

Mikrovlnná syntéza nanočástic oxidu zinečnatého pro optoelektronické aplikace

Kamila Kuželová

Bakalářská práce
2021

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Kamila Kuželová
Osobní číslo:	T18526
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Mikrovlnná syntéza nanočástic oxidu zinečnatého pro optoelektronické aplikace

Zásady pro vypracování

Student vypracuje rešerši na téma: Metody syntézy ZnO nanočástic. Aplikace ZnO v optoelektronických zařízeních s důrazem na organické LED diody.

Student připraví ZnO nanočástice pomocí mikrovlnné metody. Tyto nanočástice student následně použije k přípravě nanokompozitních vrstev s opticky aktivním polymerem. Důraz bude kladen na studium velikosti nanočástic, na povrchovou modifikaci a na možnost řízení tvaru či velikosti připravených nanočástic.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Deshmukh, R.; Niederberger, M. *Chem. – A Eur. J.* **2017**, 1730.
2. Schutz, M. B.; Xiao, L.; Lehnen, T.; Fischer, T.; Mathur, S. *Int. Mater. Rev.* **2017**, 6608 (December), 1-34.
3. Ozgur, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoc, H. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98 (4), 41301.
4. Pan, Y. J.; Chen, J.; Huang, Q.; Khan, Q.; Liu, X.; Tao, Z.; Zhang, Z.; Lei, W.; Nathan, A. *ACS Photonics* **2016**, acsphotronics.5b00267.
5. Schmidt-Mende, L.; MacManus-Driscoll, J. L. *Mater. Today* **2007**, 10 (5), 40-48.
6. Zhao, S.-L.; Kan, P.-Z.; Xu, Z.; Kong, C.; Wang, D.-W.; Yan, Y.; Wang, Y.-S. *Org. Electron.* **2010**, 11 (5), 789-793
7. Moons, E. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 12235 (14), 12235-12260.

Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. David Škoda, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se věnuje přípravě nanočástic ZnO mikrovlnnou syntézou. Hlavním cílem bylo sledovat vlivy dopantů na modifikace šířky zakázaných pásů za účelem dosažení optimálních vlastností pro optoelektronické aplikace. Pro tyto účely byly připraveny nanočástice ZnO dopované manganem a vanadem, které byly v rámci bakalářské práce studovány v polymerních LED diodách (PLED). Dále byly připraveny nanočástice ZnO v přítomnosti melaminu, u kterých byl předpokládán vznik defektů ve struktuře ZnO a možné změny šířky zakázaného pásu. Díky možnosti přípravy nanodisperzních koloidů v toluenu bylo možné s MEH-PPV polymerem vytvořit nanokompozitní vrstvu pro diody a charakterizovat je dle jejich elektroluminiscenčních spekter.

Klíčová slova: oxid zinečnatý, nanočástice, mikrovlnná syntéza, dopování, mangan, vanad, MEH-PPV polymer, PLED

ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on synthesising ZnO nanoparticles using microwave assisted reactions. The main goal was to observe the influences of dopants on band gap width modifications allowing user to reach the optimal properties for optoelectronic applications. For this purpose, nanoparticles doped with manganese and vanadium were synthesized and studied in PLED. Then, ZnO nanoparticles with melamine were synthesized with expectation of defects in ZnO structures and possible changes of band gap width. By synthesizing the nanodispersed colloids in toluene we were able to create a nanocomposite layer with MEH-PPV polymer for diodes and characterize them by their elektroluminiscence spectrum.

Keywords: zinc oxide, nanoparticles, microwave synthesis, doping, manganese, vanadium, MEH-PPV polymer, PLED

Touto formou bych chtěla v první řadě velmi poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Mgr. Davidovi Škodovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, ochotu spolupráce, trpělivost a čas, který mé práci věnoval. Dále bych ráda poděkovala Ing. Jakubovi Ševčíkovi, Ph.D., Ing. Pavlovi Urbánkovi, Ph.D. a Mgr. Michalovi Urbánkovi, Ph.D. za pomoc při přípravě PLED diod, měření šířky zakázaného pásu a za pořízení TEM snímků. V neposlední řadě bych také ráda poděkovala mé rodině za podporu a trpělivost během let studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 OXID ZINEČNATÝ	11
1.1 STRUKTURA	11
1.2 VLASTNOSTI.....	12
1.2.1 Chemické vlastnosti	12
1.2.2 Elektrické vlastnosti	13
1.2.3 Optické vlastnosti.....	13
1.2.4 Tepelné a mechanické vlastnosti.....	13
1.3 POUŽITÍ	13
1.3.1 Gumárenství	13
1.3.2 Průmysl laků a nátěrových hmot.....	14
1.3.3 Výroba skla a keramiky	14
2 NANOČÁSTICE ZNO	15
2.1 METODY PŘÍPRAVY NANOČÁSTIC ZNO.....	15
2.1.1 Metalurgické procesy	16
2.1.2 Fyzikální metody.....	16
2.1.3 Chemické metody.....	16
2.2 OPTOELEKTRONICKÉ VLASTNOSTI ZNO NANOČÁSTIC	18
2.2.1 Pásová struktura pevných látek.....	19
2.2.2 Úprava vlastností dopováním ZnO	21
3 MIKROVLNY	22
3.1 HISTORIE	22
3.2 MIKROVLNNÉ ZÁŘENÍ	22
3.3 PRINCIP MIKROVLNNÉHO OHŘEVU.....	23
3.4 MIKROVLNNÁ SYNTÉZA NANOČÁSTIC	24
II PRAKTICKÁ ČÁST	25
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	26
4.2 METODY CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ.....	26
5 DISKUZE VÝSLEDKŮ	33
5.1 NANOČÁSTICE ZNO DOPOVANÉ MANGANEM A VANADEM	33
5.2 NANOČÁSTICE ZNO PŘIPRAVENÉ V PŘÍTOMNOSTI MELAMINU.....	41
5.3 PLED S PŘIPRAVENÝMI NANOČÁSTICEMI.....	44
ZÁVĚR	47
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
SEZNAM OBRÁZKŮ	53
SEZNAM TABULEK.....	55

ÚVOD

Oxid zinečnatý je jedinečný polovodič, který dnes nachází své uplatnění v nejrůznějších technologických odvětvích. Již dlouhou dobu je hojně používán v plastikářském, gumárenském a farmaceutickém průmyslu. Své využití má dnes pro své skvělé optoelektronické a piezoelektrické vlastnosti mimo jiné v pokročilých aplikacích, např. v nejrůznějších senzorech, solárních článcích, LED, nanodrátech atd. Právě díky rozšíření těchto pokročilých aplikací byla věnována značná pozornost nejrůznějším sub-mikro a nanostrukturám ZnO a jejich přípravě. Tato bakalářská práce pojednává především o mikrovlnné syntéze nanočástic ZnO.

Získané nanočástice budou použity k přípravě nanokompozitních vrstev s opticky aktivním polymerem. Dále bude v této bakalářské práci zkoumán vliv dopantů na výsledné optoelektronické aplikace, přičemž očekávaný může být rozvoj aplikačního potenciálu v oblasti optoelektroniky.

Literární rešerše je rozdělena do tří stěžejních kapitol. První kapitola pojednává o oxidu zinečnatém, jeho vlastnostech, struktuře a základnímu využití. Druhá kapitola poskytuje základní informace o nanočásticích oxidu zinečnatého, jejich optoelektronických vlastnostech a metodách jejich přípravy. Třetí kapitola je věnována mikrovlnám a samotné mikrovlnné syntéze.

Praktická část následně popisuje přípravu a charakterizaci nanočástic ZnO dopovaných manganem a vanadem a nanočástic ZnO připravených v přítomnosti melaminu a shrnuje naměřené výsledky, které jsou v následující kapitole diskutovány.

V závěru této bakalářské práce se nachází účelné shrnutí celého experimentu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

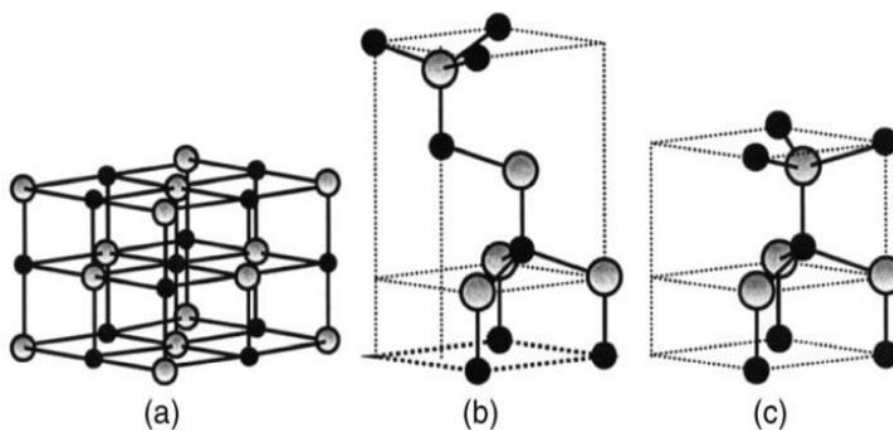
1 OXID ZINEČNATÝ

Oxid zinečnatý je díky svým jedinečným fyzikálně-chemickým vlastnostem důležitým víceúčelovým materiálem v průmyslových odvětvích. Z historického hlediska je jeho použití datováno do doby cca 200 let před naším letopočtem ve starém Římě, kde vznikal jako vedlejší produkt na stěnách pecí při výrobě mosazi tavením zinkové a měděné rudy. Tento bílý prášek byl dále čištěn a přidáván do balzámů a mastí k léčbě kožních onemocnění. Pro tyto účely se díky svým antibakteriálním účinkům používá dodnes pro kalamínové preparáty (ZnO s 0,5% podílem Fe_2O_3). Až do poloviny 19. století byl výhradně využíván pro výrobu keramiky díky vysoké tepelné kapacitě, stabilitě a nízkému koeficientu teplotní roztažnosti. Následně se oxid zinečnatý začal přidávat do kaučukových směsí pro zkrácení doby vulkanizace. V poslední době je velmi intenzivně zkoumán právě díky jeho specifickým vlastnostem, jako je např. biokompatibilita, antibakteriální účinky, UV ochranné vlastnosti, dobrá chemická, tepelná a mechanická stabilita a elektrické, optické a piezoelektrické vlastnosti [1–3]

I když je oxid zinečnatý intenzivně zkoumán už od 20. let 20. století, jeho systematický výzkum začal až s objevem polovodičového tranzistoru (Bell 1947). Ve vědě o materiálech je oxid zinečnatý popsán jako polovodič patřící do skupiny II-VI. Při pokojové teplotě má velkou vazebnou energii (60 meV). Díky své šířce zakázaného pásu 3,37eV (při teplotě 300 K) je ZnO ve viditelném elektromagnetickém spektru transparentní a lze jej proto použít jako transparentní vodivý oxid. Toho lze využít právě v optoelektronických zařízeních. [2]

1.1 Struktura

Oxid zinečnatý se v přírodě nachází v podobě minerálu, zvaného zinkit, který může mít žlutou nebo červenou barvu. Tato barva je dána tím, že kromě zinku jsou v zinkitu přítomny i prvky mangan a železo. Objeven byl roku 1810 Bruceem v New Persey (USA). V dnešní době se nejčastěji tento materiál vyskytuje jako tzv. zinková běloba. Krystalizuje ve třech krystalografických strukturách. Termodynamicky nejstabilnější Wurtzitova struktura, zinc blende struktura, kterou je možno stabilizovat pouze při růstu na substrátech s kubickou mřížkou a rocksalt struktura, kterou lze získat pouze za vysokých tlaků (kolem 10 GPa). Všechny tyto struktury jsou zobrazeny na obrázku 1.[4,5]



Obrázek 1: Zobrazení krystalových struktur ZnO: a) rocksalt, b) zinc blende, c) hexagonální wurtzite. Šedé koule – Zn, černé koule – O.[3]

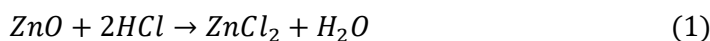
Každý kation zinku (znázorněn šedou barvou) je obklopen čtyřmi anionty kyslíku (znázorněny černou barvou) a každý anion kyslíku je obklopen čtyřmi kationty zinku. Toto tetraedrické uspořádání je typické pro kovalentní vazbu sp^3 , za určitých podmínek však mají tyto materiály také významný iontový charakter. [4,5]

1.2 Vlastnosti

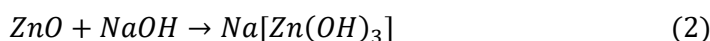
1.2.1 Chemické vlastnosti

Oxid zinečnatý je bílá práškovitá látka. Jeho molární hmotnost je $81,408 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a hustota je $5,606 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Krystalický ZnO je schopný změnit svou barvu v důsledku změny teploty, tzn. je termochorický. Při zahřívání přechází z bílé na žlutou, při ochlazení se pak opět vrací do bílého zbarvení. Jedná se o amfoterní oxid, který se téměř nerozpouští ve vodě, ale rozpouští se [5]: [5]

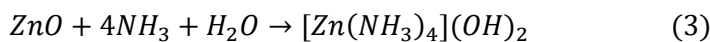
- v kyselinách za tvorby zinečnatých solí:



- v hydroxidech za tvorby tri-, tetra- a hexahydroxozinečnanů:



- A v koncentrovaném vodném roztoku amoniaku:



1.2.2 Elektrické vlastnosti

ZnO má i při pokojové teplotě poměrně široký pás zakázaných energií, 3,3–3,8 eV. To má za následek značné výhody, jako jsou vyšší průrazné napětí, nižší elektronový šum a schopnost vydržet silné elektrické pole. Pro úpravu elektrických vlastností a vodivosti je zde možnost přidat nejrůznější příměsi – dopovat. Typy dopování jsou dále popsány v kapitole 2.2.2.[5]

1.2.3 Optické vlastnosti

Při pokojové teplotě má ZnO šířku zakázaného pásu (tzv. band gap) 3,3–3,8 eV, což odpovídá vlnové délce 380–326 nm. Optických vlastností ZnO je využíváno v celé řadě technologických aplikací, jako např. LED, DSSC, LASER a mnoho dalších. Optickou charakterizací ve fotoluminiscenční spektroskopii je možno získat informace o zakázaném pásu, defektech, nebo kvalitě krystalové mřížky. [6]

1.2.4 Tepelné a mechanické vlastnosti

ZnO vyniká mezi ostatními polovodiči svou tepelnou vodivostí ($50 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ při pokojové teplotě), nízkou tepelnou roztažností ($3 \cdot 10^{-6}$ až $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ při pokojové teplotě), vysokou tepelnou kapacitou (okolo $40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), při teplotách kolem $630 \text{ }^\circ\text{C}$ se zvýší až na $50 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ a vysokou teplotou tání.[3]

