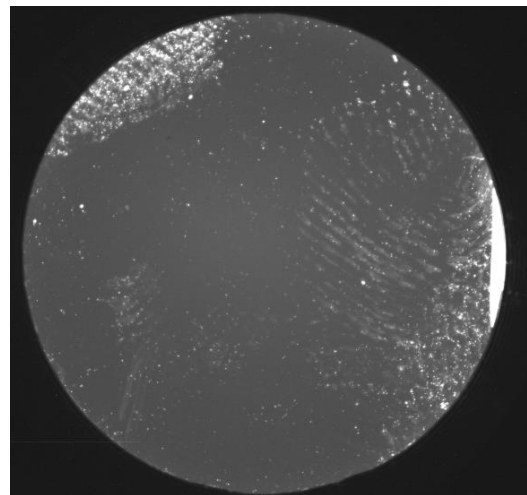
YAG - sol-gel



GADOX – sedimentace



YAP – LPE



LuAG:Ce – monokrystal Czochralski



YAG - monokrystal Czochralski



Obrázek 36: Různé druhy scintilačních vrstev (stínítek) připravené odlišnými metodami.

Závěr

V mé diplomové práci se zaměřuji na přípravu scintilační vrstvy z nanoprášků s potenciálním využitím pro X-ray zobrazovací analýzu. Motivací této práce je připravit základ pro výzkum scintilačních vrstev z nanoprášků s lepšími vlastnostmi než vrstvy z mikroprášku připravované ve firmě Crytur v Turnově. Cílem je nalézt novou metodu vhodnou pro přípravu vrstev z nanoprášků.

V teoretické části se věnuji rozsáhlé problematice scintilátorů, metodám přípravy vrstev z prášků a metodám charakterizace prášků a vrstev. V poslední řadě se věnuji X-ray zobrazovací analýze využívané ve firmě Crytur.

Pro účely experimentální části práce jsem vybral potenciálně nejžádanější scintilační prášky LuAG:Ce, YSO:Ce a testovací prášek YAG. Tyto prášky byly osobně připraveny na FJFI ČVUT v Praze radiačně-chemickou metodou. Veškerý postup přípravy a měření uvádím v této práci. Prášky jsem následně frakcionalizoval a charakterizoval pomocí několika metod: sedimentace, odstředivá disková centrifugace, rentgenová difrakční analýza a skenovací elektronová mikroskopie. Pro vybrané vzorky jsem změřil zetapotenciál a elektrickou mobilitu částic, konkrétně v kapalinách IPA a H₂O.

Na základě rešerše jsem vybral jako nejvhodnější metody pro přípravu vrstev z nanoprášků metody spin coating a elektroforetickou depozici. Doplňující metoda pro porovnání chování prášků v různých dispergačních kapalinách je odpařování. Provedl jsem sadu experimentů odpařování s různými dispergačními kapalinami a určil jako nevhodnější IPA a H₂O. Pomocí spin coatingu byly připraveny vrstvy, díky kterým bylo zjištěno, že tloušťka vrstev připravená sol-gel metodou není dostatečná, aby byla scintilace porovnatelná s ostatními vrstvami. Pro testy elektroforetické depozice jsem vyrobil jednoduchou aparaturu, pomocí které bylo provedeno několik experimentů. Byly připraveny vrstvy při různých podmínkách EPD (napětí, koncentrace roztoku, typ substrátu).

Kvalita vrstev z testovacího prášku byla hodnocena pomocí optického mikroskopu. Kvalita vrstev z opticky aktivních prášku byla hodnocena na X-ray zařízení ve firmě

Crytur. V rámci diplomové práce jsem naprogramoval software pro zaostření kamer k tomuto zařízení.

Z dosažených výsledků plyne, že elektroforetická depozice je z vybraných metod nejslibnější metoda pro přípravu kvalitních scintilačních vrstev z nanoprášku.

Hlavním přínosem mé diplomové práce jsou data a poznatky, díky kterým mohu navrhnout směr pokračování výzkum. Vzhledem k obsáhlosti dané problematiky je další výzkum nad rámec této diplomové práce. Zásadní vliv na kvalitu vrstev má stabilizace suspenze při experimentech. Pro elektroforetickou depozici je vhodné navrhnout sofistikovanější aparaturu se softwarovou automatizací procesu. Stabilizací suspenze a použitím vhodných podmínek EPD lze připravit kvalitní scintilační vrstvy z nanoprášků. Zajímavou cestou je výzkum rozlišovací schopnosti homogenních tenkých scintilačních stínítek. Přípravou scintilačních stínítek bych se rád dále věnoval v rámci doktorského studia.

