

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ  
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE

Obor: JADERNÁ CHEMIE

# Syntéza scintilačních nanočástic za zvýšené teploty

Bakalářská práce



Autor: Jan Král

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Tomanová

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

Praha, 2020

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Jan Král**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Syntéza scintilačních nanomateriálů za zvýšené teploty**  
(česky)

Název práce: **High temperature synthesis of scintillating nanocrystals**  
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše nanoscintilátorů připravovaných za vysokých teplot v nevodném prostředí
2. Osvojení si metodiky práce na vakuové lince
3. Syntéza a charakterizace materiálu vybraného na základě rešerše
4. Sepsání práce

Doporučená literatura:

- [1] Dujardin, Ch., Inorganic scintillating materials. Techniques de l'ingénieur 2018, EE6347.
- [2] Vanmaekelbergh, D. et al, Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals. Small 2005, 1, 1152-1162.
- [3] Protesescu, L. et al., Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. Nano Letters 2015, 15, 3692-3696.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

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

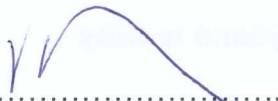
Jméno a pracoviště konzultanta:

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

Datum zadání bakalářské práce: 21. 10. 2019

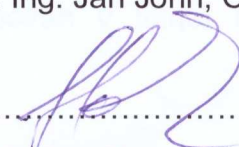
Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



Garant oboru

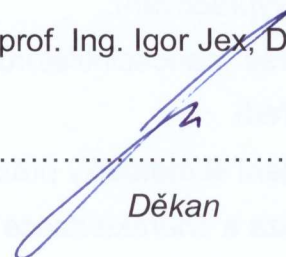
prof. Ing. Jan John, CSc.



Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.



Děkan

V Praze dne: 21. 10. 2019

Rád bych poděkoval své vedoucí práce, Ing. Kateřině Tomanové, za vedení, rady, přístup, ochotu a také za to, že mi byla k dispozici, kdykoli jsem potřeboval.

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

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Ivo Jakubcovi, CSc. za měření připravených vzorků elektronovým mikroskopem.

Děkuji také paní Janě Steinerové za zajištění a poskytnutí kapalného dusíku pro provádění experimentů.

Na závěr bych také rád poděkoval rodině za podporu.



**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma "SYNTÉZA SCINTILAČNÍCH NANOČÁSTIC ZA ZVÝŠENÉ TEPLoty" vypracoval samostatně. Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v příloženém seznamu literatury.

V Praze dne 7. srpna 2020

.....

Podpis

---

*Název práce:* **Syntéza scintilačních nanomateriálů za zvýšené teploty**

*Autor:* Jan Král

*Studijní program:* Aplikace přírodních věd

*Obor:* Jaderná chemie

*Druh práce:* Bakalářská práce

*Vedoucí práce:* Ing. Kateřina Tomanová

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

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

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

*Abstrakt:* V teoretické části této bakalářské práce je popsána scintilace, vlastnosti scintilátorů a vliv nanorozměrů na scintilaci. Rešerní část se poté věnuje přípravě kvantových teček se zaměřením na metodu vstřikování za horka. Následně jsou charakterizovány vlastnosti a potenciál pro detekci IZ vybraných nanomateriálů. Experimentální část se věnuje přípravě nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub>. Byla prováděna syntéza metodou vstřikování za horka na vakuové lince a následně charakterizace připravených nanokrystalů. V rámci práce se podařilo připravit nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub> s intenzivní radioluminiscencí.

*Klíčová slova:* nanomateriály, scintilace, metoda vstřikování za horka, CsPbBr<sub>3</sub>

*Title:* **High temperature synthesis of scintillating nanocrystals**

*Author:* Jan Král

*Abstract:* In theoretical part of this bachelor thesis scintillation, properties of scintillators and influence of nanosize on scintillation are described. Research part is focused on synthesis of quantum dots by hot-injection method. Then properties and potential for radiation detection of chosen nanomaterials are characterized. Experimental part is focused on synthesis of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals. The synthesis was conducted by hot-injection method on a Schlenk line, then the characterization of synthesised nanocrystals was performed. In this work highly radioluminescent CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals were successfully prepared.