1.3 Použití

Používá se především v průmyslu laků a nátěrových hmot (zinková běloba, práškové pigmenty), gumárenském a plastikářském průmyslu (vulkanizační činidlo, aktivátor vulkanizace) a v průmyslu výroby skla a keramiky (křišťálová a optická skla, sklokeramika). Průmyslově se vyrábí spalováním par zinku v proudu vzduchu, laboratorně se dá připravit termickým rozkladem např. hydroxidu zinečnatého, dále pak např. rozkladem uhličitanu zinečnatého nebo dusičnanu zinečnatého. [7,8]

1.3.1 Gumárenství

Mezi nejběžnější a nejrozšířenější způsoby vulkanizace nenasyčených polydienů a jejich kopolymerů patří bezesporu vulkanizace sírou při teplotách 140 až $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Ta je ale sama o sobě pomalá, málo účinná a vlastnosti vulkanizátů nejsou zcela dostačující. Proto je vhodné reakci urychlit přidáním aktivátorů (oxidy kovů a mastné kyseliny) nebo organických urychlovačů (thiazoly, thiuramy, guanidiny, sulfonamidy aj.). Nejběžnějším

aktivátorem vulkanizace je právě ZnO, protože má největší účinek v izoprenovém a přírodním kaučuku. Kromě urychlení vulkanizace se také využívá jako vulkanizační činidlo při síťování pomocí reaktivních substituentů (např. chloroprenového nebo chlorosulfonového kaučuku). Dříve byl také využíván jako gumárenský pigment. Dnes už se ale vzhledem k jeho ceně a menší kryvosti nepoužívá. [7,8]

1.3.2 Průmysl laků a nátěrových hmot

Oxid zinečnatý známý též pod názvem zinková běloba je v průmyslu nátěrových hmot hojně využívána pro její antikoroziční účinky. Právě proto jsou nátěrové hmoty ZnO využívány především v korozně agresivním prostředí. Antikoroziční vlastnosti jsou podstatně ovlivňovány tvarem a velikostí částic ZnO. Z hlediska velikosti částic vykazovaly lepší vlastnosti menší zinkové částice, což se tvaru týče, účinnější bariérou pro vodní páru byly nátěry pigmentované lamelárním zinkovým pigmentem namísto izomerických kulovitých částic. [7,8]

1.3.3 Výroba skla a keramiky

Pro svou vysokou kvalitu a optickou propustnost se ZnO využívá k výrobě optických skel, která jsou využívána pro optické aplikace (čočky, skla brýlí). Je také součástí tzv. křišťálových skel, které se používají pro uměleckou výrobu.

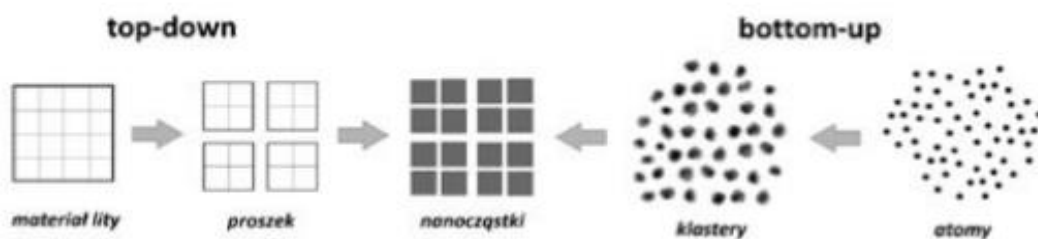
V keramice se používá ZnO dopovaný indiem jako konstrukční materiál, kde se díky svým elektrickým vlastnostem používá jako polovodič. Dále se může přidávat např. do sklokeramiky. [7,8]

2 NANOČÁSTICE ZnO

Nanočástice jsou částice, které mají alespoň jeden z jejich rozměrů v nanometrech. Přestože jejich rozměry jsou malé, mají velký povrch v porovnání s objemem a vykazují větší chemickou reaktivitu. Poslední dobou jsou nanočástice ZnO intenzivně zkoumány pro jejich specifické vlastnosti, které umožňují využití v mnoha průmyslových odvětvích. Pro člověka jsou netoxické a biokompatibilní, kromě toho mají vynikající antibakteriální účinky a jsou po fyzikální i chemické stránce stabilní. Dále chrání před UV zářením a mají významné optické, elektrické a piezoelektrické vlastnosti. Díky těmto skvělým vlastnostem je možné nanočástic využít v oblastech jako je elektronika, optoelektronika, optika, farmacie a kosmetika:[5]

2.1 Metody přípravy nanočástic ZnO

Nanočástice ZnO je možno využít pro různé aplikace v široké škále oblastí a lze je syntetizovat mnoha způsoby. Tyto způsoby lze rozdělit podle různých kritérií. Jedním ze způsobů rozlišení může být např. na chemické a fyzikální metody, dalším potom postupy na mokré a suché cestě. Také lze vybrané metody přípravy nanočástic oxidu zinečnatého rozlišovat podle experimentálních podmínek jako jsou teplota, tlak vlhkost atd. Z hlediska vytváření nanostruktur rozeznáváme dvě základní cesty, metoda „shora dolů“ (angl. top-down), která vede od makrolátky k nanostruktuře a spočívá ve zmenšování materiálu částic (toho lze docílit např. ultrazvukem, chemickým rozpouštěním, mechanickým drcením atd.) a metoda „zdola nahoru“ (angl. bottom-up), která je opačná. Při této metodě se jednotlivé molekuly skládají do větších seskupení, spojují se a vytvářejí složitější útvary. Podstata těchto metod je zobrazena na obrázku 2. Některými z nich jsou např. chemická redukce, tepelný rozklad, fotochemické, elektrochemické, sonochemické a mikrovlnné procesy. [5,9]



Obrázek 2: Ilustrace metody Top-down a Bottom-up. [5]

2.1.1 Metalurgické procesy

Metalurgické neboli hutní procesy jsou jedním ze základních způsobů, jak získat ZnO z rudy a odpadu výroby. Takto získaný ZnO lze rozdělit na dva typy. Jedním z nich je typ A, získaný přímým postupem (americký proces), druhým je potom typ B získaný nepřímým procesem (francouzský proces). Přímý proces je založen na redukci zinkové rudy (např. antracit) s následnou oxidací par zinku v rámci jednoho výrobního cyklu a ve stejném reaktoru. Takto připravený oxid zinečnatý obsahuje nečistoty ve formě sloučenin jiných kovů ze zinkových rud.

Výsledné částice ZnO mají převážně jehlicovitý tvar, někdy sféroidní. Nepřímým procesem je kovový zinek taven v peci a odpařován při cca 910 °C. Produkce ZnO je zapříčiněna okamžitou reakcí par zinku se vzdušným kyslíkem. Částice ZnO jsou transportovány chladícím kanálem a shromažďovány na filtrační stanici. Výsledný produkt je složen z aglomerátů s průměrnou velikostí částic od 0,1 do několika mikrometrů. Takto připravené částice ZnO mají převážně sféroidní tvar [10].

2.1.2 Fyzikální metody

Z energetického hlediska jde o velmi náročné procesy, které probíhají při vysokých teplotách a za velmi vysokých nebo naopak nízkých tlaků. Mezi tyto metody patří např. depozice z plynné fáze (PVD), která lze použít k výrobě tenkých filmů procesem odpařování nebo odprášení. Při této metodě nejprve dojde k vypařování pevné fáze s následným transportem plynných složek od zdroje k substrátu, poté plynné složky kondenzují na povrchu substrátu s následnou nukleací a růstem nové vrstvy. Využití nachází tato metoda k výrobě materiálů, které vyžadují dobré mechanické, optické, chemické nebo elektronické funkce [11].

2.1.3 Chemické metody

2.1.3.1 *Precipitace z roztoků*

Jedná se o rozšířenou metodu pro získání oxidu zinečnatého, díky níž lze vždy získat výrobek s obdobnými vlastnostmi. Metoda spočívá v rychlé a spontánní redukci roztoku zinečnaté soli účinkem redukčního činidla, následovaná srážením prekurzoru ZnO z roztoku. Následně prochází tento prekurzor tepelným zpracováním a mletím. Proces srážení je řízen parametry, jako jsou pH, teplota a čas srážení [10]

2.1.3.2 *Hydrotermální metoda*

Hydrotermální syntéza je jednoduchá metoda, která nevyžaduje použití organických rozpouštědel, proto je šetrná k životnímu prostředí. Vychází z mokrého procesu přípravy ZnO, kde se jako rozpouštědlo používá vodný roztok. Nejvíce se této metody užívá v oblasti výzkumu především k přípravě 1D nanostruktur. Obecně tato syntéza probíhá v autoklávu za vysokého tlaku a vysoké teploty. Směs se postupně zahřívá na teplotu 100–300 °C, samotná reakce pak trvá několik hodin až několik dní. Nakonec se během ochlazování tvoří krystalová jádra, která následně rostou. [12]

2.1.3.3 *Solvotermální metoda*

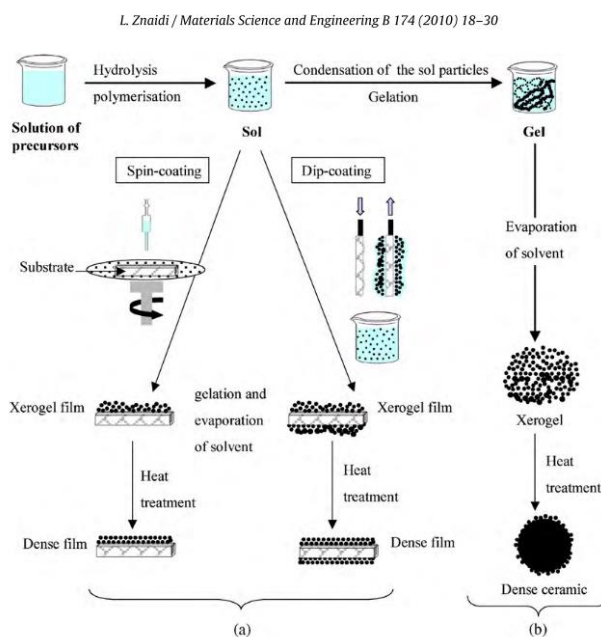
Jedná se o metodu, při níž nelze použít vodu jako rozpouštědlo, ale je nutné použít rozpouštědlo jiné, např. benzen nebo hydrazin. Solvotermální syntézní postupy umožňují připravit dobře definované nanostruktury s použitím mezoporézní siliky jako templátu. [13]

2.1.3.4 *Sol-gel metoda*

Sol-gel metoda umožňuje zpracovat pevný materiál z roztoku pomocí solu nebo gelu jako mezikroku. Tento proces probíhá za mnohem nižších teplot, než je to možné tradičními způsoby přípravy. Umožňuje bezprašné zpracování keramiky, skel a tenkých vrstev nebo vláken přímo z roztoku. Syntéza pevných materiálů pomocí této metody často zahrnuje mokré chemické reakce a je založena na transformaci molekulárních prekurzorů na oxidovou síť hydrolyzou a kondenzací reakce. [13–15]

Přípravu filmů lze shrnout ve třech krocích:

1. příprava roztoku prekurzoru
2. nanesení připraveného solu na substrát zvolenou technikou
3. tepelné zpracování xerogelového filmu (xerogel – suchý gel při okolním tlaku)



Obrázek 3: Příklady syntézy sol-gel metodou; a) filmy z koloidního solu, b) prášek z koloidního solu přeměněného na gel [14]

2.1.3.5 Sprejová pyrolýza

Sprejová syntéza funguje podobně jako sprejové sušení, na rozdíl od něj je však prováděna za výrazně vyšší teploty. Při tomto aerosolovém procesu vznikají velmi jemné částice (ultrajemný prášek), které našly využití při kontrole morfologie a složení částic produktu.[5]

2.1.3.6 Mikrovlnná syntéza

Mikrovlnná syntéza funguje na principu mikrovlnného ohřevu. Tato metoda je dále popsána v kapitole 3.4.

2.2 Optoelektronické vlastnosti ZnO nanočástic

ZnO je nový polovodič, který je vhodný pro řadu aplikací v elektronice, elektrotechnice a dá se použít v mnoha fotoelektrických a elektronických zařízeních. Dále také vykazuje fenomén luminiscence (hlavně fotoluminiscence – emise světla vystaveného elektromagnetickému záření). Proto se používá ve FED zařízeních (field emission display), jako např. televizory. Díky své odolnosti proti UV záření a vyšší elektrické vodivosti je vhodnější než konvenční materiály jako např. síra a fosfor. Jeho fotoluminiscenční vlastnosti závisí na velikosti krystalů sloučeniny, poruchách krystalové mřížky a na teplotě. Tenké filmy vyrobené z oxidu zinečnatého jsou vysoce vodivé a mají vynikající propustnost

viditelnými paprsky, to umožňuje jeho použití k výrobě pro světlo propustných elektrod a solárních baterií. Dále má potenciální využití ve fotovoltaických a elektroluminiscenčních zařízeních jako průhledná elektroda a je slibným materiálem pro zařízení emitující UV záření. Oxid zinečnatý lze také použít v senzorech plynu. Použitím nanometrických částic pro tyto účely lze docílit snížení pracovní teploty z 400–500 °C až na cca 300 °C. Citlivost těchto zařízení závisí na zrnitosti a pórovitosti materiálu, čím jsou částice ZnO menší, tím se zvyšuje citlivost. Nejběžněji se používá k detekci CO s CO₂, dále pak např. H₂, SF₆, C₄H₁₄, C₂H₅OH.[3,5,16]

2.2.1 Pásová struktura pevných látek

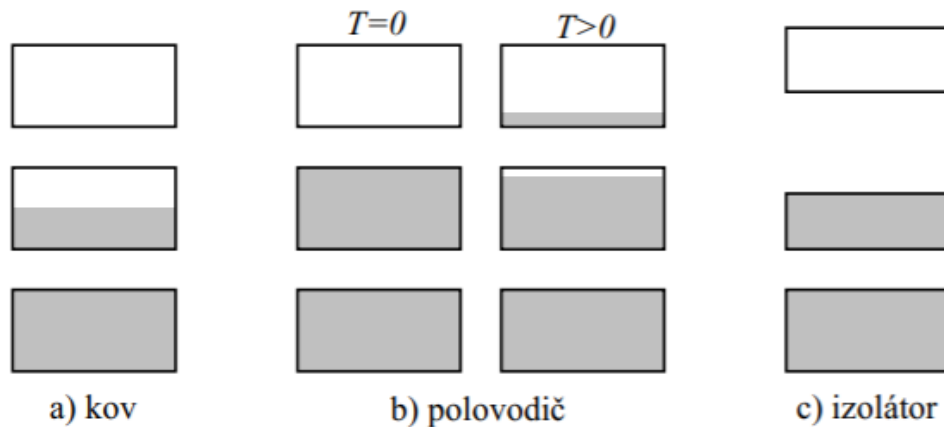
Každá pevná látka obsahuje elektrony, které se v krystalech nacházejí v energetických pásech – tzv. dovolené pásy. Tyto pásy jsou od sebe odděleny oblastmi energií, kterým neodpovídají žádné elektronové vlnové stavy, nazývají se zakázané pásy (band gapy). Band gap E_g je definován jako energetický rozdíl mezi okraji vodivých a valenčních pásem a určuje minimální energii potřebnou pro optické buzení.