Literatura

- [1] GERNDT, Josef. *Detektory ionizujícího záření*. Praha: ČVUT, 1994. ISBN 978-80-01-01229-1.
- [2] *History of the scintillation and luminescence materials* [online]. [vid. 2018-11-05]. Dostupné z: <http://www.success.kharkov.ua/activity/activity3.php>
- [3] LECOQ, Paul. Development of new scintillators for medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. 2016, **809**, 130–139. ISSN 01689002. Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2015.08.041
- [4] KAMKAEW, Anyanee, Feng CHEN, Yonghua ZHAN, Rebecca L. MAJEWSKI a Weibo CAI. Scintillating Nanoparticles as Energy Mediators for Enhanced Photodynamic Therapy. *ACS Nano* [online]. 2016, **10**(4), 3918–3935. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.6b01401
- [5] EIJK, Carel W. E. van. Inorganic scintillators in medical imaging. *Physics in Medicine & Biology* [online]. 2002, **47**(8), R85. ISSN 0031-9155. Dostupné z: doi:10.1088/0031-9155/47/8/201
- [6] BANHART, John. Advanced tomographic methods in materials research and engineering. 2008, 227.
- [7] SAHLHOLM, Anna, Olof SVENONIUS a Sture PETERSSON. Scintillator technology for enhanced resolution and contrast in X-ray imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. 2011, **648**, NIMA_4th International Conference on Imaging techniques in Subatomic Physics, Astrophysics, Medicine, Biology and Industry, S16–S19. ISSN 0168-9002. Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2011.01.113
- [8] DOUISSARD, P. A., T. MARTIN, F. RIVA, E. MATHIEU, Y. ZORENKO, V. SAVCHYN, T. ZORENKO a A. FEDOROV. Scintillating Screens for Micro-Imaging Based on the Ce-Tb Doped LuAP Single Crystal Films. *IEEE Transactions on Nuclear Science* [online]. 2014, **61**(1), 433–438. ISSN 0018-9499. Dostupné z: doi:10.1109/TNS.2013.2282181
- [9] MCKIGNEY, Edward A., Rico E. DEL SESTO, Luiz G. JACOBSON, Peter A. SANTI, Ross E. MUENCHAUSEN, Kevin C. OTT, T. MARK MCCLESKEY, Bryan L. BENNETT, James F. SMITH a D. WAYNE COOKE. Nanocomposite scintillators for radiation detection and nuclear spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. 2007, **579**(1), Proceedings of the 11th Symposium on Radiation Measurements and Applications, 15–18. ISSN 0168-9002. Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2007.04.004

- [10] NIKL, Martin. Moderní anorganické scintilační materiály: Fyzika a aplikace. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 2003, **48**(4), 294–307.
- [11] LECOQ, Paul, Alexander GEKTIN a Mikhail KORZHIK. Scintillation and Inorganic Scintillators. In: Paul LECOQ, Alexander GEKTIN a Mikhail KORZHIK *Inorganic Scintillators for Detector Systems* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017 [vid. 2017-08-25], s. 1–41. ISBN 978-3-319-45521-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-45522-8_1
- [12] NIKL, Martin. Scintillation detectors for x-rays. *Measurement Science and Technology* [online]. 2006, **17**(4), R37–R54. ISSN 0957-0233, 1361-6501. Dostupné z: doi:10.1088/0957-0233/17/4/R01
- [13] RODNYI, Piotr A. *Physical Processes in Inorganic Scintillators*. B.m.: CRC Press, 1997. ISBN 978-0-8493-3788-8.
- [14] *Czochralski process* [online]. 2017 [vid. 2018-05-11]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Czochralski_process&oldid=810674766
- [15] *Czochralského metoda* [online]. 2017 [vid. 2018-05-11]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Czochralsk%C3%A9ho_metoda&oldid=15061786
- [16] ČUBA, Václav, Jakub INDREI, Viliam MÚČKA, Martin NIKL, Alena BEITLEROVÁ, Milan POSPÍŠIL a Ivo JAKUBEC. Radiation induced synthesis of powder yttrium aluminium garnet. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2011, **80**(9), 957–962. ISSN 0969-806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2011.04.009
- [17] BÁRTA, Jan, Václav ČUBA, Milan POSPÍŠIL, Vítězslav JARÝ a Martin NIKL. Radiation-induced preparation of pure and Ce-doped lutetium aluminium garnet and its luminescent properties. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(32), 16590–16597. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/C2JM32766J
- [18] JI, Y.M., D.Y. JIANG, L.S. QIN, J.J. CHEN, T. FENG, Y.K. LIAO, Y.P. XU a J.L. SHI. Preparation and luminescent properties of nanocrystals of Ce³⁺-activated SrHfO₃. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2005, **280**(1–2), 93–98. ISSN 00220248. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcrysgr.2005.02.048
- [19] RÉTOT, H., A. BESSIÈRE, A. KAHN-HARARI a B. VIANA. Synthesis and optical characterization of SrHfO₃:Ce and SrZrO₃:Ce nanoparticles. *Optical Materials* [online]. 2008, **30**(7), 1109–1114. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2007.05.032
- [20] OSIPOV, V.V., V.A. SHITOV, K.E. LUKYASHIN, R.N. MAKSIMOV, A.V. ISHCENKO a V.V. PLATONOV. Ce:YAG transparent ceramics based on nanopowders produced by laser ablation method: Fabrication, optical and scintillation properties. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* [online]. 2017, 351–359. ISSN 22208054. Dostupné z: doi:10.17586/2220-8054-2017-8-3-351-359