*Key words:* nanomaterials, scintillation, hot-injection method, CsPbBr<sub>3</sub>

## Abecední seznam zkratk

APTES	(3-aminopropyl)triethoxysilan
BGO	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
FWHM	pološířka píku (Full Width Half Maximum)
IZ	ionizující záření
OA	kyselina olejová
OAm	oleylamin
ODE	1-oktadekan
PET	pozitronová emisní tomografie
PL	fotoluminiscence
RIR	referenční intenzitní poměr (Reference intensity Ratio)
RL	radioluminiscence
SAED	elektronová difrakce vybrané oblasti (Selected Area Electron diffraction)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TOF	doba letu (Time of flight)
TOP	trioktylfosfin
TOPO	oxid trioktylfosfinu
UV	ultrafialový (ultraviolet)
XRD	rentgenová difrakce (X-ray diffraction)

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b>	<b>11</b>
2.1	Scintilace a scintilátory . . . . .	11
2.1.1	Luminiscence a scintilace . . . . .	11
2.1.2	Pásová struktura krystalu . . . . .	12
2.1.3	Interakce ionizujícího záření . . . . .	12
2.1.4	Mechanismus scintilace . . . . .	13
2.1.5	Vlastnosti scintilátorů . . . . .	14
2.1.6	Scintilační nanokrystaly . . . . .	15
2.2	Příprava nanočástic za zvýšené teploty . . . . .	17
2.3	Vlastnosti vybraných nanomateriálů . . . . .	21
2.3.1	CdSe a CdSe/slupka materiály . . . . .	21
2.3.2	CdTe . . . . .	23
2.3.3	CdS . . . . .	24
2.3.4	Směsné materiály . . . . .	25
2.3.5	ZnO . . . . .	25
2.3.6	CsPbBr <sub>3</sub> . . . . .	27
2.4	Závěr rešerše . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>31</b>
3.1	Vakuová linka . . . . .	31
3.1.1	První vakuová linka . . . . .	31
3.1.2	Druhá vakuová linka . . . . .	35

---

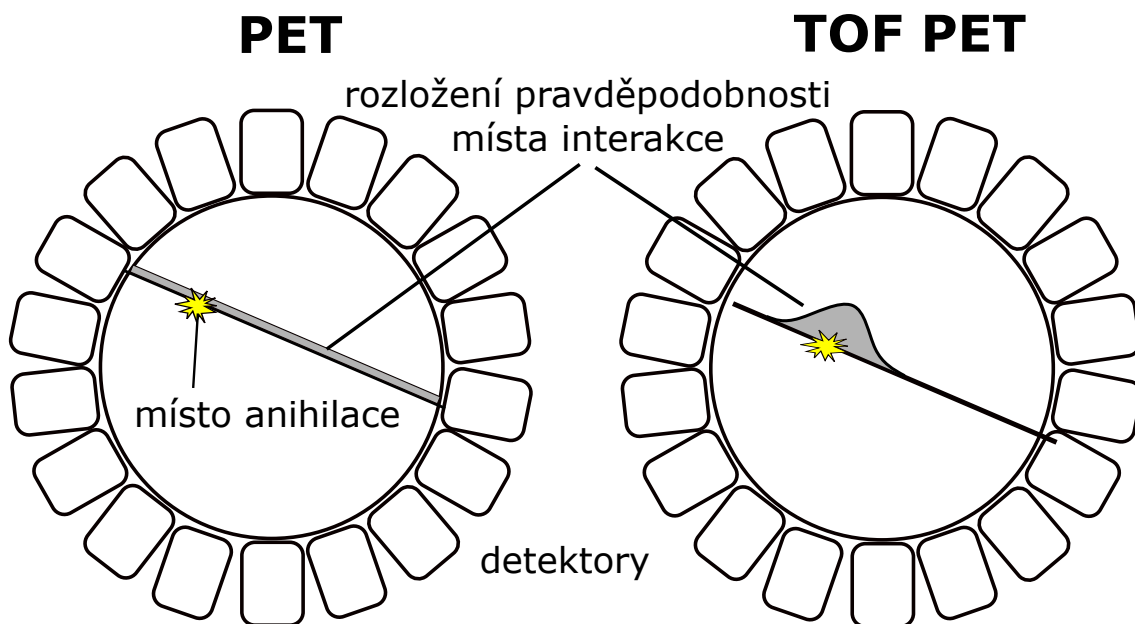
3.2	Syntéza CsPbBr <sub>3</sub> . . . . .	36
3.2.1	Metoda přípravy . . . . .	36
3.2.2	Charakterizace . . . . .	37
3.2.3	První syntéza . . . . .	40
3.2.4	Druhá syntéza . . . . .	44
3.2.5	Třetí syntéza . . . . .	49
3.3	Závěr experimentální části . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Závěr</b>	<b>57</b>
	<b>Literatura</b>	<b>59</b>

