

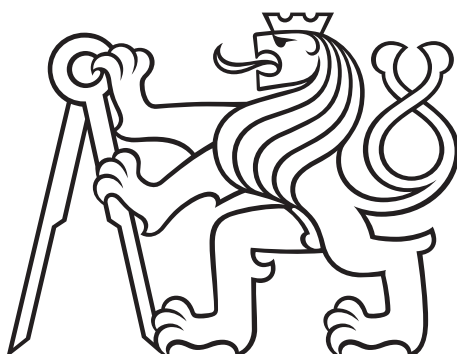
ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE

Obor: JADERNÁ CHEMIE

**Příprava a charakterizace
scintilačních nanokompozitů na
bázi nanokrystalů CsPbBr₃**

Diplomová práce



Autor: Bc. Jan Král

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Děcká

Konzultant: doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.

Praha, 2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Jan Král**

Studijní program: Jaderná chemie

Název práce: **Příprava a charakterizace scintilačních nanokompozitů na bázi nanokrystalů CsPbBr₃**
(česky)

Název práce: Synthesis and characterization of scintillating nanocomposites based on CsPbBr₃ nanocrystals
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše metod zabudování nanokrystalů CsPbBr₃ do polymerní matrice a přípravy tenkých vrstev.
2. Laboratorní testování vybraných metod zabudování nanokrystalů do matic.
3. Příprava tenkých vrstev CsPbBr₃ na scintilačních substrátech v návaznosti na výzkumný úkol.
4. Charakterizace a studium luminiscenčních vlastností připravených systémů
5. Sepsání práce.

Doporučená literatura:

- [1] Liu, C. et al. (2017) *ACS Nano* 11, 6422–30. DOI: 10.1021/acsnano.7b02923
- [2] Jin Y. et al. (2016) *J Mater Chem C* 4, 3654–60. DOI: 10.1039/c6tc00447d
- [3] Turtos R. M. et al. (2019) *npj 2D Mater Appl* 3, 37. DOI: 10.1038/s41699-019-0120-8

Dále dle pokynů vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

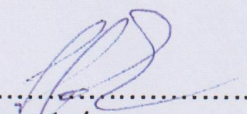
Ing. Kateřina Děcká, Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Jméno a pracoviště konzultanta:
doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně
inženýrská

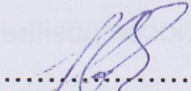
Datum zadání diplomové práce: 20.10.2021

Termín odevzdání diplomové práce: 2.5.2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.


.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.


.....
Vedoucí katedry

V Praze dne 20.10.2021

prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


.....
Děkan



Rád bych poděkoval své vedoucí práce, Ing. Kateřině Děcké, za vedení, rady, přístup, ochotu a také za to, že mi byla k dispozici, kdykoli jsem potřeboval. Také ji děkuji za měření radioluminiscenčních spekter připraveným vzorkům.

Poděkování patří také konzultantovi mé práce, doc. Ing. Václavovi Čubovi, Ph.D., za odborné rady a podněty.

Dále bych chtěl poděkovat Dr. Vladimíru Babinovi za měření a fitování radioluminiscenčních dosvitů a Ing. Františku Hájkovi za charakterizaci vzorků pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Za charakterizaci vzorků a měření časového rozlišení koincidence v CERNu velmi děkuji Ing. Fiammettě Pagano a Ing. Nicolausi Kratochwilovi.

Na závěr bych také rád poděkoval rodině za podporu během psaní práce a celého studia.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně. Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v přiloženém seznamu literatury.

V Praze dne 30.dubna 2022

.....

Podpis

Název práce:

Příprava a charakterizace scintilačních nanokompozitů na bázi nanokrystalů CsPbBr₃

Autor: Bc. Jan Král

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Děcká

Katedra jaderné chemie, FJFI, ČVUT v Praze

Konzultant: doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.

Katedra jaderné chemie, FJFI, ČVUT v Praze

Abstrakt: Tato práce se zabývá přípravou scintilačních kompozitů na bázi nanokrystalů CsPbBr₃ a zkoumá jejich potenciál pro přípravu detektorů s vysokým časovým rozlišením. V teoretické části této práce jsou vysvětleny základní vlastnosti scintilátorů, pozitronová emisní tomografie s využitím doby letu fotonů (TOF-PET), obecné vlastnosti nanomateriálů a na závěr je popsán návrh detektoru s využitím nanokrystalů CsPbBr₃. Rešeršní část se poté věnuje samotným nanokrystalům CsPbBr₃, přípravě jejich tenkých vrstev a polymerních kompozitů. V experimentální části práce jsou připraveny tenké vrstvy CsPbBr₃ na různé scintilační substráty. Tyto připravené kompozitní materiály jsou pak charakterizovány jejich radioluminiscenčními vlastnostmi a hodnotou časového rozlišení koincidence. Na závěr práce jsou testovány různé polymerační techniky a jsou připraveny první vzorky polymerních nanokompozitů CsPbBr₃, které jsou pak orientačně charakterizovány.

Klíčová slova: radioluminiscence, nanokompozity, CsPbBr₃, TOF-PET

Title:

Synthesis and characterization of scintillating nanocomposites based on CsPbBr₃ nanocrystals

Author: Bc. Jan Král

Abstract: This master thesis is focused on synthesis of scintillating nanocomposites based on CsPbBr₃ nanocrystals and studies their potential for ultra-fast detectors. In theoretical part of this work basic properties of scintillators, Time-of-Flight positron emission tomography (TOF-PET) and concepts of nanomaterials are explained and then a detector design utilizing CsPbBr₃ nanocrystals is described. The literature review is concerned with CsPbBr₃ nanocrystals and preparation of their thin films and polymer nanocomposites. In experimental part of this thesis CsPbBr₃ thin films on various scintillating substrates are prepared and characterised by their radioluminescent properties and a coincidence time resolution (CTR) value. Lastly various polymerization techniques are tested and initial samples of CsPbBr₃ polymer composites are prepared and roughly characterised.

Key words: radioluminiscence, nanocomposites, CsPbBr₃, TOF-PET

Abecední seznam zkratk

AHOP	anorganické halogenidové olovnaté perovskity
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
BGO	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
CTR	časové rozlišení koincidence (<i>Coincidence time resolution</i>)
DDAB	didodecyldimethylammonium bromid
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-fenylacetofenon
DTR	časové rozlišení detektoru (<i>Detector time resolution</i>)
FWHM	pološírka píku (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
GGAG	$\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$
HI	metoda vstřikování za horka (<i>Hot injection method</i>)
HOP	halogenidové olovnaté perovskity
IRF	přístrojová odpověď (<i>Instrument response function</i>)
IZ	ionizující záření
LARP	srážení za asistence ligandů (<i>Ligand assisted reprecipitation</i>)
LOR	přímka odpovědi (<i>Line of response</i>)
LSO	Lu_2SiO_5
LY	světelný výtěžek (<i>Light yield</i>)
LYSO	$\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$
MMA	methylnmetakrylát
NC	nanokrystaly (<i>Nanocrystals</i>)
OA	kyselina olejová (<i>Oleic acid</i>)
OAm	oleylamin
ODE	1-oktadecen
OVDAC	chlorid octyl-p-vinyl-benzyl-dimethylammonia
PET	pozitronová emisní tomografie
PMMA	polymethylmetakrylát
PL	fotoluminiscence (<i>Photoluminescence</i>)
PS	polystyren
QD	kvantová tečka (<i>Quantum dot</i>)
RL	radioluminiscence
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SiPM	křemíkový fotonásobič (<i>Silicon photomultiplier</i>)
SNR	poměr signálu k šumu (<i>Signal to noise ratio</i>)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TOF	doba letu (<i>Time of flight</i>)
TOP	trioktylfosfin
TOPO	oxid trioktylfosfinu
UV	ultrafialový (<i>ultraviolet</i>)
QY	kvantový výtěžek (<i>Quantum yield</i>)
XRD	rentgenová difrakce (<i>X-ray diffraction</i>)

Obsah

1	Úvod	8
2	Teoretická část	10
2.1	Scintilace a scintilátory	10
2.1.1	Luminiscence a scintilace	10
2.1.2	Pásová struktura krystalu	10
2.1.3	Mechanismus scintilace	12
2.1.4	Vlastnosti scintilátorů	13
2.2	Pozitronová emisní tomografie a TOF-PET	15
2.2.1	Princip PET	15
2.2.2	Detekční systém PET	16
2.3	Nanomateriály	18
2.3.1	Chemické chování nanomateriálů	18
2.3.2	Fyzikální chování nanomateriálů	20
2.4	Koncept detektoru	21
3	Rešeršní část	23
3.1	Nanokrystaly CsPbBr ₃	23
3.1.1	Halogenidové olovnaté perovskity	23
3.1.2	Srovnání s klasickými kvantovými tečkami	24
3.1.3	Syntéza NC CsPbBr ₃	26
3.1.4	Povrch NC CsPbBr ₃ a ligandy	27
3.2	Příprava tenkých vrstev	29
3.2.1	Metoda rotačního nanášení	29
3.2.2	Tenké vrstvy NC CsPbBr ₃	29
3.2.3	Substráty pro tenké vrstvy NC CsPbBr ₃	30

3.3	Hybridní materiály a nanokompozity	30
3.3.1	Interakce mezi složkami nanokompozitu	31
3.3.2	Optické vlastnosti nanokompozitu	32
3.4	Příprava nanokompozitů	33
3.4.1	Polymerizace matrice	34
3.4.2	Příprava kompozitu polymerací monomeru v přítomnosti QD .	35
3.5	Příprava nanokompozitů CsPbBr ₃	37
3.5.1	Příprava nanokompozitu ze syntetizovaných NC	38
3.5.2	<i>In situ</i> přípravy nanokompozitu	40
3.6	Závěr rešerše přípravy nanokompozitů	41
4	Experimentální metody	42
4.1	Příprava NC CsPbBr ₃	42
4.1.1	Postup přípravy	43
4.2	Charakterizace NC CsPbBr ₃	45
4.3	Příprava tenkých vrstev CsPbBr ₃	46
4.3.1	Postup přípravy vzorků rotačním nanášením	47
4.4	Charakterizace tenkých vrstev CsPbBr ₃	48
4.4.1	RL vlastnosti vrstev CsPbBr ₃ na scintilačních substrátech . .	48
4.4.2	Měření DTR a CTR vrstev CsPbBr ₃ na scintilačních substrátech	50
5	Výsledky a diskuze	53
5.1	Vlastnosti NC CsPbBr ₃	53
5.2	Tenké vrstvy na scintilačních substrátech	55
5.2.1	Charakteristika vrstvy CsPbBr ₃	55
5.2.2	CsPbBr ₃ na skleněném substrátu	57
5.2.3	CsPbBr ₃ na BGO	58
5.2.4	CsPbBr ₃ na LYSO:Pr a LYSO:Ce	59
5.2.5	CsPbBr ₃ na GGAG:Ce	61
5.2.6	Shrnutí výsledků RL měření	64
5.3	DTR a CTR vrstev CsPbBr ₃	64
5.3.1	Vrstvy CsPbBr ₃ na 6 × 6 mm ² substrátech	64
5.3.2	Vrstvy CsPbBr ₃ na 3 × 3 mm ² substrátech	67

5.3.3	$3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ heterostrukтуры	70
5.3.4	Závěr z měření DTR a CTR	71
5.4	Příprava polymerních kompozitů NC CsPbBr ₃	71
5.4.1	Příprava tenkých vrstev kompozitu na substrát	72
5.4.2	Tepelně iniciovaná radikálová polymerizace	75
5.4.3	UV světlem iniciovaná radikálová polymerizace	77
5.4.4	Závěr z přípravy polymerních kompozitů CsPbBr ₃	79
6	Závěr a budoucí směry výzkumu	80
	Literatura	82

1. Úvod

Nanověda a nanomateriály jsou dynamicky se rozvíjející obor, který si získal značnou pozornost v posledních 20-30 letech, kdy se dramaticky zlepšila schopnost vědců manipulovat a kontrolovat strukturu a vlastností materiálů na úrovni nanometrů. Byly tak objeveny a připraveny nové materiály s vlastnostmi, které jsou rozdílné a nedosažitelné pro klasické materiály. Nejznámějším příkladem takového materiálu je grafen, jenž díky své vynikající elektrické vodivosti a pevnosti má potenciál revolucionizovat řadu oborů. Ale u grafenu to ani zdaleka nekončí a nové koncepty a poznatky nanovědy a nové nanomateriály se dají aplikovat do mnoha oblastí chemie a materiálních věd. Výjimkou není ani jaderná a radiační chemie.

Jedním ze zájmů jaderné a radiační chemie je detekce ionizujícího záření (IZ) a příprava nových materiálů pro detektory. Existuje mnoho typů detektorů IZ založených na různých chemických systémech s různým mechanismem fungování a jejich použití není zdaleka omezeno na vědecké experimenty a přístroje. Detekční systémy IZ jsou zásadní částí mnoha medicínských diagnostických technik radiologie a nukleární medicíny (radiografie, pozitronová emisní tomografie), využívají se při geologických průzkumech, při bezpečnostním monitorování, například při bezpečnostních kontrolách na letištích, ale i v řadě průmyslových aplikací.

I přes velkou rozšířenost stávajících technologií, nové detektory s lepšími vlastnostmi jsou nutné nejen pro vylepšení jejich schopností, ale i pro možnosti nových aplikací. Jednou z oblastí zájmu je detekce γ a vysokoenergetického záření s vysokým časovým rozlišením (Dujardin et al., 2018). Tento požadavek je zásadní pro budoucí detektory v experimentech částicové fyziky, při kterých se bude zvyšovat četnost srážek v urychlovačích a bude třeba detekovat a rozlišit vysoký počet částic. Detekce γ záření s vysokým časovým rozlišením je také zásadní pro využívání metody měření doby lety fotonů (*Time-Of-Flight*, TOF) pro tvorbu obrazu v pozitronové emisní tomografii (PET). Rozlišení a citlivost této diagnostické metody je možné zásadně vylepšit zvýšením přesnosti TOF měření pomocí nových, rychlejších detektorů (Lecoq, 2017).

V současnosti se jako citlivý objem detektorů využívají anorganické krystaly, které scintilují, vyzáří viditelné světlo při interakci s IZ. Mechanismus scintilace těchto materiálů je ale příliš pomalý pro požadavky na nové detektory, proto je třeba hledat nové materiály, mechanismy a architektury detektorů.

Jednou z cest výzkumu je aplikace nanomateriálů a jejich zajímavých vlastností (Dujardin et al., 2018). V centru pozornosti jsou především tzv. kvantové tečky (*Quantum dots*, QD), polovodičové nanočástice, které vykazují velmi rychlou, efektivní luminiscenci díky kvantovým efektům.

Ve své diplomové práci se věnuji přípravě nanokrystalů (*nanocrystals*, NC) CsPbBr₃ a zkoumání jejich potenciálu pro výrobu nových detektorů s vysokým časovým rozlišením. V teoretické části práce popisuji vlastnosti scintilátorů a mechanismu jejich fungování, dále se věnuji pozitronové emisní tomografii a požadavkům na detektor pro TOF-PET, následuje kapitola o nanomateriálech, jejich odlišných chemických a fyzikálních vlastnostech a na závěr představuji koncept nového detektoru využívajícího kvantových teček. V rešeršní části se věnuji vlastnostem NC CsPbBr₃, přípravě jejich tenkých vrstev a nanokompozitů v polymerních maticích.

V experimentální části navazuji na svou bakalářskou práci (Král, 2020), ve které jsem se naučil připravovat NC CsPbBr₃ metodou vstříkování za horka, a výzkumný úkol (Král, 2021), ve kterém jsem se zaměřil na přípravu tenkých vrstev tohoto materiálu. Vyvinutý a optimalizovaný postup přípravy nanokrystalů a jejich tenkých vrstev jsem v této práci využil na přípravu vzorků vrstev CsPbBr₃ na scintilačních substrátech, jejichž vlastnosti byly následně změřeny na Fyzikálním ústavu AV ČR vedoucí mé práce Ing. Kateřinou Děckou (měření radioluminiscence), Dr. Vladimírem Babinem (měření radioluminiscečních dosvitů) a Ing. Františkem Hájkem (skenovací elektronová mikroskopie). Ze získaných výsledků a po jejich interpretaci jsem vyhodnotil nejvhodnější kompozitní materiál a připravil jsem další vzorky vrstev CsPbBr₃ na scintilačních substrátech a sestavil heterostrukturu z CsPbBr₃ a scintilačních krystalů, odpovídající navrženému konceptu nového detektoru. Tyto vzorky byly charakterizovány časovým rozlišením koincidence naměřeným Ing. Fiammettou Pagano během mé týdenní stáže v CERNu. V poslední části své diplomové práce jsem pak testoval různé polymerační techniky a postupy přípravy nanokompozitů NC CsPbBr₃ v polymerní matici.

2. Teoretická část

V teoretické části své diplomové práce se nejdříve věnuji scintilátorům, mechanismu jejich fungování a jejich vlastnostem. V další části se zaměřuji na pozitronovou emisní tomografii a požadavkům na TOF-PET, následuje kapitola o nanomateriálech a na závěr je představen koncept detektoru s vysokým časovým rozlišením využívajícího kvantových teček.

2.1 Scintilace a scintilátory

2.1.1 Luminiscence a scintilace

Luminiscencí je označována emise elektromagnetického záření látkou při přechodu z excitovaného stavu do stavu o nižší energii. K přivedení látky do excitovaného stavu je nutné jí dodat energii a dle původu této energie lze rozlišit různé druhy luminiscence. Pokud byla energie například dodána chemickou reakcí jedná se o chemoluminiscenci, pokud došlo k vyzáření energie po průchodu elektrického proudu látkou mluvíme se o elektroluminiscenci. Při dodání excitační energie elektromagnetickým zářením je rozlišována fotoluminiscence (PL) a radioluminiscence (RL). Fotoluminiscence je vyvolána světlem z viditelné nebo ultrafialové (*ultraviolet*, UV) oblasti, zatímco u radioluminiscence se jedná o rentgenové záření a tyto dva jevy se rozlišují, jelikož obě kategorie fotonového excitačního záření se liší účinkem na materiál a mechanismem luminiscence.

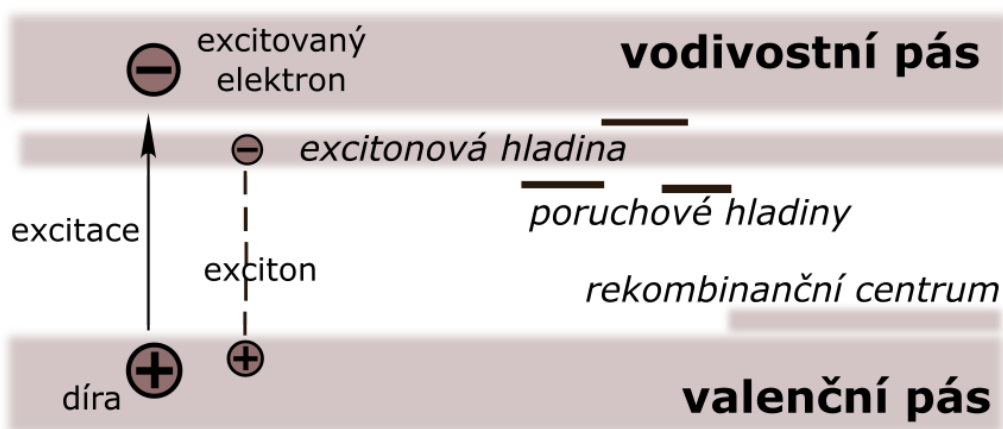
U fotoluminiscence a viditelného/UV světla je excitováno pouze luminiscenční centrum, které absorbuje vlnovou délku dopadajícího záření. U radioluminiscence ale dopadající rentgenové záření způsobuje excitaci a ionizaci v celém objemu materiálu a dochází k excitaci mnoha center. Radioluminiscence je jedním z případů scintilace. Scintilací rozumíme emisi elektromagnetického záření látkou po interakci s ionizujícím zářením (Dujardin, 2018).

Scintilační vlastnosti vykazují mnohé anorganické i organické látky jak v plynném, kapalném, tak pevném skupenství. Tyto látky nazýváme scintilátory. Pro konstrukci detektorů vysokoenergetického záření se v současnosti využívají anorganické scintilační krystaly, a to především kvůli jejich schopnosti toto záření zachytit a poskytnout tak základní předpoklad pro jeho detekci a charakterizaci. Jejich další podstatnou výhodou je i jejich fyzikální, chemická a radiační odolnost.

2.1.2 Pásová struktura krystalu

Krystal je látka, jejíž atomy jsou uspořádány v pravidelném vzoru. V anorganických krystalech vede toto pravidelné a opakující se uspořádání atomů blízko sebe k překryvům mnoha atomárních orbitalů, rozštěpení energetických hladin a vzniku

pásů povolených energií a zakázaných energií. Pás energií obsazený valenčními elektrony vázaných ve vazbě se nazývá valenčním pásem. Pás o vyšší energii se nazývá vodivostní a elektrony v něm nejsou pevně vázány a mohou se volně pohybovat krystalem. Oba pásy od sebe odděluje zakázaný pás, který udává energetický rozdíl mezi oběma pásy. Podle šířky zakázaného pásu a obsazení vodivostního pásu rozlišujeme látky na vodiče, polovodiče a izolátory. Schematické znázornění pásové struktury krystalu je na obrázku Obr. 2.1.



Obr. 2.1: Schéma pásové struktury krystalu.

Při depozici dostatečného množství energie v materiálu, například interakcí s IZ, je elektronům ve valenčním pásu poskytnuto dostatečné množství energie k překonání zakázaného pásu a dochází k excitaci materiálu. Elektron se uvolňuje z vazby a může se volně pohybovat krystalem ve vodivostním pásu a ve valenčním pásu zůstává po jeho excitaci prázdné místo, které se chová jako kladně nabitá částice a nazýváme ho dírou.

Při excitaci elektronu může dojít ale i k tomu, že elektron zůstane silově vázán ke kladně nabitě díře vzniklé na jeho původním místě. Vzniká tak neutrální kvazičástice nazývaná exciton. Pro vznik excitonu je potřeba méně energie než k excitaci elektronu do vodivostního pásu, proto se excitonové hladiny nachází v zakázaném pásu u spodního okraje vodivostního pásu. V analogii s Bohrovým modelem atomu vodíku můžeme excitonu přiřadit také jeho Bohrov poloměr, závislý na síle vazby mezi elektronem a dírou, která je dána dielektrickou konstantou materiálu. Ve většině materiálů je vazba excitonu slabá a za pokojové teploty je termální energie většinou dostatečná k přerušení vazby a exciton rychle zaniká disociací (Cademartiri and Ozin, 2009).

Uvnitř zakázaného pásu vznikají energetické hladiny také v důsledku poruch a odchylek krystalové mříže od periodického uspořádání, tyto hladiny pak nazýváme pastmi, jelikož mohou zachytávat a tzv. věznit nosiče náboje. Poruchy a nábojové pasti hrají roli v mechanismu scintilace a ovlivňují časové rozlišení scintilátorů.

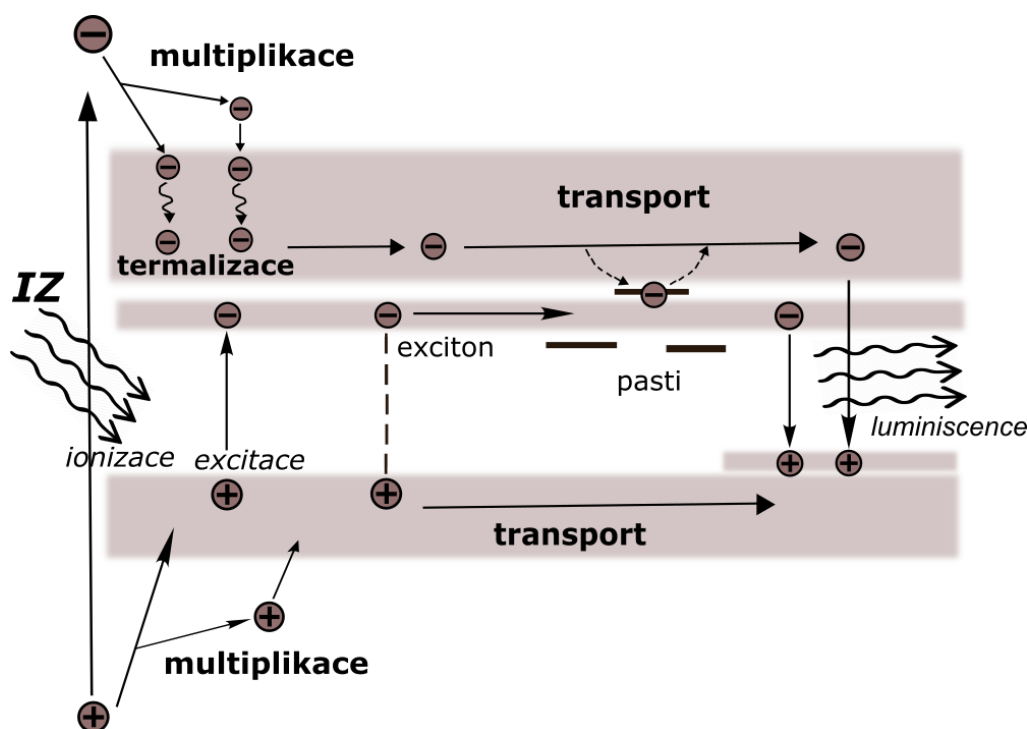
2.1.3 Mechanismus scintilace

Mechanismus scintilace je schématicky znázorněn na obrázku Obr. 2.2 a popsán dále v textu.

Vznik párů elektron-díra

Při interakci IZ s krystalem dochází k ionizaci a excitaci materiálu. Energie je předaná především elektronům, které jsou vybuzeny do vodivostního pásu nebo na excitonové hladiny, a ve valenčním pásu po vybuzení elektronu zůstávají díry.

Elektrony a díry vzniklé při průchodu ionizujícího záření látkou jsou většinou stále vysoce vybuzené a postupně ztrácejí svou energii a blíží se do svých relaxovaných stavů, pro elektrony dno vodivostního pásu a pro díry vrchol valenčního pásu. V první fázi tzv. multiplikace ztrácejí elektrony svou energii za excitace dalších elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu nebo na excitonovou hladinu a vzniku dalších děr. Po snížení energie elektronů pod hodnotu dvojnásobku energie zakázaného pásu, nemají dostatek energie k excitaci dalších elektronů. Následuje fáze tzv. termalizace, kdy elektrony předávají svou energii krystalové mřížce. Díry ztrácejí svou energii podobným procesem nazvaným Augerova rekombinace za generace dalších elektron-děrových párů (Lecoq, 2017).



Obr. 2.2: Schéma mechanismu scintilace.

Luminiscence

Všechny elektron-děrové páry, které ztratily svou přebytečnou energii, se stále pohybují krystalem a k jejich efektivní rekombinaci dochází až na rekombinančních

centrech, ke kterým se musí dopravit. Místem této rekombinace mohou být skupiny atomů, jednotlivé ionty nebo krystalové poruchy. Rekombinanční centrum, kde dochází k zániku elektron-děrového páru za emise elektromagnetického záření, nazýváme luminiscenční centrum. U luminiscenčních materiálů pak dochází k rekombinacím na těchto centrech s vysokou pravděpodobností.

Excitony mohou také zářivě rekombinovat, a to i mimo luminiscenční centra. Pravděpodobnost jejich rekombinace je úměrná síle jejich vazby (Lecoq, 2017) a je velmi rychlá (řádově $<10^{-6}$ s) (Rodnyi, 1997).

Zhášení luminiscence a konkurenční jevy

Na určitých skupinách atomů, či krystalových poruchách nemusí docházet pouze k zářivé rekombinaci. Uvolněná energie z rekombinace může být převedena pouze na kmity mřížky a nedochází tak k emisi fotonu. Tento jev se nazývá zhášení luminiscence.

Dalším konkurenčním jevem zářivé rekombinace je záchyt elektronu na nábojových pastech. Pokud se elektron při pohybu krystalem dostane na tuto diskrétní hladinu v zakázaném pásu, je na ní uvězněn. K přechodu zpět do energetického kontinua vodivostního pásu potřebuje přesně danou minimální hodnotu energie, která se nazývá hloubkou pasti. Pokud není tato energie příliš vysoká, stačí k opuštění pasti tepelné kmity mřížky. Elektron je ale záchytem na pasti opožděn a k jeho zářivé rekombinaci dojde později. Nábojové pasti tedy způsobují pomalou složku scintilace. V hlubších pastech může zůstat elektron uvězněn daleko delší dobu a k jeho uvolnění je nutné dodat krystalu energii.

2.1.4 Vlastnosti scintilátorů

Mezi zásadní sledované vlastnosti scintilačních materiálů patří jejich energetické rozlišení, hustota, radiační a chemická odolnost. Tyto parametry jsem blíže popsal ve své bakalářské práci (Kráal, 2020) a v této sekci se zaměřím pouze na vlastnosti zvláště důležité pro časového rozlišení detektorů - kvantové a světelné výtěžky a doby dosvitu.

Kvantové a světelné výtěžky

Základním parametrem scintilačního krystalu je jeho schopnost emitovat fotony po interakci s ionizujícím zářením. Tuto schopnost lze vyjádřit kvantovými a světelnými výtěžky:

- Světelný výtěžek (*Light yield*, LY) udává počet vyzářených fotonů na jednotku pohlcené energie a bývá udáván v počtu fotonů vyzářených na MeV nebo keV.

- Kvantový výtěžek fotoluminiscence (*Quantum yield*, QY) udává podíl počtu emitovaných fotonů ku počtu fotonů absorbovaných a bývá vyjádřen v procentech.

Časová odezva

Časové rozložení světelného impulzu odpovídající interakci ionizujícího záření a scintilátoru charakterizujeme tzv. dobou dosvitu (*decay time*) τ_d . Doba dosvitu vyjadřuje čas, za který klesne intenzita luminiscence I na $1/e$ původní hodnoty I_0 a je definována rovnicí

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_d}}. \quad (2.1)$$

Jednoduchý exponenciální pokles vykazuje intenzita luminiscence v případě fotoluminiscence, kdy je excitováno pouze jedno luminiscenční centrum. V tomto zjednodušeném případě předpokládáme okamžité zaplnění luminiscenčních stavů, tedy energetických hladin, ze kterých dochází k zářivé rekombinaci, a následnou okamžitou fluorescenci.

V případě scintilace nelze u naprosté většiny materiálů závislost intenzity luminiscence na čase popsat jednou exponenciální funkcí. Průběh emise světla je složitější vzhledem k excitaci celého materiálu a emisi mnoha luminiscenčních center, a proto sledujeme dosvit s vícero exponenciálními komponentami. Vliv má i samotná nutnost transportu elektronů a děr do luminiscenčních center, procesy zhášení luminiscence a také záchytu na nábojových pastech, které způsobují prodloužení doby dosvitu (Dujardin, 2018).

Ani předpoklad okamžitého zaplnění luminiscenčních stavů neplatí a doba nutná k tomuto procesu se nazývá doba nárůstu (*rise time*) τ_r . V konečném důsledku je dosvit v případě scintilace charakterizován dobou nárůstu a souborem komponent, každá s exponenciálním průběhem a vlastní dobou dosvitu. Časovou odezvu daného materiálu pak lze popsat průměrným dosvitem (Gundacker et al., 2018):

$$\tau_{d,\text{pr}} = \frac{\sum_i \rho_i \cdot \tau_{d,i}}{\sum_i \rho_i}, \quad (2.2)$$

kde $\tau_{d,i}$ je dosvit jednotlivých komponent a ρ_i je jejich relativní váha. Pro aplikace zaměřené na vysoké časové rozlišení se často používá spíše efektivní doba dosvitu (Gundacker et al., 2020):

$$\tau_{d,\text{ef}} = \left(\sum_i \frac{\rho_i}{\tau_{d,i}} \right)^{-1}, \quad (2.3)$$

která dává vyšší váhu rychlým komponentám, které jsou zásadní pro tyto aplikace.

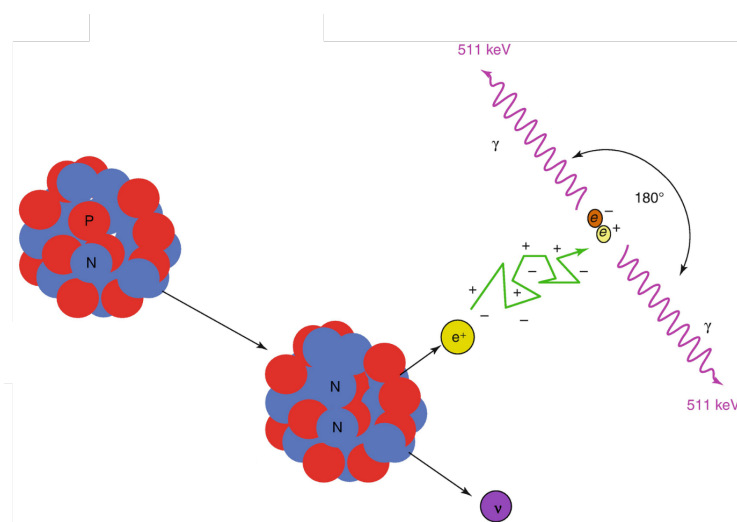
2.2 Pozitronová emisní tomografie a TOF-PET

Požadavky na nové detektory a přínos nových detektorů s vysokým časovým rozlišením lze demonstrovat na pozitronové emisní tomografii s využitím měření doby letu fotonů.

2.2.1 Princip PET

Pozitronová emisní tomografie je diagnostická zobrazovací technika používaná v nukleární medicíně pro diagnostiku rakoviny, ale také v základním výzkumu pro sledování kinetiky farmaceutických látek.

Základem PET je využití stopovače označeného pozitronovým zářičem k získání 3D mapy metabolické aktivity lidského těla. Distribuce radiostopovače v těle pacienta je sledována po podání detekcí záření z rozpadu radioaktivního izotopu, který je schématicky znázorněn na obrázku Obr. 2.3.



Obr. 2.3: Schéma emise pozitronu a jeho následné anihilace. Upraveno z (Oldan et al., 2021).

Po radioaktivní přeměně vzniklý pozitron ztrácí svou kinetickou energii interakcemi s prostředím do té doby, než jeho energie klesne na úroveň tepelné rovnováhy s okolím a dojde k jeho anihilaci s elektronem. Dráha, kterou pozitron urazí před anihilací, udává s jakou maximální přesností lze určit místo depozice radiostopovače v těle. V tabulce Tab. 2.1 jsou dosahy pozitronů ve vodě (srovnatelné hodnoty s lidskou tkání) běžně používaných radionuklidů v PET. Délka dráhy pozitronů v tkáni se pohybuje přibližně v rozmezí 0,5-3 mm, což umožňuje dosažení vysokého maximálního rozlišení, které pak lze následně zvýšit kombinací PET vyšetření s magnetickou rezonancí a korelací funkčních a anatomických obrazů.

Tab. 2.1: Vlastnosti běžně používaných radionuklidů v PET. Převzato z (Del Guerra et al., 2016).

radionuklid	střední energie pozitronu [keV]	střední dosah pozitronu ve vodě [mm]
^{11}C	385	1,2
^{13}N	491	1,6
^{15}O	735	2,8
^{18}F	242	0,6

Výsledkem anihilace je vyzáření dvou kvant fotonového záření o energii 511 keV, jejichž trajektorie svírají úhel přibližně 180° . Tyto anihilační fotony jsou poté detekovány a skutečnost, že jejich trajektorie tvoří přímku se využívá ke tvorbě obrazu.

