

# Nanokompositní, keramické a tenkovrstvé scintilátory

**KAN300100802** projekt v programu GA AV

*“Nanotechnologie pro společnost“*

Martin Nikl

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.

([nikl@fzu.cz](mailto:nikl@fzu.cz))

## Konsorcium projektu:

1. Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Praha (M. Nikl)
2. Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i., Řež u Prahy (I. Jakubec)
3. Universita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Praha (D. Nižňanský)
4. Universita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Praha (M. Kučera)
5. ČVUT, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Praha (V. Múčka)
6. CRYTUR, spol. s.r.o., Turnov (J. Houžvička)

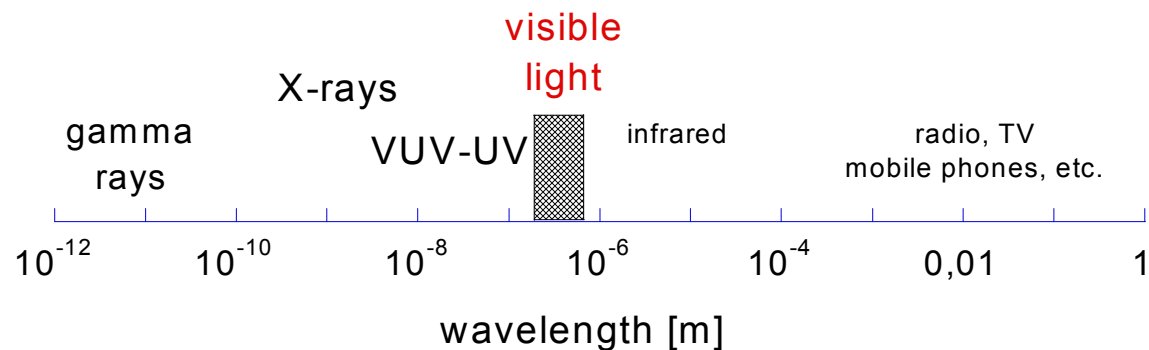
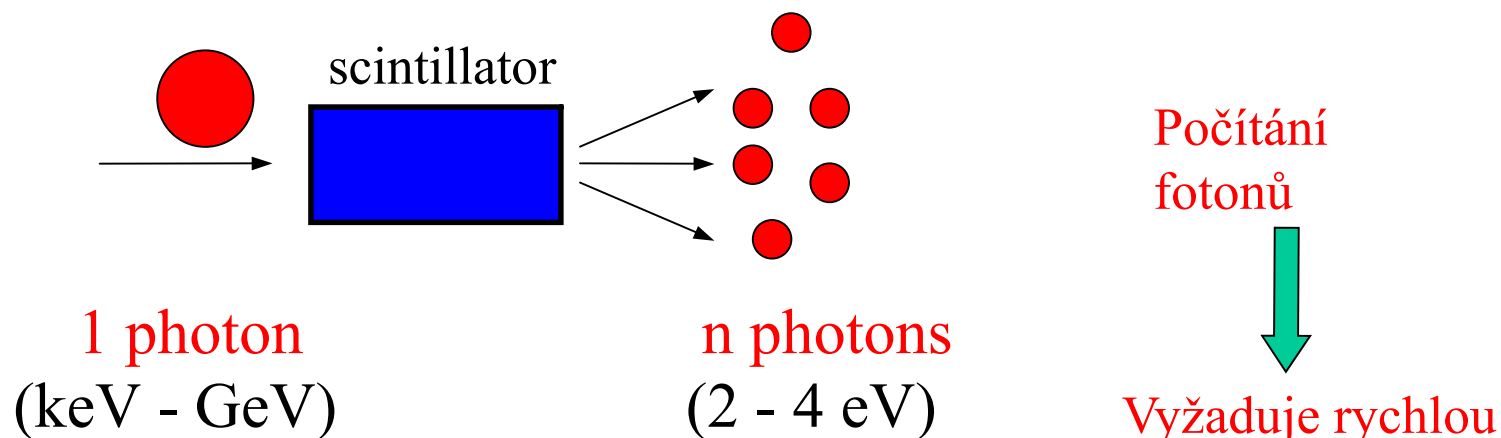
Doba řešení: 4 roky, 1.1 2008 – 31.12. 2011

Celkové náklady projektu: 42 536 tis. Kč

Z toho neveřejné zdroje : 4 752 tis. Kč

# Princip funkce scintilačního materiálu

## Spektrální transformátor

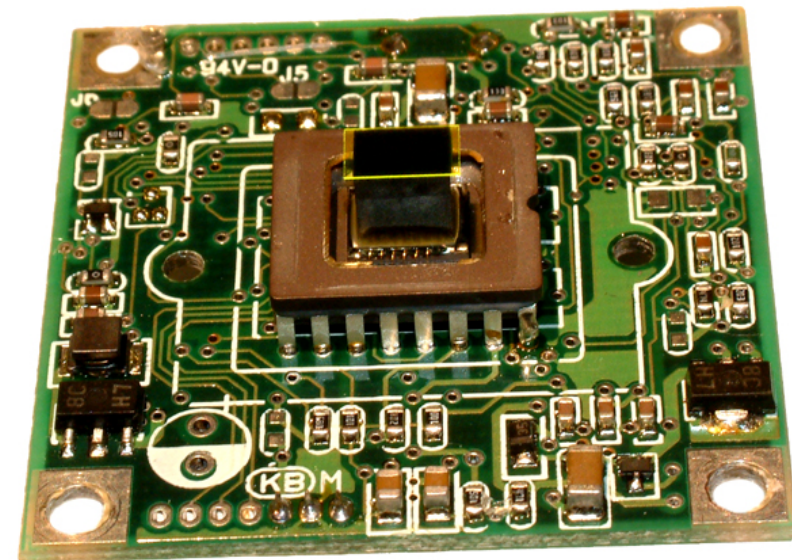


**Proč je potřebujeme** - pro energie nad několik málo keV nemáme vhodné přímé detektory

**Scintilační detektor =**  
scintilátor + fotodetektor

⇒ registrace of rtg. nebo  $\gamma$ -záření, urychlených nabitých částic nebo i neutronů.

Scintilátor transformuje fotony/částice o vysoké energii na záblesk UV-viditelného světla, který lze s vysokou citlivostí registrovat a dále zpracovat konvenčními fotodetektory.



PD, APD, CMOS, CCD ...  
Si, GaAs, GaN, AlN, InGaN,  
SiC, diamant

## W.C. Roentgen, Science 3, 227 (1896)

ON A NEW KIND OF RAYS.\*

1. A DISCHARGE from a large induction coil is passed through a Hittorf's vacuum tube, or through a well-exhausted Crookes' or Lenard's tube. The tube is surrounded by a fairly close-fitting shield of black paper; it is then possible to see, in a completely darkened room, that paper covered on one side with barium platinocyanide lights up with brilliant fluorescence when brought into the neighborhood of the tube, whether the painted side or the other be turned towards the tube. The fluorescence is still visible at two metres distance. It is easy to show that the origin of the fluorescence lies within the vacuum tube.



Film, 30 min. exp.