U izolantů je zcela zaplněn valenční pás a od pásu vodivostního je oddělen širokým zakázaným pásem, jehož hodnota je při teplotě 300 K více než 2–3 eV (např. E_g (NaCl) = 10 eV).

U kovů je naopak valenční pás zaplněn neúplně nebo se překrývá s vodivostním pásem. V takovém případě dokážou elektrony valenčního pásu přeskocit velmi úzký zakázaný pás do vodivostního pásu již vlivem slabého vnějšího elektrického pole.

U polovodičů je rozdíl mezi hladinami valenčního a vodivostního pásu nejdůležitějším ukazatelem. Velikost šířky zakázaného pásu při 300 K se udává menší než 2 až 3 eV a je možné ji ovlivnit různými vlivy: teplotou, tlakem, ozářením, příměsemi nebo zapojením do obvodu atd.

Polovodiče lze dále rozdělit podle elektrické vodivosti na polovodiče, které neobsahují žádné příměsi a polovodiče příměsové. [33]



Obrázek 4: Pásová struktura pevných látek [33]

2.2.1.1 Vlastní vodivost

Protože mají polovodiče méně valenčních elektronů než kovy a k jejich uvolnění je potřeba větší energie, vedou proud pouze za určitých podmínek. Při teplotách blízkých absolutní nule jsou valenční elektrony pevně vázány v obalu a chovají se jako izolátory. Zvyšováním teploty dochází k uvolňování elektronů a tím k vedení elektrického proudu.

Uvolněním elektronů vzniká tzv. díra, následně dochází k rekombinaci (tuto díru zaplní jiný elektron a jeho místo poté další). Z toho plyne, že se pohybují jak elektrony, tak i díry a jejich množství je konstantní. [17,18]

2.2.1.2 Nevlastní (příměsová) vodivost

a) Polovodič typu N

Do struktury polovodiče je přidán prvek z V. skupiny (např. As, P), který má o jeden valenční elektron více než polovodič. Tento příměsový prvek označujeme jako donor, protože jeho atom obsahuje navíc elektron, který může darovat. [17,18]

Z hlediska pásové struktury příměs vytvoří tzv. poruchovou hladinu donoru, která má malý odstup od vodivostního pásu a elektrony tak snáz přejdou do vodivostního pásu. Na vodivosti se tedy podílejí jen elektrony. [17,18]

b) Polovodič typu P

Do struktury polovodiče je přidán prvek z III. skupiny (např. B, Al), který má o jeden valenční elektron méně než polovodič. Tento příměsový prvek označujeme jako akceptor, protože ve vazbě chybí jeden elektron, v materiálu je tedy díra, která se může podílet na vodivosti. [17,18]

Z hlediska pásové struktury příměs vytvoří tzv. hladinu akceptoru, která má malý odstup od valenčního pásu. Do této hladiny mohou přejít valenční elektrony polovodiče, pro přesun do vodivostního pásu jim poté stačí menší energie.[17,18]

2.2.2 Úprava vlastností dopováním ZnO

Dopováním selektivními prvky lze docílit úpravy elektrických, optických a magnetických vlastností nanočástic ZnO, které jsou důležité pro následné aplikace. Mezi nejznámější dopanty patří např. Sn, As, S, Cd, Fe, Co, In, Cu, Mn, Al atd. Dopované fólie ZnO jsou vhodné jako vodiče s vysokou vodivostí a průhledností v rozsahu viditelného světla. Přestože standardními transparentními vodiči v průmyslu jsou ITO a FTO, je nyní obrovský zájem o nalezení stabilnějších a levnějších alternativ. Pro zvýšení vodivosti ZnO je běžně užíváno prvků III. a IV. skupiny periodické tabulky. Dopování lze rozdělit na dva základní typy: [19,20]

- a) **Donorový typ** – přidáním pětímocného příměsového atomu se uvolní jeden valenční elektron a vzniknou tak čtyři kovalentní vazby mezi nejbližšími sousedy. Atom zinku pak nese kladný náboj, je donorem. Pokud bude vyšší koncentrace donorů než akceptorů, bude se jednat o materiál typu n. [7,21]
- b) **Akceptorový typ** – přidáním třímocného příměsového atomu do mřížky se z valenčního pásu uvolní elektron, který si tento třímocný příměsový atom získá. Vznikne tím díra. K vytvoření této díry je zapotřebí ionizační energie. Pokud bude vyšší koncentrace akceptorů než donorů, bude se jednat o materiál typu p. [7,21]

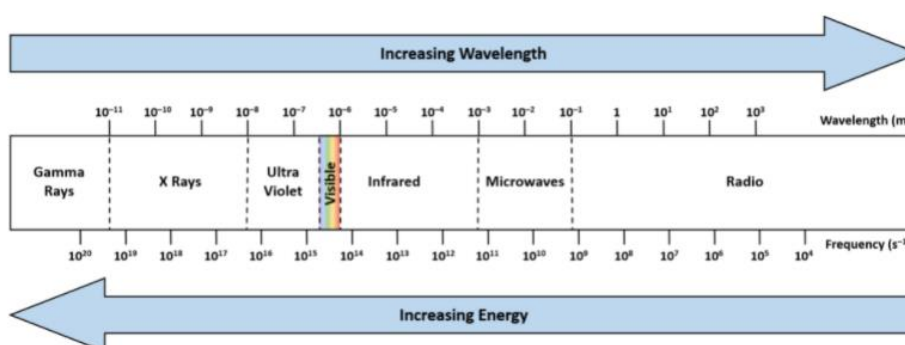
3 MIKROVLNY

3.1 Historie

Objev mikrovln je datován k počátku 40. let 20. století v Anglii na univerzitě v Birminghamu. Objev bývá přisuzován Percymu Spencerovi, který si jako první při druhé světové válce všimnul tepla, které vznikalo na radarové anténě. První přístroje pro ohřev jídla na bázi mikrovln se začaly objevovat právě po skončení války. V roce 1952 byla patentována první mikrovlnná trouba a první sériově vyráběná mikrovlnná trouba se objevila v roce 1955 od firmy Tappan. Do domácností se začaly rozšiřovat až v 80. letech v důsledku vyřešení japonské technologie sériové výroby magnetronů. K nejčastějšímu využití mikrovln patří využití v komunikacích (televize, mobilní telefony, satelitní vysílání, radary atd.), při sušení některých materiálů (dřevo, keramika, léčiva atd.) a při ohřevu a zpracování potravin. V chemii mikrovlny dosáhly výraznějšího rozvoje až v posledních letech. [7,22]

3.2 Mikrovlnné záření

Mikrovlnné záření je elektromagnetické záření o frekvenčním rozsahu 0,3–300 GHz, to odpovídá vlnovým délkám 1 mm až 1 m. V elektromagnetickém spektru bývá toto záření řazeno mezi radiové vlny a infračervené záření. Jedná se o neionizující záření o nízké energii (10^{-3} eV). Toto záření není při nízkých výkonech nebezpečné pro živé organismy. Většinou materiálů mikrovlny pronikají (vzduch, sklo, nepolární látky atd.), když jsou ale mikrovlny pohlceny, mikrovlnná energie se přeměňuje na teplo. Když materiál mikrovlny nepohlcuje ani jím neproniká, dochází k třetímu případu, mikrovlny se odráží (kovové materiály). Takto je zamezeno úniku mikrovln z kuchyňských mikrovlnek. Protože mikrovlnné trouby pracují při frekvenci 2,45 GHz, což odpovídá vlnové délce 12,2 cm, nedochází k rušení telekomunikačních a mobilních frekvencí. Důležitým bodem je, že energie mikrovlnného

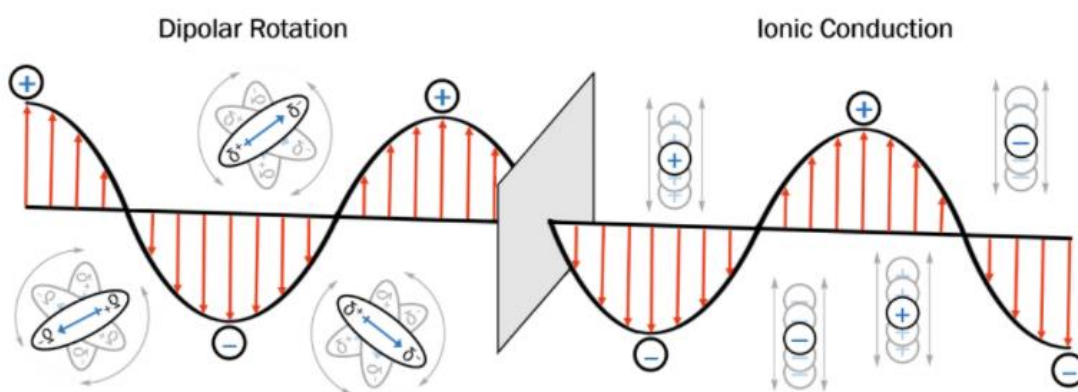


Obrázek 5: Elektromagnetické spektrum[34]

fotonu v této frekvenční oblasti (0,0016 eV) je nižší než energie Brownova pohybu a je také příliš slabá na to, aby rozbila chemické vazby. Je tedy zřejmé, že mikrovlny samy o sobě nemohou vyvolat chemické reakce.[22–24]

3.3 Princip mikrovlnného ohřevu

Chemie ozařování mikrovlnami je založena na ohřevu materiálů mikrovlnnými dielektrickými efekty. Tento jev závisí na schopnosti konkrétního materiálu absorbovat mikrovlnnou energii a přeměnit ji na teplo. Mechanismus ohřevu probíhá dvěma hlavními mechanismy, dipólovou polarizací a iontovým (kondukční) vedením. Působením mikrovln na vzorek dochází ke sblíživání dipólů (obrázek 2a) nebo iontů (obrázek 2b) v elektrickém poli. [25]



Obrázek 6: mechanismy MW ohřevu:
a) dipólová polarizace, b) iontové vedení [34]

a) dipólová polarizace

Molekuly látek, u nichž dipólová polarizace nastává, obsahují permanentní dipól (např. molekula H_2O). Působením elektromagnetického pole vzniká pole oscilační. Molekuly se neustále otáčejí tam a zpět a pokouší se vyrovnat svůj dipól. Tření mezi molekulami vede k tvorbě tepla. [26]

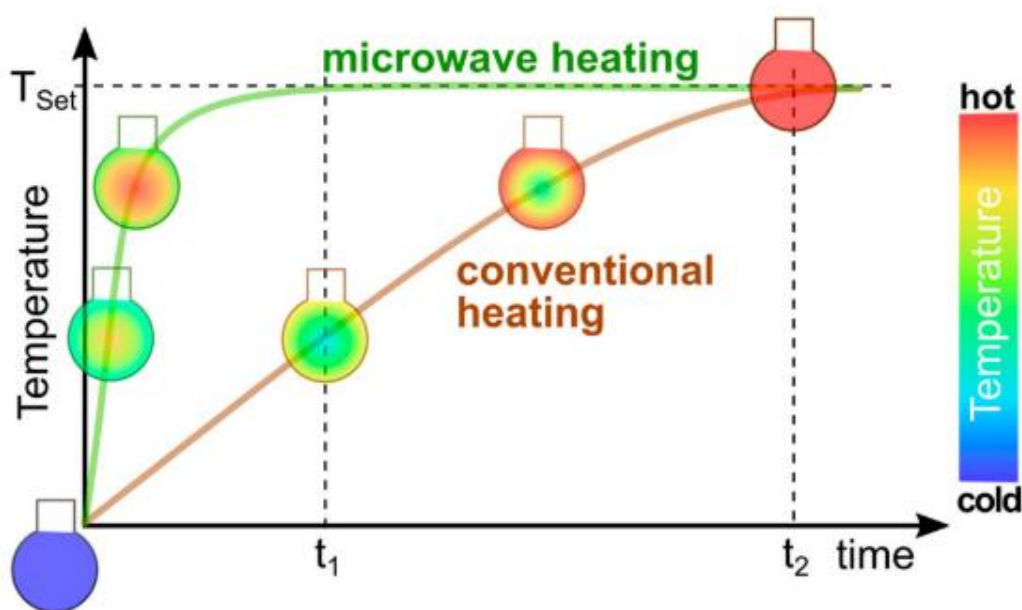
b) iontové vedení

Rozpuštěné nabitě částice kmitají pod vlivem mikrovlnného záření tam a zpět, sráží se se sousedními molekulami a vytváří tak teplo. Mechanismus iontového vedení představuje mnohem silnější účinek než dipólová polarizace, pokud jde o kapacitu

generování tepla, což má velké důsledky pro syntézu nanočástic v iontových kapalinách. [26]

3.4 Mikrovlnná syntéza nanočástic

Syntéza nanočástic pomocí mikrovlnného záření může probíhat dvěma způsoby. Prvním z nich je hydrotermální cesta, u které je rozpouštědlem voda. Druhou cestou je cesta solvotermální, kde se jako rozpouštědlo nepoužívá voda, ale jiná látka. Protože mikrovlny interagují přímo s obsahem reakční směsi, dochází k přenosu energie efektivněji než u konvenčních technik ohřevu. Konvenční techniky ohřevu se spoléhají na tepelnou vodivost, kdy se teplo přenáší nejprve ze zdroje do nádoby a poté z nádoby do roztoku. Jedná se tedy o pomalou a neúčinnou metodu přenosu tepla, kde rozdílné tepelné vodivosti komplikují schopnosti regulace teploty a prodlužují dobu potřebnou k dosažení tepelné rovnováhy. Mikrovlny naopak okamžitě ohřívají jakékoli rozpouštědlo, rozpuštěnou látku nebo materiál v roztoku prostřednictvím dipólové polarizace nebo iontového vedení, což vede k účinnějšímu, rychlejšímu a přesnějšímu způsobu ohřevu. [4,24,27]



Obrázek 7: Srovnání konvenčního a mikrovlnného způsobu ohřevu [34]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

Octan zinečnatý dihydrát	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $M_w = 219,51 \frac{g}{mol}$, 99%
Diethylenglykol	$(HOCH_2CH_2)_2O$, $M_w = 106,12 \frac{g}{mol}$, p.a.
Kyselina olejová	$C_{17}H_{33}COOH$, $M_w = 282,47 \frac{g}{mol}$, p.a.
Methanol	CH_3OH , $M_w = 16,04 \frac{g}{mol}$, p.a.
Melamin	$C_3H_6N_6$, $M_w = 129,07 \frac{g}{mol}$, 99%
Acetylacetonát manganatý	$(C_5H_8O_2)_2Mn$, $M_w = 253,16 \frac{g}{mol}$, 98%
Vanadyl acetylacetonát	$C_{10}H_{14}O_5V$, $M_w = 267,175 \frac{g}{mol}$, 99%
Toluen	$C_6H_5CH_3$, $M_w = 92,14 \frac{g}{mol}$, p.a.
Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]	<i>MEH-PPV polymer</i> , $M_w = 40\ 000 - 70\ 000 \frac{g}{mol}$, p.a.