2.2.2 Detekční systém PET

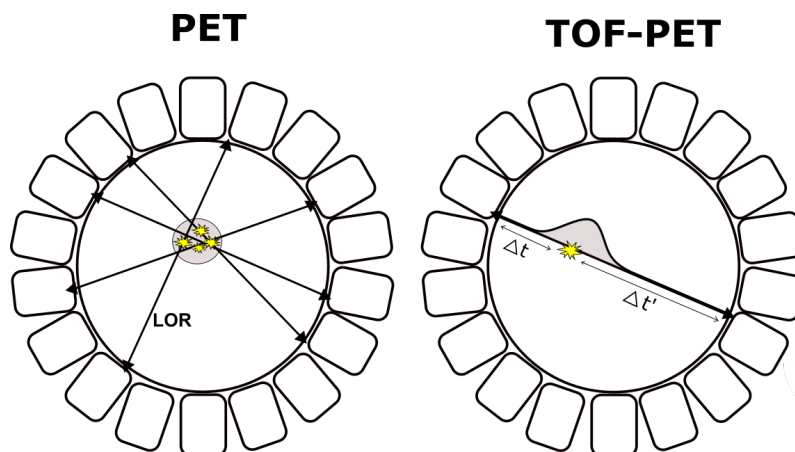
Detekční systém PET musí být schopen (Dujardin, 2018):

- zastavit γ záření
- určit pozici první interakce fotonu uvnitř detektoru
- změřit množství předané energie
- zaznamenat čas dopadu fotonu, což je nutné pro koincidenční měření.

Nejlépe tyto požadavky splňují scintilační detektory využívající anorganických krystalů. Samotný scintilační detektor je vedle scintilačního materiálu tvořen také fotonásobičem, který převádí scintilační fotony na elektrický pulz, který je dále zpracováván na digitální signál. V PET jsou scintilační detektory uspořádány do prstence kolem pacienta a jako anorganický krystal se používá BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) nebo novější LYSO ($\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5$) (Conti and Bendriem, 2019).

Detekce je prováděna v koincidenčním režimu, kdy jsou zaznamenávány události současné detekce fotonů na protilehlých stranách detekčního systému odpovídající detekci anihilačních fotonů s úhlem trajektorií 180° . Z této události je získána tzv. přímka odpovědi (*Line-Of-Response*, LOR), na které přibližně (s nejistotami nastíněnými v předchozí sekci) leží místo anihilace a v důsledku místo akumulace radiofarmaka. Po naměření mnoha LOR lze různými rekonstrukčními algoritmy získat 3D obraz rozložení radiofarmaka.

Lepší kvalitu obrazu a lepší poměr signálu k šumu (*Signal-to-noise-ratio*, SNR) lze získat využitím informace o rozdílném čase letu anihilačních fotonů před dopadem na detektor, pokud zanedbáme události anihilace přesně na středu LOR (Obr. 2.4). Při známém rozdílu doby lety obou anihilačních fotonů lze získat přesnou pozici anihilace na LOR. Tato metoda se nazývá Time-of-Flight (TOF) PET.



Obr. 2.4: Schematické porovnání klasické PET a TOF-PET.

Zásadním parametrem PET systému, který charakterizuje jeho časové rozlišení, je časové rozlišení koincidence CTR. To je ovlivněno řadou faktorů z celého detekčního systému. Jedním ze zásadních faktorů je samotný scintilátor a jeho vlastnosti. CTR závisí na jeho době nárůstu, τ_r , době dosvitu τ_d a počtu detekovaných fotonů n :

$$\text{CTR} \propto \sqrt{\frac{\tau_d \cdot \tau_r}{n}}. \quad (2.4)$$

Dalšími důležitými faktory ovlivňující CTR jsou transport a kolekce světla, účinnost detekce a rozlišení fotonů fotonásobičem a také elektronické zpracování signálu.

V praxi například při hodnotě CTR detekčního systému 500 ps lze získat polohu anihilace na LOR s přesností 7,5 cm, nejnovější TOF-PET scanner od firmy Siemens dosahuje rozlišení 214 ps (Siemens, 2022), což odpovídá přesnosti přibližně 3 cm na LOR. Takové časové a prostorové rozlišení je nedostatečné pro PET zobrazování, při kterém by bylo možné vytvořit kvalitní obraz pouze pomocí TOF informace a nebylo nutné používat další rekonstrukční algoritmy.

Vylepšení CTR je ale žádoucí i v případě klasické rekonstrukce obrazu, jelikož dochází ke zlepšení citlivosti a také zvýšení rychlosti konvergence algoritmů pro tvorbu výsledného obrazu (Conti, 2011).

Pro dosažení PET bez nutnosti rekonstrukce je nutné vylepšení časového rozlišení detektorů, které poskytne zpřesnění TOF měření. Pro dosažení teoretické hodnoty maximálního rozlišení v TOF-PET, daného dosahem pozitronu v tkáni, je nutný detekční systém s časovým rozlišením 10 ps. Dosažení takové úrovně by znamenalo průlom v oblasti diagnostiky, který by znamenal zvýšení citlivosti metody PET minimálně 16x, což by vedlo k řádovému snížení radiační zátěže pacienta, ceny i doby vyšetření (Lecoq, 2017). V praxi by to umožnilo zobrazování v reálném čase bez nutnosti rekonstrukce obrazu. Možnost sledování kinetiky distribuce značených látek v lidském těle by byla důležitá nejen pro onkologii, ale umožnila by i rozšíření PET pro diagnostiku jiných nemocí a v neposlední řadě by byla zajímavá i pro základní výzkum a vývoj nových farmaceutických látek. Konstrukce detektorů s

vysokým časovým rozlišením by se navíc promítla i do jiných oblastí, například částicové fyziky a fyziky vysokých energií.

K dosažení hodnoty CTR detekčního systému blízké 10 ps je zásadní vylepšení scintilační části detektoru, jelikož je to jedna ze součástí detekčního systému nejvíce limitujících rozlišení současných detektorů. Klasický scintilační mechanismus se vznikem elektron-děrových párů, jejich termalizací, transportem na luminiscenční centra a následnou rekombinací je u drtivé většiny scintilátorů příliš pomalý. Je nutné hledat nové mechanismy získání scintilací a nové materiály. Jednou z cest je využití nanomateriálů (Dujardin et al., 2018).

2.3 Nanomateriály

Nanomateriály lze definovat jako materiály, které mají jeden nebo více fyzických rozměrů menší než 100 nm (Cademartiri and Ozin, 2009). V důsledku redukce rozměrů mají nanomateriály odlišné vlastnosti od svých objemových analogů, které se projevují jak v chemickém, tak fyzikálním chování.

2.3.1 Chemické chování nanomateriálů

Odlišné chemické chování a vlastnosti nanomateriálů je způsobeno především vysokým počtem povrchových atomů v poměru k atomům v objemu materiálu. Již pro kulovité nanočástice o poloměru 10 nm počet povrchových atomů není zanedbatelný a ovlivňuje chování materiálu, pro 5 nm částice (8000 atomů) je povrchových 20% atomů a pro 2nm částici (500 atomů) je poměr povrchových atomů až 50% (Kickelbick, 2006). Pro přechodné kovy platí pro poměr povrchových atomů k atomům v objemu přibližně vztah (Henry, 2007):

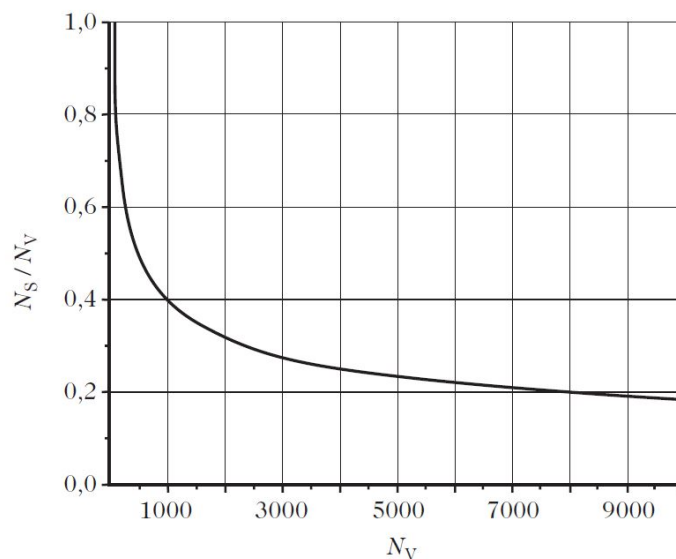
$$\frac{N_S}{N_V} \approx \frac{1}{2R}, \quad (2.5)$$

kde R je poloměr v nm. Výsledný tvar závislosti je znázorněn na obrázku Obr. 2.5.

Poměr povrchových atomů je pro chemické chování důležitý, jelikož tyto atomy na povrchu nemají nasycené chemické vazby (zaplněné orbitály) jako atomy v objemu. To způsobuje zvýšení specifické povrchové energie materiálu γ , která udává množství práce, kterou je třeba dodat, aby byl změněn povrch objektu o dA :

$$dW = \gamma \cdot dA. \quad (2.6)$$

Nejdůležitějším projevem vysoké povrchové energie nanomateriálů je jejich zvýšená reaktivita. Na jejich povrchu snadno probíhají reakce směřující ke snížení vysoké volné povrchové energie. Jelikož je povrchová energie úměrná hustotě nenasyčených vazeb na povrchu, může se reaktivita nanočástice lišit v závislosti na povrchové

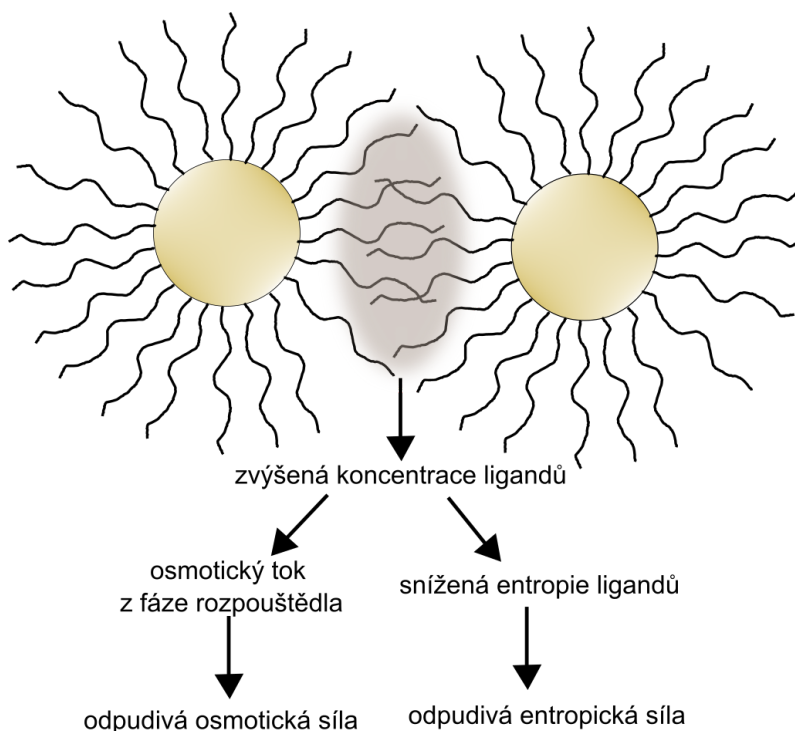


Obr. 2.5: Závislost zastoupení povrchových atomů na počtu objemových atomů. Převzato z (Henry, 2007).

krystalografické rovině. Tato skutečnost je základním předpokladem pro kontrolu tvaru připravených nanočástic.

Vzhledem k vysokému zastoupení povrchových atomů je tedy pro nanochemii zásadní kontrolovat chemii povrchu nanočástic. Jedním ze základních předpokladů pro výrobu nanočástic v roztoku je udržení jejich koloidní stability, protože nej-jednodušším způsobem, jak snížit povrchovou energii nanočástic, je jejich agregace. Nanočástice mohou být stabilizovány elektrostaticky díky povrchovému náboji nebo stéricky využitím ligandů, nejčastěji organických molekul. Na obrázku Obr. 2.6 je schematicky znázorněna stérická stabilizace, které je založena na odpudivých entropických a osmotických silách.

Kontrolovat povrchovou chemii je důležité i vzhledem k fyzikálním vlastnostem materiálu. Speciálně v případě fotoluminiscence a scintilace těchto materiálů se povrchové atomy s nenasyčenými vazbami chovají jako nábojové poruchy a zhášecí místa pro nezářivou rekombinaci elektron-děrových párů.



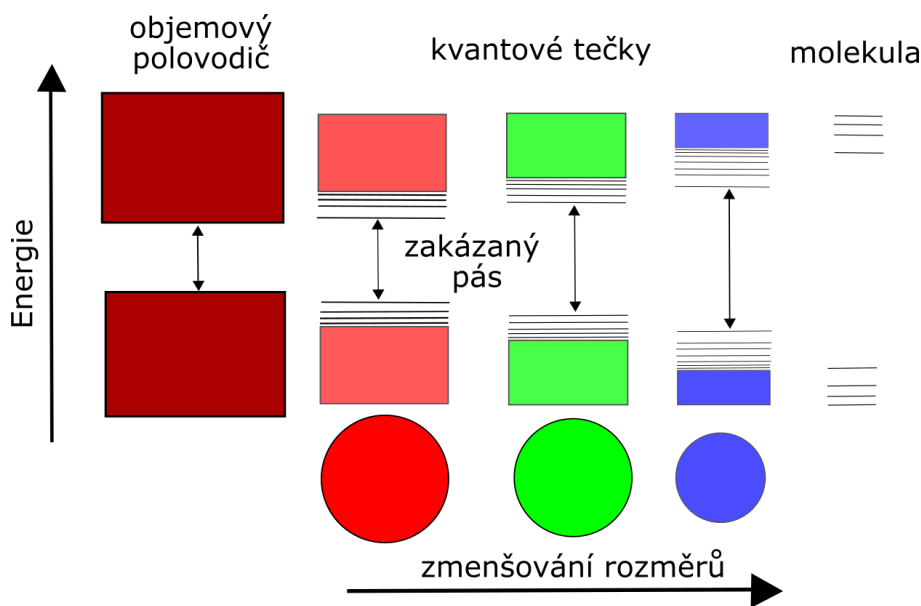
Obr. 2.6: Schématické znázornění stérické stabilizace nanočástic v koloidním roztoku. Upraveno z (Cademartiri and Ozin, 2009).

2.3.2 Fyzikální chování nanomateriálů

Odlíšné fyzikální vlastnosti vycházejí z redukce fyzických rozměrů materiálu. Pokud jsou fyzické rozměry materiálu zmenšeny na úroveň charakteristickou pro nějakou fyzikální vlastnost, začne být ovlivňována kvantovými jevy, které způsobí odlišné chování od objemového materiálu. Příkladem takového projevu je redukce rozměrů magnetických materiálu (oxidů železa) na úroveň rozměrů typických pro Weissovu doménu (přibližně 20 nm), čímž se nanočástice stávají supermagnetickými (Cademartiri and Ozin, 2009).

Dalším příkladem je jev kvantového omezení u polovodičových nanočástic v důsledku zmenšení nanočástic na úroveň Bohrova poloměru excitonu. Vlivem fyzického omezení dochází k omezování vlnové funkce excitonu a analogicky s chováním vlnové funkce v typickém příkladu kvantové mechaniky částice v boxu, dochází k zvyšování vazebné energie excitonu. To způsobí jejich vyšší zastoupení v excitovaných nanočásticích v porovnání s objemovými materiály. Samotné fyzické omezení excitonů zároveň zrychlí jejich zářivou rekombinaci (Lecoq, 2017).

V důsledku zmenšování rozměrů se pásová struktura objemového polovodiče štěpí na jednotlivé excitonové hladiny, které tvoří přechod mezi pásovou energetickou strukturou objemových materiálu a molekulovými orbitaly v jednoduché chemické sloučenině (Obr. 2.7. S velikostí částice a úrovní omezení se také mění vzdálenost hladin a šířka zakázaného pásu.



Obr. 2.7: Schéma energetických stavů kvantových teček v porovnání s objemovým polovodičem.

Polovodičové nanočástice vykazující jev kvantového omezení se nazývají kvantovými tečkami (*Quantum dots*, QD) a jsou zajímavé především silnou excitonovou emisí, která je vysoce pravděpodobná (efektivní) a velmi rychlá. Navíc změnou jejich velikostí lze ladit pozici velmi úzkého emisního pásu přes velkou část viditelného spektra. Proto pro jejich přípravu je nutná syntéza, která umožňuje přesnou kontrolu nad velikostí částic a také nad distribucí jejich velikostí. QD vzniklé při reakci nebudou nikdy zcela uniformní velikosti a šířka distribuce velikostí ovlivňuje šířku emisního pásu. Taková syntéza byla představena v roce 1993 (Murray et al., 1993) a učinila z QD perspektivní materiál s řadou aplikací pro LED, ve fotovoltaice a jiných optických oblastech. Jedná se především o nanočástice polovodiče typu II-VI (CdSe, CdTe, ZnSe a další), IV-VI (PbS, PbSe, PbTe) a III-V (InP, InAs).

Velmi rychlá excitonová emise kvantových teček je zajímavá i pro vývoj nových detektorů s vysokým časovým rozlišením, jelikož se jedná o mechanismus emise fotonů výrazně rychlejší než scintilace anorganických krystalů. Zatímco standardní scintilační krystal BGO má RL dosvit přibližně 300 ns (Nikl, 2006), pro kvantové nanoplátky CdSe a kvantové tečky CdSe/CdS byly naměřeny subnanosekundové dosvity (Turtos et al., 2016).

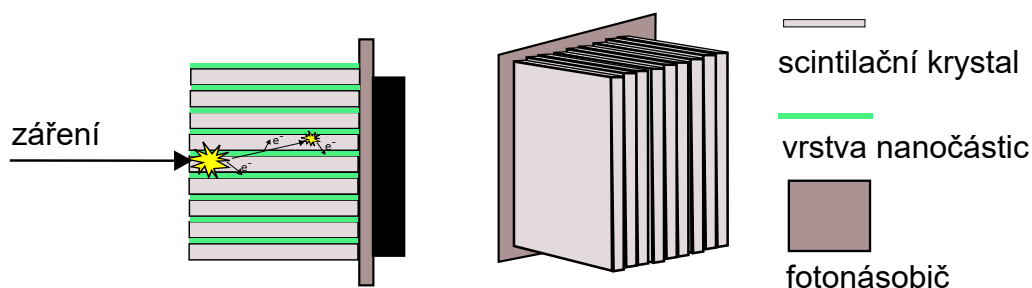
2.4 Koncept detektoru

Koncept nového detektoru s využitím kvantových teček byl představen Turtos a kol. (Turtos et al., 2019) a staví na navržené architektuře pro nové detektory s vysokým časovým rozlišením publikované Lecoqem později v roce 2020 (Lecoq et al., 2020). Základní myšlenkou je využít předností stávajících scintilačních krystalů, mezi něž

patří vysoká brzdná schopnost γ záření a dostatečné energetické rozlišení, a doplnit je o materiál schopný emise rychlých fotonů poskytujících co nejrychlejší časovou odpověď na interakci záření s citlivým objemem detektoru (Gundacker et al., 2016).

Jako producenti rychlých fotonů byly zkoumány v kombinaci se scintilačními krystaly plastové scintilátory (Gundacker et al., 2020), organokovové sloučeniny (Perego et al., 2021) nebo lze využít malý počet vzniklých Čerenkových fotonů vzniklých v interakci záření s klasickým scintilačním krystalem (Gundacker et al., 2020). Další možností jsou právě kvantově omezené polovodičové nanočástice s excitonovou emisí jako kvantové nanoplátky CdSe použité Turtos a kol. (Turtos et al., 2019).

V případě kvantových teček musí být architektura kompozitního materiálu s objemovým scintilátorem koncipována tak, aby docházelo k excitaci nanočástic. Samotné kvantové tečky představují příliš malý objem a míra jejich interakce s γ zářením je nízká. Nanočástice jsou tedy v konceptu detektoru nanášeny v tenké vrstvě na objemový krystal a excitovány sekundárními elektrony vzniklými ve scintilačním krystalu při interakci s γ zářením. Tloušťka objemového krystalu je pak optimalizována, aby odpovídala dosahu produkovaných elektronů v tomto materiálu, aby docházelo k jejich interakci s vrstvou nanočástic a efektivnímu sdílení energii. Výsledný pixel detektoru by pak byl složen z řady scintilačních objemových krystalů s nanosenou vrstvou nanočástic uspořádaných vedle sebe (Obr. 2.8).



Obr. 2.8: Schematické znázornění architektury detektoru.

Turtos a kol. ve své práci využila nanoplátku CdSe s kvantově omezenými excitony a demonstrovala schopnost QD vylepšit CTR klasických scintilačních krystalů. Ve své práci se věnují nanokrystalům CsPbBr₃, přípravě jejich tenkých vrstev a nanokompozitům se snahou prozkoumat jejich potenciál pro vylepšení CTR klasických scintilačních materiálů.

3. Rešeršní část

V rešeršní části mé práce nejdříve popisují vlastnosti nanokrystalů halogenidových olovnatých perovskitů se zaměřením na CsPbBr₃, dále se věnuji přípravě jejich tenkých vrstev především metodou rotačního nanášení a na závěr se zaměřuji na přípravu polymerních kompozitů kvantových teček a NC CsPbBr₃.

3.1 Nanokrystalaly CsPbBr₃

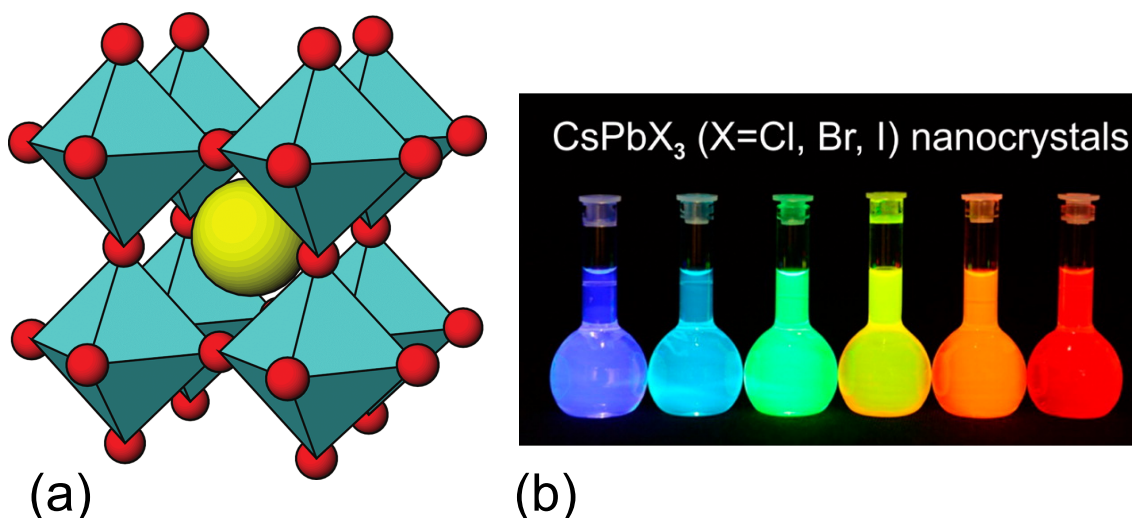
3.1.1 Halogenidové olovnaté perovskity

CsPbBr₃ patří mezi 3D halogenidové olovnaté perovskity (HOP) obecného chemického vzorce ABX₃. V krystalové struktuře (Obr. 3.1(a)) atomy B = Pb²⁺ tvoří s atomy X = Cl⁻, Br⁻, I⁻ oktaedry, které spolu sdílí všech 8 rohů. Dutina vzniklá mezi oktaedry je obsazena kationtem A⁺ a vzhledem k rozměrům dutiny a rozměru kationtu A⁺ se může jednat o Cs⁺, potom mluvíme o zcela anorganických halogenidových olovnatých perovskitech (AHOP), nebo může obsahovat organické kationty methylammonium nebo formamidinium, potom se jedná o organicko-anorganické hybridní halogenidové olovnaté perovskity.

Přestože struktura kovovo-halogenidových perovskitů byla popsána a charakterizována již na konci 19. století (Wells, 1893), jejich potenciál pro elektrické a optické aplikace byl blíže prozkoumán až na začátku tohoto tisíciletí (Mitzi et al., 2001). Velkou pozornost vědecké komunity si získaly ale až v roce 2009, kdy byl demonstrován jejich potenciál jako citlivý materiál v solárních článcích (Kojima et al., 2009). Za poslední desetiletí pak výzkum HOP zaznamenal bouřlivý rozvoj a například ve fotovoltaice tenké vrstvy HOP konkurují již křemíkovým solárním článkům a v nedávné době dosáhly účinnosti 25,5% (Green et al., 2021).

Dalším zlomovým okamžikem ve výzkumu HOP byla syntéza jejich nanokrystalů. Již prvotní syntézy s omezenou kontrolou nad kvalitou nanokrystalů mezi lety 2012-2014 (Schmidt et al., 2014) ukázaly vylepšené fotoluminiscenční vlastnosti nanokrystalů ve srovnání s objemovými perovskity, které trpí nízkými PL QY kvůli vysokému počtu defektů ve struktuře (Papavassiliou et al., 2012).

Zásadní pro charakterizaci vlastností CsPbX₃ nanokrystalů byla syntéza metodou vstřikováním za horka v roce 2015 (Protesescu et al., 2015). Tato metoda poskytla dosud nedosažitelnou velmi přesnou kontrolu nad velikostí a složením nanokrystalů. Připravené nanočástice vykazovaly úzký emisní pík, PL kvantové výtěžky se blížily 100% a bylo možné demonstrovat vliv kvantového omezení na jejich vlastnosti jako u jiných polovodičových nanočástic.



Obr. 3.1: (a) Orthorombická struktura perovskitu obecného chemického vzorce ABX₃, převzato z (Kubacka et al., 2011), (b) fotoluminiscence halogenidových perovskitů typu CsPbX₃ různého složení při excitaci UV lampou, převzato z (Protesescu et al., 2015).

Další zajímavou vlastností AHOP pro optické aplikace je možnost ladit polohu jejich emise přes celé viditelné spektrum nejen změnou velikosti jako u klasických QD, ale i změnou složení (Obr. 3.1(b)). NC CsPbCl₃ vykazují PL v modré oblasti spektra, NC CsPbBr₃ v zelené a NC CsPbI₃ v červené (Protesescu et al., 2015). Pokud se v roztoku smíchají nanokrystaly čistých perovskitů nebo se nanokrystaly HOP vystaví rozdílnému typu halogenidového aniontu dochází ve struktuře krystalu k aniontové výměně a tvoří se směsné nanokrystaly CsPb(Cl/Br)₃ a CsPb(Br/I)₃ s polohou emise mezi čistými formami.

Optoelektronické vlastnosti NC HOP spustily intenzivní výzkum jejich vlastností a možností aplikace pro přípravu nových fotoluminiscenčních diod (Song et al., 2016), fotodetektorů (Zhang et al., 2017), laserů (Chen et al., 2020) i fotokatalyzátorů (Gao et al., 2017).

3.1.2 Srovnání s klasickými kvantovými tečkami

NC CsPbBr₃ jsou materiálem disponujícím fotoluminiscencí v oblasti 450-550 nm s úzkým emisním pásem (FWHM ~ 20 nm) a s kvantovou účinností blížící se 100% (Protesescu et al., 2015). Úzká, velmi rychlá a vysoce účinná excitonová emise dělá z NC CsPbBr₃ a ostatních HOP materiál s podobnými vlastnostmi jaké mají klasické kvantové tečky (QD) polovodičů typu II-VI, III-V, a IV-VI.

Existují však rozdíly mezi NC CsPbBr₃ a QD. Oba materiály se vyznačují rychlou excitonovou emisí díky efektu kvantového omezení, ale vynikajících PL vlastností dosahují za jiných podmínek.

QD vděčí za své skvělé fotoluminiscenční vlastnosti silnému efektu kvantového omezení. Pro dosažení vysokých kvantových účinností u QD je ale nutné pasivovat jejich povrch tvorbou heterostruktur, kdy je na povrch nanočástice připravena vrstva materiálu s větším zakázaným pásem, tzv. slupka, a vznikají jádro/slupka (*core/shell*) materiály, například CdSe/CdS (Talapin et al.). Povrchové atomy fungují při PL jako nábojové pasti a místa nezářivé rekombinace excitonů a jak bylo zdůrazněno v sekci o nanomateriálech, povrchové atomy představují u nanomateriálů značný podíl všech atomů. Efekt kvantového omezení pak ovlivňuje také šířku zakázaného pásu a tudíž poloha emise materiálu se mění řízením velikosti částic.

NC HOP dosahují svých výjimečných PL vlastností i bez silného efektu kvantového omezení. Například NC CsPbBr₃ se běžně připravují s průměrnou velikostí částic zhruba 10 nm a Bohrov poloměr excitonu CsPbBr₃ je 7 nm (Protesescu et al., 2015). I přes pouze slabé kvantové omezení NC HOP vykazují kvantové účinnosti, se kterými se klasické QD mohou srovnávat až po pasivaci povrchovými slupkami. Perovskity vděčí svým vlastnostem své elektronové struktuře, které činí tento materiál tzv. tolerantní vůči defektům (Akkerman et al., 2018; Kovalenko et al., 2017). Tento jev je často popisován tak, že ve struktuře HOP sice vznikají defekty (a to i vysoký počet), ale jejich energie je nízká a nefungují tak jako nábojové pasti a neovlivňují tak negativně optické a elektronické vlastnosti materiálu (Shamsi et al., 2019). Nedávná studie ale tuto představu upřesňuje tím, že dokazuje vznik i defektů s vysokou energií představujících hluboké pasti ve struktuře perovskitů, ale zároveň ukazuje, že rychlost nezářivé rekombinace elektronů a děr na nich je nízká a mají malý vliv na vlastnosti materiálu (Zhang et al., 2020). Pro lepší objasnění a vysvětlení tolerance struktury perovskitů vůči defektům je třeba dalšího zkoumání.

Vynikající PL vlastnosti už v režimu slabého omezení u NC HOP vedou k menším nárokům na syntézu a pasivaci a také k lepšímu chování ve vyšších koncentracích a v tenkých vrstvách, kde se výrazně projevuje reabsorpce záření (Swarnkar et al., 2015). Ta je pravděpodobně způsobena přítomností nanočástic různě velkých s různou šířkou zakázaného pásu, u kterých dochází k zářivému nebo nezářivému přenosu energie na větší nanočástice, jejichž PL emise je posunuta do vyšších vlnových délek a nemusí být natolik efektivní (Swarnkar et al., 2015). U QD v režimu silného kvantového omezení i jakýkoliv malý rozdíl velikosti nanočástice způsobuje větší změny šířky zakázaného pásu v porovnání s NC HOP operujících pouze ve slabém omezení, kde nejsou jejich vlastnosti na velikosti částic tak silně závislé. V důsledku je u QD vyšší míra reabsorpce záření než u NC HOP.

Důležité pro konstrukci detektorů s vysokým časovým rozlišením je, že excitonová emise NC CsPbBr₃ je srovnatelně rychlá se silně omezenými kvantovými tečkami. Nanoplátky CdSe nebo sférické CdSe/CdS vykazují radioluminiscenci s subnanosekundovými dosvity (Turtos et al., 2016) a důležité subnanosekundové složky RL dosvitu lze pozorovat i NC CsPbBr₃ (Tomanova et al., 2020). V neposlední řadě

je jejich výraznou předností pro mnoho aplikací možnost jednoduché přípravy za pokojové teploty (Zhang et al., 2015).

3.1.3 Syntéza NC CsPbBr₃

Existují dvě hlavní metody přípravy NC CsPbBr₃. Prvním způsobem, jak připravit nanokrystaly CsPbBr₃, je jejich srážení za asistence ligandů (*Ligand-assisted-precipitation*, LARP) (Zhang et al., 2015), jež lze provést smísením prekurzorů ve vhodných rozpouštědlech za pokojové teploty. Výhodou tohoto postupu je jeho jednoduchost, ale obecně tato metoda poskytuje horší kontrolu nad syntézou a výslednou velikostí, tvarem a vlastnostmi nanokrystalů. Při použití této metody navíc může vznikat při syntéze vedle fáze CsPbBr₃ také fáze Cs₄PbBr₆ (Děcká et al., 2021), která by mohla mít při aplikaci v oblasti detekce IZ negativní vliv. Jelikož nanokrystaly Cs₄PbBr₆ mají emisi luminiscence pouze v UV oblasti, jejich přítomnost ve vzorku při ozáření způsobuje parazitní absorpci záření, která nevede ke scintilaci ve viditelné oblasti (Děcká et al., 2021).

Druhou velmi rozšířenou syntézou je metoda vstřikování za horka (*Hot-injection*, HI), která poskytuje vyšší kontrolu nad syntézou, ale vyžaduje vyšší teploty a inertní atmosféru při syntéze.

Metoda vstřikování za horka

Metoda vstřikování za horka (Hot-Injection method) je metoda přípravy nanočástic vyvinutá pro přípravu kvantových teček CdE (kde E=Se, Te, S) v roce 1993 Murraym a kol. (Murray et al., 1993). Velkou výhodou metody vstřikování za horka je výborná kontrola nad velikostí připravovaných částic společně s vysokou monodisperzitou připraveného koloidního roztoku. Zároveň přípravou za vysoké teploty vznikají vysoce kvalitní krystaly s vynikajícími luminiscenčními vlastnostmi.

Postup původní HI syntézy a mechanismus růstu nanokrystalů je blíže popsán v mém výzkumném úkolu (Kráal, 2021).

Metoda vstřikování za horka byla rozšířena a adoptována pro přípravu mnoha dalších nanočástic a je také jednou z hlavních metod přípravy NC CsPbBr₃. Ze všech způsobů jejich přípravy nabízí tato metoda nejlepší kontrolu nad velikostí, tvarem a kvalitou připravených nanočástic. První příprava perovskitů touto metodou byla provedena v roce 2015 (Protesescu et al., 2015). Je založena na rychlém vstříknutí roztoku olejanu cesného za vysoké teploty do oktadecenového roztoku PbBr₂ obsahující kyselinu olejovou (OA) a oleylamin (OAm). Reakční směs je po 5-10 sekundách od vstříknutí olejanu cesného zchlazena v ledové lázni. Vznik a růst krystalů v případě CsPbBr₃ je velmi rychlý kvůli jejich iontovému charakteru a hlavním faktorem ovlivňujícím velikost připravených krystalů je teplota reakční směsi při vstřiku (Protesescu et al., 2015).

Důležitým faktorem pro vlastnosti připravených nanokrystalů CsPbBr₃ jsou povrchové ligandy, které zajišťují dlouhodobou koloidní stabilitu a pasivaci povrchu, která dále vylepšuje PL vlastnosti NC CsPbBr₃ a umožňuje se blížit s kvantovou účinností hodnotě 100%. V původní syntéze roli ligandů plní OA a OAm, ale od té doby bylo množství ligandů značně rozšířeno a byl vyzkoušen značný počet molekul. Některými ligandy lze ovlivňovat tvar krystalů a připravit tak například nanodrátky (Imran et al., 2016) nebo nanoplátky (Liang et al., 2016), jiné poskytují lepší dlouhodobou stabilitu (Imran et al., 2019; Zhang et al., 2018) nebo umožňují dosažení vysokých koncentrací CsPbBr₃ v koloidních roztocích (Krieg et al., 2019).

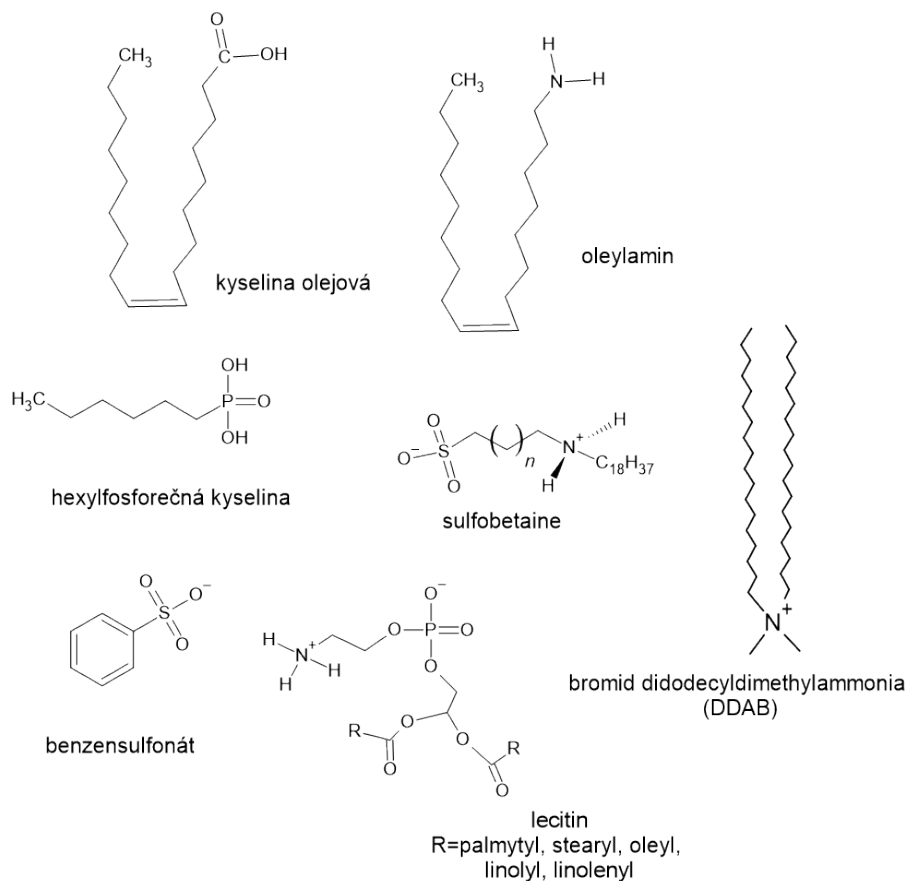
3.1.4 Povrch NC CsPbBr₃ a ligandy

Povrch je zásadní pro všechny nanočástice a NC CsPbBr₃ nejsou výjimkou. Povrchové atomy tvoří 20% všech atomů pro částici CsPbBr₃ při velikosti 10 nm (Smock et al., 2021). Na rozdíl od kovalentních QD mají HOP navíc iontový charakter, což výrazně ovlivňuje nejen jejich elektronickou strukturu, ale i stabilitu vůči prostředí a povahu povrchových ligandů.