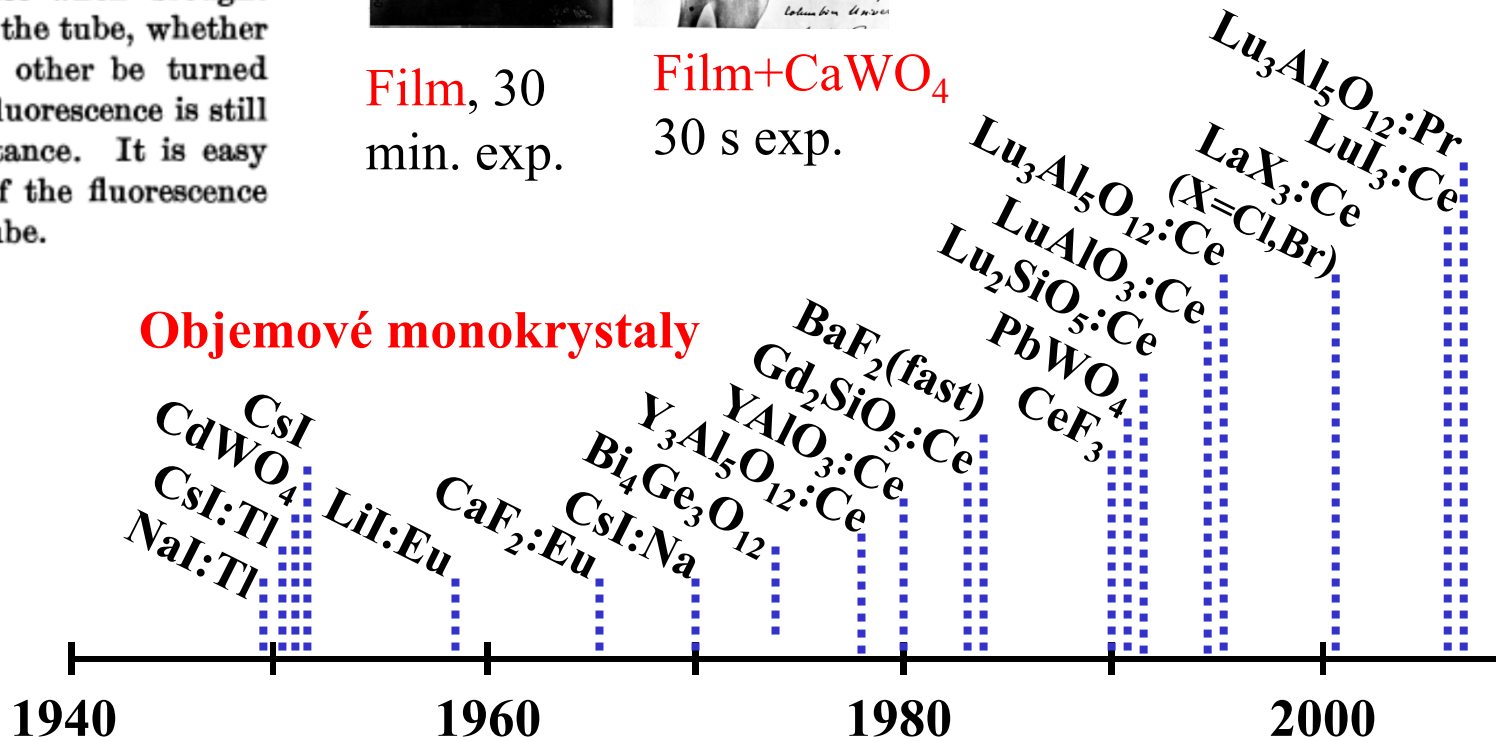


Film+CaWO<sub>4</sub>  
30 s exp.

Historie scintilačních materiálů začíná s objevem rtg. paprsků v listopadu r. 1895 ...

CaWO<sub>4</sub>  
práškový  
v r. 1896

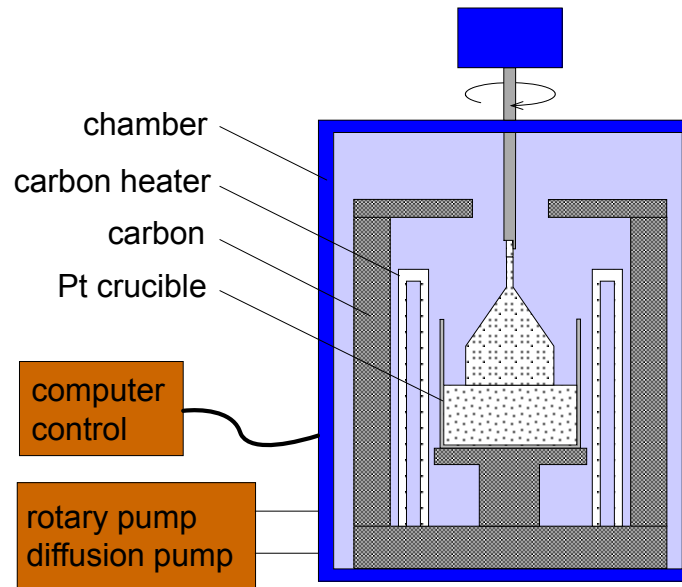
### Objemové monokrystaly



Year of introduction of a scintillation material



# Czochralského technologie



Yoshikawa Lab,  
IMRAM,  
Tohoku university,  
Sendai, Japan

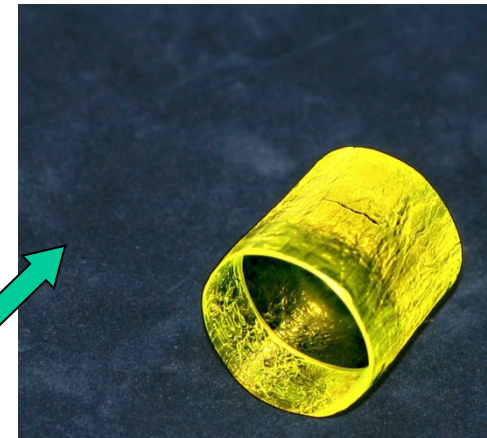


8inch-průměr BaF<sub>2</sub>

PbWO<sub>4</sub>, FZÚ AV, ČR



YAlO<sub>3</sub>:Ce, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce,  
CRYTUR, Turnov, ČR