4.2 Metody charakterizace materiálů

Nedílnou součástí syntézy částic je charakterizace jejich produktů a vyhodnocení dat získané díky přístrojům k tomu určeným. V této bakalářské práci byly vzorky charakterizovány pomocí následujících charakterizačních metod. Vyhodnocovány byly jak nanočástice v práškové podobě, tak i roztoky z tohoto prášku připravené.

4.2.1 DLS – analýza velikosti částic

Hydrodynamický průměr nanočástic rozdispergovaných v toluenu byl měřen pomocí metody DLS (dynamic-light scattering) založené na Brownově pohybu nanočástic vzorku. Pro tuto analýzu byl využit přístroj Malvern Zetasizer ZS.

4.2.2 FTIR – infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Metoda FTIR je založena na interakci molekul s elektromagnetickou energií v infračervené spektrální oblasti.[28]

IR spektra byla měřena na spektrometru Thermo NICOLET 6700 za použití techniky ATR s diamantovým krystalem (rozlišení 2 cm^{-1} , $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$).

4.2.3 SEM – skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie, známá také jako rastrovací nebo řádkovací elektronová mikroskopie je metoda určená k pozorování povrchů nejrůznějších objektů, ve vysokém zvětšení. Název je odvozen od toho, že elektronový svazek se po vzorku pohybuje řádek po řádku, výsledný obraz je vytvářen postupným skenováním. SEM využívá ke skenování povrchu sekundární elektrony, které jsou vhodné pro určení informací o topografii povrchu vzorku a zpětně odražené elektrony pro určení informace o chemickém kontrastu. Ve srovnání se světelným mikroskopem se pyšní přesností hloubky ostrosti, díky čemuž je možno z dvojrozměrných fotografií vidět jistý trojrozměrný aspekt. [14,6]

Pro SEM mikroskopii byl použit Skenovací elektronový mikroskop NovaNano SEM 450 (FEI company) se Schottkyho zdrojem emisí elektronů (0,02–30 keV) a detektorem TLD při 5 kV.[29]

4.2.4 EDX – Energiově disperzní rentgenová spektroskopie

EDX se používá jako přídatné zařízení ke skenovacímu elektronovému mikroskopu. Cílem této analýzy je prokázat přítomnost určitého prvku, nebo provést spektrální analýzu. Díky EDX je možné rychle určit kvalitativní i semikvantitativního (s využitím standardů) složení vzorku. Při pronikání elektronů do materiálu dochází k vzniku rentgenového záření, které detekuje energiově disperzní spektrometr. Výstupem této metody je spektrum četnosti RTG signálu v jednotlivých energetických oknech. Jednotlivým prvkům jsou přiřazena charakteristická lokální maxima, přičemž výška těchto maxim je úměrná koncentraci daného prvku ve vzorku.

EDX analýza byla provedena na elektronovém mikroskopu Nova NanoSEM (FEI) a byla pro ni použita EDS platforma Octane plus (SDD detektor) od EDAX, AMETEK, Inc. Sušené prášky se pro účely EDX analýzy kalcinovaly v peci Nabertherm LE 4/11 / R6 při 400°C po dobu 2 hodin, aby byla přítomnost pouze anorganické složky v připravených materiálech.[9,11,12,14]

4.2.5 TEM – transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie je metoda umožňující pozorovat preparáty do tloušťky do 100 nm při vysokém zvětšení s velkým rozlišením. Se světelným mikroskopem mají společnou řadu součástí, např. zdroje světla nebo elektronů a elektromagnetické nebo skleněné čočky. Kromě toho také TEM k své činnosti potřebuje např. vysokonapětové

zdroje, elektroniku k zařízení mikroskopu a výkonný vakuový systém zajišťující volnou dráhu elektronu v délce alespoň 3 m.[5]

Pro analýzu TEM bylo využito přístroje TEM - TEM JEOL JEM 2100, který pracoval při 200 kV (LaB6 katoda, bodové rozlišení 2,3 Å), byl vybaven kamerou OLYMPUS SYS TENGRA (2048 × 2048 pixelů). Distribuce velikosti částic byla vypočítána pomocí softwaru OLYMPUS Soft Imaging Solutions. Pro analýzy TEM byly roztoky koloidních vzorků nakapávány na uhlíkem potažené měděné mřížky (300 mesh) a následně sušeny při 80 °C po dobu 1 hodiny.

4.2.6 UV-vis – ultrafialová viditelná spektroskopie

UV-vis je technika hojně využívaná pro kvantitativní analýzu. Jedná se o základní spektroskopickou metodu, sloužící k interpretaci a měření elektronových spekter látek, které absorbují záření v UV oblasti (200–400 nm) a ve VIS oblasti (400–800 nm). Princip metody spočívá v pohlcení fotonů z UV/VIS záření molekulou, která následně přejde do excitovaného stavu a dále pak přechází zpět do základního stavu různými přechody (zářivými nebo nezářivými). Pro analýzu bylo využito UV-Vis spektrometru Perkin-Elmer Lambda 1050 [22]. Elektroluminiscenční spektra PLED diod byla měřena na UV-Vis spektrometru Avantes Avaspec 2048 s integrační koulí o průměru 50 mm a integrační dobou detektoru 1000 ms.[5]

4.2.7 XRD – rentgenová difrakční prášková analýza

Rentgenová difrakční analýza je základní metodou pro určení struktury pevných látek. Každá krystalická látka má vlastní difraktogram, podle něhož je možné ji identifikovat. Tato metoda je založena na interakci rentgenového záření s elektrony jednotlivých atomů. Díky pravidelnému uspořádání atomů v krystalické mřížce dochází po dopadu rentgenového záření k jeho difrakci a interferenci, čímž vznikají difrakční maxima. Tato maxima se od sebe liší v závislosti na poloze, intenzitě, tvaru, na druhu atomů a na dokonalosti jejich uspořádání v trojrozměrném prostoru. XRD je poměrně jednoduchá metoda, která na rozdíl od elektronové mikroskopie poskytuje globální parametry, které se lépe hodí pro kvantitativní charakteristiky. [9,16,30]

XRD analýza byla provedena na přístroji MiniFlex 600 vybaveném rentgenovou trubicí CoKa ($\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$) (40 kV, 15 mA). Zpracování dat a výpočty velikosti krystalů

byly provedeny pomocí softwaru Rigaku PDXL2. Základní metodou, která umožňuje výpočet velikosti krystalitu, je Scherrerova rovnice:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

Kde: d	velikost krystalitu
β	šířka vhodného difrakčního píku v polovině jeho výšky
λ	vlnová délka
θ	Braggův úhel odrazu
K	konstanta závislá na tvaru zrna

4.2.8 TGA – Termogravimetrická metoda

Termogravimetrická metoda spočívá ve sledování změn hmotnosti vzorku v závislosti na zvyšující se teplotě. Díky tomu lze určit, v jakém intervalu teplot dochází k transformaci prekurzoru.

Analýza byla prováděna na termogravimetru Setaram LabSys Evo se senzorem TG / DSG v atmosféře vzduchu do 1000 °C (rychlost ohřevu 5 °C min⁻¹, průtok vzduchu 60 ml·min⁻¹) [31].

4.3 Syntéza nanočástic

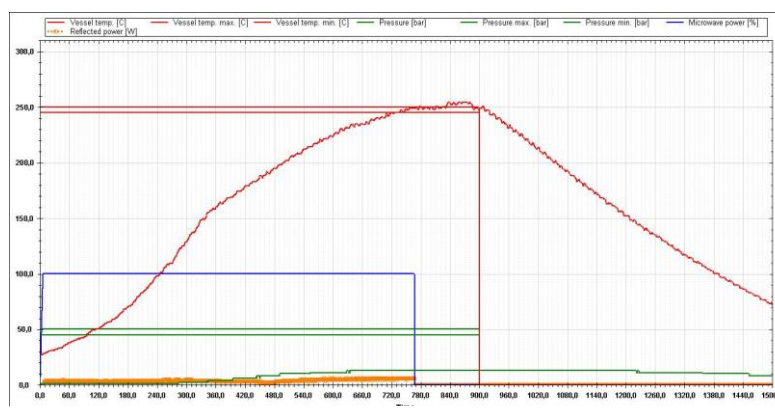
Příprava nanočástic ZnO: v teflonové reakční nádobě pro mikrovlnnou syntézu bylo smícháno 800 mg dihydrátu octanu zinečnatého, 60 cm³ dietylglykolu a 570 mg kyseliny olejové. Vše bylo rozdispergováno v ultrazvukové lázni, těsně uzavřeno a vloženo do mikrovlnného reaktoru ERTEC Magnum II (600 W; 2,45 GHz). Syntéza probíhala po dobu 15 minut a maximální teplota byla nastavena na 250 °C. Po skončení reakce a zchladnutí vzorku bylo nutné jej odstředit při 6000 otáčkách po dobu pěti minut. Po odstředění byla odstraněna přebytečná kapalina, vzorek byl promyt metanolem, rozdispergován a znovu odstředěn při stejných otáčkách i stejném čase. Opět bylo potřeba po odstředění slít přebytečnou kapalinu. Výsledná sraženina byla sušena v sušárně při 80 °C po dobu 30 minut, čímž bylo získáno 189 mg práškového produktu ZnO. Vlastnosti připravených nanočástic byly zkoumány metodami (FTIR, TGA, XRD, SEM-EDX, DRUV-Vis), nebo bylo využito jeho rozpustnosti v toluenu vytvořením koloidního roztoku pro zkoumání metodami (UV-Vis, TEM).[9,16,30]

Příprava dopovaných nanočástic ZnO manganem a vanadem byla provedena stejným způsobem, jak je uvedeno výše, navážky jednotlivých dopantů pro tyto syntézy jsou uvedeny v tabulce číslo 1. Pro účely přípravy polymerních diod byly vytvořeny homogenní disperze nanočástice v toluenu o koncentraci 5 mg·ml⁻¹. Tyto nanodisperze sloužily jako zásobní roztoky.

Tabulka 1: Navážky látek pro MW syntézu

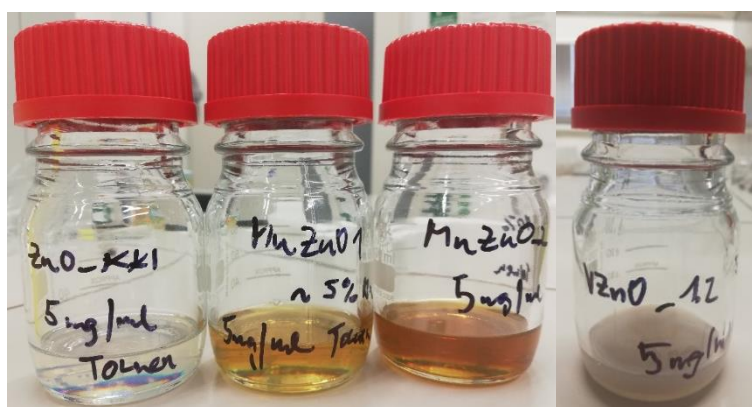
Vzorek	m Zn [mg]	m M [mg]	Výtěžek [mg]
ZnO	800	-	189
MnZnO_1	759	46,08	256
MnZnO_2	719	92,15	170
VZnO_1	759	48,26	140
VZnO_2	719	96,52	40
ZnO_Mel1	700	100	196
ZnO_Mel2	700	200	216

Tabulka s koncentracemi pro další vzorky, všechny vzorky byly připraveny stejným způsobem. Zdrojem zinku byl $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, zdrojem manganu pro vzorky MnZnO_1 a MnZnO_2 byl $Mn(acac)_2$ a zdrojem vanadu pro vzorky VZnO_1 a VZnO_2 byl $VO(acac)_2$. Dále byly připraveny vzorky ZnO_Me11 a ZnO_Me12, kdy byl ZnO připraven v přítomnosti melaminu. Pro přípravu všech vzorků byla použita jako povrchově aktivní látka kyselina olejová.



Obrázek 8: Záznam z mikrovlnného reaktoru

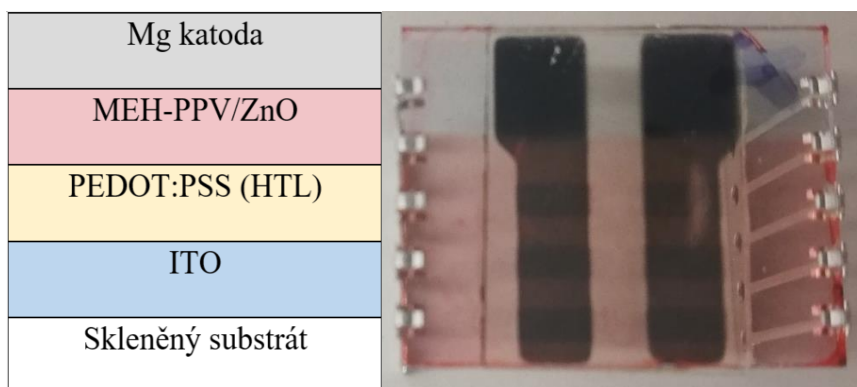
Příprava roztoků pro diody: Všechny nanodisperze (ZnO, dopované ZnO) pro diody byly připraveny v koncentraci $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Z těchto zásobních nanodisperzí byl odebrán objem 2 ml (10 mg nanočástic), který byl přidán k 10 mg MEH-PPV polymeru. K této směsi byl přidán 1 ml toluenu, aby bylo dosaženo kompletního rozpuštění polymeru. Tento nanokompozitní roztok byl homogenizován v ultrazvukové lázni. Tenké vrstvy kompozitu MEH-PPV / ZnO byly nanášeny na ITO substrát technikou spin-coating, za použití přístroje Laurell WS-650-MZ-23NPP, při rychlosti 2000 otáček za minutu po dobu 40 sekund pro získání tenkých vrstev ($30 \pm 5 \text{ nm}$). Po nanášení byly vrstvy sušeny ve vakuové sušárně při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny.