Základními ligandy používaných při syntéze CsPbBr₃ jsou kyselina olejová a oleylamin (Protesescu et al., 2015). Na povrch se pak váží po protonační reakci ve formě oleylammonia a oleátu (De Roo et al., 2016). Oleylammoniová skupina obsazuje volné pozice A⁺ ve struktuře perovskitu (místo Cs⁺) a oleátová skupina koordinuje podpovrchové atomy olova. Vazba těchto ligandů na povrch je dynamická (De Roo et al., 2016; Smock et al., 2018), jelikož obě chemické specie jsou v rovnováze s volnými ligandy v rozpouštědle. Kvůli dynamické povaze vazby dochází ke ztrátě ligandů navázaných na povrch a následně degradaci optických vlastností při izolaci a purifikaci polárními rozpouštědly. Ke ztrátě vazby ligandů na povrch nanočástice dochází v delším časovém horizontu i v nepolárních rozpouštědlech a tudíž OA a OAm neposkytují ani dlouhodobou koloidní stabilitu.

Se ztrátou ligandů se projevuje největší slabina perovskitů, a to je jejich stabilita vůči prostředí (Sandeep et al., 2019). Iontový charakter sloučeniny způsobuje, že polární rozpouštědla i vzdušná vlhkost degradují strukturu zpět na prekurzory a NC ztrácí své luminiscenční vlastnosti. Pro zvýšení dlouhodobé koloidní stability, PL vlastností a odolnosti vůči polárním rozpouštědlům byly zkoumány jiné chemické molekuly jako náhrada původní kyseliny olejové a oleylaminu a chemická struktura některých z nich je na obrázku Obr. 3.2.

Vysoce efektivní náhradou oleylammonia a oleátu jako pasivačních ligandů se ukázala být molekula bromidu didodecyldimethylammonia (DDAB) (Bodnarchuk et al., 2018; Imran et al., 2019). Vylepšuje dlouhodobou koloidní stabilitu, PL kvantové výtěžky a snižuje neradiační ztráty a to vše díky lepší pasivaci povrchu, která je přičítána slabší interakci ligandu s rozpouštědlem, která vede k jeho pevnější vazbě na povrch.



Obr. 3.2: Chemická struktura ligandů používaných pro stabilizaci a pasivaci NC CsPbBr₃.

Dalšími slibnými molekulami se ukázaly být zwitterionické ligandy, které obsahují jak aniontovou, tak kationtovou skupinu, což také činí jejich vazbu na povrch daleko pevnější (Krieg et al., 2018). Odolnost vůči polárním rozpouštědlům a účinnou pasivaci nabízí například sulfobetain. Ultravysokých koncentrací roztoku NC CsPbBr₃ (až 400 mg/ml) lze dosáhnout použitím přírodního sojového fosfolipidu lecitinu (Krieg et al., 2019), který těží z hustého pokrytí povrchu, pevné vazby a polydisperzity alkylových řetězců.

Olejová kyselina byla úspěšně nahrazena v syntézách jinými slabými Lewisovy báze, které jsou nutné k účinné pasivaci kationtů olova (slabé Lewisovy kyseliny) (Smock et al., 2021). Příklady jsou alkylfosforité kyseliny a sulfonáty, konkrétně se jedná o hexylfosforitovou kyselinu (Nenon et al., 2018), respektive benzensulfonát (Yang et al., 2019). Obě kategorie chemických látek vylepšují PL kvantové výtěžky nad 90%, poskytují vyšší odolnost vůči polárním rozpouštědlům i dlouhodobou stabilitu v nepolárních rozpouštědlech.

Správná pasivace a funkcionalizace povrchu NC je zásadní pro jejich dlouhodobou stabilitu, ochranu jejich vlastností před prostředím a pro jejich aplikaci. Nejčastěji jsou NC CsPbBr₃ aplikovány v podobě tenké vrstvy nanosené na substrát, kde nadále přetrvává problém citlivosti NC vůči vnějšímu prostředí (především vzdušné

vlhkosti), proti kterému jednoduché organické molekuly neposkytují v delším časovém horizontu dostatečnou ochranu. Proto dalším stupněm je příprava kompozitních materiálů, kdy je NC CsPbBr₃ lépe chráněn před vnějším prostředím. K přípravě kompozitních materiálů se využívají anorganické materiály jako SiO₂, TiO₂ nebo ZrO₂ nebo organické polymery, jejichž příklady jsou polystyren nebo polymethylmetakrylát (Soosaimanickam et al., 2021).

3.2 Příprava tenkých vrstev

Nejjednodušším způsobem přípravy tenké vrstvy nanočástic je metoda nakápnutí (*drop-casting*), kdy je kapka roztoku nanočástic nanášena na substrát a rozpouštědlo ponecháno volně odpařit. Tímto postupem se dá nanést na substrát poměrně jednoduše velké množství materiálu, ale problémem je malá kontrola nad kvalitou vrstvy. Nelze zaručit homogenní pokrytí povrchu a nelze dobře kontrolovat tloušťku připravené vrstvy.

Druhým nejběžnějším způsobem nanášení nanočástic na substrát je metoda rotačního nanášení (*spin-coating*).

3.2.1 Metoda rotačního nanášení

Metoda rotačního nanášení (*spin coating*) je poměrně jednoduchá metoda pro přípravu tenkých vrstev materiálu z roztoku na substrát. Je založena na nanášení kapky roztoku deponovaného materiálu na substrát a vytvoření jeho tenké vrstvy rotací substrátu (Ossila, 2015). Oproti jiným metodám příprav tenkých vrstev z roztoku jako je například metoda nakápnutí poskytuje obecně nejlepší reprodukovatelnost přípravy vrstvy a homogenitu vrstev. Kvalita a vlastnosti výsledné vrstvy závisí na parametrech rotačního procesu (zrychlení, rychlost otáček, doba rotace) a na vlastnostech nanášeného roztoku (viskozita a těkavost rozpouštědla, koncentrace nanášeného materiálu) (Tyona, 2013). Podrobněji je teorie rotačního nanášení a fáze depozice roztoku na substrát popsány v mém výzkumném úkolu (Kráal, 2021).

3.2.2 Tenké vrstvy NC CsPbBr₃

Pro jednoduchou přípravu tenkých vrstev NC CsPbBr₃ lze použít jak metodu nakápnutí, tak i metodu rotačního nanášení. Vzhledem k lepší kontrole nad kvalitou vrstvy je rozšířenější pro přípravu vzorků tenkých vrstev rotačním nanášením.

Příprava tenké vrstvy NC CsPbBr₃ metodou rotačního nanášení je hojně využívána v literatuře (Di Stasio et al., 2017; Palei et al., 2020; Pan et al., 2016) a samotný postup je poměrně jednoduchý. NC CsPbBr₃ mohou být nanášeny přímo z roztoku získaného po izolaci z HI syntézy, tedy dispergovány v toluenu nebo hexanu.

Následně je nutné najít vhodné rotační podmínky nanášení, které jsou často individuální a závislé na spincoateru, velikosti a tvaru substrátu a koncentraci roztoku nanočástic. Klasická procedura v literatuře zahrnuje rotaci 2000 ot./min po dobu 1 minuty.

U přípravy tenkých vrstev je větší výzkumná pozornost zaměřena na jejich stabilitu, která je ovlivňována volbou ligandů, případně ošetřením jinými chemickými látkami. Pro vrstvy NC CsPbBr₃ byly použity ligandy zmíněné v sekci 3.1.4, byly aplikovány bromidové soli (například ZnBr₂) (Woo et al., 2017) nebo ligandy s polymerizovatelnou funkční skupinou jako je například linoleová kyselina (Wei et al., 2020), chlorid 4-vinylbenzyl-dimethyloctadecylammonia (Sun et al., 2017) nebo bromid vinylbenzylammonio-olovnatého (Byun et al., 2020).

Ve všech zmíněných pracích ale byla tenká vrstva shodně připravována pouze jednou deposicí roztoku na substrát, kdy je tloušťka vrstvy nejvíce ovlivněna koncentrací koloidního roztoku nanočástic. Pro většinu aplikací je tento postup dostatečný vzhledem k vysoké účinnosti luminiscence NC CsPbBr₃, ale pro zamýšlenou aplikaci tenkých vrstev připravovaných v této práci je vyšší tloušťka vrstvy důležitým parametrem vzhledem k nutnosti účinné interakce s ionizujícím zářením.

3.2.3 Substráty pro tenké vrstvy NC CsPbBr₃

V mé práci byly tenké vrstvy NC CsPbBr₃ připravovány na substráty ze scintilačních krystalů v souladu se zamýšlenou architekturou navrženého detektoru. Optimalizovaný postup rotačního nanášení z výzkumného úkolu (Král, 2021) byl použit k přípravě tenkých vrstev NC CsPbBr₃ na scintilační substráty ve formě destiček BGO, LYSO:Ce, LYSO:Pr a GAGG:Ce. Obecně jsou to všechny materiály s vysokou hustotou, vhodné pro detekci γ záření a s použitím nebo potenciálem pro využitím v PET detekčním systému. Podrobněji jsou vlastnosti scintilačních krystalů použitých jako substráty popsány v mém výzkumném úkolu (Král, 2021).

3.3 Hybridní materiály a nanokompozity

Následující část rešerše byla zpracována s pomocí knihy Hybrid Materials od Kickelbicka (Kickelbick, 2006) a kapitoly Brief overview of polymer science z knihy Polymer Science and Nanotechnology od Baboorama (Babooram, 2020). Věnuji se v ní přípravě a vlastnostem nanokompozitů se zaměřením na kvantové tečky a polymerní matrice.

Hybridními materiály označujeme širokou kategorii materiálů, z nejšířšího pohledu tak lze označit materiál obsahující dvě chemické látky smíšené na molekulární úrovni. Ve většině případů se jedná o organickou složku tvořící matici (polymer) a anorganickou složku v ní rozptýlenou. Pokud strukturní jednotka jedné ze složek má rozměry

do 100 nm lze daný hybridní materiál nazvat nanokompozitem. Nejčastější formu nanokompozitu představují anorganické nanočástice zabudované v polymerní matici.

3.3.1 Interakce mezi složkami nanokompozitu

Hybridní materiály lze rozdělit na základě typu interakce mezi anorganickou a organickou složkou, která silně ovlivňuje přípravu a vlastnosti výsledného materiálu. Hybridní materiály I. třídy jsou charakterizovány slabou interakcí mezi oběma složkami zprostředkovanou Van der Waalsovými silami, vodíkovými můstky nebo slabými elektrostatickými interakcemi. Hybridní materiály II. třídy jsou definovány silnou chemickou interakcí mezi oběma složkami v podobě kovalentní vazby. Hranice mezi oběma třídami hybridních materiálů není zcela pevná vzhledem postupné změně síly zmíněných chemických interakcí.

Interakce na rozhraní anorganické a organické složky jsou důležité a hrají zásadní roli ve snížení povrchové volné energie nanomateriálů, která, jak bylo zmíněno v sekci o nanomateriálech, je vysoká. Volná povrchová energie na vnitřních rozhraní na jednotku objemu v nanokompozitu proto nabývá maximální hodnoty v případě absence silového působení mezi nanočásticemi a polymerní maticí a v tomto případě je rovna:

$$E_{V,max} = S_V (\gamma_p + \gamma_m), \quad (3.1)$$

kde S_V je povrch nanočástic na rozhraní v nanokompozitu na jednotku objemu, γ_p je povrchová volná energie nanočástice ve vakuu a γ_m je povrchová volná energie polymerní matrice ve vakuu. Ve většině případů je výsledná hodnota daná příspěvkem volné energie nanočástice, která bývá řádově vyšší než polymeru. Kvůli této vysoké povrchové volné energii nanočástic bývá termodynamicky výhodné snížit volnou energii snížením celkového povrchu rozhraní tím, že dojde k vytvoření shluků nanočástic, jejich aglomeraci. V takovém systému je velmi obtížné dosažení homogenního a opticky transparentního materiálu.

I když se podaří připravit materiál, který je z makroskopického hlediska homogenní a opticky transparentní, aglomerace nanočástic může stále probíhat v malém měřítku. Interakce vzniklých aglomerátů nanočástic s viditelným světlem může být stále nízká a poskytovat tak průhlednost materiálu, ale na molekulární a nanometrové úrovni bude systém heterogenní a i aglomerace na této úrovni může výrazně ovlivnit vlastnosti připraveného nanokompozitu. V případě reaktivních nanočástic může docházet ve shlucích ke spojování nanočástic a vzniku částic větších, jejich agregaci. Například právě v případě kompozitů kvantových teček, jejichž vlastnosti jsou silně závislé na velikosti nanočástic, aglomerace následovaná agregací může výrazně ovlivnit výsledný kompozit.

Rozsah aglomerace lze omezit při tvorbě 3D sítě matrice rychlostí, která je vyšší než rychlost aglomerace. Za těchto podmínek dochází k praktickému znehybnění

nanočástic ve zpolymerizované matici a následná difuze nanočástic je zanedbatelná nebo velmi pomalá.

Alternativním způsobem, jak docílit snížení vysoké volné energie systému nanočástic a polymeru je využití organických ligandů, které mohou zprostředkovat interakci mezi oběma materiály. Organické ligandy by měly být silně vázány na nanočástici skrze funkční skupinu a zároveň silně interagovat s polymerní maticí. Princip je totožný se stabilizací nanočástic v roztoku pomocí ligandů, kdy je také snižována povrchová energie částice navázáním specifických molekul a je bráněno aglomeraci i případné agregaci. Mimoto jsou také ligandy často nezbytné pro vylepšení vlastností jako v případě QD.

Síla interakce povrchových ligandů s organickou maticí nanokompozitu je zásadní pro proces syntézy nanokompozitu i jeho vlastnosti. Volbou vhodných funkčních skupin lze ovlivnit mísitelnost nanočástic s polymerem a optické kvality nanokompozitu. Například u nanočástic s povrchem obsahujícím fenylové skupiny byla pozorována menší míra aglomerace v polystyrenu než v případě funkcionalizace pouze alkylovými skupinami.

Aplikace nanokompozitů kvantových teček v detekci γ a vysokoenergetického záření vyžaduje vysoký obsah nanočástic v polymerní maticí, aby interakce kompozitu se zářením byla dostatečně efektivní. Využití vhodných ligandů a zabránění aglomeraci a agregaci nanočástic je zásadní pro tvorbu nanokompozitu s vysokým plněním.

3.3.2 Optické vlastnosti nanokompozitu

Důležitou vlastností výsledného nanokompozitu pro jeho optické aplikace je jeho transparentnost, které je daná především rozptylem světla. Nanočástice, a kvantové tečky především, mají výhodu, že je rozptyl záření na částicích výrazně menších než je vlnová délka světla limitován, a ve srovnání s hybridními materiály obsahující částice s velikostí v řádu stovek nanometrů se jeví průhledné. Ztrátu intenzity světla kvůli rozptylu v nanokompozitu s náhodným rozložením sférických částic o poloměru r a s refrakčním indexem n_p v polymeru o refrakčním indexu n_m při objemové zlomku nanočástic ϕ_p lze přibližně stanovit dle rovnice:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left[\frac{32\phi_p \pi^4 r^3 n_m^4}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{\left(\frac{n_p}{n_m}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_p}{n_m}\right)^2 + 2} \right)^2 \right]}, \quad (3.2)$$

kde x je tloušťka nanokompozitu a λ je vlnová délka procházejícího světla. Z rovnice plyne, že transmitance nanokompozitu je rovna 1, pokud je refrakční index matrice a nanočástic shodný bez ohledu na ostatní proměnné. Velký vliv na transmitanci vedle refrakčního indexu nanočástice má i její poloměr. Pro většinu anorganických materiálů v polymeru o hodnotě refrakčního indexu $n_m = 1,5$ (přibližná hodnota pro typické organické polymery) transmitance materiálu prudce klesá při velikosti

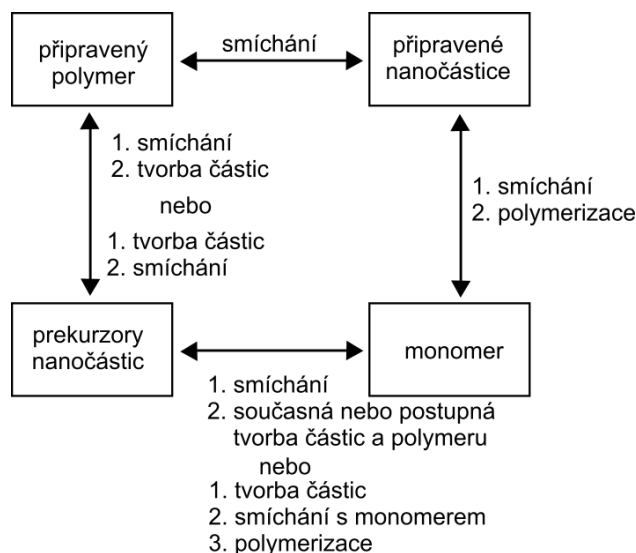
nanočástic nad 25 nm. Čím větší je rozdíl v refrakčních indexech matrice a nanomateriálu, tím musí být nanočástice menší, aby bylo dosaženo transparentnosti materiálu. Refrakční indexy vybraných materiálů jsou uvedeny v tabulce Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Refrakční index vybraných materiálů.

materiál	refrakční index	zdroj
polymethylmetakrylát (PMMA)	1,49	Kickelbick (2006)
polystyren (PS)	1,59	Kickelbick (2006)
SiO ₂ (křemen)	1,54	Kickelbick (2006)
CsPbBr ₃	1,82	Kim et al. (2019)
ZnO (zincit)	2,00	Kickelbick (2006)
PbS (galenit)	3,91	Kickelbick (2006)

3.4 Příprava nanokompozitů

Nanokompozit může být připraven smícháním předpřipravených nanočástic s předpřipraveným polymerem nebo mohou být jedna ze složek či obě složky syntetizovány *in situ*. Různé cesty přípravy nanokompozitu jsou schématicky znázorněny na obrázku Obr. 3.3.



Obr. 3.3: Schéma cest přípravy nanokompozitu.

Strategie zabudování anorganických nanočástic do polymerů je hojně využívána pro široké spektrum aplikací a materiálů. Já se v této části zaměřím na přípravu nanokompozitů klasických QD cestou polymerace monomeru v přítomnosti nanočástic. Klasické QD jsou materiály používané ve stejných optických aplikacích jako NC CsPbBr₃, a proto jejich kompozity mohou být inspirací pro přípravu NC CsPbBr₃

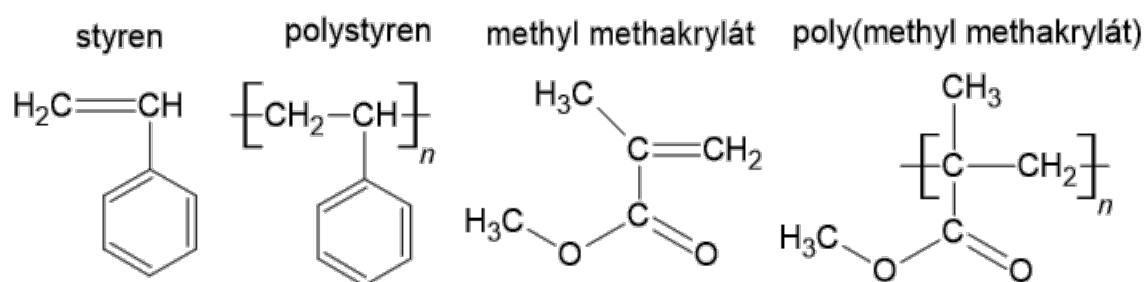
+ polymer kompozitů a polymerace monomeru v přítomnosti nanočástic je způsob přípravy, který poskytuje nejvyšší kontrolu nad finálním kompozitem.

Nejdříve však bude v krátkosti popsána polymerizace a různé mechanismy její iniciace pro nejběžnější organické polymery.

3.4.1 Polymerizace matrice

Nejjednodušší definice polymeru říká, že je to makromolekula s dlouhým řetězcem, jenž je tvořena mnoha chemicky navázanými opakujícími se jednotkami, které se nazývají monomery. Slovo polymer má řecký původ a je složeno z *poly* znamenající mnoho a *mer* znamenající jednotka.

Nejběžnější polymery tvoří kostra tvořená uhlíkem a vodíkem, například polyethylen, polypropylen, polystyren (PS) nebo poly(methyl methakrylát) (PMMA), chemická struktura posledních dvou jmenovaných je na obrázku Obr. 3.4. Existuje ale také mnoho polymerních řetězců s heteroatomy v kostře (běžnými jsou kyslík, dusík, fosfor nebo křemík).



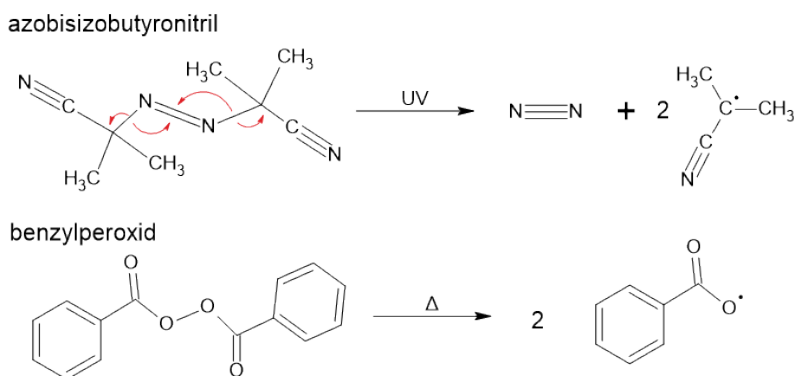
Obr. 3.4: Chemická struktura polystyrenu (PS) a poly(methyl methakrylátu) (PMMA) a jejich monomerů.

Existují dva hlavní polymerační mechanismy: adiční polymerace a kondenzační polymerace. Adiční polymery jsou tvořeny opakovaným postupným přidáváním monomeru na řetězec bez vedlejších produktů. Tato reakce vede přes přechodné stavy radikálů nebo iontů, které pomáhají přetvořit π vazbu monomeru na σ vazbu v polymeru. Existují čtyři reakční mechanismy adiční polymerace: radikálová, kationtová, aniontová a koordinační.

Nejběžněji používané polymery jako polystyren nebo polymethylmetakrylát se připravují radikálovou polymerací, kdy se k vytvoření prvotních radikálů a započetí polymerační reakce často využívá iniciátorů. Iniciátor je molekula obsahující labilní, například peroxidové vazby, které lze jednoduše rozštěpit na radikály dodáním energie ve formě tepla nebo UV záření. Labilnost iniciátoru vůči zahřátí se vyjadřuje poločasem rozpadu, který udává čas za který se při dané teplotě sníží množství iniciátoru na polovinu. Příkladem iniciátoru používaného v tepelně iniciovaných polymeracích je benzoylperoxid s poločasem 1 hodina při teplotě 91°C (Seltzer, 1987).

V případě UV iniciace je labilní vazba štěpena absorpcí záření o odpovídající vlnové délce, příkladem je azobisisobutyronitril (AIBN) s maximem absorpčního pásu na 350 nm. AIBN je ale samozřejmě labilní také vůči zahřívání, teplota nutná pro dosažení poločasu rozpadu 1 hodina je 81°C.

Chemická struktura a mechanismus tvorby radikálů benzoylperoxidu a AIBN jsou na obrázku Obr. 3.5.



Obr. 3.5: Chemická struktura a mechanismus tvorby radikálů azobisisobutyronitrilu (AIBN) nebo benzoylperoxidu.

Druhou třídou polymeračních mechanismů je kondenzace, při které je polymerní kostra tvořena reakcí funkčních skupin monomerů. Vedlejším produktem bývají často malé molekuly (například voda) a polymery vzniklé tímto mechanismem mohou obsahovat heteroatomy v hlavní kostře polymeru. Kondenzační mechanismus polymerace a výsledné polymery jsou málo používané pro přípravu kompozitů nanočástic.

3.4.2 Příprava kompozitu polymerací monomeru v přítomnosti QD

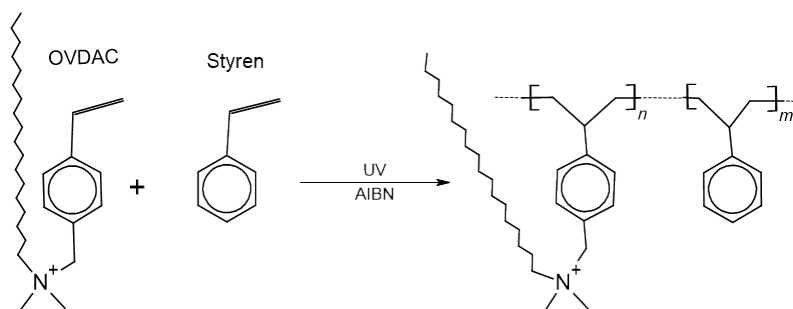
Příprava objemových nanokompozitů a především tenkých vrstev je nejperspektivnější architekturou pro optické aplikace, fotovoltaiku, LED. Pro jejich přípravu je zásadní redukovat nekompatibilitu QD s polymerem, aby bylo zabráněno aglomeraci i na nanoúrovni jednotlivých částic v celém objemu, jenž by vedla k degradaci optických vlastností. Zároveň je důležitá optická transparentnost (Tomczak et al., 2009). Zásadní pro dosažení takových vlastností je využití vhodných ligandů. Například aplikace ligandů funkcionalizovaných fenylovými skupinami zlepšuje rozpustnost v pyridinu a funkcionalizace nanočástic kyselinou olejovou zvyšuje rozpustnost v PMMA a PS (Kickelbick, 2006). K dalšímu zvýšení stability je možné vytvářet kovalentní vazby mezi ligandy a polymerní maticí.

Nejjednodušším způsobem přípravy tenké vrstvy nanokompozitu je smístit předpřipravený polymer a QD ve vhodném rozpouštědle. Rozpouštědlo musí být voleno tak, aby v něm byly QD stabilní a zároveň rozpouštělo daný polymer (Kickelbick, 2006).

Podstata rozpouštění polymeru není založena na štěpení vazby v polymerním řetězci, pouze jsou jednotlivé řetězce v polymeru rozvolněny v rozpouštědle od sebe. Proces se nazývá bobtnání (*swelling*). Například toluen je rozpouštědlem vhodným pro disperzi nanočástic s organickými nepolárními ligandy a zároveň bobtná polystyren. Rozpuštěný polymer s dispergovanými nanočásticemi lze následně jednoduše nanést na substrát běžnými technikami jako je spin-coating nebo drop-casting, kdy je rozpouštědlo odpařeno, polymer nabude původní konformace a QD zůstanou uvězněné uvnitř jeho struktury (Tomczak et al., 2009).

Náročnějším způsobem přípravy nanokompozitu je přimíchání roztoku nanočástic do monomeru následované polymerizací. Podmínkou v tomto postupu je mísitelnost monomeru s nanočásticemi. Případnou fázovou separaci nanočástic a monomeru lze lehce omezit částečnou polymerizací monomeru do formy oligomeru a provádět mísení nanočástic s připraveným předpolymerem (Pang et al., 2005).

Nanokompozity o vyšší transparentnosti a s nižší aglomerací lze připravit využitím ligandů, které mohou polymerovat společně s polymerní maticí. Například ligandy obsahující vinylovou skupinu jako 4-vinylpyridin byly polymerovány s metakrylovou kyselinou při přípravě kompozitu CdSe/ZnS (Lin et al., 2004). Nanokompozit CdTe QD v polystyrenu připravil Zhang et al. využitím molekuly chloridu octyl-p-vinylbenzylodimethylammonia (OVDAC) (Zhang et al.). QD funkcionalizované OVDAC byly smíchané s monomerem a směs byla vytvrzena radikálovou polymerací, schéma je na obrázku Obr. 3.6. Takový kompozit nevykazoval aglomeraci nanočástic a byl transparentní. Transparentní tenké vrstvy byly získány i polymerací těchto samotných ligandů na povrchu nanočástice (Lu et al.).



Obr. 3.6: Chemická struktura ligandu OVDAC a jeho kopolymerace se styrenem.

Pro aplikaci kompozitu nanočástic s polymerem k detekci vysokoenergetického ionizujícího záření je zásadní vysoké plnění. Pro QD toho dosáhl Liu, který připravil kompozit $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{ZnS}$ v polymeru s plněním 60% (Liu et al., 2017). Aglomeraci nanočástic zabránilo využití ligandu vytvářející kovalentní vazbu na matici bis(2-(methakryloyloxy)ethyl) fosfátu (BMEP) a transparentnost kompozitu pro luminescenci QD byla vylepšena přidáním posunovače spektra do polymerní matrice. Použitím stejné molekuly dosáhl stejné úrovně plnění (63 hm.%) u kompozitu nanočástic YbF_3 v polyvinyltoluenu (PVT) Jin a kol. (Jin et al., 2016).

Tyto studie mohou sloužit jako inspirace pro přípravu nanokompozitu CsPbBr₃. Z obou prací je patrné, že k dosažení transparentních polymerů s vysokým obsahem nanočástic bylo nutné aplikovat ligandy, které polymerují a tvoří kovalentní vazbu s polymerní maticí.

3.5 Příprava nanokompozitů CsPbBr₃

Příprava nanokompozitů CsPbBr₃ v polymerní nebo jiných maticích (SiO₂, ZrO₂, TiO₂) je motivovaná vedle lepších optických vlastností kompozitu ve srovnání s tenkou vrstvou CsPbBr₃ především dlouhodobou ochranou NC před vnějšími podmínkami (vzdušná vlhkost, atmosférický kyslík, polární rozpouštědla nebo zvýšená teplota). Pro jejich přípravu byly zkoumány různé typy polymerů. Při aplikaci ve fotovoltaice jsou používány polymery s úzkým zakázaným pásem jako poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) (Soosaimanickam et al., 2021), které optimalizují vlastnosti kompozitu jako jsou redukce rekombinace nosičů náboje a rychlý transport excitonů.

Pro optické aplikace se používají jiné polymery, především polymethylmetakrylát (PMMA) a polystyren (PS) (Soosaimanickam et al., 2021). Množství použitelných polymerů je omezeno jejich kompatibilitou s disperzním prostředím používaným pro NC CsPbBr₃, což je nejčastěji toluen nebo hexan. Jejich kompatibilita je zásadní pro vytvoření homogenní směsi. I u kompozitů CsPbBr₃ je samozřejmě zásadní vliv funkčních skupin polymerů a organických ligandů CsPbBr₃ na konečné vlastnosti kompozitu jako jeho transparentnost a míra aglomerace a agregace nanočástic. V tomto ohledu bylo ukázáno, že esterové skupiny PMMA se částečně odpuzují s nepolárními částmi povrchových ligandů NC a toto méně optimální rozhraní vede k horší ochraně před prostředím v porovnání s hydrofobnějším PS (Rainò et al., 2019). Další výhodou PS a PMMA oproti ostatním polymerům je možnost využití rychlé polymerace iniciované UV světlem k vytvoření robustní provázané sítě monomerů účinně chránící před prostředím a zároveň nepoškozující vlastnosti NC.

Vliv způsobu polymerizace lze demonstrovat na práci Xina a kolektivu (Xin et al., 2018). Při přípravě kompozitu CsPbBr₃ s PMMA za použití UV polymerace byl získán transparentní materiál s luminiscencí v zelené oblasti. Avšak v případě přípravy tepelnou polymerací styrenu byl výsledný kompozit neprůhledný a zbarven do oranžova vlivem zrychlené aglomerace NC při vyšší teplotě.

V literatuře se objevují dva způsoby přípravy nanokompozitů CsPbBr₃. Při první metodě jsou NC CsPbBr₃ připraveny klasickou syntézou a následně jsou zabudovány do již připravené polymerní matrice nebo je v jejich roztoku provedena polymerace monomeru. Ve druhém přístupu jsou NC CsPbBr₃ připraveny *in situ* v přítomnosti polymerní matrice, která omezuje jeho růst a určuje velikost. *In situ* příprava NC CsPbBr₃ dosahuje lepších výsledků v porovnání s klasickými QD díky velmi rychlé

krystalizaci perovskitů i za laboratorní teploty. Málo prozkoumaná je ale u tohoto přístupu povrchová chemie a úroveň pasivace nanočástic interakcí s polymerní matricí, jelikož jsou tímto postupem připraveny NC bez ligandů (Soosaimanickam et al., 2021).

3.5.1 Příprava nanokompozitu ze syntetizovaných NC

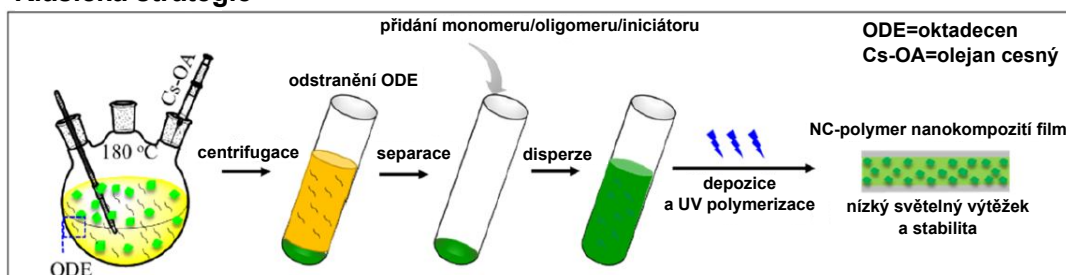
Jedním z jednodušších postupů pro inkorporaci NC do polymerní matrice je bobtnání polymeru vhodnými rozpouštědly. V případě polystyrenu bobtnání způsobuje toluen a do rozvolněné struktury polymeru se dostanou NC. Poté lze polystyren vystavit hexanu, který jakožto nekompatibilní rozpouštědlo způsobí sražení polymeru a uvěznění nanokrystalů v jeho struktuře. Tímto způsobem připravil Huang et al. nanokompozit NC CsPbBr₃ v PS, který si zachoval vlastnosti i ve vodních prostředích (Huang et al., 2018). Alternativně lze tenkou vrstvu v nanokompozitu připravit odpařením toluenu místo přidání hexanu. Toluén lze ponechat volně odpařovat při provedení drop-casting metody, kdy je směs polymeru s roztokem NC nakápnuta na substrát, nebo lze využít spin-coating a odpařit toluen rychle díky rotaci substrátu, v tomto případě bude vzniklá vrstva navíc hladká a lze lépe kontrolovat její tloušťku. Spin-coating takovéto směsi byl využit pro přípravu vzorku například v práci (Rainò et al., 2019).