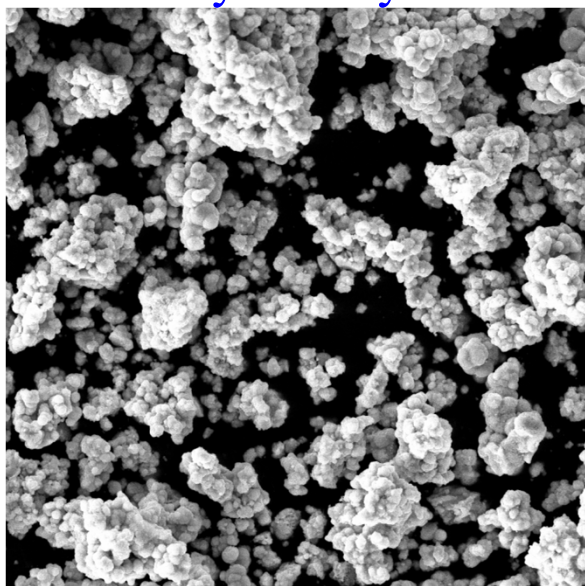


# Jiné pevnolátkové systémy a technologie



Epitaxní tenké vrstvy ( $\mu\text{m}$ ), Y(Lu)AG:Ce,

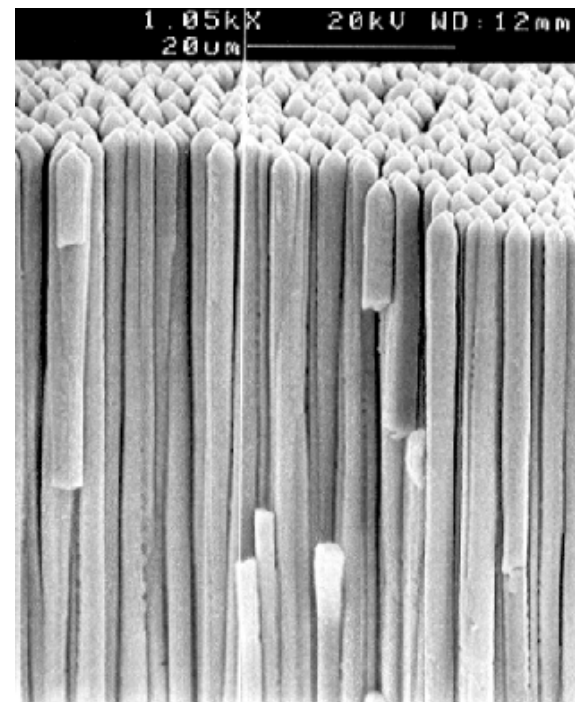
SrHfO<sub>3</sub>:Pb  
mikrokrytalický fosfor



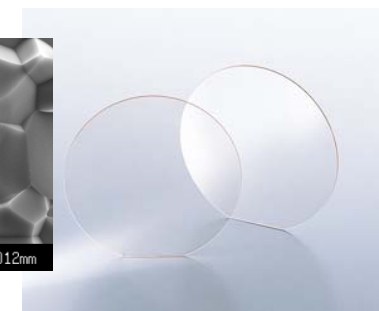
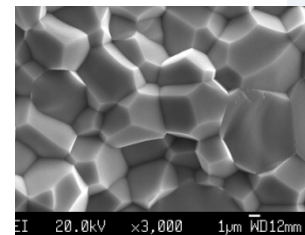
SEM MAG: 6.67 kx  
HV: 20.0 kV  
VAC: HiVac  
DET: SE Detector  
DATE: 10/07/08  
Device: TS5136XM  
20  $\mu\text{m}$   
Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging



Ce-dopované silikátové sklo,  
sol-gel technologie




Sloupcově rostlý CsI:Tl,  
průměr  $\sim 3 \mu\text{m}$ , délka  $> 0.5 \text{ mm}$



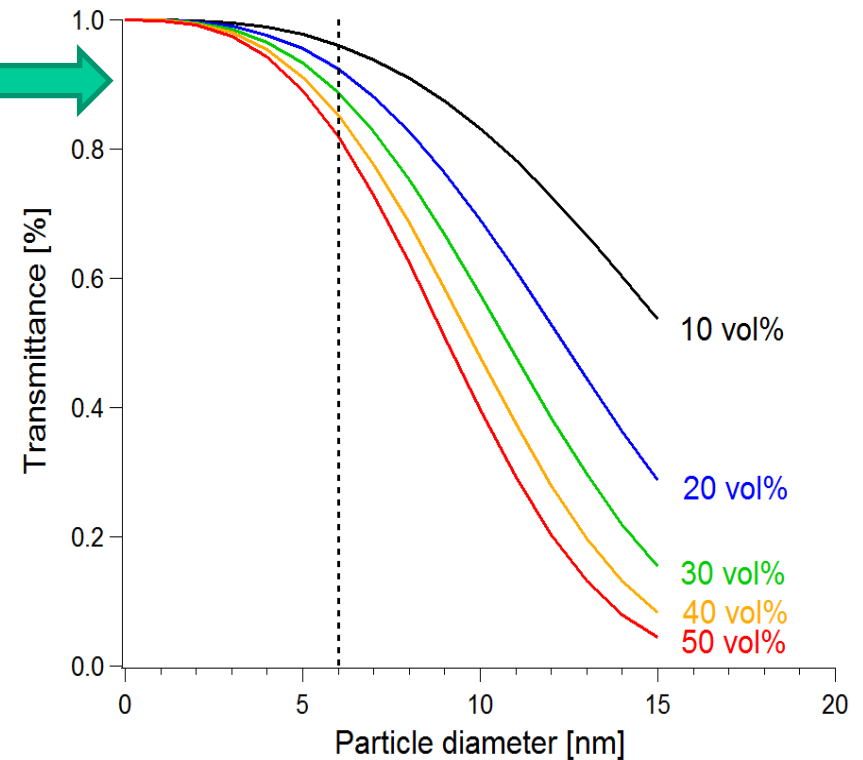
YAG:Ce-optická keramika

**Rozhraní a připovrchové defekty v těchto materiálech již hrají významnou roli!**

# Organicko-anorganické nanokompozitní materiály

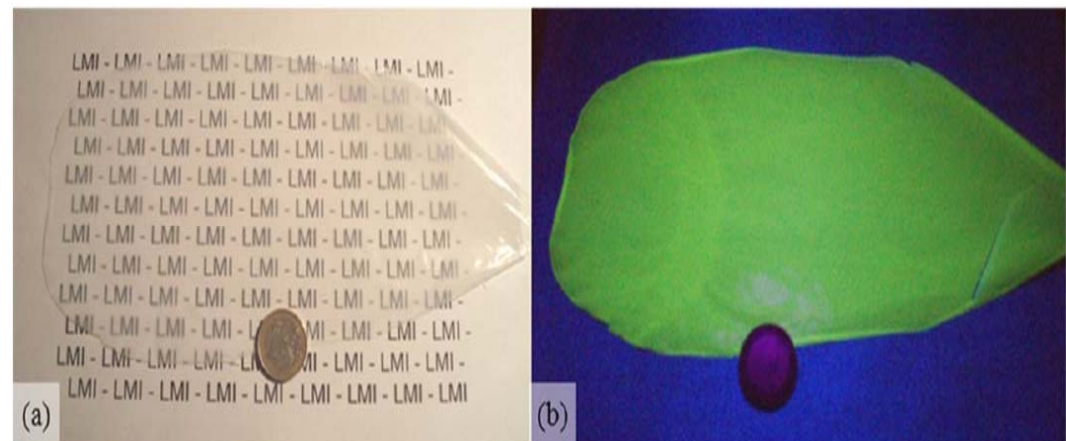
Vypočítaná transmittance kompositu:   $\text{Ce}^{3+}$ -dopovaný  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  nanoscint. v polystyrenovém nosiči, tl. 1 cm

Energie deponovaná ve scintilační nanofázi je v relativním měřítku výrazně větší než její relativní objem díky vyšší hustotě a eff. at. Číslu v porovnání s nosičem!