Obrázek 9: Homogenní disperze nanočástic v toluenu

Příprava PLED: Vzorky PLED zařízení s kompozitní aktivní vrstvou MEH-PPV / ZnO byly připraveny v ochranné dusíkové atmosféře uvnitř gloveboxu JACOMEX GP Concept udržující relativní parciální tlak H_2O a O_2 pod 10 ppm dle publikace [29]. K výrobě vzorku PLED diody byly použity skleněné substráty s originálním 6-pixelovým designem od firmy Ossila pokryté ITO vrstvou, která slouží jako anoda. Jako „hole-transporting“ vrstva byl použit PEDOT-PSS a na tuto vrstvu byla deponována nanokompozitní vrstva MEH-PPV / ZnO, která byla následně překryta Mg katodou a enkapsulována do epoxidové pryskyřice, aby nedošlo k oxidaci vrstev diody.

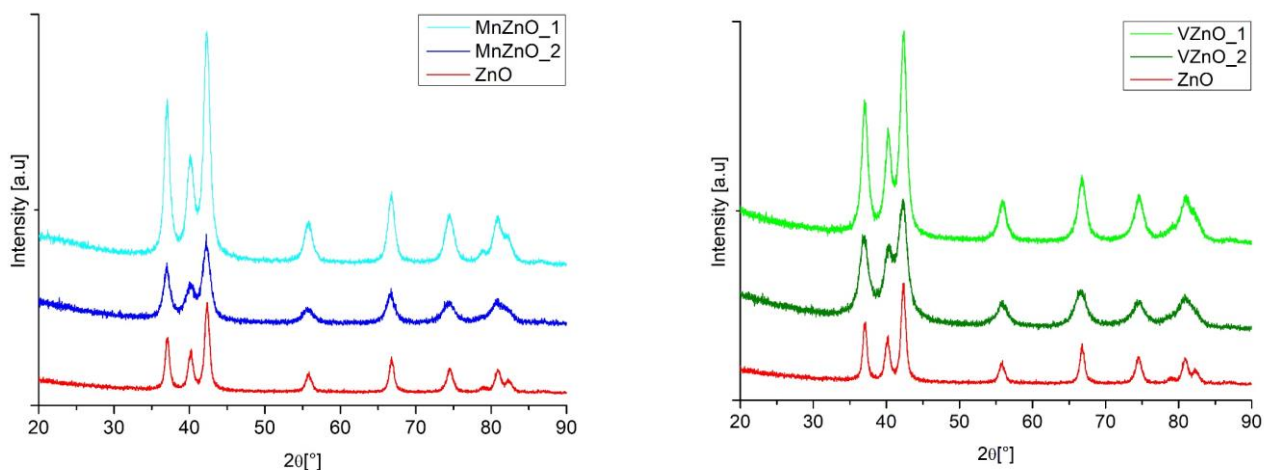
Výroba PLED byla prováděna v odkládací schránce JACOMEX GP Concept udržující relativní parciální tlak H_2O a O_2 pod 10 ppm. Tenké filmy byly nanášeny na ITO vzorovaný skleněný substrát metodou odstředivého potahování za použití odstředivého nanášedce Laurell WS-650-MZ-23NPP.



Obrázek 10: Schéma PLED diody (vlevo) a její reálný vzhled (vpravo)

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

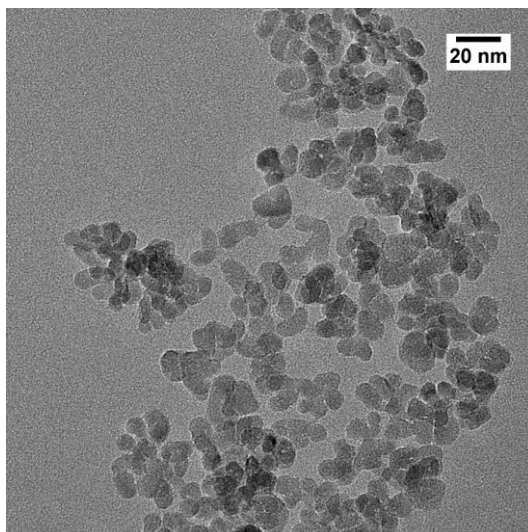
5.1 Nanočástice ZnO dopované manganem a vanadem



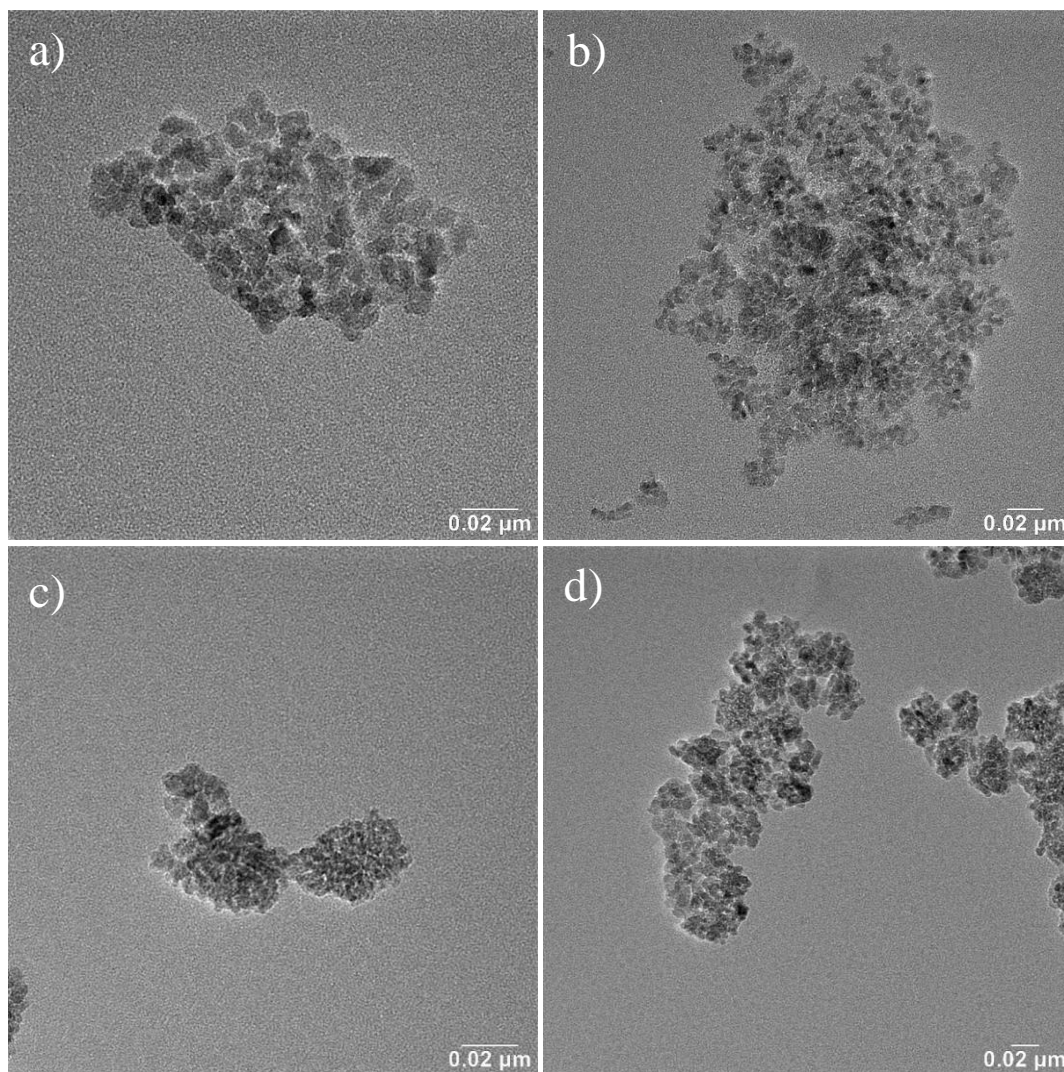
Obrázek 11: XRD nanočástic ZnO dopovaných manganem a vanadem

Pro studium krystalických fází přítomných v dopovaných vzorcích byla použita prášková XRD analýza. Difraktogramy příslušných vzorků jsou uvedeny na obrázku 11.

Ve všech případech difrakční linie pozorované v difraktogramech čistého ZnO a dopovaných ZnO nanočástic odpovídají hexagonální wurtzitové struktuře ZnO (JCPDS referenční karta číslo 36-1451). V případě dopovaných nanočástic ZnO jsme nepozorovali difrakce fázově separovaných oxidů manganu nebo vanadu a tím pádem předpokládáme, že atomy vanadu a manganu jsou zakomponovány do krystalové mřížky ZnO. Z difraktogramů byla stanovena velikost krystalitů pomocí Scherrerovy rovnice (4). Takto stanovená velikost nanokrystalů je v dobré shodě s velikostí nanokrystalů zjištěných z TEM snímků.



Obrázek 12: TEM snímek nanočástic ZnO

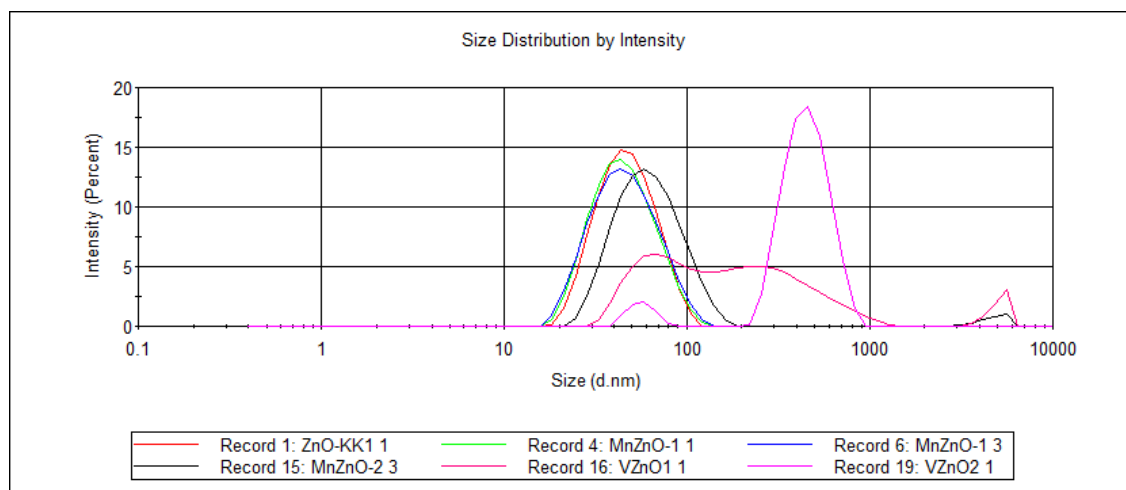


Obrázek 13: TEM snímky nanočástic
a) MnZnO_1, b) MnZnO_2, c) VZnO_1, d) VZnO_2

Snímky TEM zobrazené na obrázcích 12 a 13 ukazují nanočástice s průměrnou velikostí 8–14 nm.

Hodnoty hydrodynamického průměru nanočástic v toluenu byly zkoumány metodou DLS. V případě vzorků VZnO podle DLS metody vychází velikost částic polydisperzní. Byly pozorovány dva píky o hodnotách 81 a 348 nm pro vzorek VZnO_1 a pro vzorek VZnO_2 píky o hodnotách 57 a 462 nm. Toto chování může být způsobeno aglomerací nanočástic do velkých celků, což se projevilo sedimentací částic na dně vialky s nanodisperzí (obrázek 9). Rozdíl velikostí částic mezi XRD a DLS metodou je způsoben měřením hydrodynamického průměru v případě DLS metody a také tím, že v roztoku dochází k aglomeraci několika nanočástic do větších celků. V případě vzorků MnZnO a ZnO jsou velikosti nanočástic srovnatelné, pro vzorky MnZnO_1 a MnZnO_2 byly zjištěny píky o hodnotách 42 a 59 nm, pro vzorek ZnO pík o hodnotě 43 nm.

Měření DLS a distribuce velikosti byly provedeny na zařízení Malvern Zetasizer ZS.