Zabudování NC do připraveného polymeru je z technologického hlediska nejjednodušší, ale patrně není vhodné pro přípravu kompozitů s vysokým obsahem NC, jelikož nelze příliš ovlivňovat úroveň plnění a předcházet aglomeraci NC. V případě přípravy nanokompozitu polymerací monomeru za přítomnosti NC lze získat vyšší kontrolu nad přípravou kompozitu. Nejběžnější ligandy kyselina olejová a oleylamin mají dobrou kompatibilitu s hydrofobními polymery jako polystyren, ale vzhledem k jejich dynamické vazbě na povrch dochází často ke snížení kvantových výtěžků NC v kompozitu kvůli jejich desorpci v procesu polymerace. Lepších výsledků je dosaženo s ligandem DDAB, který má silnější vazbu na povrch NC a dochází tak lépe k zachování luminiscenčních vlastností, i lze dosáhnout lehce vyšších plnění (Soosaimanickam et al., 2021). Nevýhodou aplikace ligandu DDAB je, že jeho navázání na povrch NC je většinou prováděno po syntéze výměnou ligandů. Tento proces vyžaduje optimalizaci a další kroky v syntéze. Byla však představena i nová syntéza využívající DDAB jako ligandu přímo při reakci (Shynkarenko et al., 2019).

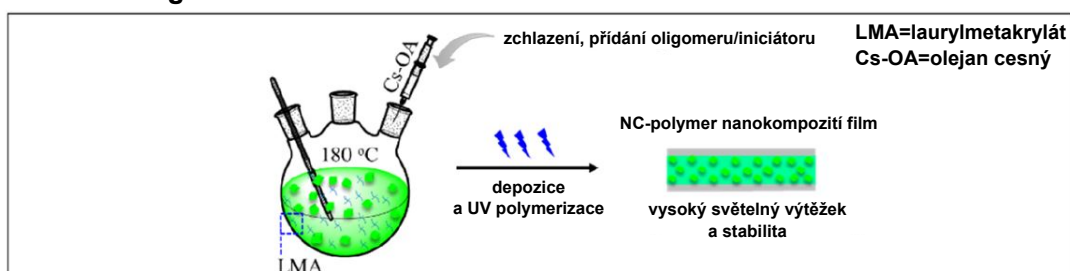
Zabránit desorpci OA a OAm při polymerizaci se povedlo Tongovi a spol. (Tong et al., 2019). Ve své práci provedl HI syntézu CsPbBr₃ přímo v polymerovatelném monomeru, takže mohla být provedena polymerace reakční směsi po ukončení syntézy bez nutnosti další izolace NC. Ve svém postupu nahradil rozpouštědlo reakční směsi oktadecen laurylmetakrylát, po syntéze přidal oligomery a monomery akrylátu a iniciátor pro přímou UV polymeraci. Schematicky je jeho upravený postup znázorněn na obrázku Obr. 3.7. Výsledná tenká vrstva dosahovala kvantových vý-

těžků 85-90%, výrazně více než tenké vrstvy připravené klasickým postupem (kvantové výtěžky 40-50%).

Klasická strategie



Nová strategie



Obr. 3.7: Schematické znázornění upraveného postupu přípravy nanokompozitu CsPbBr₃ dle Tong et al. Upraveno z (Tong et al., 2019).

Využití OA, OAm i DDAB vede k hybridním materiálům I. třídy, kdy vazbu mezi anorganickou složkou a polymerní maticí zprostředkovávají slabé interakce, které kvůli svému dynamickému charakteru nemohou zcela zabránit aglomeraci ani agregaci NC. Pro přípravu nanokompozitů s lepšími optickými vlastnostmi i při vysokém obsahu NC je zásadní kovalentní vazba ligandů k polymerní matici, to způsobí fixaci NC a zabrání aglomeraci. Takový ligand pro systém NC CsPbBr₃ /polystyren připravil Kim et al. (Kim et al., 2019), když modifikoval polystyren amonniem bromidovými skupinami, které účinně pasivují povrch NC CsPbBr₃, jak je vidět na úspěchu DDAB. Takto upravený polystyren pak lze využít ne pouze jako stabilizující molekulu, ale i přímo v HI syntéze jako prekurzor bromu a vynechat tak proces výměny ligandů. Výsledná tenká vrstva nanokompozitu vykazovala lepší transparentnost v porovnání s vrstvou připravenou z CsPbBr₃ s klasickými ligandy. Nevýhodou tohoto postupu je náročná syntéza funkcionalizovaného polystyrenu.

Alternativou k funkcionalizované polystyrenu pro přípravu kompozitů s kovalentní vazbou na polymerní matici mohou být molekuly použité již k tomuto účelu pro klasické QD. Vhodným kandidátem je například OVDAC, který má podobnou strukturu jako DDAB. Obsahuje amonniem halogenidovou skupinu, která účinně pasivuje povrch a zároveň má jeden z hydrofobních řetězců nahrazen polymerovatelnou styrenylovou skupinou. Tuto molekulu již Sun et al. použil pro pasivaci NC MAPbBr₃ a přípravě tenké vrstvy polymerací ligandu (Sun et al., 2017). Transparentní materiál

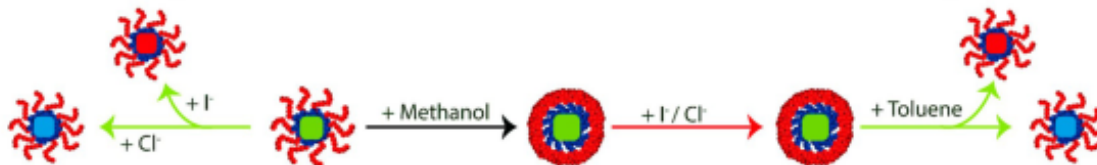
s intenzivní zelenou emisí byl získán v tomto případě tepelně iniciovanou polymerací (s využitím iniciátoru při teplotách 50-60°C).

3.5.2 *In situ* přípravy nanokompozitu

Pro krystalizaci CsPbBr₃ *in situ* v polymerní matici se využívají tzv. blok kopolymerů, což jsou polymerní řetězce složené ze dvou nebo více druhů polymeru, každý poskytující jiné vlastnosti. Příkladem je diblok kopolymer polystyren-*block*-poly-2-vinylpyridin (PS-*b*-P2VP), kdy část řetězce tvoří hydrofobní polystyren a druhá část je tvořena polyvinylpyridinem, který obsahuje i polární skupiny. Takovýto blok kopolymer tvoří ve vodném prostředí micely, které mohou sloužit jako reakční místo pro krystalizaci NC CsPbBr₃. Použitím tohoto amfifilního polymeru připravil NC CsPbBr₃ v polymerní micelle Hou (Hou et al., 2017), použitý postup ale neumožňoval kontrolu nad počtem vzniklých krystalů v micelle a stabilita tohoto systému byla nízká. Zavést nanokrystaly CsPbBr₃ do polymerních micel se povedlo i emulzifikací již připraveného nepolárního roztoku NC ve vodném prostředí v přítomnosti polymeru (Lee et al., 2018), ale i v tomto případě stabilita a odolnost vůči polárním rozpouštědlům byla nízká. Ve vodě dispergovatelných nanokrystalů obalených polymerem dosáhl až Pramanik a spol. s použitím dvou triblok kopolymerů polystyren-*block*-poly(ethylen-*ran*-butylen)-*block*-polystyren (PS-PEB-PS) a poly(ethylen glykol)-*block*-poly-(propylen glykol)-*block*-poly(ethylen glykol) (PEG-PPGPEG) (Pramanik et al., 2019).

NC CsPbBr₃ obalené polymerem na úrovni jednoho nanokrystalu mohou být zajímavé, jelikož polymerní obal těchto nanočástic by mohl v případě zabudování do polymerní matrice ideálně zprostředkovávat vzájemnou interakci v kompozitu. To by nebylo možné v případě výše popsaných postupů k dosažení ve vodě dispergovatelných NC, jelikož v tomto případě jsou prostředí (v tomto případě hydrofobní polymerní matici) vystaveny polární skupiny. Vhodným postupem by ale mohla být *in situ* syntéza NC CsPbBr₃ v amfifilního polymeru polyakrylové kyseliny-*block*-polystyrenu (PAA-*b*-PS) představená Imranem a kol. (Imran et al., 2021). V jejich postupu tvoří jádro micely polyakrylová kyselina a vnější vrstvu hydrofobní polystyren. PAA-*b*-PS obalený nanokrystal CsPbBr₃ je odolný vůči polárním rozpouštědlům, když je chráněn povrchovou vrstvou hydrofobního polystyrenu. V těchto podmínkách se polystyren snaží minimalizovat kontakt s rozpouštědlem a jeho řetězce zaujímají kompaktní strukturu. Takto nejen zabraňují přístupu polárního rozpouštědla či vody, ale chrání i před aniontovou výměnou v nanokrystalech v přítomnosti jiných halogenidových aniontů. Takto obalené NC jsou stabilní i v nepolárních rozpouštědlech, ale v těchto prostředích je umožněna aniontová výměna díky rozvolněným řetězcům polystyrenu na povrchu. Změnou polaritu rozpouštědla, ve kterém jsou NC dispergovány, dokázal Imran efektivně řídit aniontovou výměnu a připravit tak nanokrystaly různých složení, schematicky znázorněno na obrázku Obr. 3.8. Díky povrchové polystyrenové

vrstvě by měly být tyto nanokrystaly dobře dispergovatelné i do polymerních matic pro přípravu tenkých vrstev.



Obr. 3.8: Schematické znázornění kontroly aniontové výměny u perovskitových nanokrystalů přípravou NC CsPbBr₃ v diblok kopolymeru PAA-b-PS. Převzato z (Imran et al., 2021)

3.6 Závěr rešerše přípravy nanokompozitů

Většina dosavadních prací se věnuje polymerním nanokompozitům CsPbBr₃ zaměřených na přípravu LED zařízení, kde není snaha o vysoké plnění nanočásticemi, jelikož při vysokých koncentracích klesá světelných výtěžek takového materiálu. I přesto poskytuje dosavadní výzkum mnoho cest pro možné připravení nanokompozitu s vysokým obsahem CsPbBr₃. Zásadní pro dosažení tohoto cíle bude:

- najít vhodnou metodu polymerace, která bude zároveň rychlá, aby byl maximálně snížen čas pro případnou aglomeraci NC, a která zároveň nebude degradovat vlastnosti NC CsPbBr₃.
- funkcionalizace NC CsPbBr₃ molekulami, které budou efektivně pasivovat povrch nanokrystalů a zároveň zprostředkovávat vhodně interakci s polymerní maticí kovalentní vazbou

V experimentální části své diplomové práce se věnuji prvnímu bodu a testuji různé postupy tvorby objemových nanokompozitů a tenkých vrstev nanokompozitu NC CsPbBr₃. Druhému bodu se budu věnovat v navazujícím výzkumu.

4. Experimentální metody

Chemikálie

Oleylamin (OAm, 70%, Sigma-Aldrich), kyselina olejová (OA, 90%, Sigma-Aldrich), PbBr_2 (99,999%, Sigma-Aldrich), Cs_2CO_3 (99,9%, Sigma-Aldrich), 1-oktadecen (ODE, 90%, Sigma-Aldrich), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN, 98%, Sigma-Aldrich), toluen (bezvodný, 99,8%, Sigma-Aldrich), ethylacetát (p.a., PENTA), aceton (p.a., P-LAB), isopropanol (p.a., $\geq 99,7\%$ PENTA), didodecyldimethylammonium bromid (DDAB, 98%, Sigma-Aldrich), Triton X-100 (Sigma-Aldrich), methylmetakrylát ($\geq 99\%$, Roth), styren (Synthos a.s.), 2,2-Dimethoxy-2-fenylacetofenon (DMPA, 99%, Sigma-Aldrich).

Substráty a scintilátory

- LYSO:Ce velikosti $10 \times 10 \text{ mm}^2$ a $3 \times 3 \text{ mm}^2$ s tloušťkou 0,2 mm od firmy Crystal Photonics Inc.
- kruhové destičky BGO o průměru 25 mm a tloušťce 0,2 mm od firmy Crytur, spol. s.r.o. a čtvercové destičky $3 \times 3 \times 0,2 \text{ mm}^2$ BGO od firmy Crystal Photonics Inc.
- čtvercové destičky LYSO:Pr velikosti $10 \times 10 \times 0,2 \text{ mm}^3$ dodané Fyzikálním ústavem AV ČR
- kruhové destičky GGAG:Ce ($\text{Gd}_{2,985}\text{Ce}_{0,0084}\text{Ga}_{2,520}\text{Al}_{2,486}\text{O}_{12}$) o průměru 10 mm a čtvercové destičky GGAG:Ce,Mg ($\text{Gd}_{2,9844}\text{Ce}_{0,015}\text{Mg}_{0,0006}\text{Ga}_{2,7}\text{Al}_{2,3}\text{O}_{12}$) s rozměry $6 \times 6 \text{ mm}^2$ a $3 \times 3 \text{ mm}^2$ dodané Fyzikálním ústavem AV ČR
- EJ232 od firmy Eljen Technology.
- skleněný substrát bez scintilačních vlastností v podobě krycího mikroskopového sklíčka s rozměry $18 \times 18 \times 0,17 \text{ mm}^3$.

4.1 Příprava NC CsPbBr_3

NC CsPbBr_3 byly připravovány metodou vstřikování za horka. Tato metoda přípravy nanočástic vyžaduje práci ve vakuu a inertní atmosféře, proto je k syntéze nutná vhodná aparatura. Pro provádění této syntézy se proto nejčastěji využívá vakuové linky, která díky své konstrukci jednoduše umožňuje práci v obou podmínkách. Používaná aparatura je na obrázku Obr. 4.1 a blíže popsána v mém výzkumném úkolu (Kráal, 2021).



- 1 přívod argonu
- 2 vakuová pumpa
- 3 argonová větev
- 4 vakuová větev
- 5 měřič tlaku
- 6 jistící bublačka
- 7 kontrolní bublačka
- 8 teplotní sonda
- 9 regulační jednotka teploty
- 10 reakční baňka v topném hnízdě

Obr. 4.1: Vakuová linka používaná pro syntézu nanokrystalů CsPbBr₃.

4.1.1 Postup přípravy

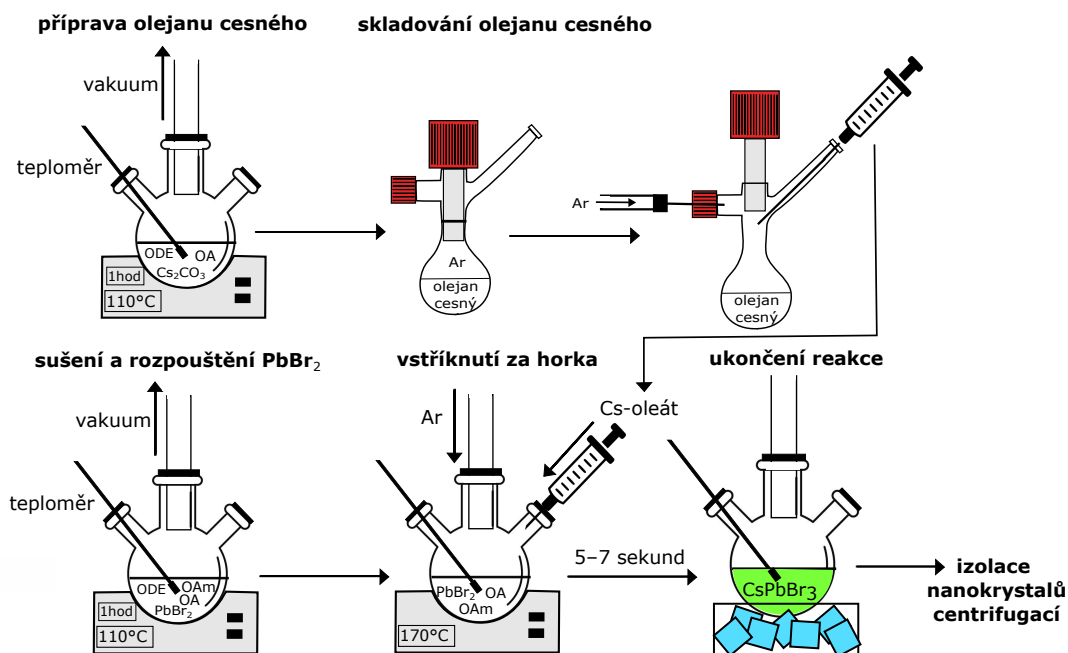
NC CsPbBr₃ jsou připravovány na základě postupu použitého v první syntéze NC CsPbBr₃ metodou vstřikováním za horka (Protesescu et al., 2015). Je však upravena příprava olejanu cesného jako jednoho z prekurzorů syntézy na základě studie publikované Lu a kol. (Lu et al., 2018). Použitý postup poskytuje roztok olejanu cesného, který je na rozdíl od většiny roztoků použitých v ostatních publikacích rozpustný za pokojové teploty. Je to důsledkem kompletního převedení veškerého cesia do roztoku, čehož je dosaženo zvýšením poměru kyseliny olejové a cesia na 5:1. To nejen zlepšuje manipulaci s prekurzorem při syntéze, ale zvyšuje i reprodukovatelnost přípravy nanokrystalů CsPbBr₃.

Použitý postup přípravy NC CsPbBr₃ na vakuové lince metodou vstřikování za horka je schématicky znázorněn na obrázku Obr. 4.2 a lze ho rozdělit do několika kroků:

1. Příprava 0,4M roztoku olejanu cesného

Do trojhrdlé 100ml baňky je naváženo 1,303 g Cs₂CO₃ a následně přidáno 12,6 ml kyseliny olejové a 7,37 ml oktadecenu. Na vakuové lince je reakční směs přivedena pod argonovou atmosféru, následně evakuována a ponechána odplynit asi 5 minut ve vakuu. Nasycení argonem a odplynění je poté zopakováno ještě jednou. Následně je reakční směs zahřáta na 110°C a za míchání ponechána ve vakuu reagovat. Reakce je ukončena zhruba po hodině, kdy se veškerý uhličitán cesný rozpustí.

Připravený roztok olejanu cesného byl skladován v baňce Aldrich Sure/Stor (Obr. 4.3) naplněné argonem. Roztok zůstal v baňce suchý a nebylo nutné ho přesušovat před použitím v dalších syntézách.



Obr. 4.2: Schéma přípravy NC CsPbBr₃ metodou vstříkávání za horka.

2. Syntéza NC CsPbBr₃

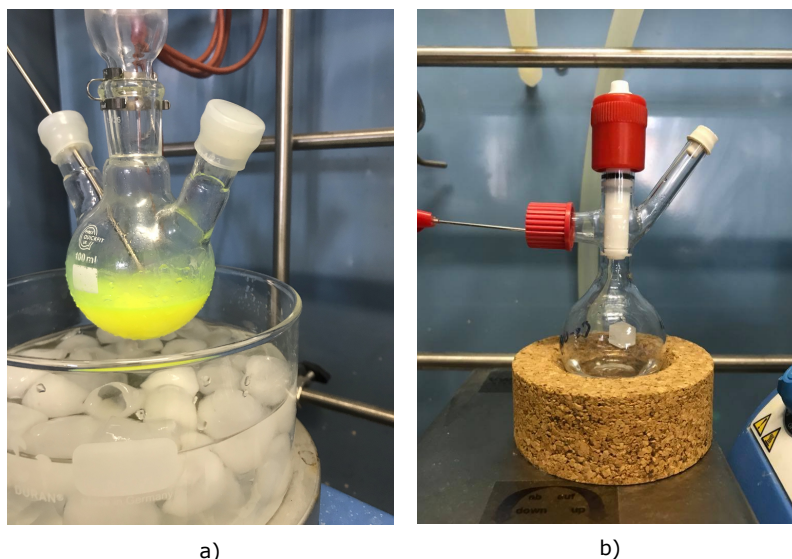
Do trojhrdlé 100ml baňky je naváženo 0,276 g PbBr₂ a následně přidáno 20 ml oktadecenu, 2 ml oleylaminu a 1,78 ml kyseliny olejové. Na vakuové lince je reakční směs dvakrát odplyněna argonem stejným postupem jako v případě přípravy olejanu cesného. Reakční směs je následně zahřívána na 110°C ve vakuu a za míchání ponechána přibližně 1 hodinu. Dojde k prosušení směsi a rozpouštění bromidu olovnatého. Následně je roztok přiveden pod argon a jeho teplota zvýšena na 180°C, poté je odebráno topné hnízdo a reakční směs je za míchání ponechána ochladnout na 170°C, kdy je provedeno vstříknutí 0,5 ml připraveného olejanu cesného. Reakce je ukončena po 5-7 sekundách zchlazením v ledové lázni (Obr. 4.3).

3. Izolace nanokrystalů CsPbBr₃

NC CsPbBr₃ jsou z oktadecenu izolovány centrifugací při 10 950 g po dobu 5 minut. Supernatant je odlit a sediment je redispergován v toluenu nebo hexanu.

Výměna ligandů

Před použitím NC CsPbBr₃ připravených dle popsaného způsobu pro tvorbu tenkých vrstev a kompozitních materiálů byl v práci používán krok výměny povrchových ligandů nanokrystalů za dimethyldidodecylamonium bromid (DDAB), který poskytuje vylepšení PL vlastností a stability NC CsPbBr₃, jak bylo zmíněno v části o ligandech CsPbBr₃ v sekci 3.1.4.



Obr. 4.3: a) Ukončená reakce, reakční směs po zchlazení v ledové lázni. b) Připravený olejnan cesný v Aldrich Sure/Stor baňce.

V rámci mého výzkumného úkolu (Král, 2021) jsem vyhodnotil nejvhodnější postup výměny ligandů:

1. v kádince byl připraven 55mM roztok DDAB v toluenu
2. za míchání byla přidána zchlazená reakční směs
3. po dvou minutách byl koloidní roztok sražen ethylacetátem
4. směs byla centrifugována 10 minut při 4800 g
5. sediment byl dispergován v toluenu.

Byl používán poměr 3 ml reakční směsi na 2 ml roztoku DDAB v toluenu a 15 ml ethylacetátu.

4.2 Charakterizace NC CsPbBr₃

Pro identifikaci připravených nanokrystalů byla použita metoda rentgenové difrakce. Fotoluminiscenční vlastnosti NC CsPbBr₃ byly hodnoceny na základě emisních a excitačních spekter změřených ihned po syntéze. Před nanášením roztoků na substráty byla roztokům měřena absorpční spektra, která umožňovala přibližně určit koncentraci roztoku. Koncentrované roztoky bylo nutné před těmito měřeními ředit (až 3000×).

Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty a na vzduchu.

Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce byla měřena na přístroji Rigaku MiniFlex 600, který využívá geometrie $\theta - 2\theta$ a rentgenového záření linie K _{α} měděné anody ($\lambda_X = 0,154184\text{nm}$).

Vzorek pro měření rentgenové difrakce byl odebírán po centrifugaci reakční směsi a odlití supernatantu. Suspenze ze dna centrifugační zkumavky byla nanášena na hrubý povrch skleněné destičky, která byla následně umístěna do přístroje.

Naměřená data byla zpracovávána v programu PDXL-2 s využitím databáze ICDD PDF-2.

Emisní a excitační fotoluminiscenční spektra

Fotoluminiscence vzorku byla měřena pomocí spektrofluorimetru FluoroMax Plus od firmy Horiba. Vzorek byl měřen v křemenné kyvetě za pokojové teploty ve formě zředěného koloidního roztoku nanokrystalů CsPbBr₃.

Excitační spektrum podává informaci o závislosti intenzity fotoluminiscence při dané emisní vlnové délce (vždy volena v emisním maximu daného vzorku) na excitační vlnové délce. Spektrální rozsah byl volen od 200 do 510 nm, šířka excitačních a emisních štěrbin byla nastavena na 0,7 nm.

Emisní spektrum je spektrum emitovaných fotonů v závislosti na vlnové délce, excitační vlnovou délkou pro sledování emise vzorku bylo zvoleno 320 nm (oblast maxima excitačního spektra), měřený spektrální rozsah byl od 400 nm do 600 nm, šířka excitačních a emisních štěrbin byla nastavena na 0,7 nm.

Absorpční spektra a koncentrace NC CsPbBr₃ v koloidním roztoku

Absorpční spektra byla měřena na stejném vzorku zředěného koloidního roztoku nanokrystalů CsPbBr₃ jako v případě měření fotoluminiscenčních spekter. Měření bylo prováděno také na spektrofluorimetru FluoroMax Plus od firmy Horiba. Spektrální rozsah měření byl volen 200-800 nm. Šířka štěrbin byla nastavována na 1 nm.

Koncentrace NC CsPbBr₃ v roztoku byla určována na základě metody publikované Maesem a kol. z hodnot absorpance koloidního roztoku při 400 nm (Maes et al., 2018). Podrobnosti k výpočtu lze nalézt v původní publikaci (Maes et al., 2018) a používaný postup výpočtu je uveden v mém výzkumném úkolu (Král, 2021).

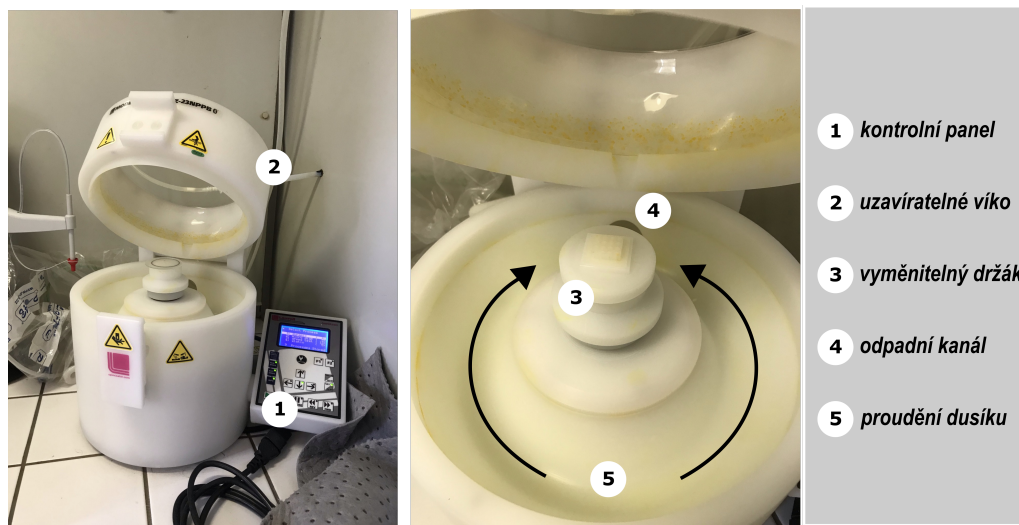
4.3 Příprava tenkých vrstev CsPbBr₃

Tenké vrstvy byly v práci připravovány dvěma metodami. Hlavní metodou byla příprava vrstev rotačním nanášením roztoku CsPbBr₃ na spin-coateru. Podrobnosti a proces optimalizace přípravy jsou popsány v mém výzkumném úkolu (Král, 2021). Druhá metoda přípravy vrstev nakapáváním byla použita pro substráty velikosti 3 × 3 mm², jelikož byly příliš malé pro uchycení na spincoateru.

4.3.1 Postup přípravy vzorků rotačním nanášením

Spin-coater

Příprava tenkých vrstev NC CsPbBr₃ metodou rotačního nanášení byla prováděna na spin-coateru WS-650MZ-23NPPB od firmy Laurell, ke kterému byla připojena dusíková tlaková láhev a membránová vakuová pumpa firmy GAST. Spin-coater je vybaven vakuovým držákem, který držel pomocí podtlaku substrát při rotaci, dle tvaru a velikosti substrátu byly použity různé držáky. Používaný spin-coater je na obrázku Obr. 4.4.



Obr. 4.4: Spincoater používaný pro přípravu tenkých vrstev CsPbBr₃.

Protokol čištění substrátu

Před samotným nanášením vrstev CsPbBr₃ byl použitý substrát vyčištěn. Použitý protokol byl převzat z předchozí práce Ing. Suché (Suchá, 2020) a byl používán, jelikož bylo ukázáno, že protokol čištění má pozitivní vliv na nanášecí proces a vrstvy připravené stejným postupem na vyčištěné substráty mají vyšší intenzitu RL. Podrobná procedura je uvedena v mém výzkumném úkolu (Král, 2021).

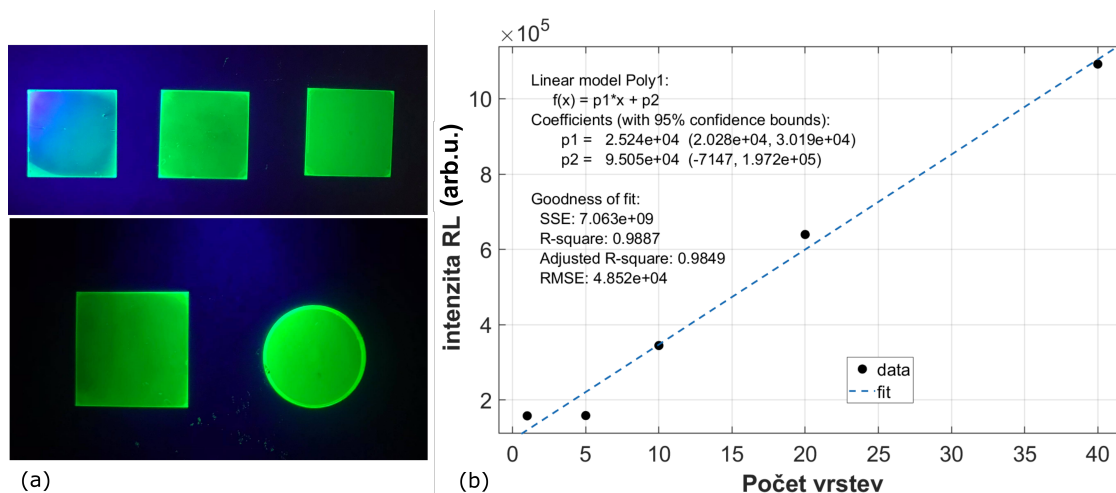
Postup rotačního nanášení

Samotná příprava vrstev rotačním nanášením a její parametry byly optimalizovány v rámci mého výzkumného úkolu (Král, 2021).

Na základě optimalizace byla tenká vrstva CsPbBr₃ připravována statickou verzí rotačního nanášení toluenového roztoku CsPbBr₃ o koncentraci 45-50 mg/ml při otáčkách 2000 ot./min po dobu 1 minuty. Příklady vrstev CsPbBr₃ na skleněných substrátech připravené v rámci mého výzkumného úkolu (Král, 2021) jsou na obrázku Obr. 4.5(a).

Pro přípravu tenkých vrstev o větší tloušťce byl aplikován postup mnohonásobného opakovaného nanášení roztoku na substrát. Pro dosažení vrstvení NC CsPbBr₃ na

substrátu se ukázalo nutné provést výměnu ligandů Oa a OAm za DDAB. Tenké vrstvy CsPbBr₃ s využitím DDAB vykazovaly lineární závislost intenzity RL na počtu nanesených vrstev (Obr. 4.5(b)).



Obr. 4.5: (a) Připravené vrstvy CsPbBr₃ na skleněných substrátech vyfocené pod UV excitací, nahoře porovnání substrátů se zvyšujícím se počtem vrstev, dole vrstva CsPbBr₃ na substrátech různého tvaru. (b) Lineární závislost intenzity RL vrstvy CsPbBr₃ na počtu nanášení roztoku na substrát.

4.4 Charakterizace tenkých vrstev CsPbBr₃

Charakterizace tenkých vrstev CsPbBr₃ byla prováděna ve dvou krocích. Nejdříve byly změřeny radioluminiscenční vlastnosti vrstev CsPbBr₃ na scintilačních substrátech, aby byl potvrzen potenciál těchto materiálů. Následně byla hodnocena schopnost vrstev CsPbBr₃ vylepšit časové rozlišení scintilačních materiálů. K posouzení jejich vlivu byly naměřeny hodnoty časového rozlišení detektoru (DTR, *Detector Time Resoluiton*) a časového rozlišení koincidence (CTR, *Coincidence Time Resolution*), což jsou zásadní parametry pro aplikaci těchto materiálů TOF-PET. CTR a jeho vliv pro PET bylo popsáno v sekci 2.2 a měření DTR je popsáno níže v práci. Měření RL vlastností bylo prováděno na Fyzikálním ústavu ČR a hodnoty CTR a DTR byly naměřeny v rámci mé týdenní stáže v CERNu na pracovišti experimentu RD-18.

4.4.1 RL vlastnosti vrstev CsPbBr₃ na scintilačních substrátech

Připravené tenké vrstvy CsPbBr₃ na scintilačních substrátech byly charakterizovány jejich RL spektry a dosvity. Měření radioluminiscence a dosvitů připravených vrstev probíhalo vždy dopoledne druhý den po přípravě. Experimenty byly vždy

takto koordinovány, aby byly připravené vrstvy změřeny na aparatuře co nejdříve po přípravě a byl minimalizován negativní vliv vzdušné vlhkosti na vlastnosti vrstev mezi přípravou a měřením. Ze stejného důvodu byly vzorky vrstev uchovávány v exsikátoru.

Po změření RL spekter byly vzorky předány dle možností na charakterizaci povrchu a tloušťky vrstvy pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Příprava vzorků pro charakterizaci RL vlastností

Tenké vrstvy CsPbBr₃ byly připravovány na kruhový substrát BGO o průměru 25 mm, čtvercové substráty LYSO:Pr 10 × 10 × 0,2 mm³, čtvercové substráty LYSO:Ce 10 × 10 × 0,2 mm³ a kruhový substrát GGAG:Ce o průměru 10 mm postupem rotačního nanášení popsaného výše. Příprava všech tenkých vrstev CsPbBr₃ na scintilačních substrátech byla prováděna opakovaným nanesením roztoku 50×. Pro srovnání byl stejným postupem připraven vzorek vrstvy CsPbBr₃ na skleněném substrátu 18 × 18 × 0,17 mm³ bez scintilačních vlastností.

Kvůli rozdílné velikosti substrátů se lišilo množství nanášeného roztoku. Na substrát BGO bylo používáno 65 μl roztoku, pro substráty LYSO:Pr i LYSO:Ce 18 μl roztoku, na substráty GGAG:Ce 20 μl a na skleněný substrát bylo nanášeno 40 μl koloidního roztoku CsPbBr₃.

Radioluminiscenční spektra

Radioluminiscenční spektra byla měřena na aparatuře na Fyzikálním ústavu AV ČR vedoucí mé práce Ing. Kateřinou Děckou. Vzorek byl excitován rentgenovou trubicí Seifert (40 kV, 15 mA) a detekce byla prováděna pomocí spektrofluorimetru 5000M od firmy Horiba Jobin Yvon s monochromátorem a fotodetektořem TBX-04. Při měření vzorků na scintilačních substrátech v širokém spektrálním rozsahu byly použity filtry k odstranění světla propouštěného mřížkovým monochromátorem ve vyšších difrakčních řádech. Měření bylo prováděno při pokojové teplotě.

Před měřením byl substrát s nanesenou vrstvou přilepen na obdélník černé čtvrtky. Bylo použito průhledné lepidlo Kanagom bez luminiscenčních vlastností. Pro možnost porovnání vlastností vrstev mezi jednotlivými experimenty byl měřen též standard ve formě prášku objemového krystalu Bi₄Ge₃O₁₂(BGO) a jeho integrální intenzita RL byla použita pro normalizaci spekter naměřených v různé dny.

Intenzita RL měřeného vzorku byla získávána integrací datových bodů v rozsahu emisního píku lichoběžníkovou metodou funkcí *trapz* v programu MATLAB. Spektra BGO byla integrována od 320 do 750 nm, vzorky CsPbBr₃ od 480 do 600 nm, LYSO:Ce od 320 do 580 nm, LYSO:Pr byla integrována v rozsahu 230-390 nm, 470-525 nm a 590-680 nm, GGAG:Ce od 450-750 nm.

Měření radioluminiscenčních dosvitů

Měření radioluminiscenčních dosvitů prováděl Dr. Vladimír Babin na Fyzikálním ústavu AV ČR.

Excitace vzorků byla prováděna pikosekundovou (ps) rentgenovou trubicí N5084 od firmy Hamamatsu pracující při 40 kV. Rentgenová trubice byla poháněna světelným ps pulzátozem C10196 (Hamamatsu) vybaveným laserovou diodou pracující při 405 nm. FWHM laserového pulsu přístroje bylo přibližně 41 ps. Signál byl detekován hybridním pikosekundovým fotonovým detektorem HPPD-860 (FWHM bylo přibližně 50 ps) a jednotkou Fluorohub od Horiba Scientific. Funkce odezvy přístroje (IRF) je přibližně 76 ps.