PVP folie plněná YGG:Tb-nanoscintilátorem: (a) v denním světle, (b) a pod UV světlem

Potdevin, et al, *Langmuir*, **28**, 13526-13535(2013)





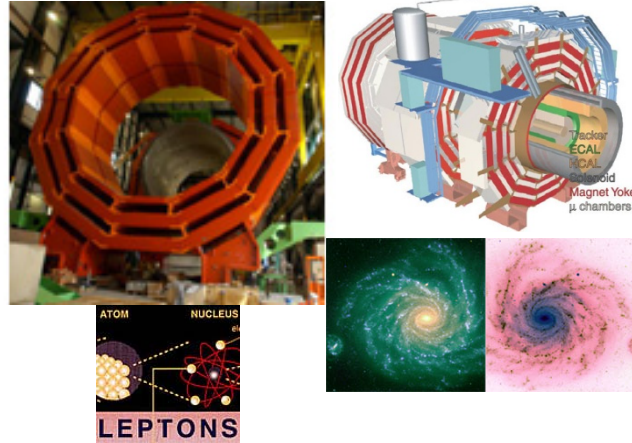
# Applications of scintillators

## Medical application



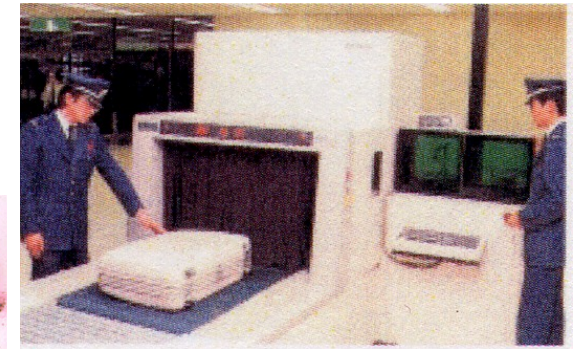
PET, SPECT, CT

## High energy physics



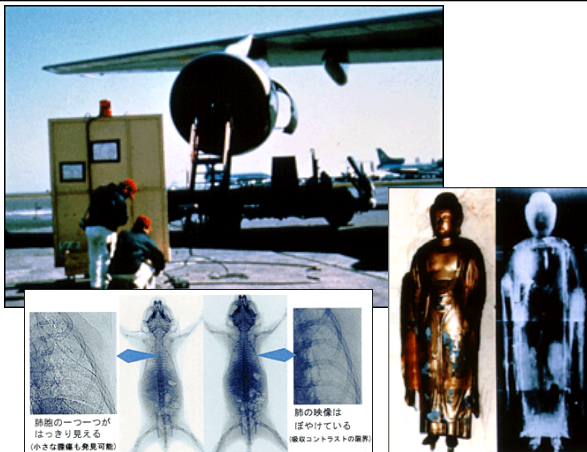
Particle physics, ...

## Security check



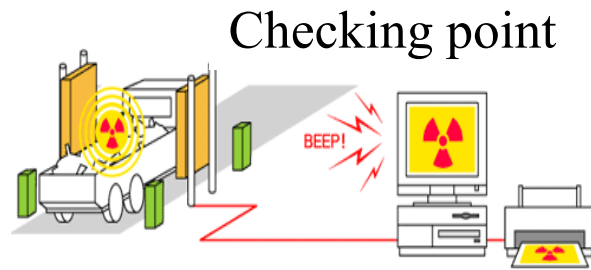
X-ray scanning

## Nondestructive analysis



Computed tomography

## X&Neutron-based



Remote detection

## Other applications



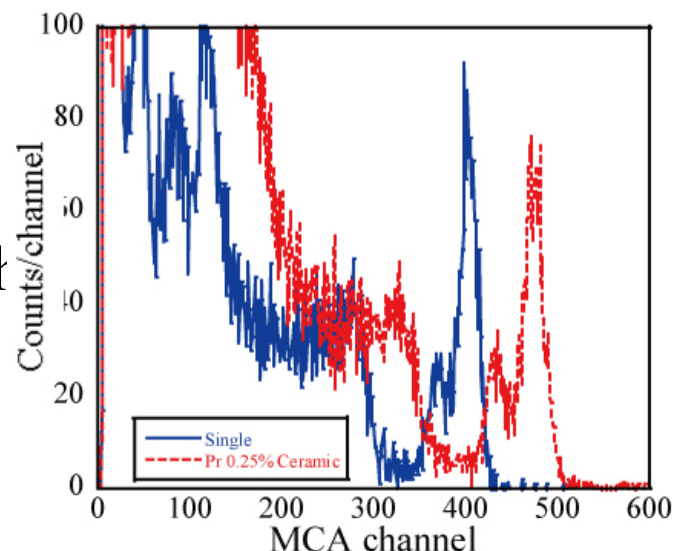
Hazards, disasters, geology

# Vybrané výsledky projektu

## Objemové materiály: a) optické keramiky (OC)

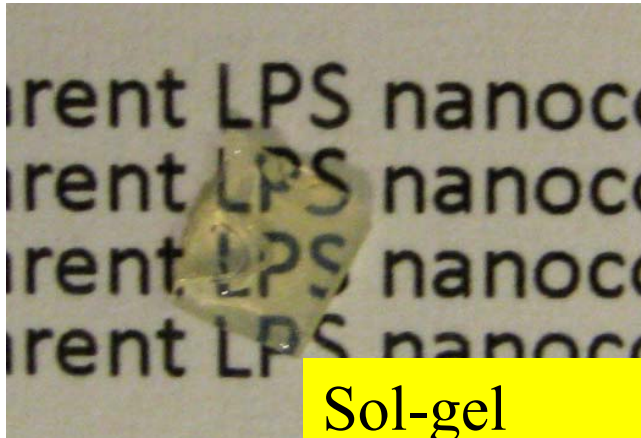
- ❑ **Vzorky YAG:Ce**, cca 120 pokusů, připravené v rámci konsorcia v kooperaci s dalšími českými subjekty vykazovaly **dobrou scintilační účinnost, ale nepřipustnou pórovitost**, tj. byly i při tloušťkách kolem 1 mm **neprůhledné**.
- ❑ **V kooperaci s čínskými laboratořemi** byl studován (negativní) **vliv přídavných složek, tzv. katalyzátorů sintrace**, na scintilační vlastnosti Pr-dopovaného LuAG (Shen et al, JACS **95** 2130 (2012))
- ❑ **V kooperaci s japonskými laboratořemi** byla charakterizována OC z Konoshima Co. Pr-dopovaného LuAG se světelným výtěžkem převyšujícím výtěžek nejlepších monokrystalických vzorků z CRYTUR a Furukawa Co.

(Yanagida et al, . IEEE TNS **59**, 2146 (2012))