- [21] CHOE, J. Y., D. RAVICHANDRAN, S. M. BLOMQUIST, K. W. KIRCHNER, E. W. FORSYTHE a D. C. MORTON. Cathodoluminescence study of novel sol-gel derived Y_{3-x}Al₅O₁₂:Tbx phosphors. *Journal of luminescence*. 2001, **93**(2), 119–128. ISSN 0022-2313.
- [22] XIA, Guodong, Shengming ZHOU, Junji ZHANG a Jun XU. Structural and optical properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by sol–gel combustion method. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2005, **279**(3), 357–362. ISSN 0022-0248. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.01.072
- [23] LI, Xia, Hong LIU, Jiyang WANG, Hongmei CUI a Feng HAN. YAG:Ce nano-sized phosphor particles prepared by a solvothermal method. *Materials Research Bulletin* [online]. 2004, **39**(12), 1923–1930. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2004.05.013
- [24] JANDA, Jiri. The comparison of scintillation properties of YAP:Ce, YAG:Ce and ZnO:Ga powders as a potential substitution of LSC cocktail. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. 2017 [vid. 2017-08-09]. ISSN 0236-5731, 1588-2780. Dostupné z: doi:10.1007/s10967-017-5376-x
- [25] ISHII, Mitsuru a Masaaki KOBAYASHI. Single crystals for radiation detectors. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* [online]. 1992, **23**, 245–311. ISSN 0960-8974. Dostupné z: doi:10.1016/0960-8974(92)90025-L
- [26] LEMPICKI, A., A. J. WOJTOWICZ a E. BERMAN. Fundamental limits of scintillator performance. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. 1993, **333**(2), 304–311. ISSN 0168-9002. Dostupné z: doi:10.1016/0168-9002(93)91170-R
- [27] ROBBINS, D. J. On Predicting the Maximum Efficiency of Phosphor Systems Excited by Ionizing Radiation. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1980, **127**(12), 2694–2702. ISSN 0013-4651, 1945-7111. Dostupné z: doi:10.1149/1.2129574
- [28] JARÝ, Vítězslav a Jan PEJCHAL. Scintilátory kolem nás [online]. nedatováno [vid. 2018-05-11]. ISSN 2464-6245. Dostupné z: http://www.vedakolemna.cz/miranda2/m2/sys/galerie-download/VKN_62WEB.pdf?0.7510989347367618
- [29] *Perovskite* [online]. 2018 [vid. 2018-05-11]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Perovskite&oldid=827186001>
- [30] LANFREDI, S., F. STORTI, L.P.M. SIMÕES, E. DJURADO a M.A.L. NOBRE. Synthesis and structural characterization of calcium titanate by spray pyrolysis method. *Materials Letters* [online]. 2017, **201**, 148–151. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2017.05.001

- [31] *Garnet* [online]. 2018 [vid. 2018-05-11]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Garnet&oldid=828245564>
- [32] KOSTIĆ, S., Z. Ž. LAZAREVIĆ, V. RADOJEVIĆ, A. MILUTINOVIĆ, M. ROMČEVIĆ, N. Ž. ROMČEVIĆ a A. VALČIĆ. Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals. *Materials Research Bulletin* [online]. 2015, **63**, 80–87. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2014.11.033
- [33] *Photomultiplier tubes: basics and applications* [online]. B.m.: Hamamatsu Photonics K.K., Electron Tube Division. [vid. 2017-08-11]. Dostupné z: http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/PMT_handbook_v3aE.pdf
- [34] *Photomultiplier* [online]. 2018 [vid. 2018-03-26]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Photomultiplier&oldid=830444310>
- [35] Nanocomposite scintillator, detector, and method [online]. [vid. 2017-08-14]. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US7525094>
- [36] *Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu* [online]. [vid. 2017-08-18]. Dostupné z: http://theses.cz/id/dywyo1/Diplomov_prce.pdf
- [37] GANGULY, Suvankar a Suman CHAKRABORTY. Sedimentation of nanoparticles in nanoscale colloidal suspensions. *Physics Letters A* [online]. 2011, **375**(24), 2394–2399. ISSN 03759601. Dostupné z: doi:10.1016/j.physleta.2011.04.018
- [38] HUSÁK, Roman. *Vliv parametrů elektroforetické depozice na konečné vlastnosti keramiky* [online]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012 [vid. 2018-02-15]. b.n. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/16592/CELEK_03.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [39] LOZANO-BARBERO, Gabriel S., Dongling GENG a Hernán MÍGUEZ. Photonic Tuning of Nanophosphor Transparent thin films. In: [online]. B.m.: OSA, 2017, s. JW5A.18 [vid. 2018-02-15]. ISBN 978-1-943580-36-1. Dostupné z: doi:10.1364/PV.2017.JW5A.18
- [40] SASAKI, Keith Y. a Jan B. TALBOT. Deposition of Powder Phosphors for Information Displays. *Advanced Materials* [online]. 1999, **11**(2), 91–105. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199902)11:2<91::AID-ADMA91>3.0.CO;2-K
- [41] SARKAR, Partho a Patrick S. NICHOLSON. Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1996, **79**(8), 1987–2002. ISSN 1551-2916. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x