Vzorky byly umístěny několik centimetrů před beryliovým oknem v rentgenové trubici s úhlem 45 stupňů.

Skenovací elektronová mikroskopie

Měření vzorků tenkých vrstev CsPbBr₃ pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) byla prováděna Ing. Františkem Hájkem na Fyzikálním ústavu AV ČR. Měření bylo charakterizováno povrchem vrstvy CsPbBr₃ na substrátu a změřena jeho tloušťka. Pro určení tloušťky vrstvy pomocí SEM byl vzorek měřen po zlomení substrátu s vrstvou pohledem z boku.

4.4.2 Měření DTR a CTR vrstev CsPbBr₃ na scintilačních substrátech

Měření DTR a CTR bylo prováděno v Ing. Fiammettou Pagano v CERNu na pracovišti experimentu RD-18.

Pro měření v časových charakteristik tenkých vrstev NC CsPbBr₃ byly připraveny celkem tři druhy vzorků: vrstvy na $3 \times 3 \text{ mm}^2$ substrátech, vrstvy na $6 \times 6 \text{ mm}^2$ substrátech a $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ vrstvené heterostrukтуры, odpovídající návrhu pixelu detektoru popsaného v sekci 2.4.

Vrstvy na substrátech obou velikostí byly měřeny pod 511 keV excitací na CTR lavici a při rentgenové excitaci na DTR lavici. Při obou měřeních je stanovována stejná fyzikální vlastnost, pouze při jiných energiích. Měření při nižších energiích umožňuje prozkoumat vlastnosti nanokompozitu a srovnat je se standardními scintilátory bez omezení nízkou brzdou schopností nanočástic. Heterostruktura byla měřena pouze na CTR lavici, protože její rozměry umožňují kompletní zabrzdění 511keV gama fotonů.

Všechny vzorky byly měřeny tak, že vrstva NC CsPbBr₃ byla vystavena excitačnímu záření a druhá strana substrátu čelila fotonásobiči. Pouze jeden vzorek byl měřen v konfiguraci otočený tak, že vrstva CsPbBr₃ byla mezi substrátem a SiPM. Pro vzorky $3 \times 3 \text{ mm}^2$ byl substrát na SiPM připevněn lepidlem Melmount, vzorky

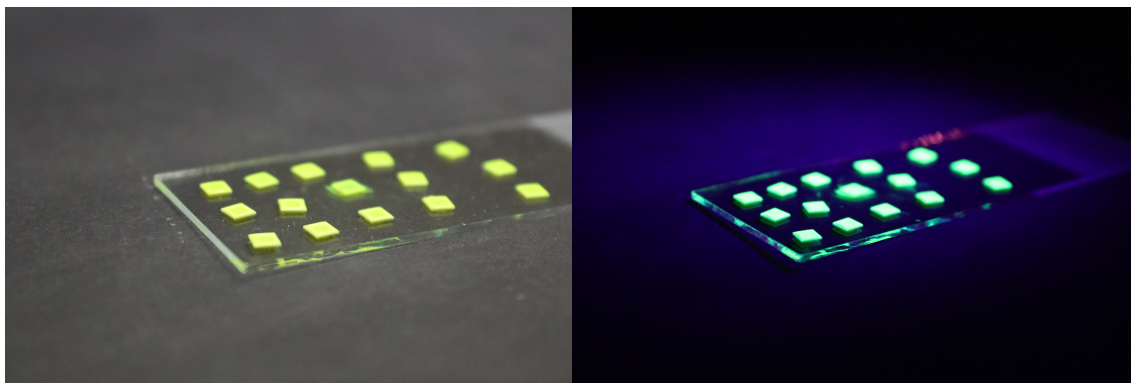
6 × 6 mm² byly na fotonásobič připevněny pouze přetažením teflonové pásky přes okraje substrátu. Heterostruktura byla připevněna na 6 × 6 mm² SiPM lepidlem Meltmount.

Příprava vzorků pro měření DTR a CTR

Jako substráty pro tenké vrstvy CsPbBr₃ byly použity krystaly GGAG:Ce,Mg dvou velikostí 6 × 6 × 0,2 mm³ a 3 × 3 × 0,2 mm³ a krystaly BGO a LYSO:Ce velikosti 3 × 3 × 0,2 mm³. Na substráty velikosti 6 × 6 mm² byl připraven jeden vzorek pomocí metody rotačního nanášení výše uvedeným způsobem a jeden vzorek připravený metodou nakapávání (*drop-casting*). Pro substráty velikosti 3 × 3 mm² byly všechny vzorky připraveny pouze metodou nakapávání, jelikož byly příliš malé na uchycení do spincoateru. Nakapané vrstvy CsPbBr₃ na 3 × 3 mm² substráty jsou na obrázku Obr. 4.6.

Na substráty 6 × 6 mm² bylo při přípravě nakapáváním nanášeno 8 μL roztoku a po odpaření rozpouštědla byl postup opakován celkem 10×. Pro menší substráty byl používán objem 1 μL roztoku CsPbBr₃ a postup byl opakován také 10×.

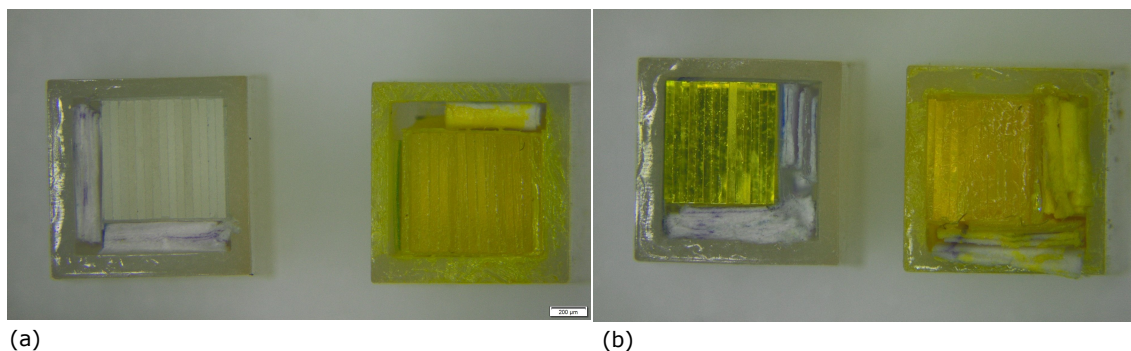
Pro lepší interpretaci výsledků byla připravena vrstva CsPbBr₃ metodou nakapávání i pouze na křemíkový fotonásobič (SiPM).



Obr. 4.6: Nakapané vrstvy CsPbBr₃ na 3 × 3 mm² substrátech BGO, vlevo pod normálním osvětlením, vpravo při excitaci UV světlem.

Heterostruktura 3 × 3 × 3 mm² byla sestavena z 15 substrátů 3 × 3 mm². Jednotlivé substráty s nanesenými vrstvami CsPbBr₃ byly seskládány na sebe a vloženy do teflonového držáku. Spodní a boční strana heterostruktury byla opatřena reflektorem Vikuiti a její poloha v držáku byla zafixována přidáním papírových vložek. Stejným způsobem byl připraven pixel i z čistých substrátů. Připravené heterostruktury GGAG:Ce,Mg a BGO jsou na obrázku Obr. 4.7.

Příprava vzorků pro měření DTR a CTR probíhala na místě z dovezeného roztoku CsPbBr₃ připraveného den před odjezdem, pouze vrstva připravená rotačním nanášením byla dovezena. Příprava rotačně nanesené vrstvy podobně jako příprava roztoku CsPbBr₃ probíhala den před odjezdem.



Obr. 4.7: (a) Sestavené pixely ze scintilačních substrátů BGO, vlevo z čistých destiček BGO, vpravo z destiček BGO s vrstvou CsPbBr₃. (b) Sestavené pixely ze scintilačních substrátů GGAG:Ce,Mg, vlevo z čistých destiček GGAG:Ce,Mg, vpravo z destiček GGAG:Ce,Mg s vrstvou CsPbBr₃.

Měření CTR

Měření časového rozlišení koincidence (CTR) bylo prováděno na CTR lavici. Vzorek a referenční krystal jsou umístěny naproti sobě se zdrojem záření ²²Na uprostřed. 511 keV γ záření je detekováno a zaznamenávány jsou pouze koincidenční události na obou detektorech. Zaznamenaným událostem jsou ukládány zvláště informace o energii a hodnota časového zpoždění mezi detekcí událostí na obou detektorech. Z hodnot časových zpoždění událostí v určitém energetickém intervalu je poté vytvořen koincidenční pík a CTR páru detektorů je poté určeno jako FWHM tohoto píku.

Jako referenční vzorek byl použit krystal $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$ LSO:Ce:0.4%Ca s $\text{CTR}=61 \pm 3$ ps. Signál z fotonásobiče Hamamatsu byl rozdělen do dvou větví a energetická a časová informace byly zpracovány zvláště a digitalizovány osciloskopem LeCroy DDA735Zi.

Měření DTR a světelných výkonů

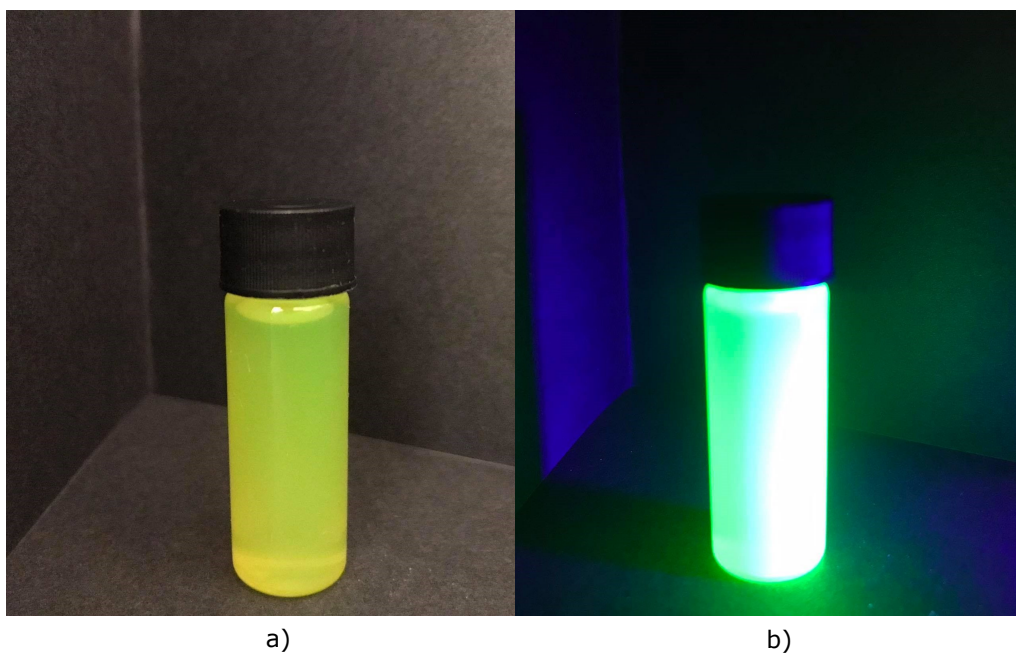
Při měření DTR lavici je vzorek ozářen rentgenovým zářením, které je excitováno pomocí laseru. Zaznamenáván je časový rozdíl mezi spuštěním laserového pulzu a signálem z SiPM. Časové rozlišení detektoru DTR je pak získáno jako FWHM píku naměřených časových zpoždění. Z energetického signálu porovnávají světelné výkony jednotlivých vzorků.

V DTR lavici byl vzorek ozařován rentgenovou trubicí Hamamatsu XRT N5084 operovanou při 40 keV. K její excitaci sloužil pulzní diodový laser PDL 800-B (PicoQuant). Vzorek byl připevněn na $3 \times 3 \text{ mm}^2$ SiPM Hamamatsu S13360-3050CS nebo $6 \times 6 \text{ mm}^2$ Hamamatsu S13360-6050PE operované při 60 V. Energetický a časový signál byl podobně jako při měření CTR zpracováván odděleně a digitalizován osciloskopem Lecroy WaveRunner 104MXi-A.

5. Výsledky a diskuze

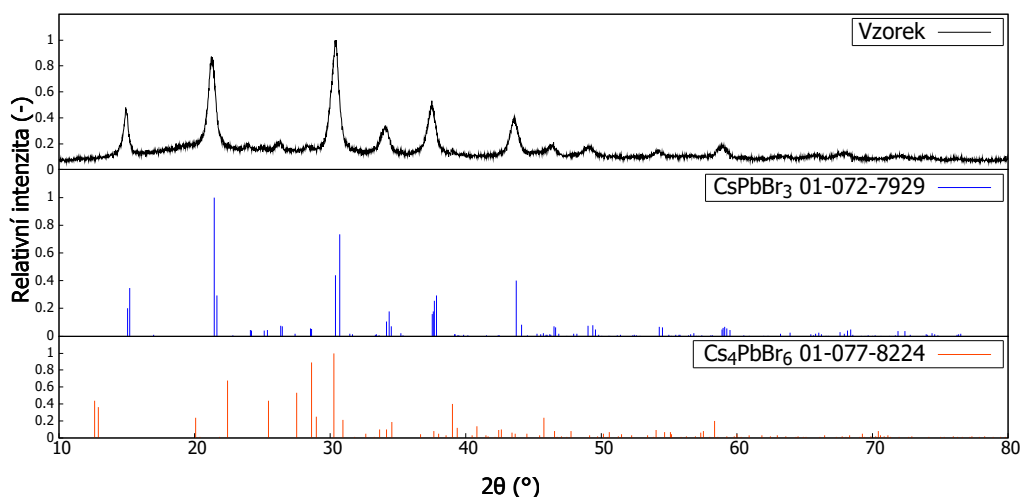
5.1 Vlastnosti NC CsPbBr₃

Pravených nanočástic je na obrázku 5.1a), jeho emise v zelené oblasti viditelného spektra při excitaci UV světlem je viditelná na obrázku 5.1b).



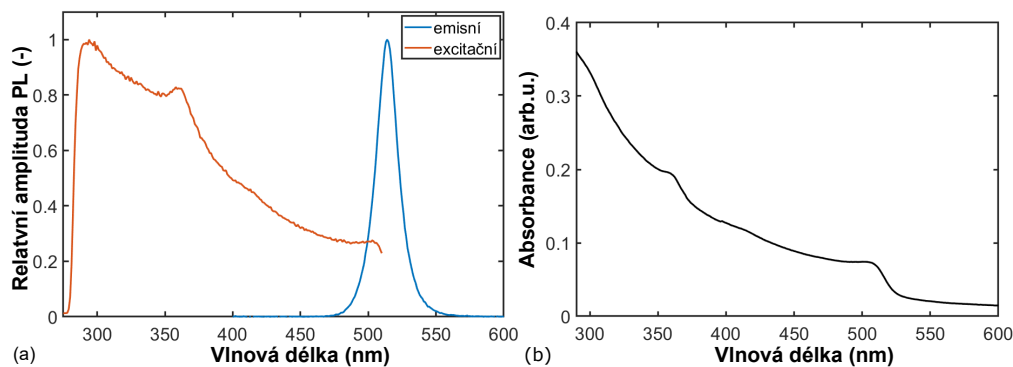
Obr. 5.1: a) Připravený koloidní roztok nanočástic CsPbBr₃ , b) stejný koloidní roztok při excitaci UV světlem.

Připravené nanočástice byly identifikovány pomocí rentgenové difrakce, naměřený difraktogram je na obrázku Obr. 5.2. Všechna difrakční maxima naměřeného difraktogramu byla přiřazena záznamu ortorhombického CsPbBr₃. Na základě porovnání difraktogramu se záznamem Cs₄PbBr₆ byla vyloučena přítomnost této nežádoucí fáze, která může ve vzorku vznikat při nesprávném provedení HI syntézy, jak bylo pozorováno v mé bakalářské práci (Kráal, 2020).



Obr. 5.2: Naměřený difraktogram XRD připraveného vzorku, záznam přiřazené struktury ortorhombického CsPbBr₃, záznam hexagonálního Cs₄PbBr₆.

Naměřená PL emisní a excitační spektra jsou na obrázku Obr. 5.3(a). Emisní maximum připravovaných nanokrystalů CsPbBr₃ se konzistentně mezi jednotlivými syntézami pohybovalo mezi 513-515 nm a šířka emisního píku FWHM dosahovala přibližně 20 nm. Excitační spektrum kopíruje tvar absorpčního spektra (Obr. 5.3(b)) a poukazuje také na nepřítomnost fáze Cs₄PbBr₆. Ve své bakalářské práci (Kráľ, 2020) jsem pozoroval pokles PL amplitudy excitačního spektra v oblasti 320 nm, pokud byl připraven smíšený vzorek CsPbBr₃ a Cs₄PbBr₆. Propad ve spektru je u smíšených vzorků způsoben výraznou absorpcí excitačního záření fází Cs₄PbBr₆ v této oblasti. Jelikož Cs₄PbBr₆ má luminiscenční vlastnosti pouze v UV oblasti a nedochází k přenosu energie na CsPbBr₃ (Děcká et al., 2021), nevede tato absorpce k luminiscenci ve sledované oblasti 515 nm. Pokles v excitačním spektru u vzorků připravovaných v této práci nebyl pozorován. Na obrázku Obr. 5.3(b) je naměřené absorpční spektrum koloidního roztoku CsPbBr₃ s absorpční hranou na přibližně 510 nm.



Obr. 5.3: (a) Fotoluminiscenční emisní a excitační spektrum vzorku připravených NC CsPbBr₃, (b) naměřené absorpční spektrum NC CsPbBr₃.

Ve své bakalářské práci jsem určil velikost nanočástic připravovaných stejným postupem pomocí XRD a měření na TEM na 11 ± 2 nm (Král, 2020). Vlastnosti připravovaných NC v této práci byly konzistentní s vlastnostmi připravovaných NC v mé bakalářské práci, proto lze předpokládat podobnou velikost částic.

5.2 Tenké vrstvy na scintilačních substrátech

V rámci svého výzkumného úkolu jsem vrstvy CsPbBr₃ na scintilačních substrátech charakterizoval pomocí radioluminiscenčních spekter (Král, 2021), v této práci rozšiřuji popis a diskuzi jejich vlastností o naměřené RL dosvity.

Při porovnávání intenzit RL vzorků na scintilačních substrátech a skleněném substrátu dále v textu je třeba brát v potaz rozdílnou velikost jednotlivých druhů substrátů.

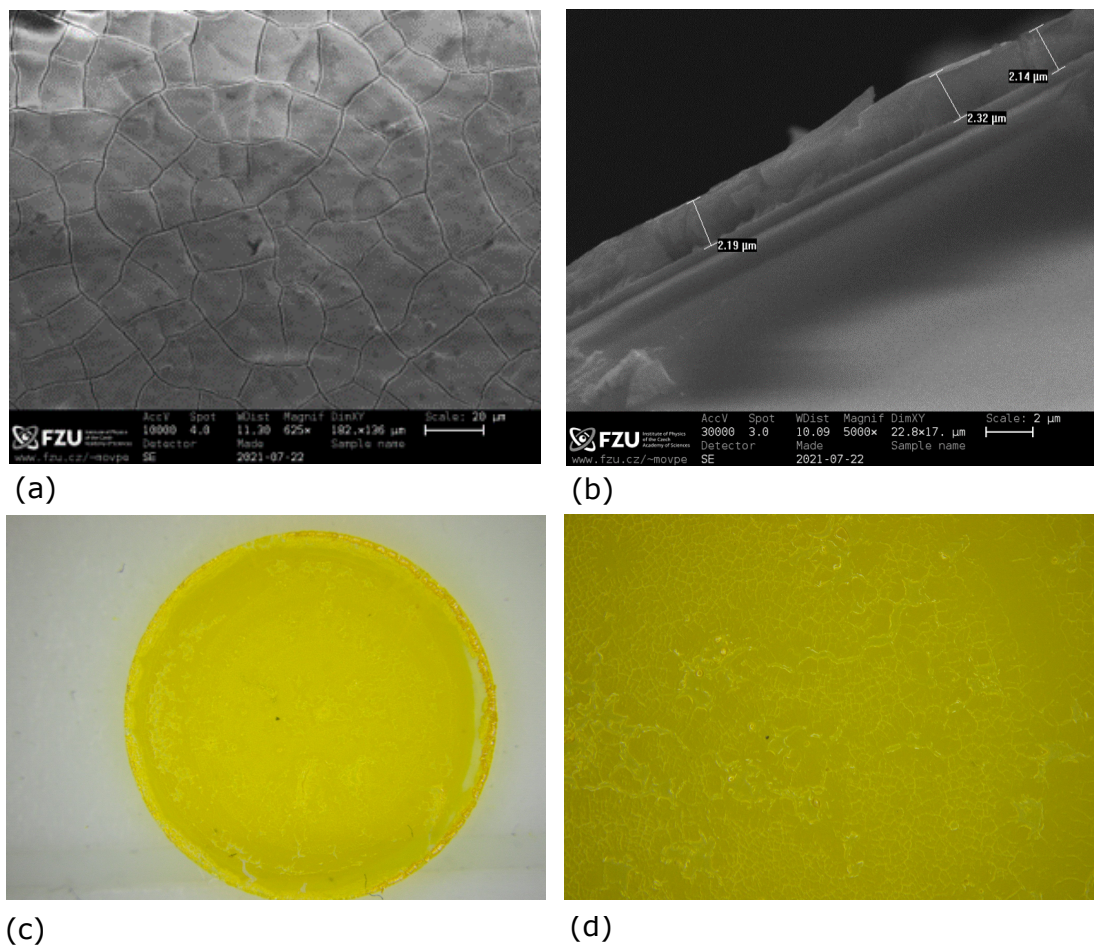
5.2.1 Charakteristika vrstvy CsPbBr₃

Tenké vrstvy byly v práci připravovány dvěma způsoby:

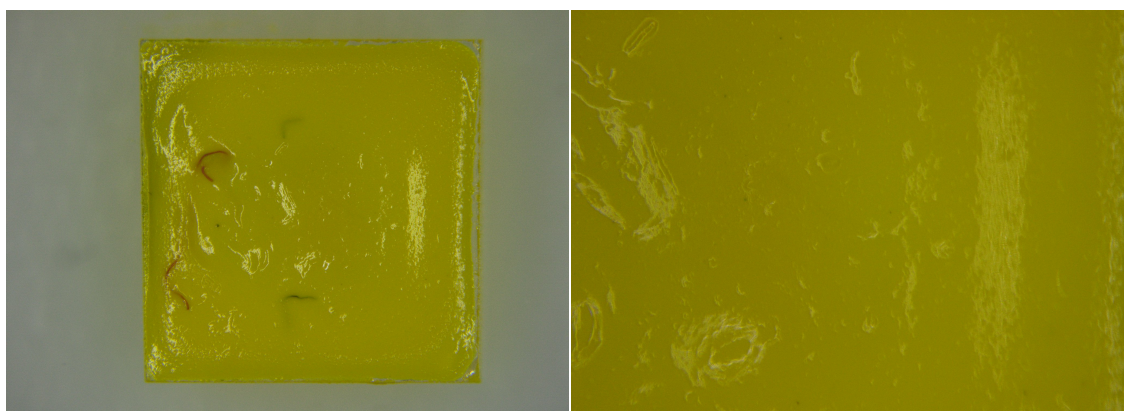
- rotačním nanášením
- nakapávací metodou.

Tenká vrstva připravená rotačním nanášením roztoku homogenně pokrývala substrát s tloušťkou vrstvy mezi 2-2,5 μm (Obr. 5.4(b)), ale jak je patrné ze snímků pod optickým a elektronovým mikroskopem (Obr. 5.4(a),(c) a (d)), její povrch byl popraskaný. Tenké vrstvy materiálu praskají, když je pnutí v objemu materiálu vyšší než energie nutná k vytvoření nového povrchu a u CsPbBr₃ dochází k tomuto jevu i u tlouštěk vrstvy nižší než 0,5 μm (Kerner et al., 2016). Množství prasklin a velikost zrn vrstvy se lišila u jednotlivých vzorků.

Tenké vrstvy připravené nakapáváním roztoku na substrát méně uniformně pokrývaly substrát a jejich tloušťka se v rámci substrátu výrazně lišila, na okrajích substrátu byla vrstva nanočástic výrazně tlustší než uprostřed. Nerovnoměrná vrstva byla pravděpodobně způsobena rychlejším odpařováním rozpouštědla na okrajích substrátu, což vedlo k proudění rozpouštědla s nanočásticemi ze středu substrátu na okraje a docházelo tam tak k hromadění nanočástic. Tloušťka vrstev vzhledem k přípravě těsně před měřením v CERNu nebyla změřena pomocí SEM, ale bylo patrné, že touto metodou lze deponovat na substrát výrazně více materiálu než pomocí rotačního nanášení, ale za cenu horší průhlednosti vrstvy. Vrstva CsPbBr₃ připravená nakapáváním a detail jejího povrchu je na obrázku Obr. 5.5. Je patrné, že u vrstev připravených tímto způsobem nebyla vrstva popraskaná, pravděpodobně kvůli nižšímu objemovému pnutí materiálu připraveného pomalým odpařováním rozpouštědla.



Obr. 5.4: (a) Snímek pomocí SEM povrchu vrstvy CsPbBr_3 připravené rotačním nanášením (zvětšení: $625\times$), (b) měření tloušťky této vrstvy CsPbBr_3 pomocí SEM (zvětšení: $5000\times$), (c) snímek optickým mikroskopem tenké vrstvy CsPbBr_3 připravené rotačním nanášením na skleněném substrátu, (d) snímek optickým mikroskopem povrchu této vrstvy.

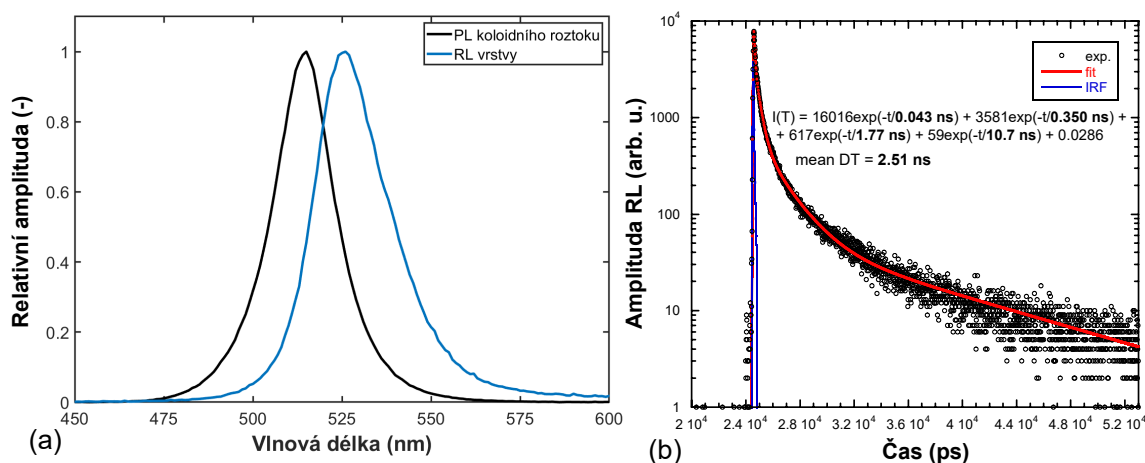


Obr. 5.5: Vlevo nakapaná vrstva CsPbBr_3 na $3 \times 3 \text{ mm}^2$ substrátu a vpravo detail jejího povrchu.

5.2.2 CsPbBr₃ na skleněném substrátu

Radioluminiscenční spektrum vrstvy CsPbBr₃ je tvarově srovnatelné s PL emisním spektrem koloidního roztoku, pouze maximum emise je posunuto na přibližně o 20 nm k vyšším vlnovým délkám, což je pravděpodobně způsobeno vyšší mírou reabsorpce záření ve vrstvě v porovnání se zředěným koloidním roztokem vedoucí k vyššímu zastoupení emise větších nanočástic. RL spektrum vrstvy CsPbBr₃ je na obrázku Obr. 5.6(a), kde je uvedeno pro porovnání pozice emise naměřené PL spektrum koloidního roztoku těchto nanokrystalů.

Naměřená dosvitová křivka vrstvy CsPbBr₃ na skleněném substrátu v krátkém časovém okně je na obrázku Obr. 5.6(b) spolu s 4-exponenciálním fitem a přístrojovou odpovědí (*Instrument response function*, IRF), hodnoty doby dosvitu jednotlivých komponent s jejich zastoupením jsou shrnuty v tabulce Tab. 5.1. Připravené NC CsPbBr₃ mají velmi rychlou odezvu na excitaci, kdy v jejich RL dosvitu dominují dvě rychlé subnanosekundové komponenty (přibližně 40 a 350 ps) a nejpomalejší komponenta dosahuje pouze 11 ns.



Obr. 5.6: (a) porovnání polohy maxima PL koloidního roztoku NC CsPbBr₃ a RL vrstvy těchto nanočástic, (b) dosvitová křivka s 4-exponenciálním fitem v krátkém časovém okně tenké vrstvy NC CsPbBr₃ na skleněném substrátu.

Tab. 5.1: Stanovené dosvitové komponenty NC CsPbBr₃ τ_1 až τ_4 na základě fitu dosvitové křivky (Obr. 5.6) naměřené v krátkém časovém okně a jejich zastoupení.

	CsPbBr ₃	
τ_1	45 ps	19%
τ_2	350 ps	34%
τ_3	2 ns	30%
τ_4	11 ns	17%

5.2.3 CsPbBr₃ na BGO

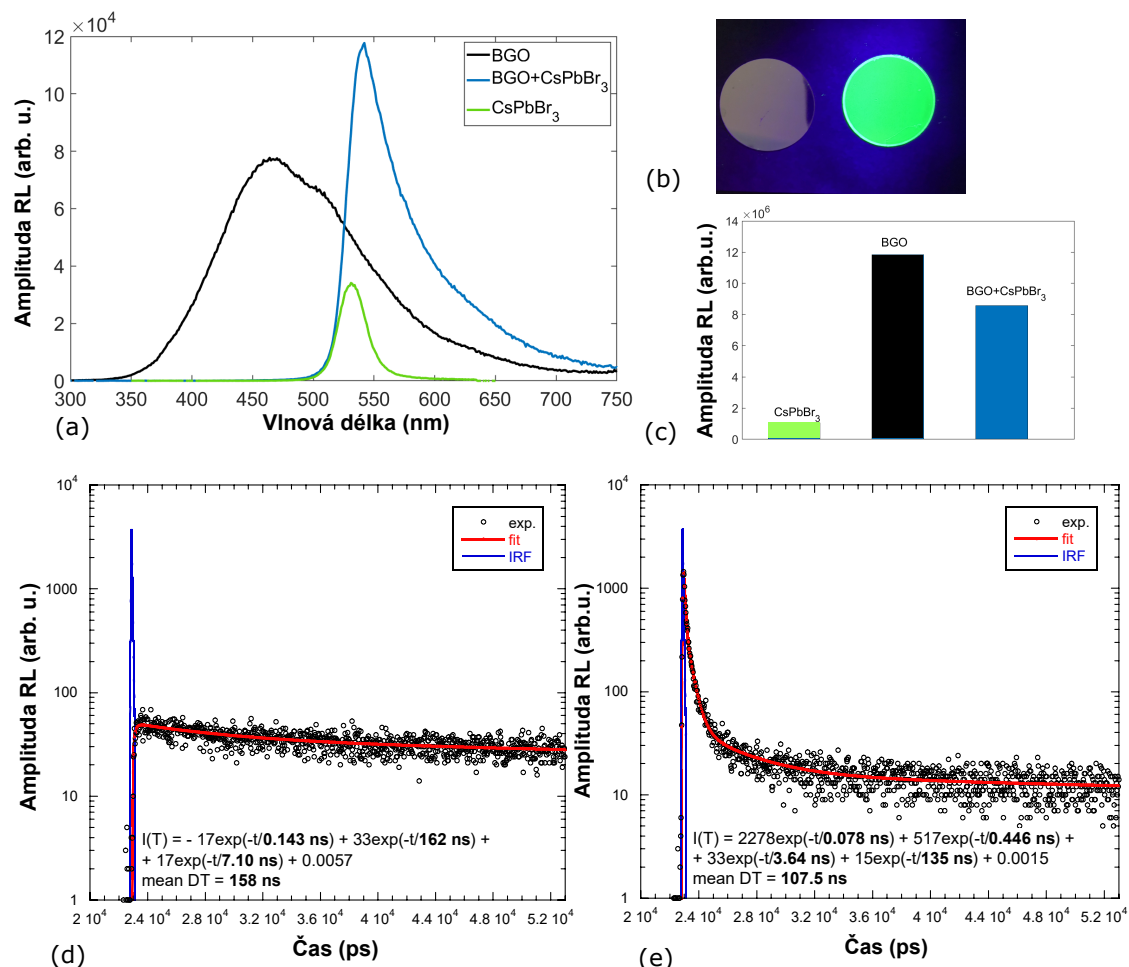
Připravená vrstva CsPbBr₃ na BGO je vidět na Obr. 5.7(b). RL spektra kompozitního materiálu CsPbBr₃ na BGO, čistého BGO a CsPbBr₃ na skle jsou na obrázku Obr. 5.7(a). Je z nich patrné, že u kompozitního materiálu dochází k prakticky úplnému potlačení emise BGO na vlnových délkách nižších než 510 nm, což je způsobeno silnou absorpcí této části spektra NC CsPbBr₃ (absorpční spektrum CsPbBr₃ je na Obr. 5.3). Měření RL bylo prováděno na odraz a vzorek byl umístěn tak, aby vrstva CsPbBr₃ čelila excitačnímu zdroji, tudíž veškeré světlo z BGO muselo projít skrze vrstvu CsPbBr₃ předtím, než se dostalo k detektoru. Ve zbylé části spektra došlo k zesílení intenzity RL ve srovnání s čistým BGO nebo CsPbBr₃ na skle a to jak v části emise CsPbBr₃, tak i na delších vlnových délkách. V konečném důsledku je ale celková intenzita RL kompozitního vzorku mírně nižší než čistého substrátu BGO (srovnání na Obr. 5.7(c)).

Zvýšená emise v oblasti CsPbBr₃ v porovnání s vrstvou na skle napovídá o vyšší excitaci vrstvy nanokrystalů, což je pravděpodobně způsobeno dodatečnou excitací CsPbBr₃ absorpcí záření BGO. Zvýšená intenzita RL substrátu BGO na vyšších vlnových délkách může být způsobena popraskaným charakterem vrstvy, kdy praskliny ve vrstvě mohou zlepšit světlovodným efektem transport světla na detektor.

Naměřené dosvitové křivky jsou na obrázku Obr. 5.7(e) a (f) a hodnoty dosvitových komponent a jejich zastoupení jsou shrnuty v tabulce Tab. 5.2. Naměřené dosvity ukazují, že v časové odezvě kompozitu jsou stále přítomny a výrazně zastoupeny rychlé subnanosekundové komponenty CsPbBr₃ a tudíž intenzivní emise kompozitu v oblasti emise CsPbBr₃ není dána pouze excitací vrstvy reabsorpcí záření BGO, jelikož by tato emise odpovídala časovou odezvou čistému BGO, ale i přímou excitací vrstvy CsPbBr₃ rentgenovým zářením, případně sekundárním zářením produkovaným interakcemi v substrátu. Dlouhá komponenta naměřená u kompozitu (přibližně 135 ns) pak zhruba odpovídá dosvitu čistého BGO (naměřeno přibližně 160 ns), při měření v krátkém časovém okně není určení dlouhé komponenty přesné.

Tab. 5.2: Stanovené dosvitové komponenty BGO a CsPbBr₃ na BGO τ_1 až τ_4 na základě fitu dosvitových křivek (Obr. 5.7(d) a (e)) naměřených v krátkém časovém okně a jejich zastoupení.