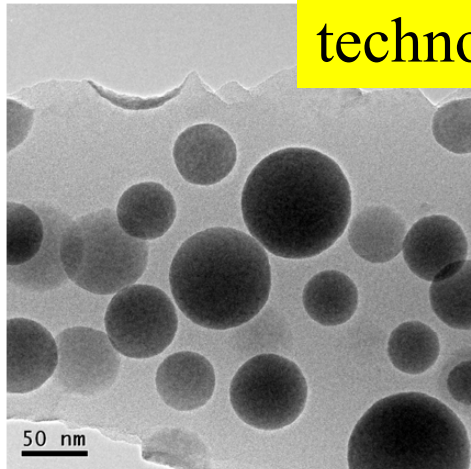


# Objemové materiály: b) nanokomposity

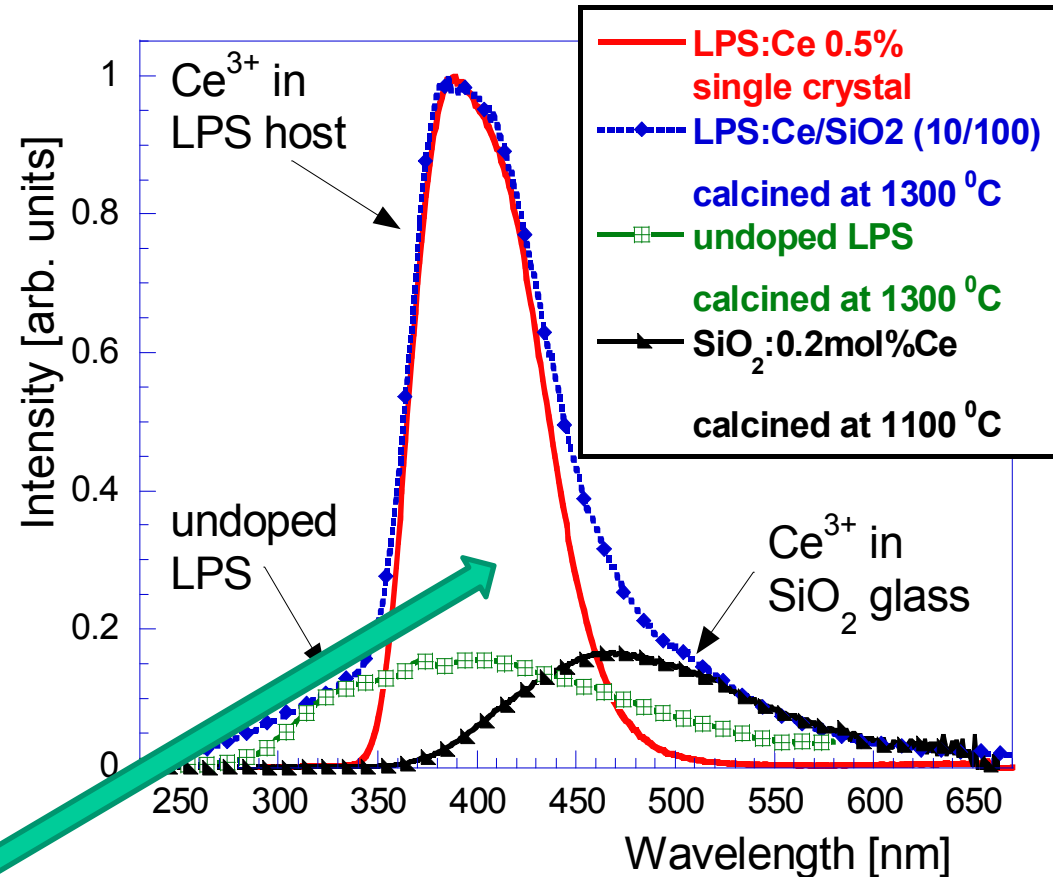
## Nanopyrosilikátová fáze $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ v silikátovém skle ( $\text{SiO}_2$ )



Sol-gel technologie



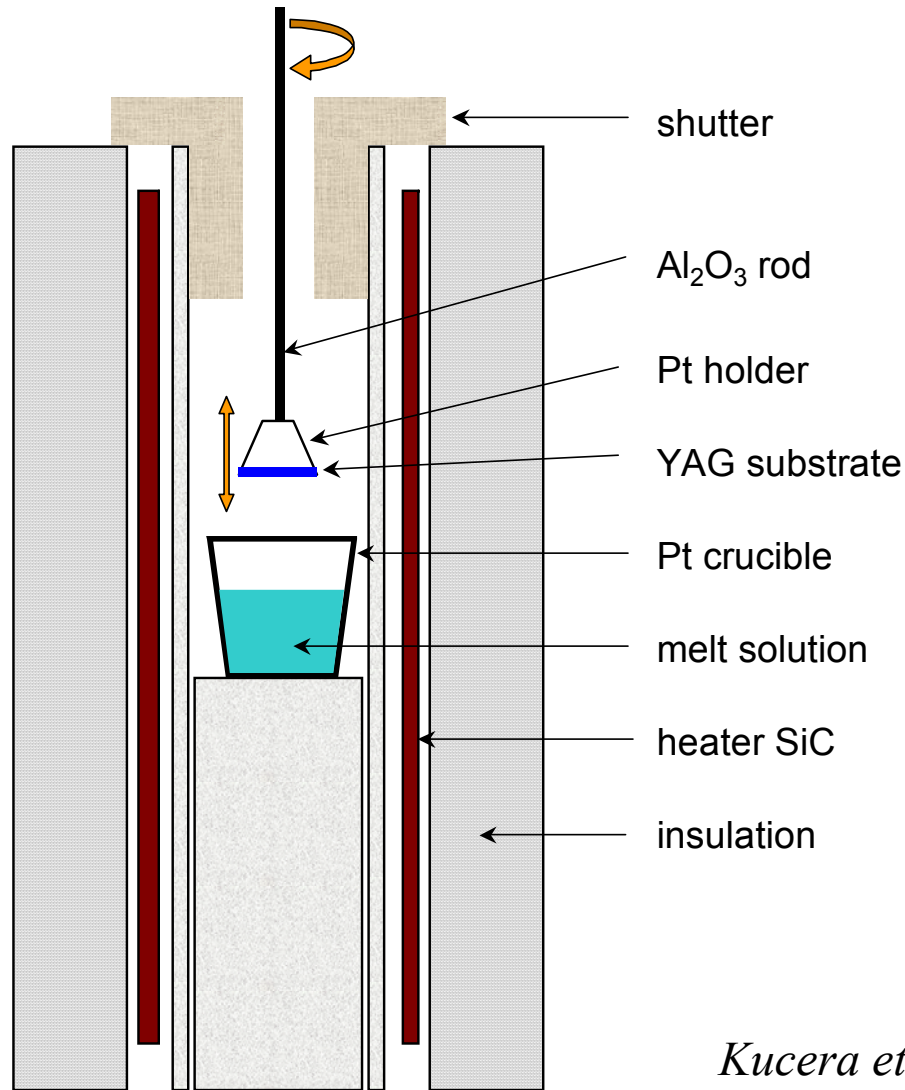
HR TEM obrázek:  
 $\text{SiO}_2/\text{LPS}=100/20$   
žháno při  $1150^\circ\text{C}$ .



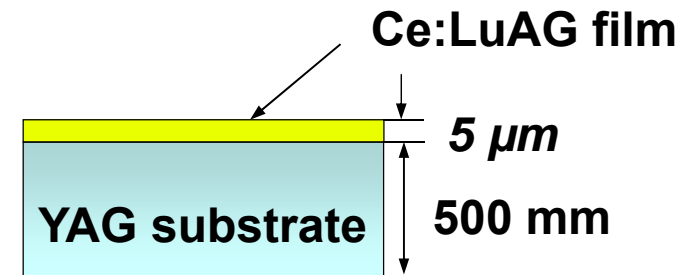
Radioluminiscenční spektra (rtg., 40 kV):  
**LPS:Ce monokrystal (červeně)**, **LPS:Ce/SiO<sub>2</sub> nanokomposit (modře)**, **nedopovaný LPS prášek (zeleně)** a **SiO<sub>2</sub>:Ce sklo (černě)**



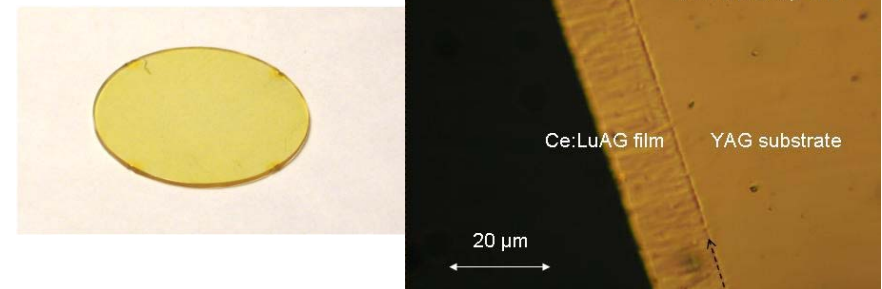
# Tenkovrstvé scintilátory připravené kapalnou epitaxií