- [42] Using electrophoresis to produce a conformally coated phosphor-converted light emitting semiconductor [online]. 11. červen 2001. [vid. 2018-02-19]. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US6576488B2/en>
- [43] XU, Xiaoyou, K. Kenneth CASWELL, Elizabeth TUCKER, Saswat KABISATPATHY, K. Lisa BRODHACKER a Walter A. SCRIVENS. Size and shape separation of gold nanoparticles with preparative gel electrophoresis. *Journal of Chromatography A* [online]. 2007, **1167**(1), 35–41. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2007.07.056
- [44] SADEGHI, EBADZADEH, RAISSI a GHASHGHAIE. Electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticles in viscous alcoholic media. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(7), 7433–7438. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2013.02.087
- [45] NEIRINCK, Bram, Jan FRANSAER, Omer Van der BIEST a Jef VLEUGELS. Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric AC electric fields (AC-EPD). *Electrochemistry Communications* [online]. 2009, **11**(1), 57–60. ISSN 1388-2481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2008.10.028
- [46] BREDOL, Michael, Joanna MICIOR a Stephan KLEMME. Electrophoretic deposition of alumina, yttria, yttrium aluminium garnet and lutetium aluminium garnet. *Journal of Materials Science* [online]. 2014, **49**(20), 6975–6985. ISSN 0022-2461, 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-014-8403-0
- [47] *Princip vzniku RTG záření v rentgence* [online]. [vid. 2018-03-07]. Dostupné z: http://www.rtg.fbmi.cvut.cz/index.php%3Foption=com_content&view=article&id=56&Itemid=62.html
- [48] *X-ray Transition Energies Search Form* [online]. [vid. 2018-03-07]. Dostupné z: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html>
- [49] TATE, M. W., E. F. EIKENBERRY a S. M. GRUNER. CCD detectors. In: M. G. ROSSMANN a E. ARNOLD, ed. *International Tables for Crystallography* [online]. 1. vyd. Chester, England: International Union of Crystallography, 2006 [vid. 2017-09-05], s. 148–153. ISBN 978-0-7923-6857-1. Dostupné z: doi:10.1107/97809553602060000668
- [50] *Zetasizer Nano ZS for size, zeta potential, protein mobility and microrheology* [online]. [vid. 2018-03-04]. Dostupné z: <https://www.malvern.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>
- [51] *CPS Instruments Europe* [online]. [vid. 2018-04-06]. Dostupné z: <http://www.cpsinstruments.eu/centrifuge.html>
- [52] *Rentgenová krystalografie* [online]. 2017 [vid. 2018-05-11]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Rentgenov%C3%A1_krystalografie&oldid=15393316

- [53] *Ideální krystalová mřížka periodický potenciál v krystalu. pásová struktura polovodiče - PDF* [online]. [vid. 2018-03-26]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/17089748-Idealni-krystalova-mrizka-periodicky-potencial-v-krystalu-pasova-struktura-polovodice.html>
- [54] *Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); synthesis and properties (PDF Download Available)* [online]. [vid. 2018-03-26]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/315142103_Oxygen_vacancy_stabilized_zirconia_OVSZ_synthesis_and_properties
- [55] *Scientific Materials - Bozeman, Montana* [online]. [vid. 2018-02-18]. Dostupné z: <http://www.scientificmaterials.com/index.php>
- [56] CHIRIU, Daniele, Luigi STAGI, Carlo CARBONARO, Riccardo CORPINO a P.C. RICCI. Energy transfer mechanism between Ce and Tb ions in sol–gel synthesized YSO crystals. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2016, **171**. Dostupné z: [doi:10.1016/j.matchemphys.2016.01.006](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.006)