	BGO		CPB na BGO	
τ_1	-	-	80 ps	7%
τ_2	-	-	450 ps	9%
τ_3	7 ns	2%	3,5 ns	5%
τ_4	160 ns	98%	135 ns	79%

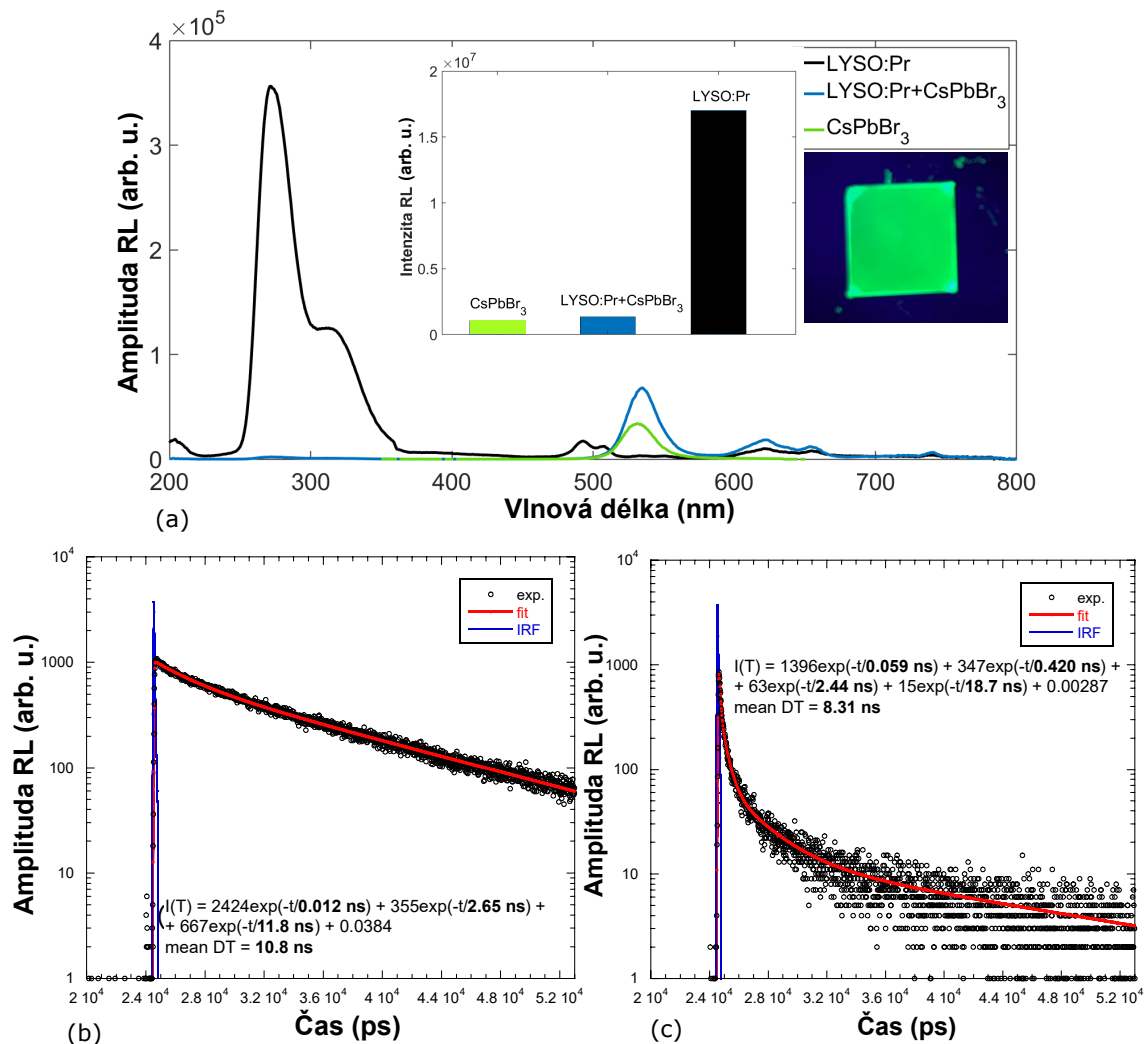


Obr. 5.7: (a) naměřená RL spektra vrstvy CsPbBr₃ na BGO, čistého substrátu BGO a vrstvy CsPbBr₃ na skleněném substrátu, (b) čistý substrát BGO a substrát BGO s vrstvou CsPbBr₃ při UV excitaci, (c) porovnání celkových intenzit RL vrstvy CsPbBr₃ na BGO, čistého substrátu BGO a vrstvy CsPbBr₃ na skleněném substrátu, (d) naměřená dosvitová křivka čistého BGO s 3-exponenciálním fitem (1 nárůstová a 2 dosvitové složky) naměřená v krátkém časovém okně, (e) naměřená dosvitová křivka BGO s vrstvou CsPbBr₃ s 4-exponenciálním fitem naměřená v krátkém časovém okně.

5.2.4 CsPbBr₃ na LYSO:Pr a LYSO:Ce

Naměřené RL spektrum vrstvy CsPbBr₃ na LYSO:Pr, čistého LYSO:Pr a CsPbBr₃ na skle je společně s porovnáním celkových intenzit RL na obrázku Obr. 5.8(a). Kvůli absorpci záření LYSO:Pr vrstvou CsPbBr₃ v oblasti spektra pod 510 nm je celková intenzita RL kompozitu nízká. Drtivá většina spektra LYSO:Pr je potlačena a zároveň zesílení emise v oblasti emise CsPbBr₃ není výrazné. V dosvitových křivkách na obrázcích Obr. 5.8(b) a (c) a v naměřených hodnotách dosvitových komponent shrnutých v tabulce Tab. 5.3 je vidět zrychlení odezvy kompozitu ve srovnání s čistým LYSO, výrazně jsou zastoupeny subnanosekundové komponenty, které odpovídají rychlým komponentám NC CsPbBr₃. Delší komponenty kompozitu poté mohou od-

povídat emisi čistého LYSO:Pr, ale vzhledem k RL spektru, ve kterém je naprostá většina světla z LYSO:Pr potlačena, odpovídají delší dosvitové komponenty (především komponenta 19 ns) pravděpodobně také převážně emisi CsPbBr₃, která byla vyvolána reabsorpcí záření LYSO:Pr a tudíž zpomalena.

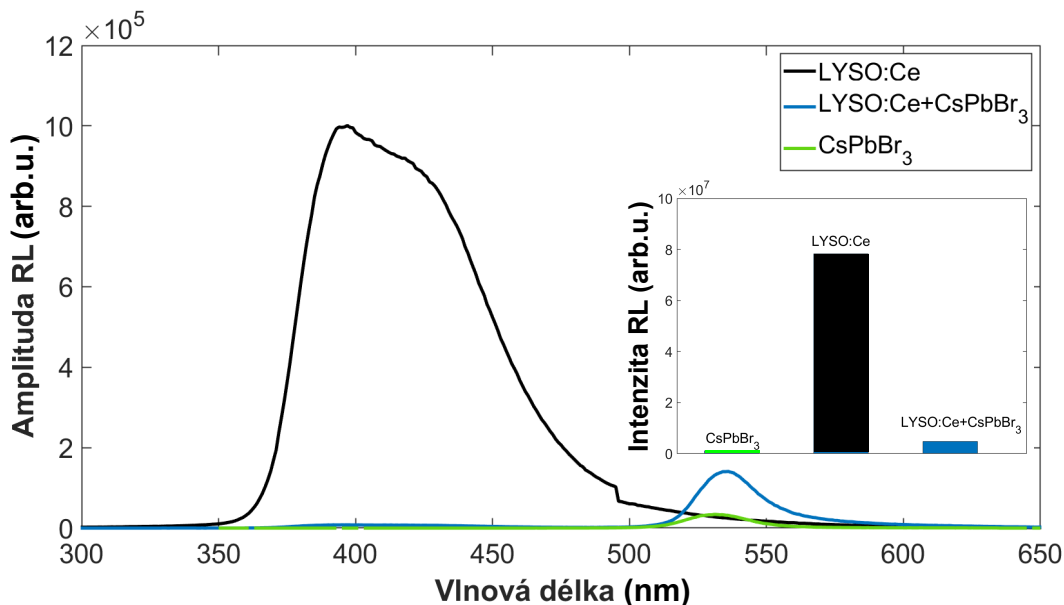


Obr. 5.8: (a) Naměřené RL spektrum vrstvy CsPbBr₃ na LYSO:Pr, čistého LYSO:Pr a CsPbBr₃ na skle, vloženo porovnání intenzit RL jednotlivých vzorků a fotografie vrstvy CsPbBr₃ na LYSO při UV excitaci, (b) naměřená dosvitová křivka s 3-exponenciálním fitem v krátkém časovém okně čistého LYSO:Pr, (c) naměřená dosvitová křivka s 4-exponenciálním fitem v krátkém časovém okně vrstvy CsPbBr₃ na LYSO:Pr.

Tab. 5.3: Stanovené dosvitové komponenty LYSO:Pr a CsPbBr₃ na LYSO:Pr τ_1 až τ_4 na základě fitu dosvitových křivek (Obr. 5.8(b) a (c)) naměřených v krátkém časovém okně a jejich zastoupení.

	LYSO:Pr		CPB na LYSO:Pr	
	τ	amplitude (%)	τ	amplitude (%)
τ_1	-	-	60 ps	12%
τ_2	12 ps	0.3%	420 ps	22%
τ_3	2,5 ns	10.6%	2,5 ns	23%
τ_4	12 ns	89%	19 ns	42%

Podobných výsledků bylo dosaženo u vrstvy CsPbBr₃ na LYSO:Ce. V RL spektru na obrázku Obr. 5.9 je patrné, že naprostá většina emise LYSO:Ce je analogicky s ostatními substráty potlačena pro vlnové délky kratší než 510 nm. Kvůli absorpci světla substrátu a srovnatelně nízkým zesílením emise CsPbBr₃ jako u kompozitů LYSO:Pr je celková intenzita RL kompozitu velmi nízká.



Obr. 5.9: Naměřené RL spektrum vrstvy CsPbBr₃ na LYSO:Ce, čistého LYSO:Ce a vrstvy CsPbBr₃ na skle, vloženo porovnání celkových intenzit RL těchto vzorků.

5.2.5 CsPbBr₃ na GGAG:Ce

Naměřené RL spektrum vrstvy CsPbBr₃ na GGAG:Ce, čistého GGAG:Ce a CsPbBr₃ na skle jsou na obrázku Obr. 5.10(a) a porovnání jejich celkové intenzity je na obrázku Obr. 5.10(b). I u GGAG:Ce dochází u kompozitního vzorku k potlačení emise GGAG:Ce v oblasti absorpce NC CsPbBr₃ a zesílení v části spektra o delších vlnových délkách. Vzhledem k poloze emise GGAG:Ce ale představuje absorbovaná část spektra pouze malý podíl celkové intenzity RL a kvůli zesílení zbytku spektra lze v

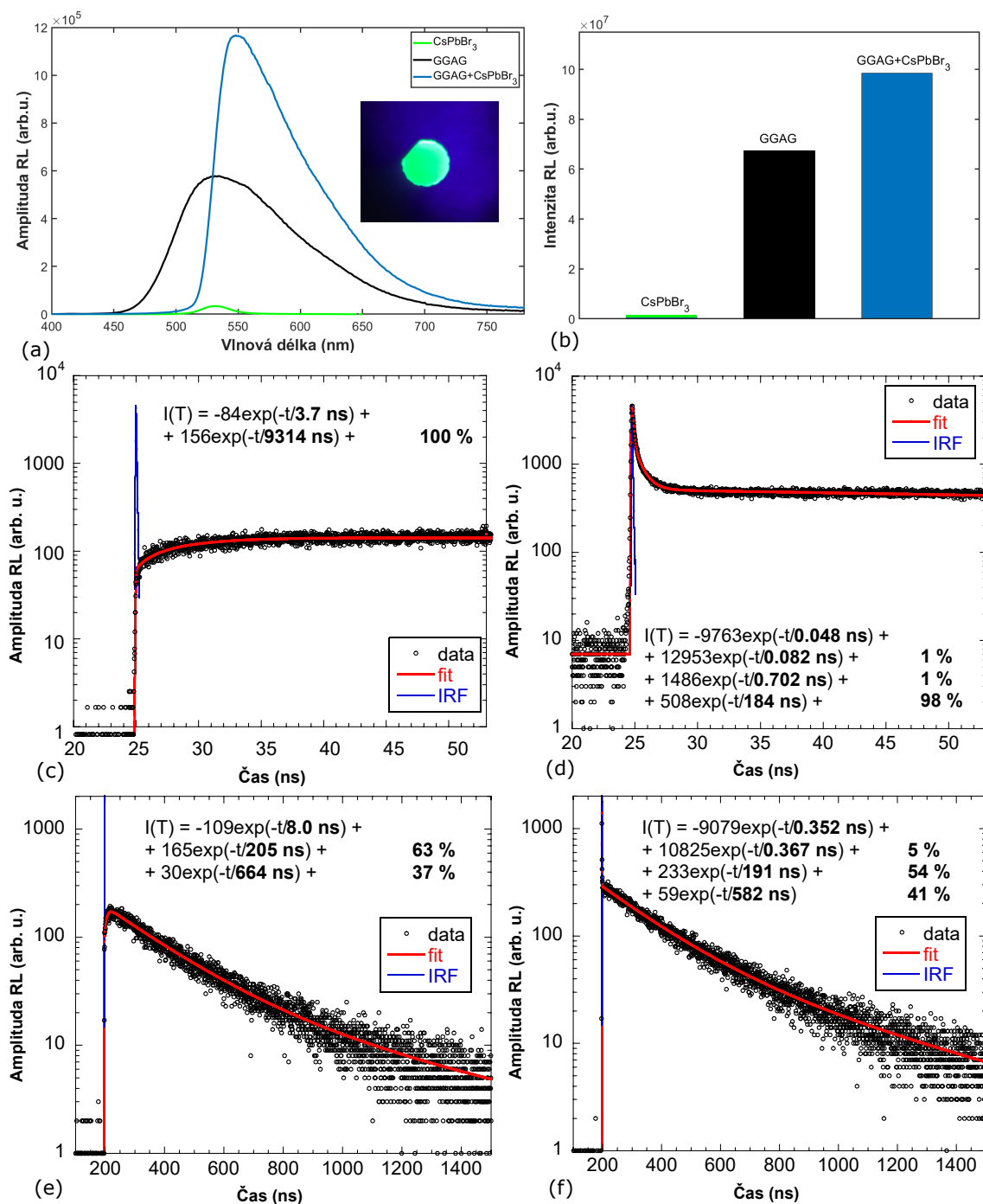
konečném důsledku sledovat vyšší intenzitu kompozitu než čistého GGAG:Ce. Navíc celková intenzita RL kompozitu se zdá být vyšší než prostá suma čistého GGAG:Ce a CsPbBr₃ na skle, což je pravděpodobně způsobeno efektivním přenosem energie reabsorbací záření mezi oběma materiály a zesilujícím efektem prasklin pro emisi GGAG:Ce. Posunutí maxima emise kompozitního materiálu k delším vlnovým délkám vzhledem k maximu emise CsPbBr₃ i GGAG:Ce je způsobeno deformací emisního spektra čistého GGAG:Ce částečnou absorpcí záření vrstvou CsPbBr₃ (spektrum na Obr. 5.3). Následný součet deformovaného emisního spektra GGAG:Ce s emisí vrstvy CsPbBr₃ vede k emisnímu spektru kompozitu s posunutým maximem.

Naměřené dosvitové křivky v krátkém a dlouhém časovém okně jsou na obrázcích Obr. 5.10(c) až (f). Hodnoty dosvitových komponent jsou uvedeny v tabulce Tab. 5.4. Měření v krátkém časovém okně poukazuje na přítomnost rychlých subnanosekundových komponent NC CsPbBr₃ (přibližně 80 ps a 700 ps), jejich celková intenzita je poměrně vysoká, ale procentuální zastoupení relativně nízké vzhledem k vysoké intenzitě RL kompozitu. Nízký podíl těchto komponent naznačuje, že většina výrazného zesílení v oblasti emise CsPbBr₃ na RL spektru je dána reabsorbací a opětovnou emisí záření GGAG:Ce vrstvou CsPbBr₃ se zpomaleným dosvitem a ne emisí CsPbBr₃ po přímé excitaci.

Měření v krátkém časovém okně se nepodařilo určit doby dosvitu a doby nárůstu GGAG:Ce, protože krátké časové okno bylo příliš krátké vzhledem k době dosvitu GGAG:Ce a nebyly fitem získány realistické hodnoty. Dosvitové komponenty GGAG:Ce byly určeny v dlouhém časovém okně a mají hodnotu přibližně 200 ns a 600 ns. V dlouhém časovém okně byl GGAG:Ce určen i velmi dlouhý nárůstový čas (8 ns), ale tato hodnota není důvěryhodná, jelikož dlouhé okno je příliš dlouhé pro přesné určení doby nárůstu. I přes absenci přesné číselné hodnoty je zřejmé, že doba nárůstu byla velmi dlouhá, což je typické pro krystal GGAG:Ce (Lucchini et al., 2016).

Tab. 5.4: Stanovené dosvitové komponenty GGAG:Ce a CsPbBr₃ na GGAG:Ce τ_1 až τ_4 na základě fitu dosvitových křivek (Obr. 5.10(c) až (f)) naměřených v dlouhém časovém okně pro GGAG:Ce a v krátkém časovém okně pro CsPbBr₃ na GGAG:Ce a jejich zastoupení.

	GGAG:Ce		CPB na GGAG:Ce	
τ_1	-	-	80 ps	1%
τ_2	-	-	700 ps	1%
τ_3	200 ns	63%	185 ns	98%
τ_4	660 ns	37%	-	-



Obr. 5.10: (a) Naměřené RL spektrum CsPbBr₃ na GGAG:Ce, čistého GGAG:Ce a CsPbBr₃ na skle, vložena fotografie vrstvy CsPbBr₃ na GGAG:Ce při UV excitaci, (b) porovnání celkových intenzit RL těchto vzorků, (c) naměřená dosvitová křivka čistého GGAG:Ce v krátkém časovém okně, (d) naměřená dosvitová křivka GGAG:Ce s vrstvou CsPbBr₃ s 4-exponenciálním fitem (1 nárůstová, 3 dosvitové komponenty) v krátkém časovém okně, (e) naměřená dosvitová křivka čistého GGAG:Ce s 3-exponenciálním fitem (1 nárůstová, 2 dosvitové komponenty) v dlouhém časovém okně, (f) naměřená dosvitová křivka GGAG:Ce s vrstvou CsPbBr₃ s 4-exponenciálním fitem (1 nárůstová, 3 dosvitové komponenty) v dlouhém časovém okně.

5.2.6 Shrnutí výsledků RL měření

Z měření RL spekter je zřejmé, že vrstva CsPbBr₃ účinně absorbuje záření scintilačních substrátů o kratších vlnových délkách než 510 nm, což v závislosti na poloze emise daného scintilátoru výrazně ovlivňuje celkovou intenzitu RL kompozitu. V tomto ohledu špatných výsledků dosáhly kompozity LYSO:Pr a LYSO:Ce kvůli vysokému překryvu emisních spektra s absorpčním spektrem CsPbBr₃. Nejlepších výsledků v intenzitě RL na druhou stranu dosáhl kompozit GGAG:Ce díky posunutí emisi k delším vlnovým délkám. U všech kompozitů byly zachovány rychlé subnanosekundové komponenty dosvitu NC CsPbBr₃ a celková intenzita i jejich zastoupení byly výrazné.

Vzhledem k dosaženým výsledkům se nejlepším substrátem pro vrstvy CsPbBr₃ jeví GGAG:Ce vzhledem k poloze emisního spektra, dobrých výsledků ale dosáhl také substrát BGO, jelikož pokles intenzity kompozitu ve srovnání s čistým substrátem byl pouze mírný a jeho výhodou oproti krystalu GGAG je jeho vyšší efektivní protonové číslo.

5.3 DTR a CTR vrstev CsPbBr₃

Měření RL a RL dosvitů vrstev CsPbBr₃ na scintilačních substrátech bylo ukázáno, že NC CsPbBr₃ mohou těmto scintilátorům poskytnout rychlé složky dosvitů a zrychlit tak jejich časovou odezvu a v případě GGAG:Ce dokonce zvýšit intenzitu RL materiálu. V dalším kroku byly změřeny hodnoty DTR a CTR těchto materiálů, aby bylo ověřeno, že dodatečné rychlé komponenty dosvitu dokážou vylepšit časové rozlišení scintilačních krystalů.

Pro další měření a charakterizaci byl vzhledem k velmi dlouhým naměřeným časům nárůstu GGAG:Ce zvolen krystal GGAG:Ce kodopovaný hořčíkem. Doby nárůstu jsou důležité pro aplikaci v materiálu pro TOF měření (viz rovnice 2.4). Přídavek Mg do struktury krystalu významně urychluje jeho časové charakteristiky a GGAG:Ce,Mg tak má v porovnání s GGAG:Ce nižší doby nárůstu a dosvitu na úkor slabého poklesu LY ([Lucchini et al., 2016](#)).

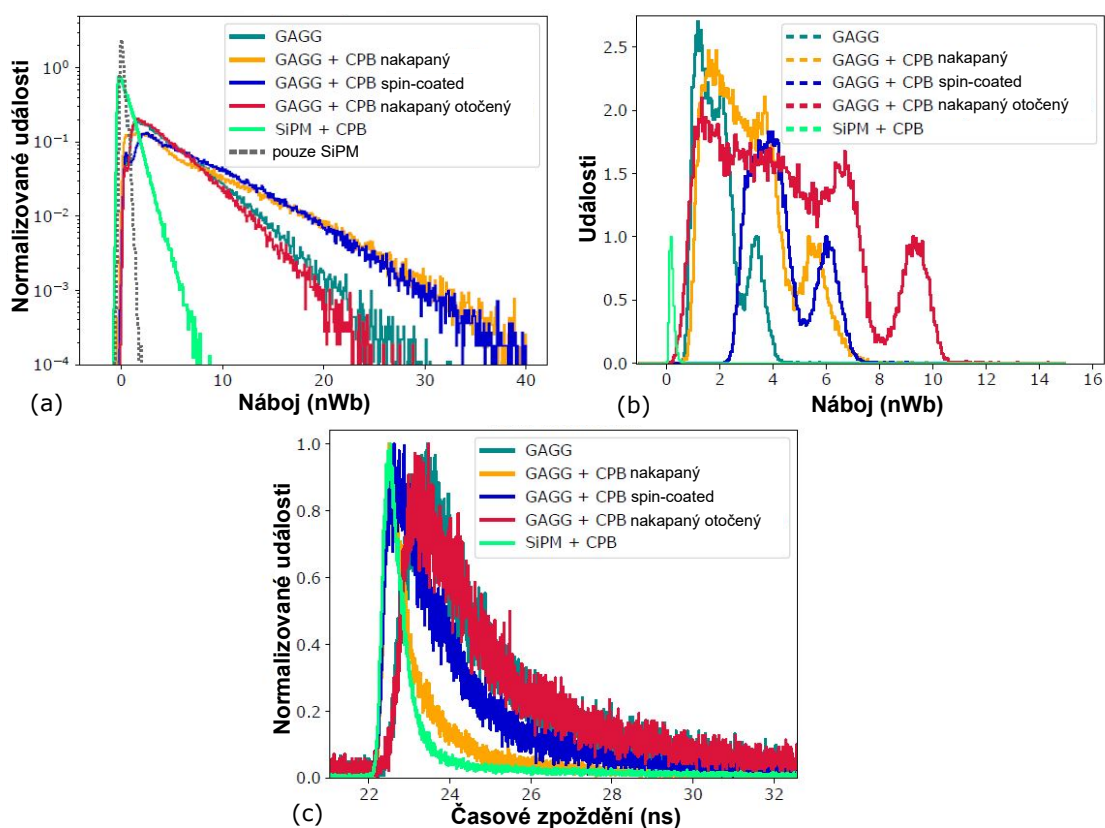
V následujících sekcích výsledků je v grafech zkracováno GGAG:Ce,Mg na GGAG, NC CsPbBr₃ na CPB a LYSO:Ce na LYSO.

5.3.1 Vrstvy CsPbBr₃ na 6 × 6 mm² substrátech

Měření na substrátech 6 × 6 mm² bylo využito především pro porovnání vrstev na GGAG:Ce,Mg připravených metodou rotačního nanášení a metodu nakapávání a porovnání geometrií měření, kdy vrstva CsPbBr₃ čelí excitačnímu záření nebo kdy je umístěna mezi substrátem a fotonásobičem (vzorek označován jako otočený).

Pro oba typy měření byly zaznamenávaným informacím odděleně ukládána energetická informace a hodnota časového zpoždění vůči referenci. Při měření v DTR lavici byly zaznamenávány všechny události a časovou referencí byl iniciační laserový pulz, pro měření na CTR lavici byly zaznamenávány pouze koincidenční události a časovou referencí byl signál z referenčního detektoru LSO.

Z naměřené energetické informace pro zaznamenávané události bylo vytvořeno energetické spektrum amplitudové spektrometrie, z měření na DTR lavici je na obrázku Obr. 5.11(a) a z měření na CTR lavici je na obrázku Obr. 5.11(b). Pomocí energetických spekter lze porovnávat světelný výkon jednotlivých vzorků. Například na obrázku Obr. 5.11(b) lze sledovat různou pozici fotopíků jednotlivých vzorků a tedy rozdílný naměřený náboj pro událost detekce 511 keV fotonu, který deponoval veškerou energii. Vyšší naměřený náboj pro událost znamená větší množství fotonů produkovaných scintilátorem, tudíž větší světelný výkon.



Obr. 5.11: (a) Energetická spektra amplitudové spektrometrie vzorků $6 \times 6 \text{ mm}^2$ čistého GGAG:Ce,Mg, GGAG:Ce,Mg s nakapanou vrstvou CsPbBr₃, GGAG:Ce,Mg s nakapanou vrstvou v otočené geometrii, GGAG:Ce,Mg se spincoatovanou vrstvou CsPbBr₃, SiPM s nakapanou vrstvou CsPbBr₃ a čistého SiPM, (b) energetická spektra amplitudové spektrometrie těchto vzorků z měření CTR, (c) histogram časových zpoždění těchto vzorků z měření DTR.

Z hodnot časového zpoždění pro jednotlivé události naměřených na DTR lavici byl sestaven histogram a hodnota DTR byla určena jako FWHM vzniklého píku časo-

vých zpoždění, takový histogram pro jednotlivé vzorky je na obrázku Obr. 5.11(c). Pro měření vzorků na CTR lavici byl sestaven podobný histogram časových zpoždění, ale pro jeho tvorbu byly vybrány pouze události, které svou energií odpovídaly fotopíku v energetickém spektru. CTR pak bylo určeno jako FWHM koincidenčního píku vzniklého v histogramu.

Z energetických spekter z měření DTR (Obr. 5.11(a)) při excitaci vzorků rentgenovým zářením vyplývá, že vzorky s vrstvou CsPbBr₃ připravené oběma metodami vykazovaly vyšší světelné výkony než čistý substrát, což potvrzuje výsledky z měření radioluminiscence, kde vzorky s vrstvami CsPbBr₃ na GGAG:Ce také dosahovaly vyšší celkové intenzity RL. Rozdíl mezi oběma metodami přípravy vrstev nebyl výrazný.

Pro otočenou vrstvu CsPbBr₃ byl světelný výkon srovnatelný s čistým substrátem GGAG:Ce,Mg. Podobné množství světla produkované těmito vzorky lze pravděpodobně přičíst nízké excitaci vrstvy CsPbBr₃, jelikož většina excitačního rentgenového záření bude absorbována v substrátu a pouze malá část pronikne až do vrstvy nanočástic. Z odlišných odezev vrstvy CsPbBr₃ na SiPM a pouhého fotonásobiče lze usuzovat, že i samostatná vrstva CsPbBr₃ na SiPM dostatečně interaguje s rentgenovým zářením a lze přičíst určené hodnoty DTR tohoto vzorku vlivu nanokrystalů a ne pouze odezvě fotonásobiče na excitaci.

Energetická spektra z měření CTR na obrázku Obr. 5.11 ukazují, že porovnání světelných výkonů jednotlivých vzorků je rozdílné při excitaci 511 keV fotony než při excitaci rentgenovým zářením. Světelný výkon nakapané vrstvy a vrstvy připravené rotačním nanášením zůstávají srovnatelné a stále vyšší než čistého substrátu, ale nakapaná vrstva v otočené geometrii má nyní světelný výkon odlišný od čistého substrátu a absolutně je dokonce nejvyšší ze všech měřených vzorků. Zvýšení světelného výkonu otočeného vzorku oproti čistému substrátu, které nebylo sledováno při DTR měření, je pravděpodobně způsobeno vyšší pronikavostí γ záření a větší mírou excitaci vrstvy NC CsPbBr₃. Dosažení absolutně nejvyššího světelného výkonu se ale zcela nedá porovnávat s ostatními vzorky s vrstvou CsPbBr₃, jelikož otočení vzorku ho umožnilo obalit teflonovou páskou a zlepšit tak sběr světla. Obalení teflonem a vylepšení sběru světla nám na druhou stranu umožnilo ale nejlepší odhad hodnoty CTR kompozitního materiálu CsPbBr₃+GGAG.

Naměřené histogramy časových zpoždění z měření DTR jsou na obrázku Obr. 5.11(c) a určené hodnoty DTR v tabulce Tab. 5.5. Z naměřených hodnot pro nakapaný vzorek, vzorek připravený rotačním nanášením a samotnou vrstvou CsPbBr₃ na SiPM je patrné, že vrstvy CsPbBr₃ připravené oběma metodami výrazně vylepšují hodnotu DTR substrátu GGAG:Ce,Mg a že časové rozlišení samotných NC CsPbBr₃ je velmi nízké. Podstatně nižší hodnoty DTR pro nakapanou vrstvu v porovnání se spin-coatovanou vrstvou jsou pravděpodobně způsobeny větším množstvím deponovaných nanočástic na substrátu. Otočený vzorek nakapané vrstvy měl hodnoty DTR

srovnatelné s čistým substrátem a vysvětlení je pravděpodobně stejné jako výše u světelných výkonů tedy, že většina excitačního záření je pohlcena v substrátu.

Tab. 5.5: Určené hodnoty DTR a CTR pro vzorky $6 \times 6 \text{ mm}^2$ čistého GGAG:Ce,Mg, GGAG:Ce,Mg s nakapanou vrstvou CsPbBr₃, GGAG:Ce,Mg s nakapanou vrstvou v otočené geometrii, GGAG:Ce,Mg se spincoatovanou vrstvou CsPbBr₃ a SiPM s nakapanou vrstvou CsPbBr₃.

	DTR (ps)	CTR (ps)
GGAG	1820	370
nakapaný	370	265
spin-coating	750	285
nakapaný otočený	1840	250
CsPbBr ₃ na SiPM	330	200

V tabulce Tab. 5.5 jsou dále určeny hodnoty CTR pro jednotlivé vzorky. I při vysokoenergetické excitaci bylo pozorováno výrazné vylepšení hodnot CTR pro vzorky s vrstvou CsPbBr₃ v porovnání s čistým substrátem GGAG:Ce,Mg. Rozdíl mezi oběma metodami přípravy vrstvy byl v tomto případě nižší, pravděpodobně tloušťka vrstvy CsPbBr₃ při vysoké pronikavosti γ záření hraje menší roli, ale lepšího výsledku stále dosáhla kapaná vrstva. Pravděpodobně díky obalení teflonem a lepšímu sběru světla nejnižší hodnoty CTR z kompozitních vzorků dosáhla otočená nakapaná vrstva.

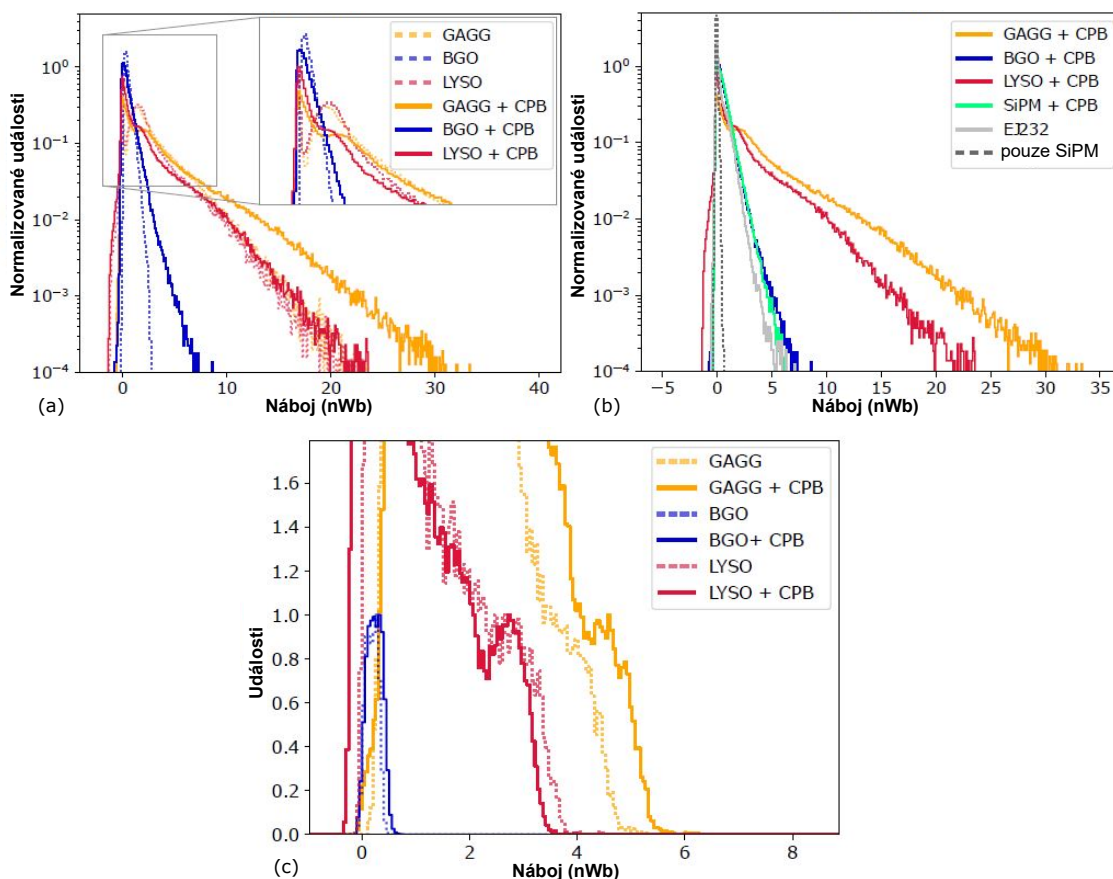
Výbornou časovou charakteristiku samotných NC CsPbBr₃ potvrzuje velmi nízká hodnota samotné vrstvy CsPbBr₃ na SiPM. I při tomto měření bylo potvrzeno, že se jedná o odezvu vrstvy CsPbBr₃ a ne pouze o signál fotonásobiče, jelikož byly u vzorku vrstvy CsPbBr₃ zaznamenávány podstatně vyšší četnosti událostí. Energetické rozlišení samostatné vrstvy CsPbBr₃ ale je velmi špatné kvůli nízkému objemu nanočástic a pro stanovení výsledné hodnoty CTR musely být použity všechny naměřené události a ne pouze události z fotopíku jako u ostatních vzorků.

5.3.2 Vrstvy CsPbBr₃ na $3 \times 3 \text{ mm}^2$ substrátech

Měření vzorků $3 \times 3 \text{ mm}^2$ bylo použito pro porovnání vrstev CsPbBr₃ na různých substrátech, pro porovnání CsPbBr₃ s jinými ultrarychlými scintilátory byl změřen plastový scintilátor EJ232 stejných rozměrů.

Na obrázcích Obr. 5.12(a) až (c) jsou energetická spektra z měření DTR a CTR. Na obrázku Obr. 5.12(a) je porovnání vrstev CsPbBr₃ na různých substrátech s čistými substráty z DTR měření, na obrázku Obr. 5.12(b) je porovnání vrstev CsPbBr₃ na různých substrátech s odezvou vrstvy CsPbBr₃ na SiPM, pouhého fotonásobiče a plastového scintilátoru EJ232 z DTR měření a na obrázku Obr. 5.12(c) je pak

porovnání vrstev CsPbBr₃ na různých substrátech s čistými substráty z měření na CTR lavici.