**Ce<sup>3+</sup>: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce:LuAG)**



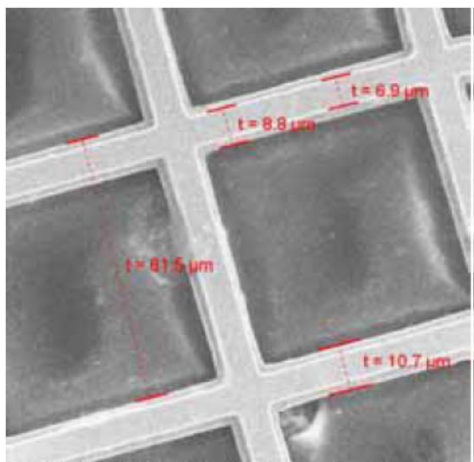
**Sample Ø 20 mm**



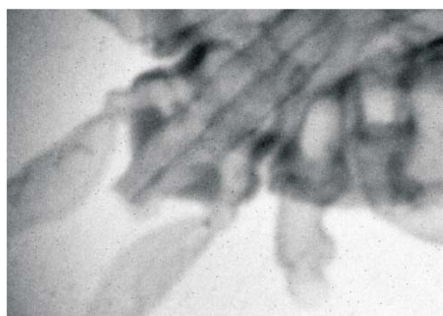
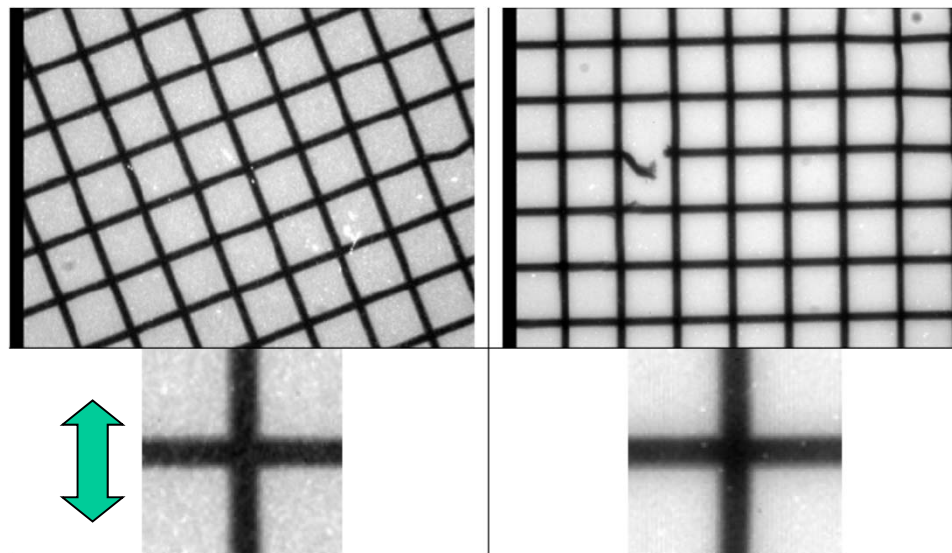
*Kucera et al., IEEE TRANS. NUCL. SCI. 55, 1201-1205 (2008)*