Obrázek 14: Velikost nanočástic

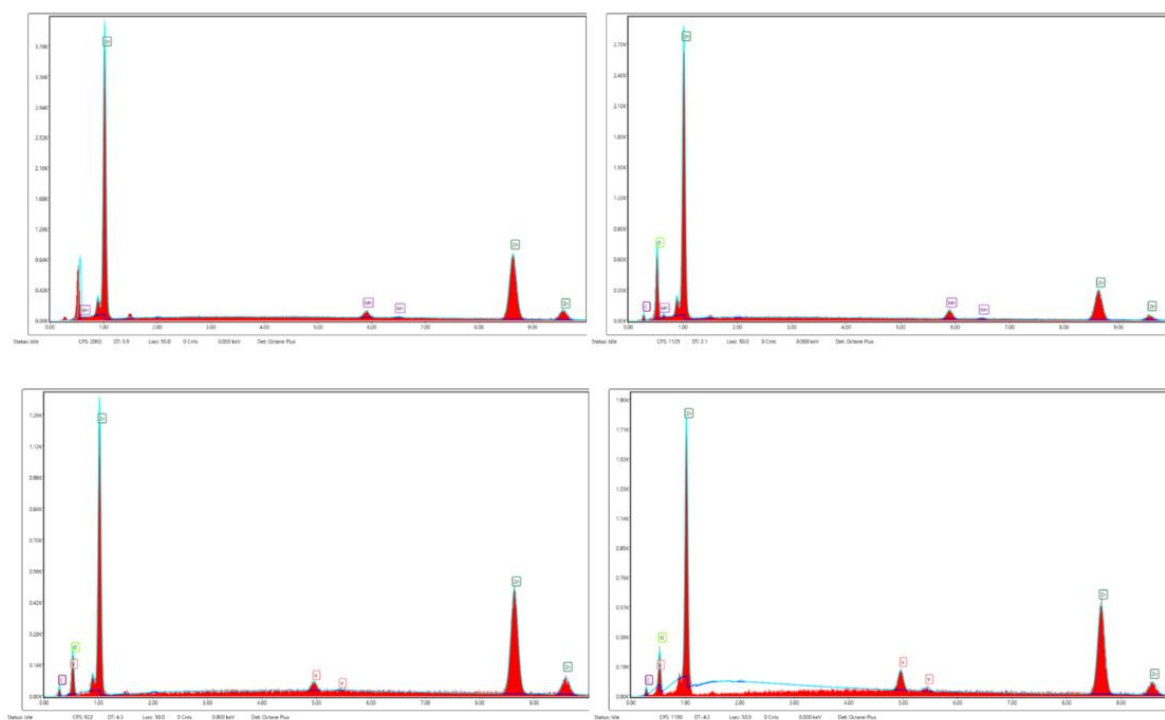
Ve srovnání s obrázky TEM jsou průměrné velikosti nanočástic podstatně větší. Tyto rozdíly jsou způsobeny přítomností povrchově aktivní látky na povrchu a možnou tvorbou některých malých aglomerátů. Velikosti částic zkoumané napříč metodami jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Velikosti nanokrystalů naměřené metodami XRD, TEM a DLS pro nanočástice ZnO dopované manganem a vanadem

Vzorek	Velikost XRD [nm]	Velikost TEM [nm]	Velikost – DLS [nm]	
			Peak1	Peak2
MnZnO_1	11	14	42	-
MnZnO_2	9,2	9	59	-
VZnO_1	9,2	9	81	348
VZnO_2	6	8	57	462
ZnO	9,5	12	43	-

Pomocí metody EDX bylo sledováno elementární složení vzorků. EDX spektra pro vzorky jsou uvedeny na obrázku 15 a hodnoty obsahů dle vztahu (6) jsou uvedeny v tabulce 3.

$$\frac{\text{at\% Mn}}{(\text{at\% Zn} + \text{at\% Mn})} \cdot 100 \quad (6)$$



Obrázek 15: EDX spektra nanočástic ZnO a ZnO dopovaných manganem a vanadem

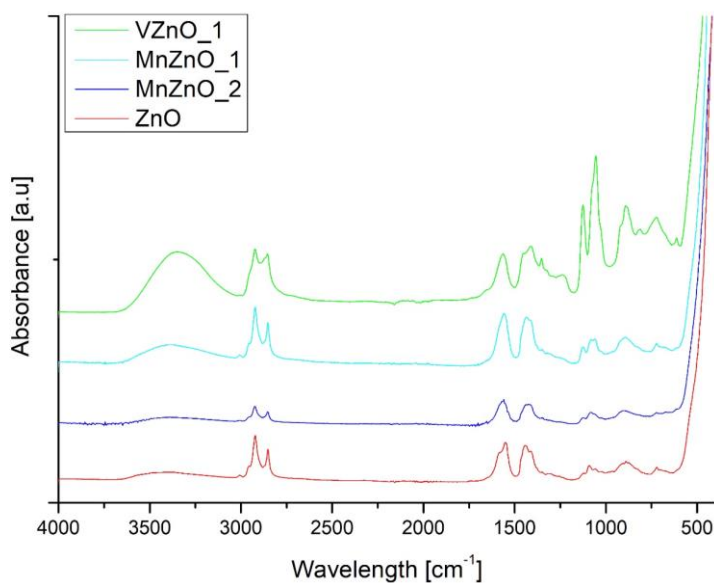
EDX/SEM elementární analýza (obrázek 15) dokazuje přítomnost dopantů manganu a vanadu. Procentuální zastoupení teoretického a experimentálního množství dopantů ve struktuře nanočástic ZnO je uvedeno v tabulce 3.

Tabulka 3: Experimentální hodnoty (a) a teoretický obsah (b) dopantů Mn s V ve struktuře nanočástic ZnO

Vzorek	n Mn (a) [%]	n Mn (b) [%]
MnZnO1	2,4	5
MnZnO2	6,7	10
VZnO1	4,3	5
VZnO2	6,6	10

Nižší hodnoty skutečných hmotnostních procent jsou zapříčiněny nedokonalým zreagováním prekurzorů dopantu při MW syntéze a zůstatkem dopantů v roztoku, který byl po této syntéze separován a odlit do odpadu. Pro tuto analýzu byly použity vzorky kalcinované na 400 °C, aby byly odstraněny zbytkové stopy rozpouštědla a kyselinu olejovou na povrchu nanočástic, které by se při EDX mohly uvolňovat do komory mikroskopu.

Pomocí FTIR spektroskopie byly zkoumány přítomné funkční skupiny ve vzorcích.

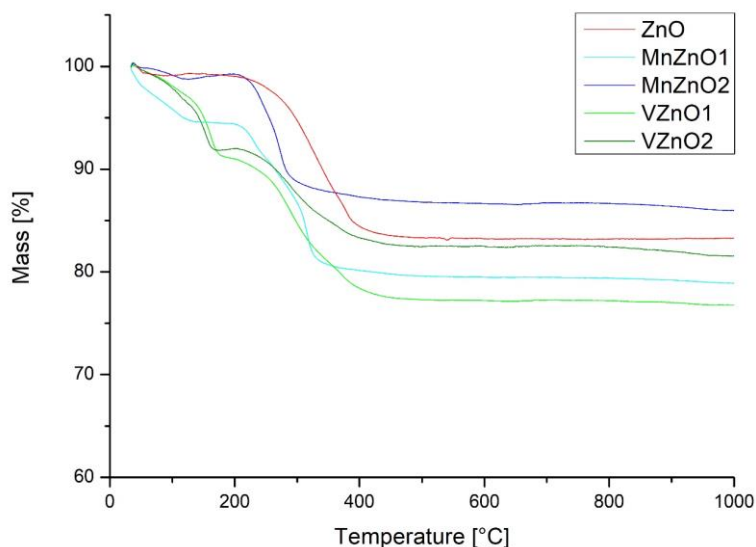


Obrázek 16: FTIR spektra nanočástic ZnO a ZnO dopovaných manganem a vanadem

Ve všech případech lze pozorovat intenzivní nárůst v oblasti pod 500 cm^{-1} , což odpovídá vibračnímu pásu valenčních vibrací Zn-O vazeb. Organické skupiny pozorované v oblasti 2850–2920 jsou přiřazeny valenčním CH_2 vibracím řetězce olejové kyseliny. Vibrační pásy v rozmezí vlnočtů 1430–1550 cm^{-1} jsou přiřazeny COO^- valenčním vibracím pocházejícím především z karboxylové skupiny kyseliny olejové. U vzorku VZnO_1 pozorujeme pásy 1052 a 1130 cm^{-1} , které jsou viditelně intenzivnější než v případě ostatních

vzorků. To může být způsobeno vibracemi vanadylové skupiny V=O [32]. Široký pás v oblasti $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ je způsoben přítomností OH skupin, které pochází z DEG rozpouštědla.

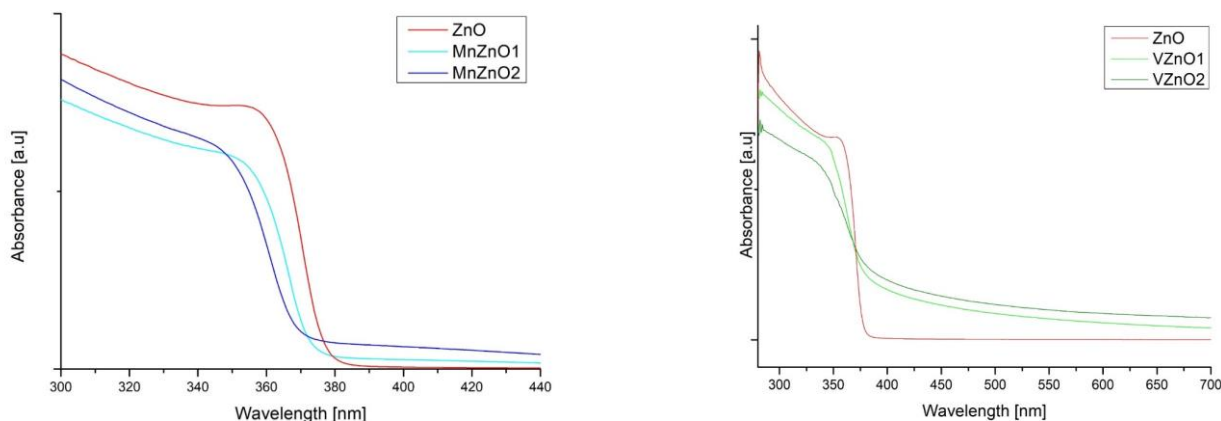
Ke studiu tepelného chování práškových vzorků byla použita Technika TGA / DSC ve vzduchové atmosféře do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Toto chování je viditelné na obrázku 21.



Obrázek 17: TGA nanočástic ZnO a ZnO dopovaných manganem a vanadem

Nejvyšší hmotnostní úbytky (17 %) byly pozorovány u všech vzorků mezi 200 a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, jak je patrné z obrázku 17. Tyto úbytky jsou spojeny s oxidací a uvolněním povrchově aktivní látky (kyselina olejová). Ztráta hmotnosti pod $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (9 %) viditelné u vzorků VZnO_1 a VZnO_2, by mohla být způsobena nedokonalým vysušením vzorku po vymytí metanolem.

Obrázek 18 zobrazuje UV–Vis absorpční spektra dopovaných ZnO nanodisperzí v toluenu.



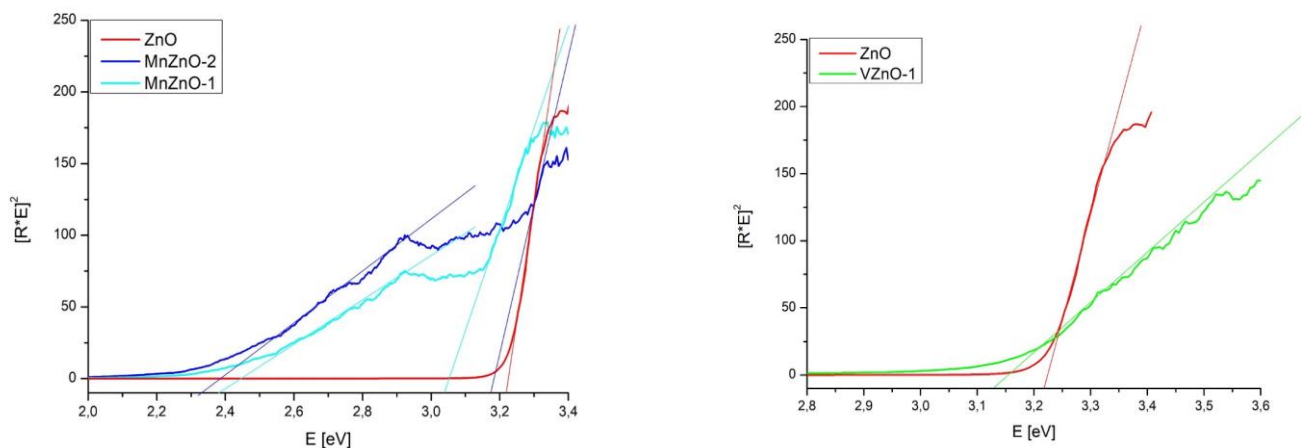
Obrázek 18:
Srovnání UV–Vis absorpčních spekter nanodisperzí ZnO
dopovaných manganem a vanadem v toluenu

V případě ZnO nanočástic dopovaných manganem pozorujeme posun absorpční hrany k nižším vlnovým délkám a současně vidíme nárůst absorbance u absorpční hrany, která zasahuje do viditelné oblasti. V případě ZnO nanočástic dopovaných vanadem dochází ve srovnání s nedopovanými ZnO nanočásticemi k pozvolnému nárůstu absorbance z viditelné oblasti. Jak je vidět ve spektru, absorpční hrana VZnO nanočástic není strmá, jak je tomu u nanočástic ZnO. Toto chování je zapříčiněno dopantem, který způsobuje přechody u hrany zakázaného pásu ZnO, které jsou popisovány jako sp-d interakce mezi d elektrony dopantů (Mn a V) a valenčním a vodivostním pásem ZnO polovodiče [29]. Tyto přechody zasahují do energií, které svou vlnovou délkou odpovídají viditelné oblasti v UV–Vis spektru.

Šířky zakázaných pásů nanoprášků znázorněné na obrázku 19 byly určeny pomocí Taucových křivek ze spekter DRUV–Vis. Pro odhad energie přímé mezery v pásmu byla lineární část křivky extrapolována na:

$$[F(R) \cdot E]^2 = 0 \quad (5)$$

Kde: $F(R)$ Kubelka-Munkova remisní funkce



Obrázek 19: Energetický diagram šířek zakázaných pásů pro nanočástice ZnO dopované manganem a vanadem

Dle získaných hodnot šířky zakázaného pásu (band gap) je vidět, že v důsledku dopování manganem dochází ke snižování hodnoty šířky zakázaného pásu. Z grafu jsou dále patrné přechody o hodnotách 2,39 eV (MnZnO_1) a 2,31 eV (MnZnO_2), které jsou pravděpodobně způsobeny tzv. štěpením band gapu ZnO. Podobné chování bylo publikováno u ZnO dopovaného kobaltem [29]. Tento jev je způsoben rozdílnou velikostí atomů Zn a Mn. Ve srovnání s nanočásticemi ZnO jsou šířky zakázaných pásů nanočástic u dopovaných ZnO sníženy o 0,07 a 0,19 eV u vzorků MnZnO_1 a MnZnO_2.

V případě dopování vanadem můžeme pozorovat stejný jev jako u dopování manganem, tedy snížení hodnoty šířky zakázaného pásu o 0,08 eV na hodnotu 3,15 eV (viz tabulka 4). Tím, že velikost nanočástic ZnO a dopovaných ZnO je srovnatelná, vliv velikosti nanočástic na šířku zakázaného pásu byl zanedbán, a tudíž lze tvrdit, že zúžení šířky zakázaného pásu souvisí s přítomností Mn a V dopantů ve struktuře nanočástic ZnO a odpovídá výsledkům dříve publikovaných prací [29].