Obr. 5.12: (a) Energetická spektra amplitudové spektrometrie vzorků $3 \times 3 \text{ mm}^2$ z měření DTR, porovnání vrstev CsPbBr₃ na substrátech GGAG:Ce,Mg, BGO a LYSO:Ce s čistými substráty, (b) Energetická spektra amplitudové spektrometrie vzorků $3 \times 3 \text{ mm}^2$ z měření DTR, porovnání vrstev CsPbBr₃ na různých substrátech s odezvou vrstvy CsPbBr₃ na SiPM, plastového scintilátoru EJ232 a čistého SiPM, (c) naměřené energetická spektra amplitudové spektrometrie vzorků $3 \times 3 \text{ mm}^2$ vrstev CsPbBr₃ na substrátech GGAG:Ce,Mg, BGO, LYSO:Ce a čistých substrátů z měření CTR.

Světelný výkon vzorků s vrstvami CsPbBr₃ ve srovnání s odpovídajícím čistým substrátem je vyšší pouze v případě GGAG:Ce,Mg a BGO, pro vrstvu na LYSO:Ce je světelný výkon srovnatelný, pravděpodobně kvůli vyšší reabsorpci záření LYSO:Ce nanokrystaly CsPbBr₃, která byla sledována v RL spektrech (sekce 5.2.4).

Světelný výkon EJ232 je podobný jako vrstvy CsPbBr₃ na SiPM na BGO, ale výrazně nižší než vrstev CsPbBr₃ na LYSO:Ce a GGAG. Odezva vrstvy CsPbBr₃ na SiPM se stejně jako v případě měření vzorků $6 \times 6 \text{ mm}^2$ výrazně liší od signálu pouhého fotonásobiče a proto lze určenou hodnotu DTR přiřadit NC CsPbBr₃.

Na energetických spektrech amplitudové spektrometrie (Obr. 5.12(c)) je znovu vidět vyšší světelný výkon kompozitního vzorku CsPbBr₃+GGAG než čistého substrátu, u BGO a LYSO:Ce jsou světelné výkony s vrstvou a bez vrstvy srovnatelné, což je dáno pravděpodobně vyšší mírou reabsorpce záření u obou kompozitů. Na energetických spektrech je dále patrné špatné energetické rozlišení způsobené pravděpodobně malou tloušťkou vzorků pro efektivní detekci γ záření. Z tohoto důvodu musely být pro sestavení koincidenčního píku vzorků s BGO použity všechny události a ne jen události z fotopíku jako u zbylých dvou vzorků.

V tabulce Tab. 5.6 jsou shrnuty určené hodnoty DTR a CTR pro jednotlivé vzorky, v levé tabulce je porovnání vrstev CsPbBr₃ na substrátech GGAG:Ce,Mg, BGO a LYSO:Ce a čistých substrátů, v pravé tabulce je porovnání vrstev CsPbBr₃ na různých substrátech s hodnotami vrstvy CsPbBr₃ na SiPM a plastového scintilátoru EJ232.

Tab. 5.6: Vlevo určené hodnoty DTR a CTR pro vzorky 3×3 mm² vrstev CsPbBr₃ na substrátech GGAG:Ce,Mg, BGO a LYSO:Ce a čistých substrátů, Vpravo určené hodnoty DTR vrstev CsPbBr₃ na různých substrátech v porovnání s hodnotami vrstvy CsPbBr₃ na SiPM a plastového scintilátoru EJ232.

	DTR (ps)	CTR (ps)		DTR (ps)
GGAG	3180	195	GGAG+CPB	290
GGAG+CPB	290	180	BGO+CPB	280
BGO	3690	195	LYSO+CPB	300
BGO+CPB	280	190	CPB na SiPM	225
LYSO	690	115	EJ232	310
LYSO+CPB	300	155		

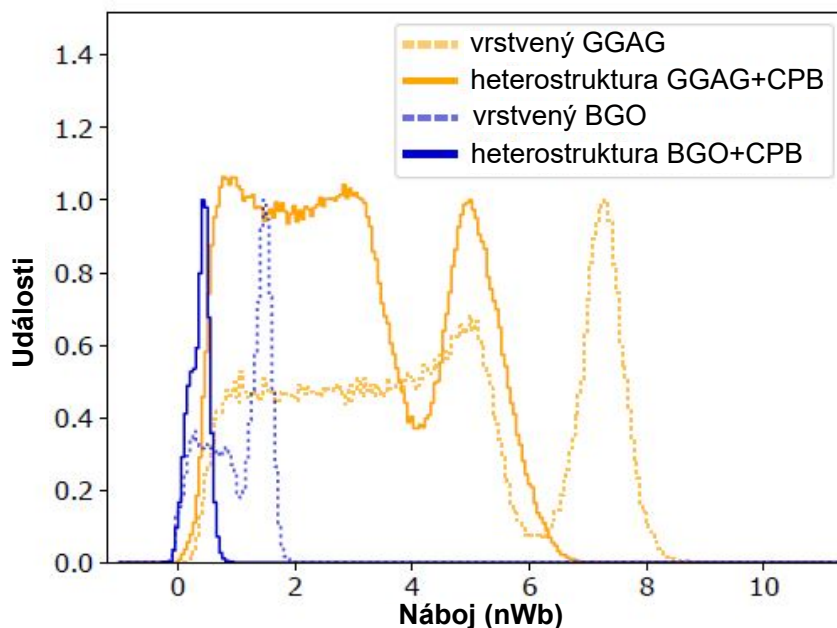
Z určených hodnot DTR je patrné, že vrstva CsPbBr₃ výrazně vylepšuje časové rozlišení vzorků. Jelikož jsou hodnoty DTR pro vrstvy CsPbBr₃ na různých substrátech srovnatelné a zároveň se blíží hodnotě DTR samotné vrstvy CsPbBr₃ na SiPM, výsledky naznačují, že hodnota DTR je dána časovým rozlišením NC CsPbBr₃ a ty tak hrají ústřední roli v rychlé odezvě materiálu na excitaci bez velkého vlivu scintilačního krystalu.

Ze srovnání hodnot DTR samotné vrstvy CsPbBr₃ na SiPM s platovým scintilátorem EJ232 je vidět, že NC CsPbBr₃ poskytují významně lepší časové rozlišení.

Mírné vylepšení hodnoty CTR depozicí vrstvy CsPbBr₃ bylo možné sledovat pouze u substrátu GGAG:Ce,Mg, u BGO byly hodnoty srovnatelné a v případě substrátu LYSO:Ce bylo dokonce naměřeno zhoršení časového rozlišení. Rozdílné výsledky mohou být způsobeny různou mírou reabsorpce záření substrátu vrstvou CsPbBr₃, jak bylo pozorováno při měření RL. Výsledky jsou ale ovlivněny také výše zmíněným nízkým energetickým rozlišením vzorků.

5.3.3 3 × 3 × 3 mm³ heterostrukturny

Na obrázku Obr. 5.13 jsou naměřené energetická spektra heterostrukturny GGAG:Ce,Mg a BGO s vrstvami CsPbBr₃ a struktur GGAG:Ce,Mg a BGO složených stejným způsobem z čistých substrátů bez vrstvy CsPbBr₃, v tabulce Tab. 5.7 jsou pak uvedeny určené hodnoty CTR pro tyto vzorky. U obou druhů substrátů lze s aplikací vrstvy CsPbBr₃ sledovat jednak pokles světelného výkonu v porovnání s vrstvenými strukturami a také zvýšení hodnot CTR.



Obr. 5.13: Energetická spektra z měření CTR heterostrukturny GGAG:Ce,Mg a BGO s vrstvami CsPbBr₃ a čistých vrstvených struktur GGAG:Ce,Mg a BGO.

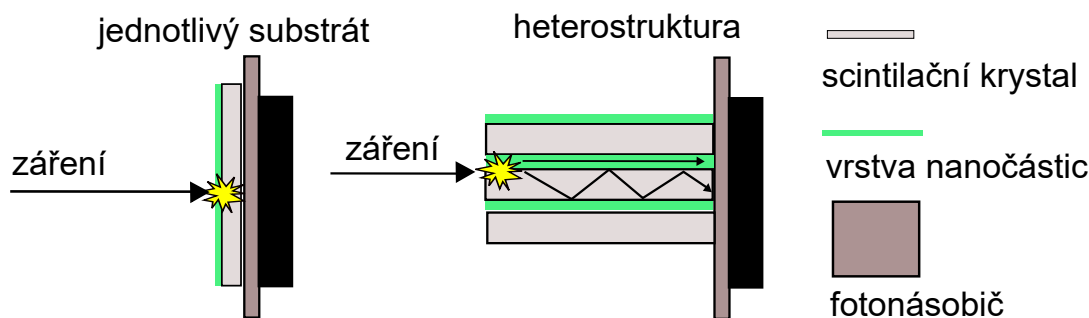
Tab. 5.7: Určené hodnoty CTR heterostrukturny GGAG:Ce,Mg a BGO s vrstvami CsPbBr₃ a čistých vrstvených struktur GGAG:Ce,Mg a BGO.

	CTR (ps)
vrstvený GGAG	240
heterostrukturna GGAG+CPB	325
vrstvený BGO	250
heterostrukturna BGO+CPB	305

Degradace vlastností vrstvených scintilačních substrátů aplikací vrstvy CsPbBr₃ a opačné výsledky než při měření jednotlivých substrátů jsou pravděpodobně spojeny především s rozdílnou geometrií měření.

U jednotlivých substrátů bylo demonstrováno, že vylepšení časového rozlišení lze přičíst vrstvě CsPbBr₃, a v konfiguraci měření těchto vzorků světlo z NC CsPbBr₃ muselo urazit k SiPM pouze krátkou vzdálenost skrze transparentní substrát. Při

měření heterostruktur světlo CsPbBr₃ musí urazit daleko delší vzdálenost (viz Obr. 5.14). Navíc na fotonásobič se musí toto světlo dostat skrze vrstvu CsPbBr₃, která je neprůhledná pro svoje záření kvůli vysoké reabsorbci. Alternativně světlo CsPbBr₃ může být na fotonásobič transportováno skrze transparentní substrát, ale, jak je vidět z fotografií heterostruktur (Obr. 4.7 v sekci experimentálních metod), při sestavování pixelu se nanočástice CsPbBr₃ dostaly i na strany substrátů a heterostrukturny a i toto světlo mohlo být reabsorbováno.



Obr. 5.14: Schematické znázornění různé geometrie měření jednotlivých substrátů a heterostrukturny.

5.3.4 Závěr z měření DTR a CTR

Bylo ukázáno, že vrstvy CsPbBr₃ na substrátu mohou výrazně vylepšit časové rozlišení scintilačního krystalu. Byly naměřeny vylepšení jak v hodnotách DTR a CTR, tak ve světelném výkonu vzorků. Nejvýraznějšího vylepšení bylo dosaženo u substrátu GGAG:Ce,Mg v souhlasu s výsledky RL měření.

Zlepšení vlastností depozicí vrstvy CsPbBr₃ ale nebylo dosaženo, na rozdíl od jednotlivých substrátů, při sestavení heterostrukturny. Hlavní příčinou byla pravděpodobně nízká transparentnost vrstvy NC CsPbBr₃ a jejich vysoká míra reabsorbce.

Transparentnost vrstvy CsPbBr₃ lze vylepšit zabudováním NC CsPbBr₃ do polymerní matrice, která by byla světlovodným prostředím pro emisi nanokrystalů. Navíc tvorba polymerního kompozitu by zamezila depozici nanokrystalů na strany heterostrukturny při její tvorbě. V neposlední řadě polymerní matrice chrání NC CsPbBr₃ před degračnými vlivy vnějšího prostředí s výrazně zvyšuje dlouhodobou stabilitu.

5.4 Příprava polymerních kompozitů NC CsPbBr₃

V této části své diplomové práce jsem především testoval různé způsoby polymerace. Zkoušel jsem různé druhy polymerů, iniciátorů a podmínek polymerace. Na základě vyzkoušených postupů jsem zkusil připravit prvotní polymerní kompozity CsPbBr₃, které jsem orientačně charakterizoval změřením RL vlastností. Pokročilejší příprava

polymerních kompozitů CsPbBr₃ a jejich podrobnější charakterizace bude součástí dalšího zkoumání navazující na mou diplomovou práci.

Pro přípravu polymerních kompozitů CsPbBr₃ jsem ve své práci používal polystyren a polymethylmetakrylát, jako dva nejběžněji používané polymery pro tento účel. Testoval jsem celkem tři cesty tvorby vzorků:

1. přípravu tenké vrstvy kompozitu na substrát odpařením rozpouštědla
2. tepelně iniciovanou radikálovou polymerizaci
3. UV světlem iniciovanou radikálovou polymerizaci

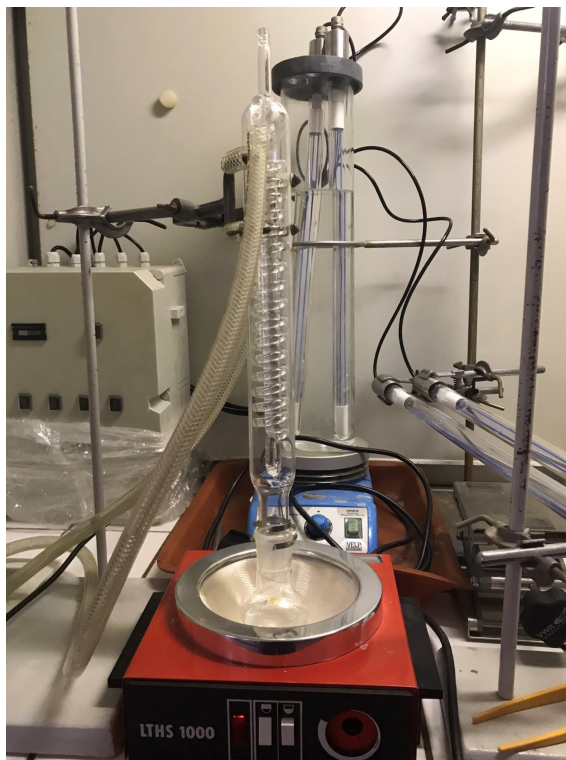
První cesta přípravy tenké vrstvy přímo na substrát byla motivována možnou jednoduchostí postupu a přímou návazností na předchozí práci přípravy tenkých vrstev na substráty. Radikálová polymerizace monomeru iniciovaná v přítomnosti NC CsPbBr₃ na druhou stranu umožňuje tvorbu vzorků různých tvarů a poskytuje daleko lepší kontrolu nad procesem tvorby kompozitu, což umožňuje případnou aplikaci kopolymerizačních ligandů nebo přidavek jiných aditiv do polymeru.

5.4.1 Příprava tenkých vrstev kompozitu na substrát

Příprava tenké vrstvy kompozitu CsPbBr₃ na substrát byla založena na smíchání polymeru s rozpouštědlem a nanočásticemi následované odpařením rozpouštědla. Jako polymer byl pro tento proces zvolen polystyren, jelikož je dobře rozpouštěn toluenem, jenž slouží jako disperzní prostředí NC CsPbBr₃.

Při přípravě kompozitu se vycházelo ze styrenu jako základu polymeru. Styren byl před smícháním s roztokem NC CsPbBr₃ předpolymerován. Předpolymerace byla provedena zahřátím styrenu v kulaté baňce pod zpětným chladičem k iniciaci polymerační reakce. Probíhající polymerace styrenu je exotermní reakcí, tudíž po její iniciaci stačilo pro pokračování reakce styren zahřívát pouze mírně. Polymerní reakce byla ukončena přibližně po 40 minutách odstavením zdroje zahřívání a byl získán částečně zpolymerovaný předpolymer styrenu v podobě viskózní kapaliny. Aparatura pro předpolymeraci je na obrázku Obr. 5.15.

Připravený předpolymer styren byl následně smíchán z toluenovým roztokem NC CsPbBr₃ a byla získána homogenní směs. Všechny kompozity připravené na substrátech byly připravovány s obsahem NC CsPbBr₃ 1 hm.% vůči hmotnosti předpolymeru. Pevný kompozit byl získán nanesením směsi na skleněný substrát a odpařením rozpouštědla a zbytků nezpolymerovaného styrenu. Odpaření bylo provedeno dvěma způsoby. Tenkou a průhlednou vrstvou kompozitu na substrátu se podařilo získat rychlým odpařením rozpouštědla rotačním nanesením směsi předpolymeru s roztokem nanočástic na substrát (Obr. 5.16). Byla použita statická metoda nanášení a rotace při 2000 ot./min, vícenásobným nanesením směsi se nepodařilo připravit tlustší vrstvu.

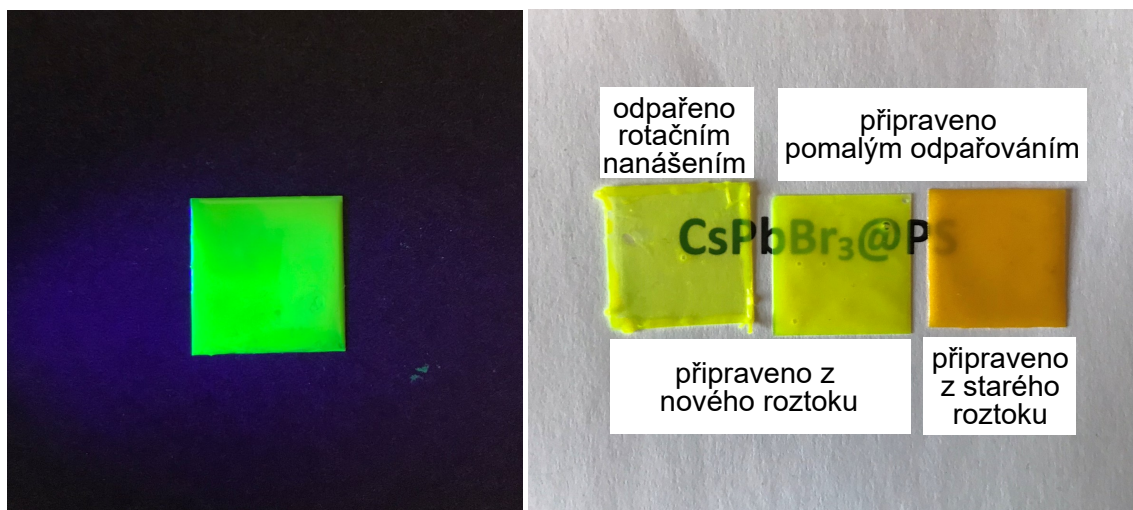


Obr. 5.15: Aparatura k předpolymeraci styrenu.

Druhým způsobem přípravy kompozitu bylo pomalé odpaření rozpouštědla. Směs předpolymeru s roztokem NC CsPbBr₃ byla nanášena na substrát a rozpouštědlo bylo ponecháno odpařovat 1 den. Na obrázku Obr. 5.16 jsou fotografie připravených kompozitů, jedné vrstvy připravené rotačním nanášením a dvou připravených pomalým odpařením rozpouštědla, které se liší použitým roztokem NC CsPbBr₃.

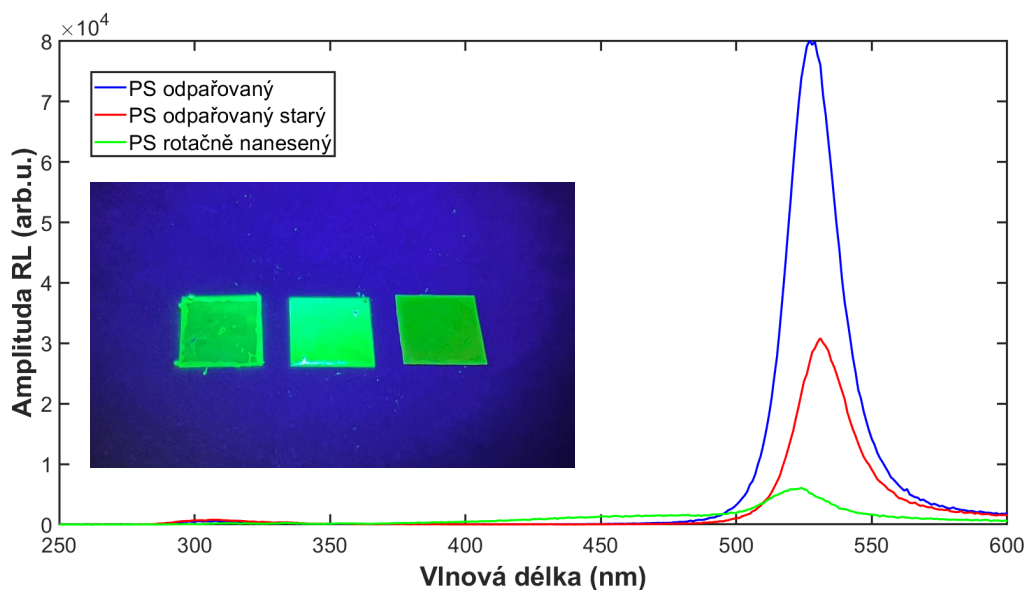
U vrstev připravených pomalým odpařováním lze přes stejný postup přípravy pozorovat výrazný rozdíl v barvě kompozitu pro rozdílné použité roztoky NC CsPbBr₃. Jeden z roztoků byl připraven ze staršího balení PbBr₂ a měl více oranžovou barvu, zatímco druhý byl připraven z balení čerstvě otevřeného PbBr₂ a měl žlutou barvu. U PbBr₂ pravděpodobně docházelo i přes skladování v exsikátoru k jeho hydrolyze a degradaci a přítomnost nečistot v prekurzoru následně ovlivnilo syntézu a výslednou distribuci velikostí připravených částic CsPbBr₃. Výraznější zastoupení větších nanočástic CsPbBr₃ v roztoku pravděpodobně způsobilo pak posun emise k delším vlnovým délkám kvůli reabsorbci záření menších částic většími částicemi. Reabsorbce záření se pak projeví v ještě vyšší míře v kompozitu vzhledem k vyšší koncentraci nanočástic.

Posun emise kompozitu ze staršího roztoku NC CsPbBr₃ je lehce patrný i na RL spektrech (Obr. 5.17). Kromě posunu maxima emise k delším vlnovým délkám lze pozorovat i výrazně nižší intenzitu RL v porovnání se vzorkem připravovaným z nového roztoku nanokrystalů. Jejich intenzity mohou být porovnávány, jelikož vrstvy měly shodnou tloušťku přibližně 0,3 mm. Kompozit připravený odpařením rozpouš-



Obr. 5.16: Připravené vrstvy polystyrenového kompozitu na substrátech, vlevo vrstva připravená pomalým odpařováním pod UV světlem, vpravo porovnání kompozitu připraveného odpařením rozpouštědla rotačním nanášením a dvou připravených pomalým odpařováním.

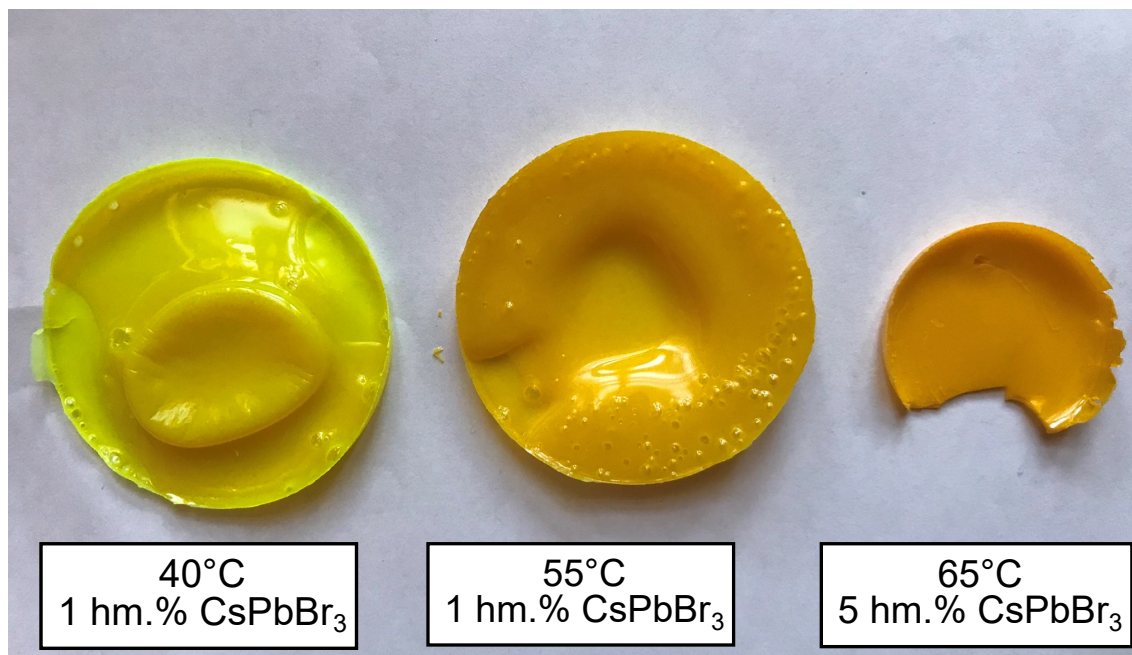
tědla rotačním nanášením má ze všech vzorků intenzitu RL nejnižší, což se dá ale přičíst jeho nízké tloušťce (přibližně 0,1 mm), jenž nedokázala zastavit efektivně excitační rentgenové záření. O průchodu excitačního záření skrze vrstvu svědčí viditelná slabá radioluminiscence skleněného substrátu v oblasti od 410 do 510 nm. Příslušnost tohoto pásu v RL spektrech skleněnému substrátu byla ukázána v práci Ing. Suché (Suchá, 2020). V oblasti kolem 300 nm lze ve spektrech sledovat slabou radioluminiscenci polystyrenu.



Obr. 5.17: RL spektra vzorků vrstev polystyrenových kompozitů CsPbBr₃, vložena jejich fotografie pod UV světlem, foceny ve stejném pořadí jako na předchozím obrázku Obr. 5.16.

5.4.2 Tepelně iniciovaná radikálová polymerizace

Větší vzorky objemového kompozitu NC CsPbBr₃ v polystyrenu byly připravovány radikálovou polymerizací. Výchozí směs pro přípravu těchto kompozitů byla stejná jako v případě přípravy tenké vrstvy kompozitu odpařením rozpouštědla. Předpolymer byl připraven stejným způsobem a následně byl smíchán s roztokem nanočástic. Vytvrzení směsi dokončením polymerační reakce bylo poté prováděno opětovným zahřátím. Pro zamezení degradaci a koagulaci NC CsPbBr₃ byl hledán proces pro přípravu kompozitu při nízké teplotě. Pro iniciaci procesu i při nízkých teplotách byl do směsi předpolymeru s NC CsPbBr₃ přidán iniciátor. V práci byl využíván 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN), jelikož měl ze všech dostupných iniciátorů nejnižší poločas rozkladu (10 hodin při 65° C (polymerdatabase.com, 2015)). Iniciátor byl přidáván v množství 1 hm.% vůči hmotnosti předpolymeru. Po jeho přidání byla směs umístěna pro vytvrzení do pece na určitou teplotu. V práci byly testovány různé teploty a připravené kompozity jsou na obrázku Obr. 5.18.



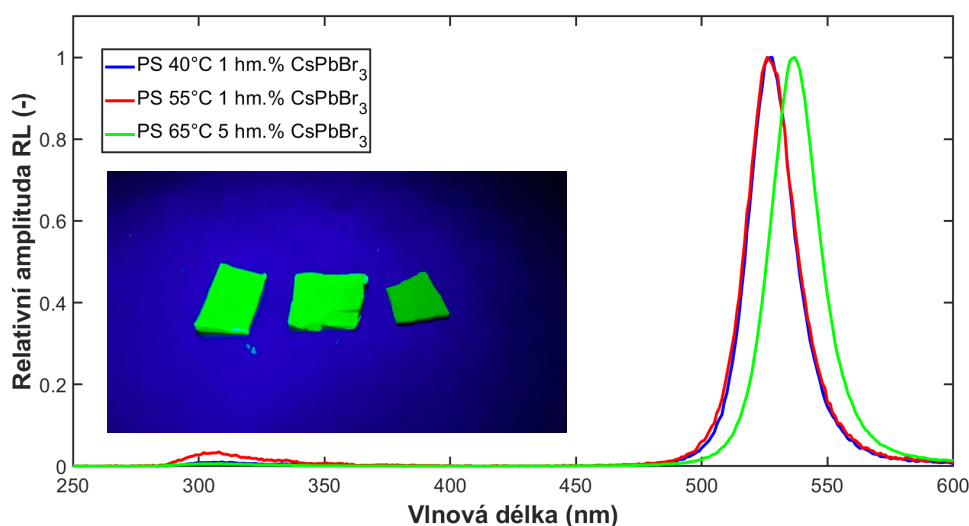
Obr. 5.18: Fotografie vzorků polymerních kompozitů CsPbBr₃ připravených radikálovou polymerací tepelně iniciovanou při různých teplotách.

Z fotografie vzorků kompozitu na obrázku Obr. 5.18 je patrné, že docházelo k deformaci jejich tvaru v procesu přípravy. Ta byla způsobena především změnou objemu směsi při polymeraci a deformaci silikonové formy, ve které byla polymerace prováděna, při zahřátí. Později byl vyvinut proces k zamezení deformace vzorků připravovaných tímto způsobem.

Kompozit připravovaný při 40°C si jako jediný ze vzorků alespoň částečně udržel žlutou barvu roztoku NC CsPbBr₃. Pro vytvrzení směsi předpolymeru, nanočástic a iniciátoru při takto nízké teplotě ale bylo nutné zahřívání po dlouhou dobu ale

spoň 3 dní. Při přípravě kompozitu při teplotě 55°C s dobou zahřívání přibližně 14 hodin lze sledovat zbarvení kompozitu do oranžova, což bude stejně jako v případě tenkých vrstev kompozitu způsobeno přítomností větších nanočástic CsPbBr₃. Jelikož byl tento vzorek připravován z roztoku NC CsPbBr₃ syntetizovaných ze starších chemikálií může být za oranžové zbarvení zodpovědný použitý roztok, ale vliv může mít také případně degenerační vliv polymerace při této teplotě. Tyto vzorky kompozitu s plněním 1 hm.% si při tloušťce do 1 mm udržovaly alespoň částečnou průhlednost. Kompozit připravený při teplotě 65° C a s vyšším 5 hm.% plněním nebyl při těchto tloušťkách průhledný a byl podobně jako vzorek připravený při 55° C oranžově zbarven.

Na obrázku Obr. 5.19 je pak relativní porovnání RL spekter vyřezaných částí připravených kompozitů. Vzhledem k rozdílné tloušťce vyřezaných vzorků (přibližně 0,9 mm pro vzorek 40° C, 0,3-0,6 mm pro vzorek 55° C a 1,1 pro vzorek 65° C) nelze provádět srovnání celkových intenzit RL.



Obr. 5.19: RL spektra připravených polystyrenových vzorků připravených radikálovou polymerací prováděnou při různých teplotách, vložena fotografie vzorků při UV excitaci.

Zajímavé je, že pozorovaný barevný posun mezi vzorky připravovaných při teplotě 40° C a 55° C není v RL spektrech viditelný a emisní maxima a tvar emisního pásu těchto vzorků jsou prakticky shodné, což naznačuje, že případná přítomnost větších částic způsobujících oranžové zbarvení kompozitu nemusí hrát významnou roli při RL. Shodná emisní spektra také naznačují, že není významný rozdíl v případné degradaci materiálu při teplotě 40 a 55 °C. Vliv vstupního roztoku na zbarvení kompozitu a jeho RL je ale nutné blíže prozkoumat v další práci.

Výrazný posun emisního spektra k delším vlnovým délkám lze sledovat až pro kompozit připravený s vyšším 5% plněním a při vyšší teplotě 65°C. Z tohoto vzorku mohla posun způsobit jak vyšší teplota, při které je míra desorpce ligandů vyšší a

náchylnost NC k agregaci vyšší, tak vyšší plnění, při kterém mají nanočástice k sobě blíže a zvyšuje se míra aglomerace. Pozorovaný posun je pravděpodobně výsledkem kombinací obou vlivů.

Pro přípravu nedeformovaných vzorků byl vyvinut proces přípravy vzorku na bloku čistého polystyrenu. Při tomto postupu byl ve formě nejdříve připraven polystyren vytvrzením předpolymeru s iniciátorem za 3 hodiny při 90° C a následně byla příprava kompozitu CsPbBr₃ prováděna v silikonové formě na této polystyrenové podstavě. Výsledné vzorky jsou na obrázku Obr. 5.20. Oba dva vzorky byly připraveny při 40° C a lze u nich sledovat také oranžové zbarvení odlišné od žlutého zbarvení vzorku na obrázku Obr. 5.18. Vzhledem k tomu, že vzorek na obrázku Obr. 5.18 byl připraven stejným postupem, ale z nového roztoku NC CsPbBr₃ a vzorky na obrázku Obr. 5.20 ze starého, také tyto vzorky ukazují vliv vstupního roztoku NC CsPbBr₃.

Kompozitní vzorky s jasně definovanými rozměry lze získat z takto připraveného vzorku rozřezáním a opracováním. Takovéto vzorky budou zásadní pro lepší charakterizaci kompozitů a eliminaci vlivu rozdílných tloušťek vzorků. Nařezání vzorků z připravených kompozitů se ale bohužel před sepsáním a termínem odevzdání práce nepodařilo stihnout.

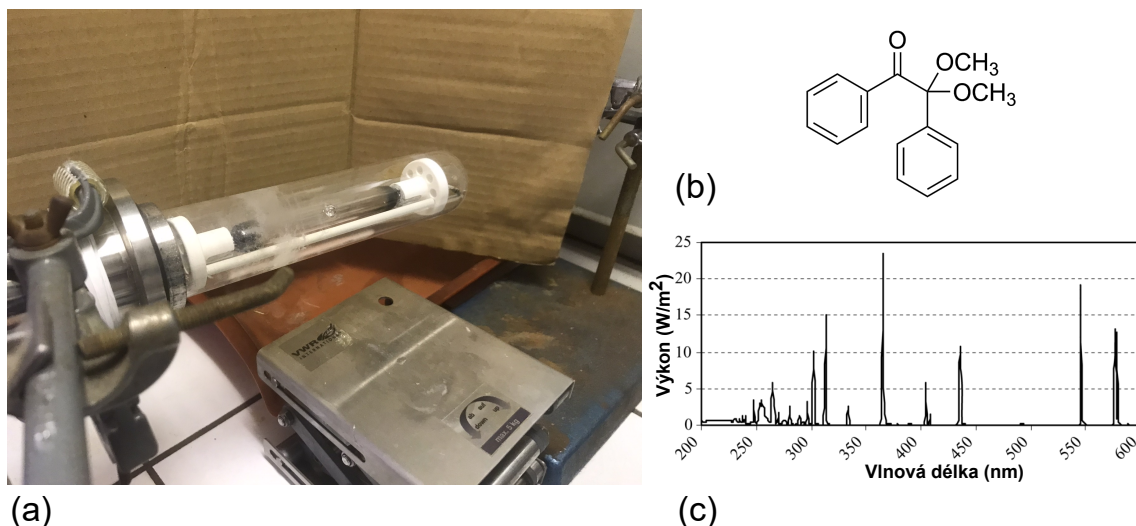


Obr. 5.20: Vzorky CsPbBr₃ v polystyrenu připravených radikálovou polymerací při 40°C.

5.4.3 UV světlem iniciovaná radikálová polymerizace

Druhým testovaným způsobem, jak připravit kompozit CsPbBr₃ radikálovou polymerací, byla její iniciace UV zářením. K zahájení polymerační reakce fotonovým zářením je nutné použití citlivého iniciátoru a správného zdroje záření.

V práci byl jako UV citlivý iniciátor dostupný 2,2-Dimethoxy-2-fenylacetofenon (DMPA) (Obr. 5.21(b)) s absorpčním pásem labilní štěpitelné vazby od 310 do 360 nm (Mucci and Vallo, 2012). Rozkladu iniciátoru bylo dosaženo ozářením ze střednětlaké rtuťové výbojky (Obr. 5.21(a)), jejíž emisní spektrum obsahuje vhodné vlnové délky a je na obrázku Obr. 5.21(c). Iniciace polymerace s využitím DMPA se nepodařilo dosáhnout nízkotlakými výbojkami s hlavní emisní linkou na 264 nm.