# 2D-zobrazování s vysokým rozlišením

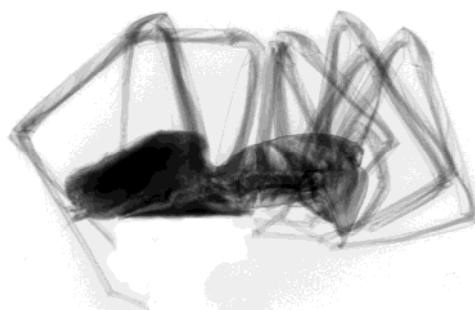


**SEM obrázek:  
8  $\mu\text{m}$  Au-drát. mřížka**

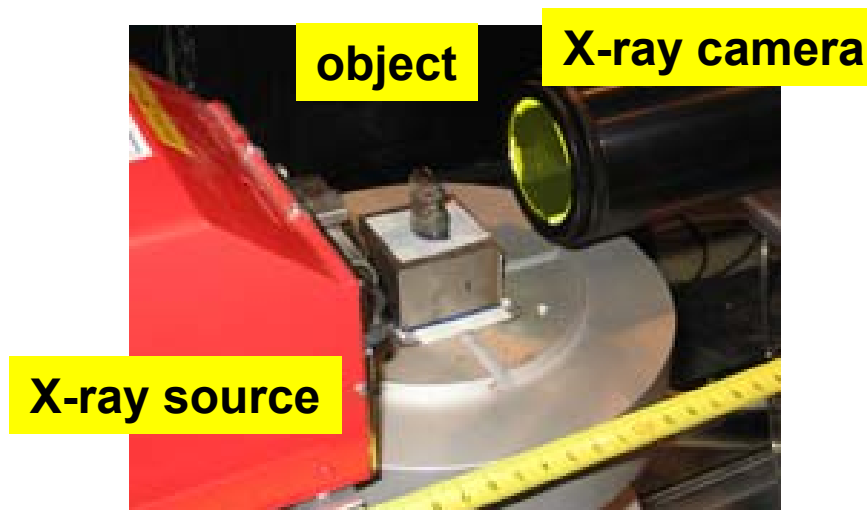


**Hlava klíštěte**

Zobrazování malých biol. objektů,  
komerční rtg. kamera CRYTUR

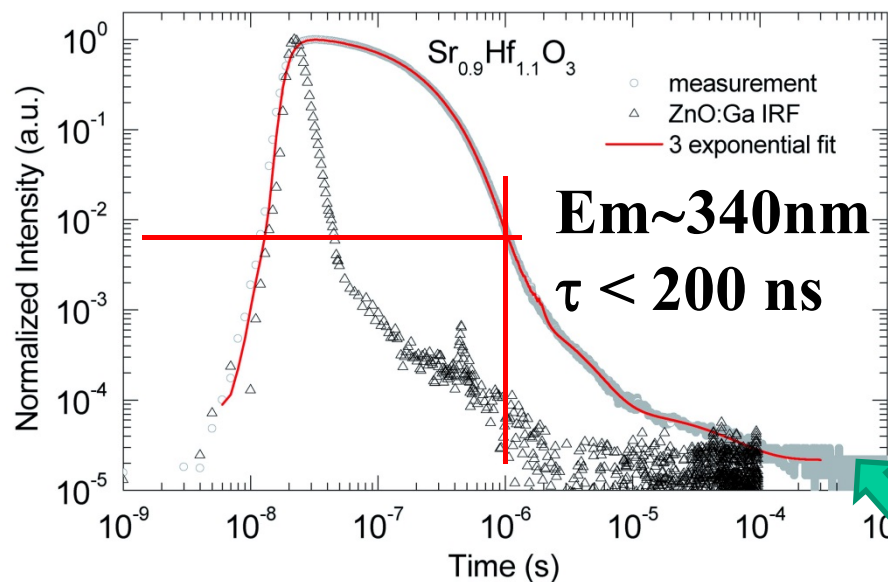


**Pavouk**

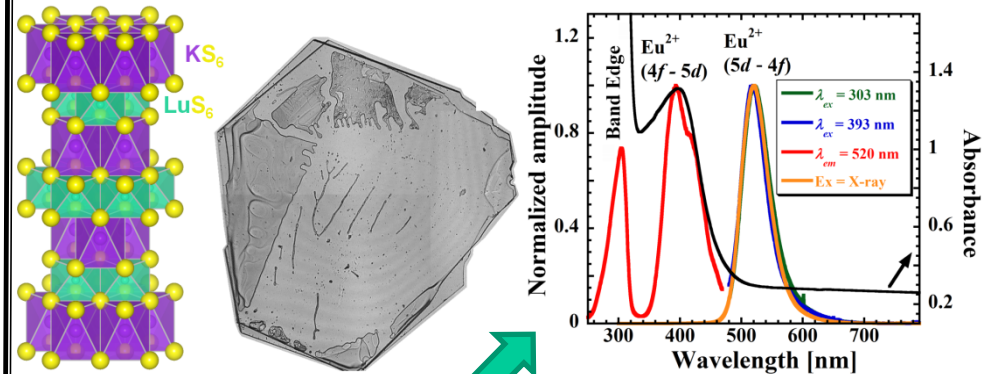


# Nové materiálové systémy pro práškové scintilátory

P. Boháček, M. Nikl, B. Trunda,  
V. Studnička, *Anorganický  
scintilátor na bázi hafničitanu  
strontnatého s nadbytkem hafnia  
nebo zirkoničitanu strontnatého  
s nadbytkem zirkonu. Patentový  
spis ČR 302687, 31.8.2011*



**PV2012-666(667)** : L. Havlák, V. Jarý, M. Nikl, J. Bárta, P. Boháček, *Anorganický scintilátor na bázi sulfidu draselno-lutecitého dopovaného europiem (Cerem).* Podáno 27.9. 2012.



Ultraúčinný fosfor (i pro white-LED)

Ultranižké dosvěcování v řádu  $\mu\text{s}$

# Nanofosfory (zrno o velikosti pod 100 nm)

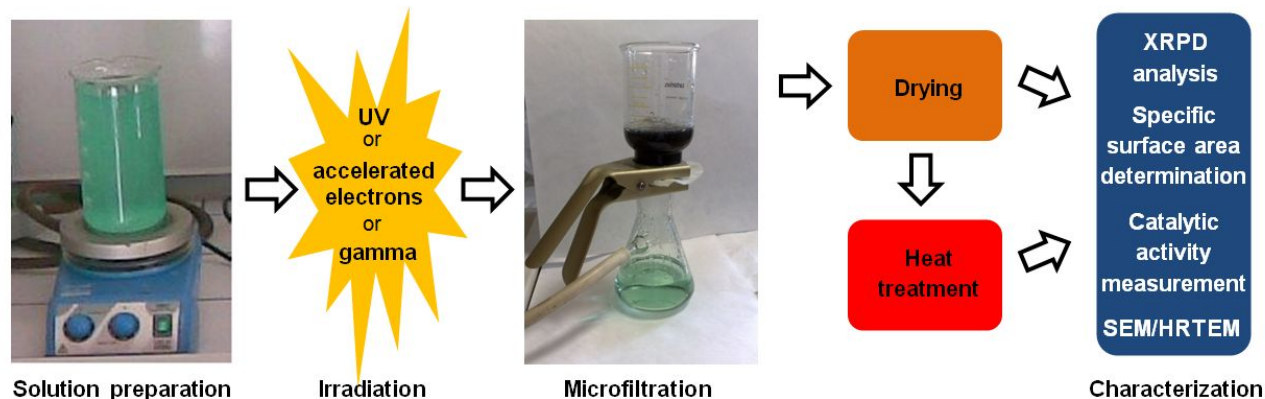
- **Moderní bio-medicínské aplikace** – fotodynamická terapie (PDT)
- **Vstupní materiály** pro přípravu optických keramik
- **Průhledné objemové nanokompozitní materiály** ( zrna <30 nm)
- **Studium rozměrově závislých charakteristik**
  - quantum size effect in exciton absorption/emission (CdS)
  - nonlinear optical phenomena
  - mechanism of radiative recombination

Srovnání nanomateriálu s jeho objemovým ekvivalentem, pokud je možné, je vždy velice cenné.

# Radiační metoda ( V. Čuba, FJFI ČVUT)

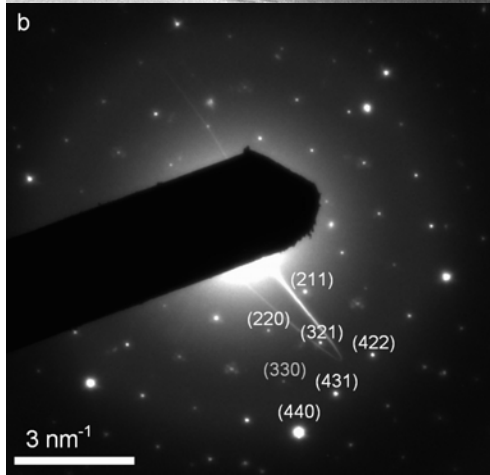
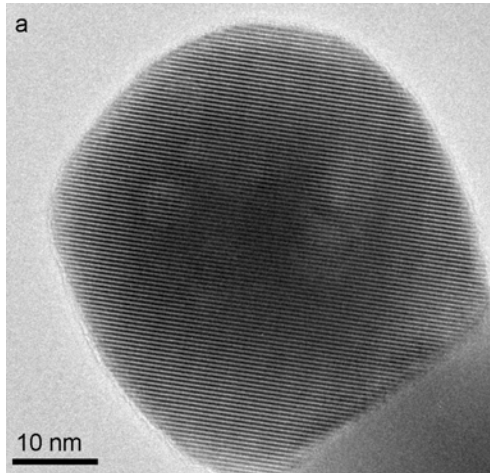
snadná cesta k přípravě oxidových nanokrystalů

- ❑ Ozáření vodných roztoků obsahujících prekursorů (*rozpuštěné soli kovů a tzv. vychytávače radikálů*) ionizujícím nebo jen UV zářením
- ❑ Reakce prekursorů s excitovanými stavy nebo produkty radiolýzy-fotolýzy vodného roztoku
- ❑ Formování nanomorfologické pevné fáze
- ❑ Separace pevné fáze
- ❑ Charakterizace, další zpracování