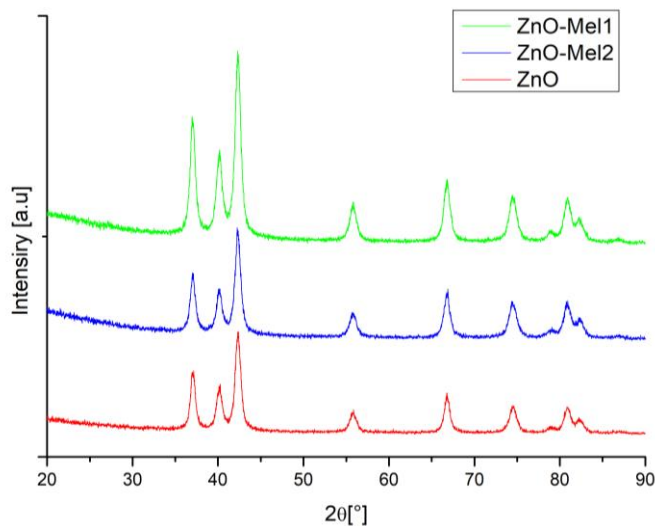
Tabulka 4: Hodnoty šířek zakázaných pásů

Vzorek	Šířka zakázaného pásu [eV]
MnZnO1	3,04
MnZnO2	3,16
VZnO1	3,15
ZnO	3,23

Z tabulky č. 4 i obrázku 19 je zřejmé, že se nám dopováním podařilo změnit hodnoty šířky zakázaného pásu, což nabízí další aplikační potenciál dopovaných nanočástic.

5.2 Nanočástice ZnO připravené v přítomnosti melaminu

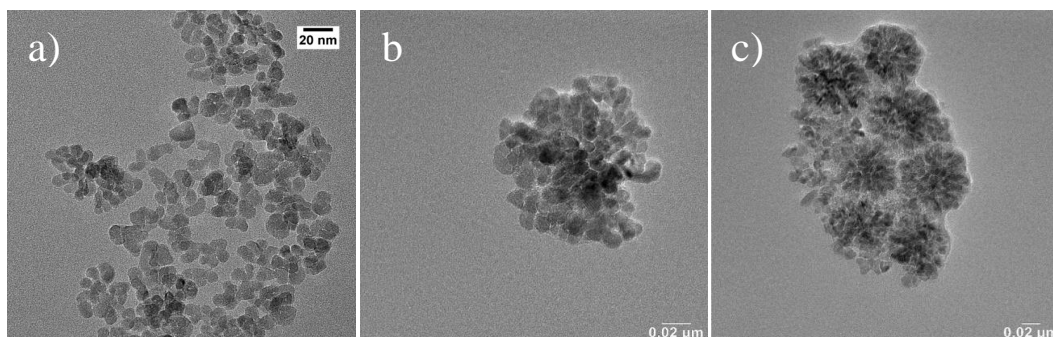
Pro studium krystalických fází ve vzorcích ZnO nanočástic syntetizovaných v přítomnosti melaminu byla použita prášková XRD analýza a difraktogramy příslušných vzorků jsou uvedeny na obrázku 20.



Obrázek 20: XRD analýza pro nanočástice ZnO připravené v prostředí melaminu

Ve všech případech odpovídají difrakční linie pozorované v difraktogramech vzorků ZnO připravených v přítomnosti melaminu hexagonální Wurtzitově struktuře ZnO (JCPDS referenční karta číslo 36-1451). Z difraktogramů byla stanovena velikost krystalitů pomocí Scherrerovy rovnice (4). Jak je uvedeno v tabulce 5, takto stanovená velikost nanokrystalů je nepatrně menší než velikost nanokrystalů zjištěná z TEM snímků.

Snímky TEM zobrazené na obrázcích 28 a 29 odhalují nanočástice s průměrnou



Obrázek 21: TEM snímek nanočástic

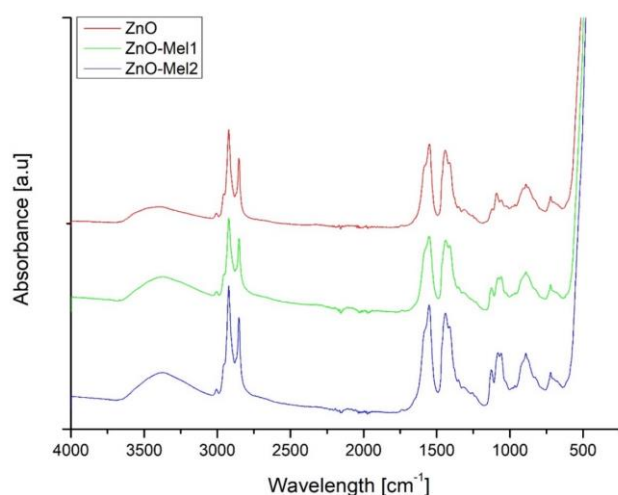
a) ZnO, b) ZnO_Mel1, c) ZnO_Mel2

velikostí 12–18 nm, tedy velikost částic je větší, než je tomu v případě čistého ZnO. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Velikosti nanokrystalů naměřené metodami XRD, TEM a DLS pro nanočástice ZnO připravené v přítomnosti melaminu

Vzorek	Velikost XRD [nm]	Velikost TEM [nm]	Velikost DLS [nm]
ZnO-Mel1	14,2	18	59,71
ZnO-Mel2	14,1	17	75,46
ZnO	9,5	12	42,53

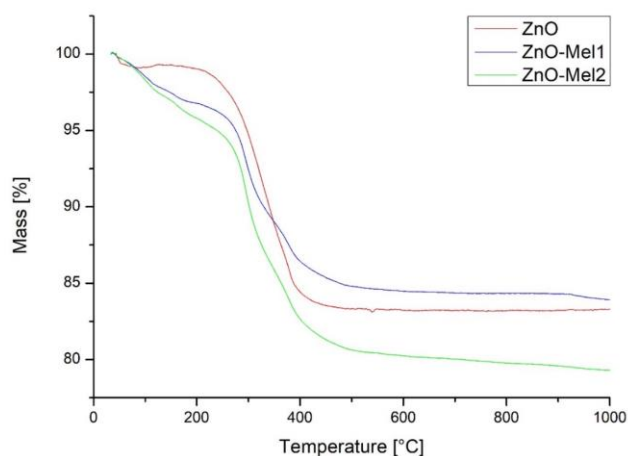
Pomocí FTIR spektroskopie byly zkoumány přítomné funkční skupiny ve vzorcích. ZnO nanočástic syntetizovaných v přítomnosti melaminu. Jak je vidět na obrázku 22, ve všech případech lze pozorovat intenzivní vibrační pás v oblasti pod 500 cm^{-1} , což odpovídá valenčním vibracím Zn-O vazeb.



Obrázek 22: FTIR spektra pro nanočástice ZnO dopované melaminem

Organické skupiny pozorované v oblasti $2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$ jsou přiřazeny valenčním CH_2 vibracím řetězce olejové kyseliny. Vibrační pásy v rozmezí vlnočtů $1430\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ jsou přiřazeny valenčním vibracím pocházejícím především z karboxylové skupiny (COO^-) kyseliny olejové. Široký pás v oblasti $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ je způsoben přítomností OH skupin, které pochází z DEG rozpouštědla. Drobná změna oproti ZnO připravovaného bez melaminu je pozorována v oblasti vlnočtu $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Tato změna může být způsobena přítomností C-N skupin, jejichž valenční vibrace se nachází v této oblasti.

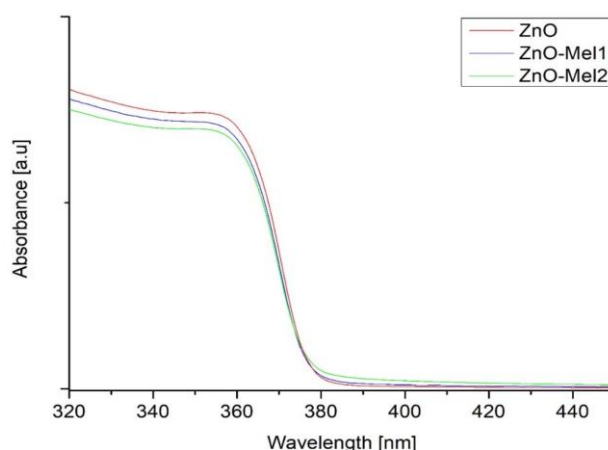
TGA křivky pro ZnO nanočástice připravované s melaminem jsou zobrazeny na obrázku 23.



Obrázek 23: TGA křivky pro nanočástice ZnO dopované melaminem

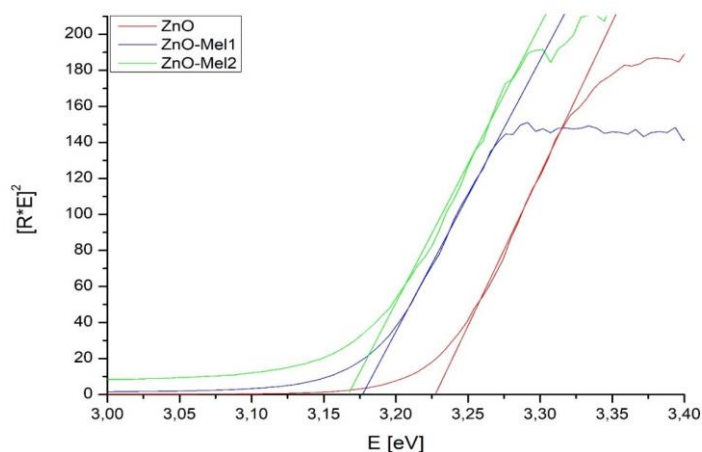
Úbytek hmotnosti (3 %) pozorovaný při teplotách do 200 °C mohl být způsoben nedokonalým vysušením vzorku po promytí metanolem. Nejvyšší ztráty hmoty (17 %) byly pozorovány mezi 200 a 450 °C (obrázek 24) a jsou spojeny s oxidací a uvolněním povrchově aktivní látky (kyselina olejová).

Optické vlastnosti nanočástic ZnO připravených v přítomnosti melaminu byly



Obrázek 24: UV-Vis absorpční spektra nanodisperzí ZnO připravených v přítomnosti melaminu

studovány pomocí UV-Vis spektroskopie. UV-Vis spektra jsou uvedena na obrázku 24. Jak je vidět na zobrazených spektrech, nedochází k výrazné změně v průběhu absorpčních křivek. U vzorku ZnO-Mel2 pozorujeme u absorpční hrany pouze slabý nárůst absorbance ve viditelné oblasti.



Obrázek 25: Energetický diagram šířek zakázaných pásů pro nanočástice ZnO připravené v přítomnosti melaminu

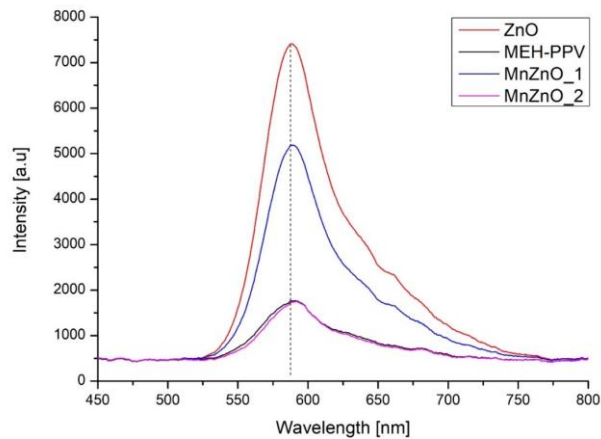
Dle získaných hodnot šířky zakázaného pásu (band gap) je vidět, že v důsledku přidání melaminu do reakční směsi při přípravě ZnO dochází ke snižování hodnoty šířky zakázaného pásu (obrázek 25). Zúžení mezery mezi pásy může souviset jak s možnou přítomností defektů způsobenou reakcí s melaminem během syntézy, tak i s nárůstem velikosti nanočástic ZnO v přítomnosti melaminu. Toto chování bude dále do budoucna sledováno.

Tabulka 6: Hodnoty šířek zakázaných pásů pro nanočástice ZnO připravené v přítomnosti melaminu

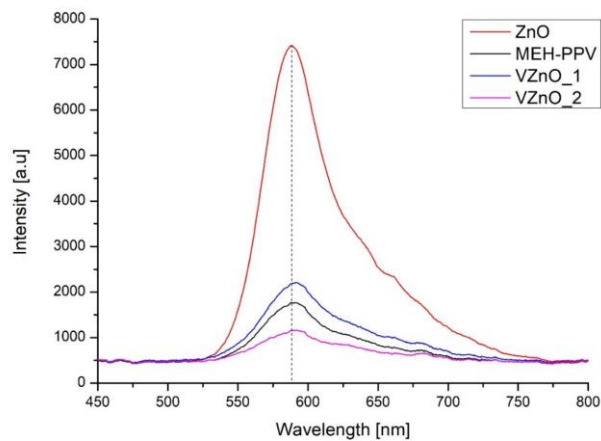
Vzorek	Šířka zakázaného pásu [eV]
ZnO-Mel1	3,17
ZnO-Mel2	3,16
ZnO	3,23

5.3 PLED s připravenými nanočásticemi

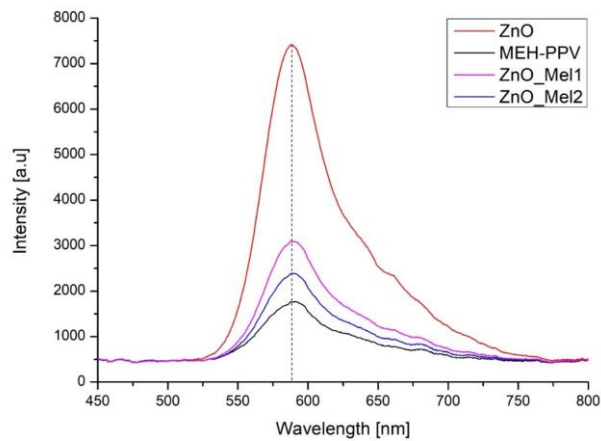
Připravené nanočástice byly použity do polymerních LED diod jako součást aktivní světlo-emitující vrstvy (obrázek 10). Tato vrstva se skládala z nanočástic ZnO a MEH-PPV polymeru. PLED diody byly charakterizovány pomocí elektroluminiscenčních spekter získaných při pracovním napětí 10 V. Pro srovnání byla použita také dioda bez nanočástic, tedy jen s vrstvou MEH-PPV.