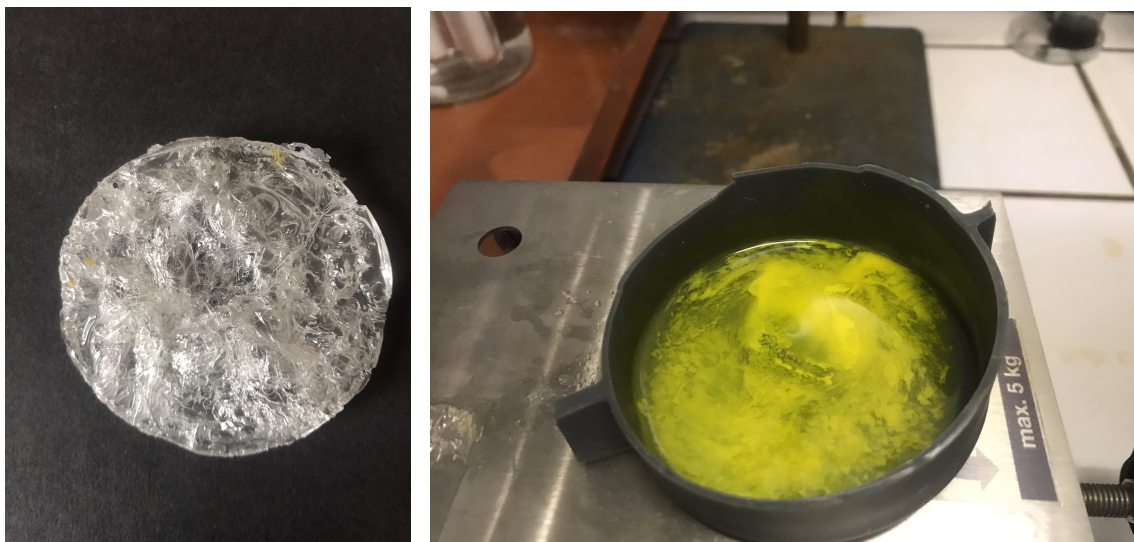
Obr. 5.21: (a) Střednětlaká rtuťová výbojka používaná pro iniciaci radikálové polymerace, (b) iniciátor 2,2-Dimethoxy-2-fenylacetofenon (DMPA), (c) emisní spektrum střednětlaké výbojky, upraveno z (Gindl et al., 2006).

UV polymerace byla testována na monomerech polystyrenu a polymethylmetakrylátu. K monomerům byl přidán DMPA a vzorek byl ozařován rtuťovou výbojkou operovanou s příkonem 160W. Výrazně výhodnější se ukázala být polymerizace methylmetakrylátu (MMA), jelikož pevný polymer byl získán již po 25 minutách ozařování, zatímco styren se stejným obsahem iniciátoru a ozařovaný za stejných podmínek zůstával kapalný. Rozdílné chování obou monomerů je pravděpodobně způsobeno jejich rozdílnými absorpčními vlastnostmi. Silná absorpce aromatického kruhu styrenu UV záření může zabraňovat efektivní aktivaci iniciátoru.

Množství potřebného iniciátoru pro získání homogenního vzorku polymeru nebylo závislé na množství monomeru jako v případě tepelné polymerace, ale záviselo pravděpodobně především na intenzitě záření výbojky. Na obrázku Obr. 5.22 je vzorek připravený s příliš vysokým obsahem (1 hm.%) iniciátoru. Daný vzorek také obsahoval toluen, aby bylo simulováno přidání toluenového roztoku CsPbBr₃ a zjištěn jeho případný vliv na polymeraci.

Množství přidaného iniciátoru je parametr, který je nutné optimalizovat pro přípravu kompozitu CsPbBr₃ tímto postupem, jelikož ozařováním směsi MMA s toluenovým roztokem CsPbBr₃ se nepodařilo za 30 minut vytvrdit a vzorek zůstával na rozdíl od směsi MMA s toluenem kapalný (Obr. 5.22). Rozdílné výsledky mohou být způsobeny rozdílnými absorpčními vlastnostmi obou směsí, kdy obsah NC CsPbBr₃ může snižovat míru aktivace iniciátoru absorpcí záření. Optimalizace obsahu iniciátoru k provedení rychlé polymerace bude nutná i vzhledem k omezené mísitelnosti MMA s toluenem. Při mísení obou kapalin lze připravit homogenní směs, ale jak je patrné z obrázku Obr. 5.22 po 30 minutách dochází k jejich výrazné separaci.

S problémem homogenity směsi by mohlo pomoci využití jiného organického rozpouštědla jako disperzního prostředí pro NC CsPbBr₃, například hexanu.



Obr. 5.22: Vlevo polymethylmetakrylát s vysokým obsahem iniciátoru, vpravo směs toluenového roztoku NC CsPbBr₃ s methylmetakrylátem.

5.4.4 Závěr z přípravy polymerních kompozitů CsPbBr₃

Polymerní kompozity CsPbBr₃ se podařilo v práci připravit jak odpařením rozpouštědla, tak aplikací radikálové polymerizace v přítomnosti nanočástic.

Odpařování rozpouštědla se ukázalo být jednoduchou metodou přípravy tenkých vrstev kompozitu na substrát. Vrstva připravená rychlým odpařením rozpouštědla byla nejprůhlednější a homogennější, ale s tloušťkou 0,1 mm měla nejnižší intenzitu RL. Pomalým odpařením rozpouštědla byly připraveny vrstvy tlustší (0,3 mm) s vyšší intenzitou RL.

Objemové vzorky kompozitu byly připraveny tepelnou radikálovou polymerací s využitím iniciátoru. Připravené kompozity si i přes oranžové zabarvení napovídající o přítomnosti větších nanočástic udržely intenzivní radioluminiscenci. V další práci bude nutné lépe prozkoumat vliv vstupního roztoku a případnou degradaci materiálu agregací nanokrystalů CsPbBr₃. Lepší charakterizaci vzorků napomůže nový postup přípravy nedeformovaného kompozitu.

UV iniciovanou polymerací se podařilo vytvrdit monomer MMA, ale pro tvorbu kompozitů CsPbBr₃ s PMMA je třeba proces dále optimalizovat, především obsah iniciátoru. Největší výhodou polymerizace iniciovanou UV světlem je její rychlost a možnost ji provést pouze do určitého stupně a získat tak vzorky různé tvrdosti.

6. Závěr a budoucí směry výzkumu

Má diplomová práce byla zaměřena na přípravu kompozitů na bázi NC CsPbBr₃ a vyhodnocení jejich potenciálu pro aplikaci v detektorech s vysokým časovým rozlišením.

V teoretické části své práce jsem popsal základní vlastnosti scintilačních materiálů a detektorů. Na příkladu PET a měření doby letu fotonů jsem demonstroval potřebu vysokého časového rozlišení pro nové detektory a naznačil cesty výzkumu k jejich dosažení. Následně jsem se věnoval nanomateriálům a kvantovým tečkám jako jedné z těchto cest. V rešeršní části práce jsem se poté zaměřil na vlastnosti NC CsPbBr₃, tvorbě jejich tenkých vrstev a polymerních kompozitů.

V experimentální části práce jsem nejdříve připravil tenké vrstvy NC CsPbBr₃ na různé scintilační substráty a studoval jsem RL vlastnosti těchto materiálů. Sledoval jsem vliv vrstvy CsPbBr₃ na celkovou intenzitu RL materiálu a také rychlost časové odezvy. Vzhledem k poloze emise scintilačního substrátu a absorpce vrstvy NC CsPbBr₃ dosáhla nejintenzivnější RL kombinace CsPbBr₃ s GGAG:Ce. U časové odezvy všech kompozitů jsem pak v dosvitech pozoroval vliv vrstvy CsPbBr₃ a přítomnost jeho subnanosekundových komponent dosvitu. Nejlepším kandidátem ze substrátů pro další zkoumání byl vyhodnocen krystal GGAG:Ce vzhledem k jeho nejsilnější RL, potenciál pro další zkoumání ukázal také substrát BGO.

Na měření RL dosvitů jsem ukázal, že vrstva CsPbBr₃ může scintilačnímu substrátu dodat subnanosekundové komponenty dosvitu. V dalším kroku bylo nutné ukázat, že přítomnost těchto rychlých komponent dosvitu dokáže vylepšit časové rozlišení materiálu. Naměřené hodnoty DTR a CTR při mé stáži v CERNu byly u scintilačních substrátů s vrstvou CsPbBr₃ výrazně nižší v porovnání s čistými substráty a podobně jako při měření RL nejlepších výsledků dosáhl krystal GGAG:Ce. Při měření sestavené heterostruktury z destiček scintilačního krystalu s vrstvami CsPbBr₃ se ale projevila nízká transparentnost a vysoká míra reabsorbce záření vrstev CsPbBr₃ a sledoval jsem degradaci časového rozlišení materiálu.

Pro zvýšení světlovodivých vlastností vrstev CsPbBr₃ jsem testoval na závěr práce způsoby polymerizace monomerů a přípravy polymerních kompozitů NC CsPbBr₃. Kompozity byly tvořeny rychlým a pomalým odpařením rozpouštědla a radikálovou polymerizací monomeru v přítomnosti NC CsPbBr₃ s využitím iniciátorů. V rámci práce se podařilo vytvořit kompozity CsPbBr₃ v polystyrenu v podobě tenké vrstvy odpařováním rozpouštědla a tepelně iniciovanou radikálovou polymerací. Proces radikálové polymerace iniciované UV zářením se podařilo aplikovat na přípravu

polymerních vzorků, ale pro přípravu kompozitu CsPbBr₃ bude nutné postup lépe optimalizovat.

Otestované metody přípravy polymerů a kompozitů lze v budoucnosti využít pro přípravu pokročilejších kompozitů. S cílem zvýšit transparentnost a plnění lze využít ligandů nanočástic, které mohou kopolymerovat s matricí. Jednou z cest, jak snížit reabsorpci záření ve vrstvě CsPbBr₃ je využití posunovačů spektra v podobě fluorescentních organických molekul s velkým Stokesovým posunem, které by bylo možné přidat do směsi před provedením polymerace.

Vylepšit vlastnosti kompozitů scintilačních krystalů s nanočásticemi se lze pokusit i minimalizací překryvu emisního spektra scintilačního substrátu a absorpčního pásu nanočástic. Alternativou k NC CsPbBr₃ v tomto ohledu mohou být nanokrystaly CsPbCl₃, případně směsné krystaly CsPb(Br/Cl)₃, jenž mají emisi a absorpci posunutou do modré oblasti spektra. Výhodou směsných perovskitů CsPb(Br/Cl)₃ je jejich snadná příprava z NC CsPbBr₃ pouhým přidáním chloridových iontů do roztoku ([Nedelcu et al., 2015](#)).

Literatura

- Q. A. Akkerman, G. Rainò, M. V. Kovalenko, and L. Manna. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals. *Nature Materials*, 17(5):394–405, May 2018. ISSN 1476-4660. doi: 10.1038/s41563-018-0018-4.
- K. Babooram. Brief overview of polymer science. In *Polymer Science and Nanotechnology*, pages 3–12. Elsevier, 2020. doi: 10.1016/b978-0-12-816806-6.00001-7.
- M. I. Bodnarchuk, S. C. Boehme, S. ten Brinck, C. Bernasconi, Y. Shynkarenko, F. Krieg, R. Widmer, B. Aeschlimann, D. Günther, M. V. Kovalenko, and I. Infante. Rationalizing and Controlling the Surface Structure and Electronic Passivation of Cesium Lead Halide Nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 4(1):63–74, Nov. 2018. doi: 10.1021/acsenergylett.8b01669.
- J. Byun, C. Satheeshkumar, G. Y. Lee, J. Oh, D. H. Jung, M. Seo, and S. O. Kim. Air-Stable Perovskite Nanostructures with Dimensional Tunability by Polymerizable Structure-Directing Ligands. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(28):31770–31775, June 2020. doi: 10.1021/acsami.0c06745.
- L. Cademartiri and G. A. Ozin. *Concepts of Nanochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009. ISBN 978-3-527-32597-9.
- J. Chen, W. Du, J. Shi, M. Li, Y. Wang, Q. Zhang, and X. Liu. Perovskite quantum dot lasers. *InfoMat*, 2(1):170–183, 2020. doi: <https://doi.org/10.1002/inf2.12051>.
- M. Conti. Focus on time-of-flight PET: the benefits of improved time resolution. *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*, 38(6):1147–1157, Jan. 2011. doi: 10.1007/s00259-010-1711-y.
- M. Conti and B. Bendriem. The new opportunities for high time resolution clinical TOF PET. *Clinical and Translational Imaging*, 7(2):139–147, Feb. 2019. doi: 10.1007/s40336-019-00316-5.
- J. De Roo, M. Ibáñez, P. Geiregat, G. Nedelcu, W. Walravens, J. Maes, J. C. Martins, I. Van Driessche, M. V. Kovalenko, and Z. Hens. Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano*, 10(2):2071–2081, 2016. doi: 10.1021/acsnano.5b06295. PMID: 26786064.

- A. Del Guerra, N. Belcari, and M. Giuseppina. Positron Emission Tomography: Its 65 years. *La Rivista del Nuovo Cimento*, 39:155–223, 04 2016. doi: 10.1393/ncr/i2016-10122-6.
- F. Di Stasio, S. Christodoulou, N. Huo, and G. Konstantatos. Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield in CsPbBr₃ Nanocrystal Solid-State Films via Postsynthesis Treatment with Lead Bromide. *Chemistry of Materials*, 29(18): 7663–7667, Sep 2017. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02834.
- C. Dujardin. Inorganic scintillating Materials. *Techniques de l'Ingénieur*, 2018.
- C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A. N. Vasil'ev, A. Yoshikawa, and R. . Zhu. Needs, Trends, and Advances in Inorganic Scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 65(8):1977–1997, Aug 2018. ISSN 1558-1578. doi: 10.1109/TNS.2018.2840160.
- K. Děcká, A. Suchá, J. Král, I. Jakubec, M. Nikl, V. Jarý, V. Babin, E. Mihóková, and V. Čuba. On the Role of Cs₄PbBr₆ Phase in the Luminescence Performance of Bright CsPbBr₃ Nanocrystals. *Nanomaterials*, 11(8), 2021. ISSN 2079-4991. doi: 10.3390/nano11081935.
- G. Gao, Q. Xi, H. Zhou, Y. Zhao, C. Wu, L. Wang, P. Guo, and J. Xu. Novel inorganic perovskite quantum dots for photocatalysis. *Nanoscale*, 9(33):12032–12038, 2017. doi: 10.1039/c7nr04421f.
- M. Gindl, G. Sinn, and S. Stanzl-Tschegg. the effects of ultraviolet light exposure on the wetting properties of wood. pages 817–828, 01 2006.
- M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao. Solar cell efficiency tables (version 57). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 29(1):3–15, 2021. doi: <https://doi.org/10.1002/pip.3371>.
- S. Gundacker, E. Auffray, K. Pauwels, and P. Lecoq. Measurement of intrinsic rise times for various L(Y)SO and LuAG scintillators with a general study of prompt photons to achieve 10 ps in TOF-PET. *Physics in Medicine and Biology*, 61(7): 2802–2837, Mar. 2016. doi: 10.1088/0031-9155/61/7/2802.
- S. Gundacker, R. Turtos, E. Auffray, and P. Lecoq. Precise rise and decay time measurements of inorganic scintillators by means of X-ray and 511 keV excitation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 891:42–52, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.02.074>.
- S. Gundacker, R. M. Turtos, N. Kratochwil, R. H. Pots, M. Paganoni, P. Lecoq, and E. Auffray. Experimental time resolution limits of modern SiPMs and TOF-PET detectors exploring different scintillators and Cherenkov emission. *Physics in Medicine & Biology*, 65(2):025001, jan 2020. doi: 10.1088/1361-6560/ab63b4.

- C. Henry. *Size Effects on Structure and Morphology of Free or Supported Nanoparticles*, pages 3–34. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-72993-8. doi: 10.1007/978-3-540-72993-8_1.
- S. Hou, Y. Guo, Y. Tang, and Q. Quan. Synthesis and Stabilization of Colloidal Perovskite Nanocrystals by Multidentate Polymer Micelles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(22):18417–18422, May 2017. doi: 10.1021/acsami.7b03445.
- K. Huang, L. Peng, B. Liu, D. Li, Q. Ma, M. Zhang, R. Xie, D. Wang, and W. Yang. Water-Borne Perovskite Quantum Dot-Loaded, Polystyrene Latex Ink. *Frontiers in Chemistry*, 6, Oct. 2018. doi: 10.3389/fchem.2018.00453.
- M. Imran, F. Di Stasio, Z. Dang, C. Canale, A. H. Khan, J. Shamsi, R. Brescia, M. Prato, and L. Manna. Colloidal Synthesis of Strongly Fluorescent CsPbBr₃ Nanowires with Width Tunable down to the Quantum Confinement Regime. *Chemistry of materials : a publication of the American Chemical Society*, 28(18): 6450–6454, September 2016. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03081.
- M. Imran, P. Ijaz, L. Goldoni, D. Maggioni, U. Petralanda, M. Prato, G. Almeida, I. Infante, and L. Manna. Simultaneous Cationic and Anionic Ligand Exchange For Colloidally Stable CsPbBr₃ Nanocrystals. *ACS Energy Letters*, 4(4):819–824, 2019. doi: 10.1021/acseenergylett.9b00140.
- M. Imran, B. T. Mai, L. Goldoni, M. Cirignano, H. B. Jalali, F. D. Stasio, T. Pellegrino, and L. Manna. Switchable Anion Exchange in Polymer-Encapsulated APbX₃ Nanocrystals Delivers Stable All-Perovskite White Emitters. *ACS Energy Letters*, 6(8):2844–2853, July 2021. doi: 10.1021/acsenergylett.1c01232.
- Y. Jin, D. Kishpaugh, C. Liu, T. J. Hajagos, Q. Chen, L. Li, Y. Chen, and Q. Pei. Partial ligand exchange as a critical approach to the synthesis of transparent ytterbium fluoride–polymer nanocomposite monoliths for gamma ray scintillation. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(16):3654–3660, 2016. doi: 10.1039/c6tc00447d.
- R. A. Kerner, L. Zhao, Z. Xiao, and B. P. Rand. Ultrasoother metal halide perovskite thin films via sol–gel processing. *J. Mater. Chem. A*, 4:8308–8315, 2016. doi: 10.1039/C6TA03092K.
- G. Kickelbick, editor. *Hybrid Materials*. Wiley, Dec. 2006. doi: 10.1002/9783527610495.
- H. Kim, S. So, A. Ribbe, Y. Liu, W. Hu, V. V. Duzhko, R. C. Hayward, and T. Emrick. Functional polymers for growth and stabilization of CsPbBr₃ perovskite nanoparticles. *Chemical Communications*, 55(12):1833–1836, 2019. doi: 10.1039/c8cc09343a.

- A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050–6051, 2009. doi: 10.1021/ja809598r. PMID: 19366264.
- M. V. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*, 358(6364):745–750, 2017. doi: 10.1126/science.aam7093.
- F. Krieg, S. T. Ochsenbein, S. Yakunin, S. ten Brinck, P. Aellen, A. Süess, B. Clerc, D. Guggisberg, O. Nazarenko, Y. Shynkarenko, S. Kumar, C.-J. Shih, I. Infante, and M. V. Kovalenko. Colloidal CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals 2.0: Zwitterionic Capping Ligands for Improved Durability and Stability. *ACS Energy Letters*, 3(3):641–646, Feb. 2018. doi: 10.1021/acsenenergylett.8b00035.
- F. Krieg, Q. K. Ong, M. Burian, G. Rainò, D. Naumenko, H. Amenitsch, A. Süess, M. J. Grotevent, F. Krumeich, M. I. Bodnarchuk, I. Shorubalko, F. Stellacci, and M. V. Kovalenko. Stable Ultraconcentrated and Ultradilute Colloids of CsPbX₃ (X = Cl, Br) Nanocrystals Using Natural Lecithin as a Capping Ligand. *Journal of the American Chemical Society*, 141(50):19839–19849, 2019. doi: 10.1021/jacs.9b09969. PMID: 31763836.
- J. Král. Syntéza scintilačních nanočástic za zvýšené teploty. Bakalářská práce, 2020.
- J. Král. Příprava tenkých vrstev CsPbBr₃ na různých substrátech. Výzkumný úkol, 2021.
- A. Kubacka, M. Fernández-García, and G. Colón. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chemical Reviews*, 112(3):1555–1614, Nov. 2011. doi: 10.1021/cr100454n.
- P. Lecoq. Pushing the Limits in Time-of-Flight PET Imaging. *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*, 1(6):473–485, 2017. doi: 10.1109/TRPMS.2017.2756674.
- P. Lecoq, C. Morel, J. O. Prior, D. Visvikis, S. Gundacker, E. Auffray, P. Križan, R. M. Turtos, D. Thers, E. Charbon, J. Varela, C. de La Taille, A. Rivetti, D. Breton, J.-F. Pratte, J. Nuyts, S. Surti, S. Vandenberghe, P. Marsden, K. Parodi, J. M. Benlloch, and M. Benoit. Roadmap toward the 10 ps time-of-flight PET challenge. *Physics in Medicine & Biology*, 65(21):21RM01, oct 2020. doi: 10.1088/1361-6560/ab9500.
- S. M. Lee, H. Jung, W. I. Park, Y. Lee, E. Koo, and J. Bang. Preparation of Water-Soluble CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot Nanocomposites via Encapsulation into Amphiphilic Copolymers. *ChemistrySelect*, 3(40):11320–11325, Oct. 2018. doi: 10.1002/slct.201802237.

- Z. Liang, S. Zhao, Z. Xu, B. Qiao, P. Song, D. Gao, and X. Xu. Shape-Controlled Synthesis of All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals with Bright Blue Emission. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(42):28824–28830, 2016. doi: 10.1021/acsami.6b08528. PMID: 27712064.
- C. I. Lin, A. K. Joseph, C. K. Chang, and Y. D. Lee. Synthesis and photoluminescence study of molecularly imprinted polymers appended onto CdSe/ZnS core-shells. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(1):127–131, July 2004. doi: 10.1016/j.bios.2003.10.017.
- C. Liu, Z. Li, T. J. Hajagos, D. Kishpaugh, D. Y. Chen, and Q. Pei. Transparent Ultra-High-Loading Quantum Dot/Polymer Nanocomposite Monolith for Gamma Scintillation. *ACS Nano*, 11(6):6422–6430, June 2017. doi: 10.1021/acsnano.7b02923.
- C. Lu, M. Wright, X. Ma, H. Li, D. Itanze, J. A. Carter, C. Hewitt, G. Donati, D. Carroll, P. Lundin, and S. Geyer. Cs Oleate Precursor Preparation for Lead Halide Perovskite Nanocrystal Synthesis: The Influence of Excess Oleic Acid on Achieving Solubility, Conversion, and Reproducibility. *Chemistry of Materials*, 31, 12 2018. doi: 10.1021/acs.chemmater.8b04876.
- S.-Y. Lu, M.-L. Wu, and H.-L. Chen. polymer nanocomposite containing cds–zns core–shell particles: Optical properties and morphology.
- M. Lucchini, V. Babin, P. Bohacek, S. Gundacker, K. Kamada, M. Nikl, A. Petrosyan, A. Yoshikawa, and E. Auffray. Effect of Mg 2⁺ ions co-doping on timing performance and radiation tolerance of Cerium doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 816:176–183, Apr. 2016. doi: 10.1016/j.nima.2016.02.004.
- J. Maes, L. Balcaen, E. Drijvers, Q. Zhao, J. De Roo, A. Vantomme, F. Vanhaecke, P. Geiregat, and Z. Hens. Light Absorption Coefficient of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(11):3093–3097, 2018. doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b01065. PMID: 29790351.
- D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan. Organic-inorganic electronics. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1):29–45, 2001. doi: 10.1147/rd.451.0029.
- V. Mucci and C. Vallo. Efficiency of 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone for the Photopolymerization of Methacrylate Monomers in Thick Sections. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 01 2012. doi: 10.1002/app.34473.

- C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19):8706–8715, 1993. doi: 10.1021/ja00072a025.
- G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, M. J. Grotevent, and M. V. Kovalenko. Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I). *Nano Letters*, 15(8): 5635–5640, 2015. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02404. PMID: 26207728.
- D. P. Nenon, K. Pressler, J. Kang, B. A. Koscher, J. H. Olshansky, W. T. Osowiecki, M. A. Koc, L.-W. Wang, and A. P. Alivisatos. Design Principles for Trap-Free CsPbBr₃ Nanocrystals: Enumerating and Eliminating Surface Halide Vacancies with Softer Lewis Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 140(50): 17760–17772, Dec. 2018. doi: 10.1021/jacs.8b11035.
- M. Nikl. Scintillation detectors for x-rays. *Measurement Science and Technology*, 17(4), 2006. doi: 10.1063/1.1662183.
- J. D. Oldan, M. Ivanovic, and A. H. Khandani. *What Is Positron Emission Tomography?*, pages 1–7. Springer International Publishing, Cham, 2021. ISBN 978-3-030-60429-5. doi: 10.1007/978-3-030-60429-5_1.
- Ossila. *Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques*. Ossila Kroto Inovation, 2015.
- M. Palei, M. Imran, G. Biffi, L. Manna, F. Di Stasio, and R. Krahne. Robustness to High Temperatures of Al₂O₃-Coated CsPbBr₃ Nanocrystal Thin Films with High Photoluminescence Quantum Yield for Light Emission. *ACS Applied Nano Materials*, XXXX, 07 2020. doi: 10.1021/acsanm.0c01525.
- J. Pan, L. N. Quan, Y. Zhao, W. Peng, B. Murali, S. P. Sarmah, M. Yuan, L. Sinatra, N. M. Alyami, J. Liu, E. Yassitepe, Z. Yang, O. Voznyy, R. Comin, M. N. Hedhili, O. F. Mohammed, Z. H. Lu, D. H. Kim, E. H. Sargent, and O. M. Bakr. Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering. *Advanced Materials*, 28(39):8718–8725, 2016. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201600784>.
- L. Pang, Y. Shen, K. Tetz, and Y. Fainman. PMMA quantum dots composites fabricated via use of pre-polymerization. *Optics Express*, 13(1):44, 2005. doi: 10.1364/opex.13.000044.
- G. C. Papavassiliou, G. Pagona, N. Karousis, G. A. Mousdis, I. Koutselas, and A. Vassilakopoulou. Nanocrystalline/microcrystalline materials based on lead-halide units. *J. Mater. Chem.*, 22:8271–8280, 2012. doi: 10.1039/C2JM15783G.

- J. Perego, I. Villa, A. Pedrini, E. C. Padovani, R. Crapanzano, A. Vedda, C. Du-jardin, C. X. Bezuidenhout, S. Bracco, P. E. Sozzani, A. Comotti, L. Gironi, M. Beretta, M. Salomoni, N. Kratochwil, S. Gundacker, E. Auffray, F. Meinardi, and A. Monguzzi. Composite fast scintillators based on high-Z fluorescent metal-organic framework nanocrystals. *Nature Photonics*, 15(5):393–400, Mar. 2021. doi: 10.1038/s41566-021-00769-z.
- polymerdatabase.com. Half-life of Initiators, 2015. URL <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/t-half2.html>.
- A. Pramanik, K. Gates, S. Patibandla, D. Davis, S. Begum, R. Iftekhhar, S. Alamgir, S. Paige, M. M. Porter, and P. C. Ray. Water-Soluble and Bright Luminescent Cesium–Lead–Bromide Perovskite Quantum Dot–Polymer Composites for Tumor-Derived Exosome Imaging. *ACS Applied Bio Materials*, 2(12):5872–5879, Nov. 2019. doi: 10.1021/acsabm.9b00837.
- L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, and M. V. Kovalenko. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters*, 15(6):3692–3696, 2015. doi: 10.1021/nl5048779. PMID: 25633588.
- G. Rainò, A. Landuyt, F. Krieg, C. Bernasconi, S. T. Ochsenbein, D. N. Dirin, M. I. Bodnarchuk, and M. V. Kovalenko. Underestimated Effect of a Polymer Matrix on the Light Emission of Single CsPbBr₃ Nanocrystals. *Nano Letters*, 19(6):3648–3653, 2019. doi: 10.1021/acs.nanolett.9b00689. PMID: 31117751.
- P. A. Rodnyi. *Physical Processes in Inorganic Scintillators*. CRC Press, 1997. ISBN 9780849337888.
- K. Sandeep, K. Y. Gopika, and M. R. Revathi. Role of Capped Oleyl Amine in the Moisture-Induced Structural Transformation of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 13(11):1900387, Aug. 2019. doi: 10.1002/pssr.201900387.
- L. C. Schmidt, A. Pertegás, S. González-Carrero, O. Malinkiewicz, S. Agouram, G. Mínguez Espallargas, H. J. Bolink, R. E. Galian, and J. Pérez-Prieto. Non-template Synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 136(3):850–853, 2014. doi: 10.1021/ja4109209. PMID: 24387158.
- S. Seltzer. XCOM-Photon Cross Sections Database, NIST Standard Reference Database 8, 1987. URL <http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>.
- J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio, and L. Manna. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical

- Properties. *Chemical Reviews*, 119(5):3296–3348, 2019. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00644. PMID: 30758194.
- Y. Shynkarenko, M. I. Bodnarchuk, C. Bernasconi, Y. Berezovska, V. Verteletskyi, S. T. Ochsenein, and M. V. Kovalenko. Direct Synthesis of Quaternary Alkylammonium-Capped Perovskite Nanocrystals for Efficient Blue and Green Light-Emitting Diodes. *ACS Energy Letters*, 4(11):2703–2711, Oct. 2019. doi: 10.1021/acsenergylett.9b01915.
- Siemens. Biograph Vision PET/CT scanner, 2022. URL <https://www.siemens-healthineers.com/molecular-imaging/pet-ct/biograph-vision>.
- S. R. Smock, T. J. Williams, and R. L. Brutchey. Quantifying the Thermodynamics of Ligand Binding to CsPbBr₃ Quantum Dots. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(36):11711–11715, Aug. 2018. doi: 10.1002/anie.201806916.
- S. R. Smock, Y. Chen, A. J. Rossini, and R. L. Brutchey. The Surface Chemistry and Structure of Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*, 54(3):707–718, 2021. doi: 10.1021/acs.accounts.0c00741. PMID: 33449626.
- Y. H. Song, J. S. Yoo, B. K. Kang, S. H. Choi, E. K. Ji, H. S. Jung, and D. H. Yoon. Long-term stable stacked CsPbBr₃ quantum dot films for highly efficient white light generation in LEDs. *Nanoscale*, 8(47):19523–19526, 2016. doi: 10.1039/c6nr07410c.
- A. Soosaimanickam, P. J. Rodríguez-Cantó, J. P. Martínez-Pastor, and R. Abarques. 2 - Preparation and processing of nanocomposites of all-inorganic lead halide perovskite nanocrystals. In I. Khan, A. Khan, M. M. A. Khan, S. Khan, F. Verpoort, and A. Umar, editors, *Hybrid Perovskite Composite Materials*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, pages 19–93. Woodhead Publishing, 2021. ISBN 978-0-12-819977-0. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819977-0.00002-0>.
- A. Suchá. Příprava a charakterizace luminiscenčních tenkých vrstev pro pokročilé aplikace. Master’s thesis, FJFI ČVUT Praha, 2020.
- H. Sun, Z. Yang, M. Wei, W. Sun, X. Li, S. Ye, Y. Zhao, H. Tan, E. L. Kynaston, T. B. Schon, H. Yan, Z.-H. Lu, G. A. Ozin, E. H. Sargent, and D. S. Seferos. Chemically Addressable Perovskite Nanocrystals for Light-Emitting Applications. *Advanced Materials*, 29(34):1701153, July 2017. doi: 10.1002/adma.201701153.
- A. Swarnkar, R. Chulliyil, V. K. Ravi, M. Irfanullah, A. Chowdhury, and A. Nag. Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum Dots. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(51):15424–15428, 2015. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201508276>.

- D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, and H. Weller. cdse/cds/zns and cdse/zns/zns core-shell-shell nanocrystals.
- K. Tomanova, A. Sucha, E. Mihokova, L. Prochazkova, I. Jakubec, R. M. Turtos, S. Gundacker, E. Auffray, and V. Cuba. CsPbBr₃ Thin Films on LYSO:Ce Substrates. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 67(6):933–938, June 2020. doi: 10.1109/tns.2020.2978581.
- N. Tomczak, D. Jańczewski, M. Han, and G. J. Vancso. Designer polymer–quantum dot architectures. *Progress in Polymer Science*, 34(5):393–430, May 2009. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.11.004.
- J. Tong, J. Wu, W. Shen, Y. Zhang, Y. Liu, T. Zhang, S. Nie, and Z. Deng. Direct Hot-Injection Synthesis of Lead Halide Perovskite Nanocubes in Acrylic Monomers for Ultrastable and Bright Nanocrystal–Polymer Composite Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(9):9317–9325, Feb. 2019. doi: 10.1021/acsami.8b20681.
- R. Turtos, S. Gundacker, A. Polovitsyn, S. Christodoulou, M. Salomoni, E. Auffray, I. Moreels, P. Lecoq, and J. Grim. Ultrafast emission from colloidal nanocrystals under pulsed X-ray excitation. *Journal of Instrumentation*, 11(10):P10015–P10015, Oct. 2016. doi: 10.1088/1748-0221/11/10/p10015.
- R. M. Turtos, S. Gundacker, S. Omelkov, B. Mahler, A. H. Khan, J. Saaring, Z. Meng, A. Vasil’ev, C. Dujardin, M. Kirm, I. Moreels, E. Auffray, and P. Lecoq. On the use of CdSe scintillating nanoplatelets as time taggers for high-energy gamma detection. *npj 2D Materials and Applications*, 3(1):37, Oct 2019. ISSN 2397-7132. doi: 10.1038/s41699-019-0120-8.
- M. Tyona. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research*, 2(4):195–208, December 2013. doi: 10.12989/amr.2013.2.4.195.
- Y. Wei, X. Li, Y. Chen, Z. Cheng, H. Xiao, X. Li, J. Ding, and J. Lin. In Situ Light-Initiated Ligands Cross-Linking Enables Efficient All-Solution-Processed Perovskite Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(3):1154–1161, 2020. doi: 10.1021/acs.jpcllett.9b03775.
- H. Wells. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 3:195–210, 1893.
- J. Y. Woo, Y. Kim, J. Bae, T. G. Kim, J. W. Kim, D. C. Lee, and S. Jeong. Highly Stable Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals through in Situ Lead Halide Inorganic Passivation. *Chemistry of Materials*, 29(17):7088–7092, Sep 2017. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02669.

- Y. Xin, H. Zhao, and J. Zhang. Highly Stable and Luminescent Perovskite–Polymer Composites from a Convenient and Universal Strategy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(5):4971–4980, Jan. 2018. doi: 10.1021/acsami.7b16442.
- D. Yang, X. Li, W. Zhou, S. Zhang, C. Meng, Y. Wu, Y. Wang, and H. Zeng. CsPbBr₃ Quantum Dots 2.0: Benzenesulfonic Acid Equivalent Ligand Awakens Complete Purification. *Advanced Materials*, page 1900767, June 2019. doi: 10.1002/adma.201900767.
- F. Zhang, H. Zhong, C. Chen, X.-g. Wu, X. Hu, H. Huang, J. Han, B. Zou, and Y. Dong. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano*, 9(4):4533–4542, 2015. doi: 10.1021/acsnano.5b01154. PMID: 25824283.
- H. Zhang, Z. Cui, Y. Wang, K. Zhang, X. Ji, C. Lü, B. Yang, and M. Gao. from water-soluble cdte nanocrystals to fluorescent nanocrystal–polymer transparent composites using polymerizable surfactants.
- J. Zhang, Q. Wang, X. Zhang, J. Jiang, Z. Gao, Z. Jin, and S. F. Liu. High-performance transparent ultraviolet photodetectors based on inorganic perovskite CsPbCl₃ nanocrystals. *RSC Advances*, 7(58):36722–36727, 2017. doi: 10.1039/c7ra06597c.
- M. Zhang, Z.-Q. Tian, D.-L. Zhu, H. He, S.-W. Guo, Z.-L. Chen, and D.-W. Pang. Stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots with high fluorescence quantum yields. *New J. Chem.*, 42:9496–9500, 2018. doi: 10.1039/C8NJ01191E.
- X. Zhang, M. E. Turiansky, and C. G. Van de Walle. Correctly Assessing Defect Tolerance in Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(11): 6022–6027, 2020. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c01324.