# Separace a zpracování pevné nanofáze

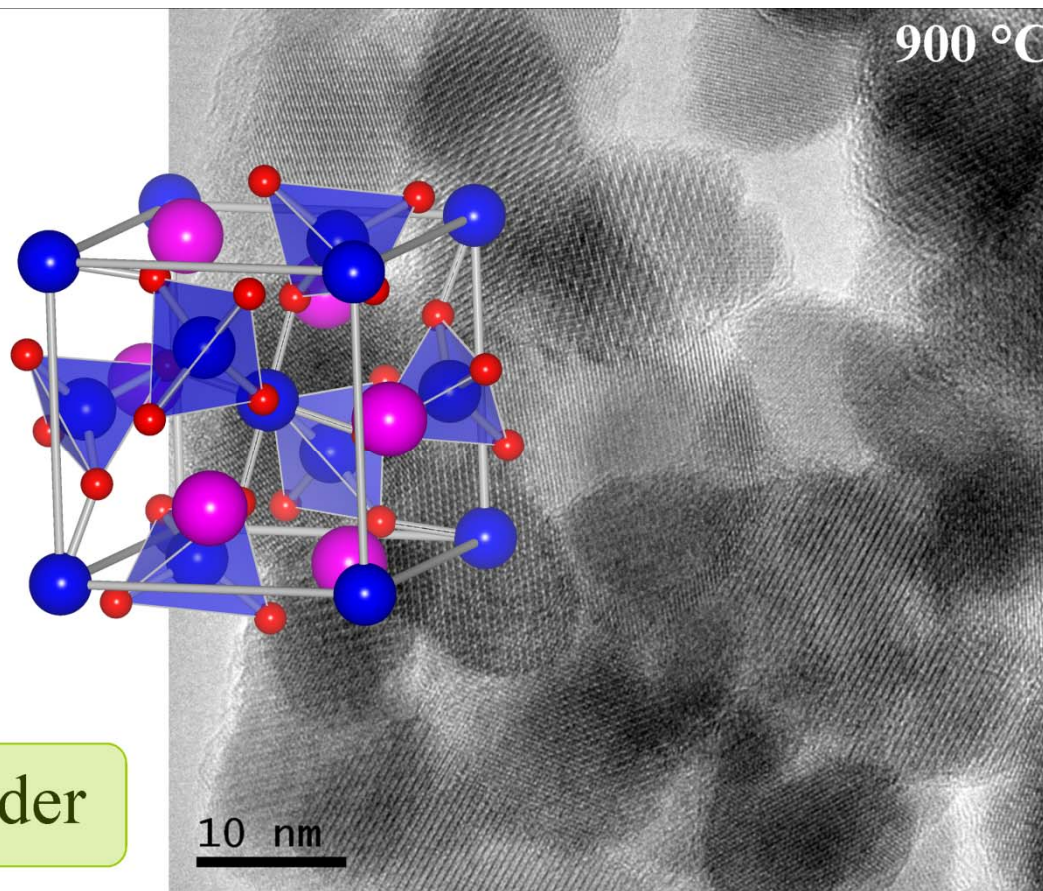
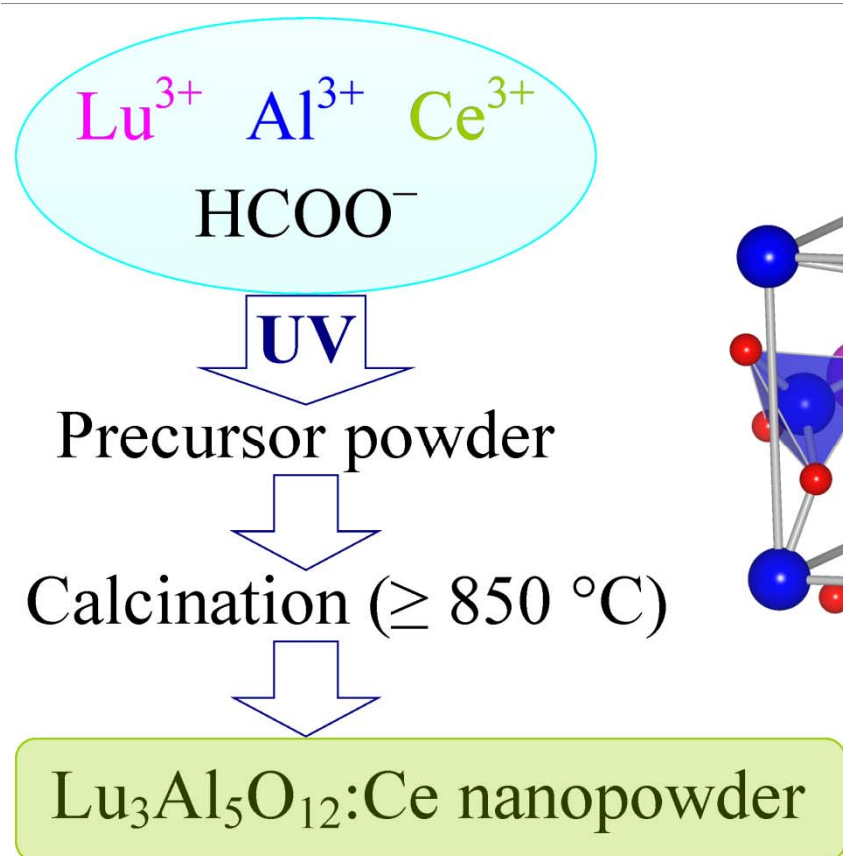


$Y_2O_3$  nanokrystaly  
(UV ozáření)

- Separace mikrofiltrací
- Sušení při laboratorní teplotě
- Žihání v definované atmosféře



# *Lutetium-aluminium garnet (LuAG)*



Připraveny dotace Ce, Pr a Eu, **vhodný kandidát na PDTX aplikaci!**

*Barta et al, J. Mater. Chem. 22, 16590–16597 (2012)*

# *Navazující projekty a aktivity:* **Fotoindukovaná výroba nanomateriálů – anorganických oxidů**

- Výzva 7.3 OP VaVpI
- „Individuální aktivita“ v projektu **ČVUT Materiálový výzkum pro InovaSEED** – projekt i aktivita hodnoceny velmi kladně, 4. místo z cca 40-ti hodnocených projektů
- **Do tohoto projektu byl řešitelský kolektiv kJch FJFI ČVUT vedený V. Čubou** přizván na základě dosažených výsledků a získaných patentů v rámci projektu KAN 300100802
- Rozpočet aktivity cca 1.5 mil. Kč/rok
- Trvání: 2 roky
- Cíle aktivity:
  - 1. rok: vybudování poloprovozní aparatury pro fotochemickou výrobu nanoprášků, demonstrace její funkčnosti
  - 2. rok: komercializace technologie
- Lidé: 4 x 0.5 úvazku vědeckých pracovníků ČVUT

*Navazující projekty a aktivity:* **Anorganické nanoscintilátory: netradiční syntéza a rozměrově závislé charakteristiky.**

Grant udělen Grantovou agenturou ČR

Účastníci projektu:

FZÚ AV ČR (E. Mihóková) & FJFI ČVUT (V. Čuba)

Doba řešení : 4 roky, 2013 – 2016

Celkový rozpočet: 8 056 tis. Kč



*Navazující projekty a aktivity:* **Pokročilá materiálová řešení pro tenkovrstvé scintilátory a transformátory světla.**

Grant udělen Grantovou agenturou ČR

☐ Účastníci projektu:

FZÚ AV ČR (M. Nikl) & MFF UK (M. Kučera)

☐ Doba řešení : 4 roky, 2012 – 2015

☐ Celkový rozpočet: 9 686 tis. Kč

*Navazující projekty a aktivity:* **Nové monokrystalické materiály pěstované EFG technologií a jejich použití v hi-tech aplikacích.**

Grant udělen Technologickou agenturou ČR

☐ Účastníci projektu:

CRYTUR (J. Houžvička) & Preciosa Figurky (J. Kocour) &  
FZÚ AV ČR (M. Nikl)

☐ Doba řešení : 4 roky, 2011 – 2014

☐ Celkový rozpočet: 25 811 tis. Kč

z toho neveřejné zdroje 8 561 tis. Kč

# Počítatelné výstupy projektu **KAN300100802**

- **50 publikací v impaktovaných mezinárodních časopisech**
- **6 publikací v neimpaktovaných mezinárodních časopisech**
- **13 publikací ve sbornících konferencí**
- **4 kapitoly v knize**
- **6 udělených národních patentů**
- **5 přihlášek patentů (z toho jedna evropská)**

Konsorcium projektu děkuje GA AV za udělení tohoto projektu, který zásadním způsobem přispěl k rozvoji spolupráce a výzkumných aktivit u všech partnerů konsorcia.



Děkuji za  
pozornost