Obrázek 26: Absorpční spektrum PLED při 10 V pro nanočástice dopované manganem



Obrázek 27: Absorpční spektrum PLED při 10 V pro nanočástice ZnO dopované vanadem

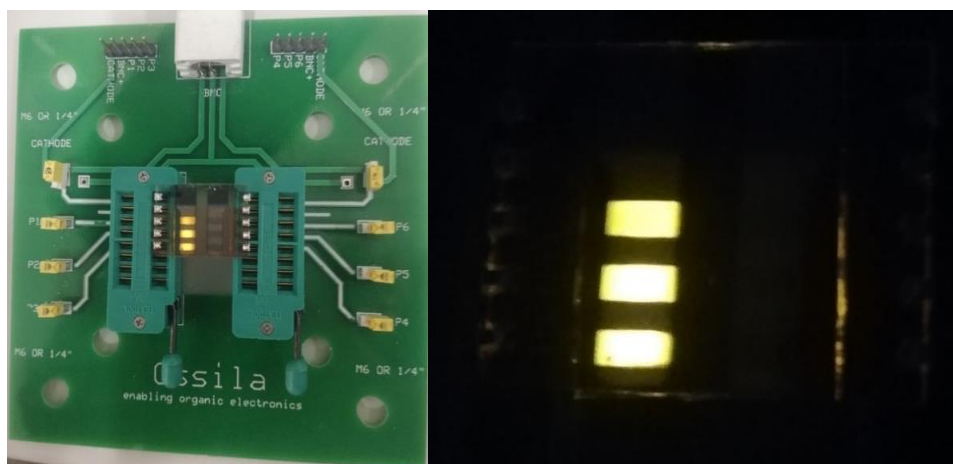


Obrázek 28: Absorpční spektrum PLED při 10 V pro nanočástice ZnO připravené v přítomnosti melaminu

Tabulka 7: Intenzita a vlnová délka absorpčního spektra LED při 10 V

Vzorek	Intenzita	Vlnová délka [nm]
ZnO	7416,5	588,0
MEH-PPV	1764,0	590,3
MnZnO_1	5188,2	589,0
MnZnO_2	1768,4	588,0
VZnO_1	2207,9	591,0
VZnO_2	1161,2	591,4
ZnO_Me1	3094,8	589,2
ZnO_Me2	2391,9	589,2

Byla zkoumána elektroluminiscenční spektra PLED diod při pracovním napětí 10 V. Na obrázcích 26 až 28 můžeme pozorovat, že emitované světlo bylo zaznamenáváno v rozsahu vlnových délek od 500 do 800 nm. Jak je vidět v tabulce 7, v případě MnZnO a ZnO nanočástic je maximum oproti čistému MEH-PPV polymeru v PLED diodě lehce posunuto k nižším vlnovým délkám. Naopak u VZnO nanočástic je maximum lehce posunuto k vyšším vlnovým délkám. Dále můžeme pozorovat, že s přidávkem dopantů klesá intenzita emitovaného světla. Pro použití v PLED diodách se z hlediska elektroluminiscence jeví mangan jako vhodnější dopant proti vanadu.



Obrázek 29: Skutečný vzhled zařízení PLED, elektroluminiscence při 10 V

ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit nanočástice ZnO pomocí mikrovlnné syntézy a optimalizovat modifikace, které budou vhodné pro optoelektronické aplikace (diody, fotokatalýza, senzory, ...). Jednou ze zásadních cílových změn byla úprava šířky zakázaného pásu. Toho bylo dosaženo dopováním ZnO nanočástic manganem a vanadem. Ve využití této skutečnosti je značný potenciál. Dále jsme chtěli vnést defekty do struktury ZnO přípravou nanočástic ZnO v přítomnosti melaminu. To jsme bohužel v rámci práce nebyli schopni potvrdit (a tím pádem ani vyvrátit), bylo však dokázáno, že touto syntézou došlo ke zvětšení velikosti částic a úpravě šířky zakázaného pásu, což by mohlo najít své uplatnění.

Dále byly úspěšně připraveny aktivní vrstvy nanočástic a polymeru do diod, u nichž bylo pozorováno emitování světla, což odpovídalo předpokladům a stálo by to za hlubší prozkoumání.

Vzhledem k okolnostem pandemie jsme bohužel nestihli všechny plánované experimenty a charakterizace, což nám ale dává do budoucna prostor pro další zkoumání.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chem. Eng. J.* 185–186 (2012) 1–22. [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>.
- [2] Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami, Synthesis, characterization, -and applications of ZnO nanowires, *J. Nanomater.* 2012 (2012). [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2012/624520>.
- [3] M. Masař, Příprava ZnO sub-mikro a nanostruktur, (2013). [cit. 2021-05-17]
- [4] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morko, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–103. [cit. 2021-05-17] dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [5] A. Rishko, Příprava a charakterizace povlaků na bázi nanočástic oxidu zinečnatého
Bakalářská práce Preparation and characterization of coatings based on the zinc oxide nanoparticles, 2019. [cit. 2021-05-17]
- [6] Z.L. Wang, ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 64 (2009) 33–71. [cit. 2021-05-17] dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.02.001>.
- [7] J. Sedlák, Mikrovlnná syntéza ZnO částic, (2008). [cit. 2021-05-17]
- [8] B.M. Rychlíková, Příprava ZnO / MgO plniv pro kompozity, (2011). [cit. 2021-05-17]
- [9] M. Puch, Antibakteriální aktivita vybraných antibakteriálních polymerních systémů pro medicínální aplikace, (2013). [cit. 2021-05-17]
- [10] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide-from synthesis to application: A review, *Materials (Basel).* 7 (2014) 2833–2881. [cit. 2021-05-17] dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [11] S. Xu, Z.L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties, *Nano Res.* 4 (2011) 1013–1098. [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0160-7>.
- [12] A. B. Djurisić, X. Y. Chen, Y. H. Leung, Recent Progress in Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials, *Recent Pat. Nanotechnol.* 6 (2012) 124–134. [cit. 2021-

- 05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.2174/187221012800270180>.
- [13] J. Zhang, J. Wang, S. Zhou, K. Duan, B. Feng, J. Weng, H. Tang, P. Wu, Ionic liquid-controlled synthesis of ZnO microspheres, [online]. *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9798–9804. [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c0jm01970d>.
- [14] L. Znaidi, Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* [online]. 174 (2010) 18–30. [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>.
- [15] L. Spanhel, Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* [online]. 39 (2006) 7–24. [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10971-006-7302-5>.
- [16] L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll, ZnO - nanostructures, defects, and devices, *Mater. Today.* [online]. 10 (2007) 40–48. [cit. 2021-05-17]. dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70078-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70078-0).
- [17] R. Marschall, Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Adv. Funct. Mater.* [online]. 24 (2014) 2421–2440. [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.201303214>.
- [18] H. Kisch, Semiconductor photocatalysis - Mechanistic and synthetic aspects, *Angew. Chemie - Int. Ed.* [online]. 52 (2013) 812–847. [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201201200>.
- [19] M.M. Emara, A.A. Hassan, A. El-Dissouky, P. Gregory Van Patten, Improvement of Bi doping in ZnO nanocrystals by Co-doping with Al: Crystal geometry calculations and photocatalytic activity, *Nanotechnology*. [online]. 31 (2020). [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aba92a>.
- [20] S.A. Ansari, S.G. Ansari, H. Foad, M.H. Cho, Facile and sustainable synthesis of carbon-doped ZnO nanostructures towards the superior visible light photocatalytic performance, *New J. Chem.* 41. [online]. (2017) 9314–9320. [cit. 2021-05-17]. dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c6nj04070e>.
- [21] J. Ševčík, Preparation and characterisation of nanocomposite thin films applicable in organic electronics, 2019. [online]. [cit. 2021-05-17] dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/45889/ševčík_2019_teze.pdf?sequence=4&isAllowed=y.

- [22] M. Masař, Příprava a studium fotokatalytické aktivity vybraných materiálů na bázi polovodičů, (2015). [cit. 2021-05-17]
- [23] M. Hájek, Mikrovlny v akci, (n.d.) 130–141. [cit. 2021-05-17]
- [24] M. Koudeln, Modifikace částicových plniv pomocí mikrovlnami asistované solvotermální syntézy Ag-ZnO, (2012). [cit. 2021-05-17]
- [25] K.K. Rana, S. Rana, Microwave Reactors: A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications, OALib. [online]. 01 (2014) 1–20. [cit. 2021-05-17] dostupné z: <https://doi.org/10.4236/oalib.1100686>.
- [26] I. Bilecka, M. Niederberger, Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, Nanoscale. [online]. 2 (2010) 1358–1374. [cit. 2021-05-17] dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b9nr00377k>.
- [27] M.B. Schütz, L. Xiao, T. Lehnen, T. Fischer, S. Mathur, Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides, Int. Mater. Rev. 63 (2018) [online]. 341–374. [cit. 2021-05-17] dostupné z: <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1402158>.
- [28] S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone), J. Cryst. Growth. [online]. 289 (2006) 102–106. [cit. 2021-05-17] dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.145>.
- [29] D. Skoda, P. Urbanek, J. Sevcik, L. Munster, V. Nadazdy, D.A. Cullen, P. Bazant, J. Antos, I. Kuritka, Colloidal cobalt-doped ZnO nanoparticles by microwave-assisted synthesis and their utilization in thin composite layers with MEH-PPV as an electroluminescent material for polymer light emitting diodes, Org. Electron. 59 (2018) 337–348. [online]. [cit. 2021-05-17] dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.05.037>.
- [30] F.O.F. Chemistry, Vysoké učení technické v brně, (2015). [cit. 2021-05-17]
- [31] P. Janota, Studium fotokatalytické aktivity kompozitních materiálů na bázi oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého, (2014). [cit. 2021-05-17]
- [32] H. Zhang, X. Xiao, X. Lu, G. Chai, Y. Sun, Y. Zhan, G. Xu, A cost-effective method to fabricate VO₂ (M) nanoparticles and films with excellent thermochromic properties, J. Alloys Compd. [online]. 636 (2015) 106–112. [cit. 2021-05-17]

dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.277>.

- [33] P. Ponižil. Přednášky z předmětu Struktura a vlastnosti pevných látek II, Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2021. [cit. 2021-05-17]
- [34] CEM, Microwave heating-mechanism and theory. [online]. [cit. 2021-05-17]
dostupné z: <https://cem.com/en/microwave-heating-mechanism-and-theory>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DLS	Analýza velikosti částic
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cell
EDX	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
FED	Field emission display
FTO	Fluorem dopovaný oxid inditý
ITO	Cínem dopovaný oxid inditý
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LED	Elektroluminiscenční dioda (Light-Emitting Diode)
MEH-PPV	Poly [2-metoxy-5- (2-etyl-hexyloxy)-1,4-fenylen-vinylen]
PLED	Polymer Light-Emitting Diode
ppm	Parts per million
PVD	Fyzikální depozice v pevné části (Physical Vapor Deposition)
SEM	Snímací elektronový mikroskop
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
TGA	Termogravimetrická metoda
UV	Ultrafialové záření (UltraViolet/Visible)
UV-Vis	Oblast ultrafialového a viditelného spektra
XRD	Rentgenová difrakční analýza
ZnO	Oxid zinečnatý
1D	1-dimenzionální struktury

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Zobrazení krystalových struktur ZnO: a) rocksalt, b) zinc blende, c) hexagonální wurtzite. Šedé koule – Zn, černé koule – O.[3]	12
Obrázek 2: Ilustrace metody Top-down a Bottom-up. [5].....	15
Obrázek 3: Příklady syntézy sol-gel metodou; a) filmy z koloidního solu, b) prášek z koloidního solu přeměněného na gel [14].....	18
Obrázek 4: Pásová struktura pevných látek [33]	20
Obrázek 5: Elektromagnetické spektrum[34]	22
Obrázek 6: mechanismy MW ohřevu: a) dipólová polarizace, b) iontové vedení [34].....	23
Obrázek 7: Srovnání konvenčního a mikrovlnného způsobu ohřevu [34]	24
Obrázek 8: Záznam z mikrovlnného reaktoru	31
Obrázek 9: Homogenní disperze nanočástic v toluenu.....	31
Obrázek 10: Schéma PLED diody (vlevo) a její reálný vzhled (vpravo)	32
Obrázek 11: XRD nanočástic ZnO dopovaných manganem a vanadem.....	33
Obrázek 12: TEM snímek nanočástic ZnO.....	34
Obrázek 13: TEM snímky nanočástic a) MnZnO_1, b) MnZnO_2, c) VZnO_1, d) VZnO_2	34
Obrázek 14: Velikost nanočástic	35
Obrázek 15: EDX spektra nanočástic ZnO a ZnO dopovaných manganem a vanadem	36
Obrázek 16: FTIR spektra nanočástic ZnO a ZnO dopovaných manganem a vanadem	37
Obrázek 17: TGA nanočástic ZnO a ZnO dopovaných manganem a vanadem.....	38
Obrázek 18: Srovnání UV–Vis absorpčních spekter nanodisperzí ZnO dopovaných manganem a vanadem v toluenu.....	39
Obrázek 19: Energetický diagram šířek zakázaných pásů pro nanočástice ZnO dopované manganem a vanadem.....	40
Obrázek 20: XRD analýza pro nanočástice ZnO připravené v prostředí melaminu	41
Obrázek 21: TEM snímek nanočástic	41
Obrázek 22: FTIR spektra pro nanočástice ZnO dopované melaminem.....	42
Obrázek 23: TGA křivky pro nanočástice ZnO dopované melaminem	43
Obrázek 24: UV–Vis absorpční spektra nanodisperzí ZnO připravených v přítomnosti melaminu	43
Obrázek 25: Energetický diagram šířek zakázaných pásů pro nanočástice ZnO připravené v přítomnosti melaminu.....	44
Obrázek 26: Absorpční spektrum PLED při 10 V pro nanočástice dopované manganem.....	45
Obrázek 27: Absorpční spektrum PLED při 10 V pro nanočástice ZnO dopované vanadem	45

Obrázek 28: Absorpční spektrum PLED při 10 V pro nanočástice ZnO připravené v přítomnosti melaminu	45
Obrázek 29: Skutečný vzhled zařízení PLED, elektroluminiscence při 10 V	46

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Navážky látek pro MW syntézu	30
Tabulka 2: Velikosti nanokrystalů naměřené metodami XRD, TEM a DLS pro nanočástice ZnO dopované manganem a vanadem.....	36
Tabulka 3: Experimentální hodnoty (a) a teoretický obsah (b) dopantů Mn s V ve struktuře nanočástic ZnO	37
Tabulka 4: Hodnoty šířek zakázaných pásů	40
Tabulka 5: Velikosti nanokrystalů naměřené metodami XRD, TEM a DLS pro nanočástice ZnO připravené v přítomnosti melaminu.....	42
Tabulka 6: Hodnoty šířek zakázaných pásů pro nanočástice ZnO připravené v přítomnosti melaminu	44
Tabulka 7: Intenzita a vlnová délka absorpčního spektra LED při 10 V.....	46