# 1. Úvod

Ionizující záření je lidským okem neviditelné a k jeho studiu je nutné využít fyzikálních jevů a přístrojové techniky. K jeho detekci lidstvo vytvořilo různé systémy od nejstarších, jako jsou fotografické materiály využívajících fotochemických reakcí, až po moderní detekční systémy pro experimenty na urychlovačích částic v CERNu. Tyto systémy využívají různých fyzikálních jevů a mnoho chemických sloučenin ve všech skupenstvích. Na základě druhu použitého materiálu má daný detekční systém různé vlastnosti a může nám poskytnout nejen základní informaci o intenzitě ionizujícího záření, ale i o jeho energii, prostorovém rozložení, či můžeme provádět časově závislá měření. Poslední dobou rostou požadavky na časové rozlišení detektorů, především na poli fyziky vysokých energií a pozitronové emisní tomografie (PET).

Pozitronová emisní tomografie je metoda scintigrafického zobrazení distribuce pozitronových radionuklidů, založená na detekci anihilačních fotonů vznikajících při interakci emitovaných pozitronů s elektrony v tkáni pacienta, kterému byl aplikován pozitronový radionuklid. Dva fotony o energii 511 keV vzniklé při anihilaci pozitronu s elektronem tkáně se rozlétaávají pod úhlem  $180^\circ$  a jsou detekovány. Detektory jsou rozmístěny radiálně kolem pacienta a tak, že vždy pár detektorů naproti sobě je zapojen v koincidenčním režimu. Impuls je zaznamenán pouze v případě detekce obou anihilačních fotonů na protilehlých detektorech. Místo anihilace emitovaných pozitronů leží na přímce danou místy detekce anihilačních fotonů. Obraz je následně rekonstruován z mnoha takto získaných přímek, v jejichž průsečíku přibližně leží místo kumulace radionuklidu.

Prostorové rozlišení PET lze ale výrazně vylepšit informací o době letu anihilačních fotonů (Time of flight – TOF) (Conti 2009). Detektor s vysokým časovým rozlišením koincidence dopadu jednotlivých fotonů by umožnil najít s určitou přesností pozici anihilace na koincidenční přímce (Obr.1.1). S využitím TOF informace by se výrazně zvýšil poměr signálu k šumu a obraz by bylo možné rekonstruovat z menšího počtu koincidenčních přímek, což by navíc vedlo k podstatnému snížení radiační zátěže pacienta.



Obr. 1.1: Porovnání určení místa anihilace klasickým systémem PET a PET s využitím TOF informace.

Stejně požadavky na nové detektory má fyzika vysokých energií. Při experimentech na LHC v CERNu a na jiných velkých urychlovačích dochází k velkému počtu srážek a produkci velkého počtu částic, které je třeba detekovat. K rozlišení jednotlivých částic a zamezení zahlcení detektoru jsou nutné detektory s velmi rychlou časovou odezvou (Dujardin et al. 2018).

Pro splnění požadavků PET a fyziky vysokých energií na detekční systém je nutné, aby citlivý objem detektoru byl schopný efektivně interagovat s vysokoenergetickým  $\gamma$  zářením a zároveň musí mít vysoké časové rozlišení (Dujardin et al. 2018).

Potenciál naplnit tyto požadavky mají především anorganické scintilační krystaly díky své schopnosti efektivně interagovat  $\gamma$  zářením, ale jejich použití ve výše zmíněných oblastech omezuje rychlost scintilace. Po rozvoji elektronických součástek detektorů je nedostatečné časové rozlišení současných scintilačních detektorů dáno především samotným citlivým objemem detektoru, tedy vlastnostmi scintilačního krystalu. Proto pro rychlou odezvu detektoru je nutné hledat nové scintilační materiály, které dokáží produkovat okamžité scintilační fotony. Jednou z cest, jak docílit rychlé scintilace, je využití jevu kvantového omezení, který vykazují krystaly nanometrových rozměrů (Dujardin et al. 2018).



## 2. Teoretická část

Teoretická část této bakalářské práce popisuje nejdříve samotnou scintilaci a scintilátory obecně. Následně je popsán mechanismus scintilace a vliv nanorozměrů na vlastnosti scintilátorů. Dále se věnuje v rešeršní části způsobům přípravy nanočástic za zvýšené teploty. Na závěr teoretické části byly charakterizovány vlastnosti vybraných nanomateriálů a jejich potenciál pro detekci ionizujícího záření.

### 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 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 jedná se o elektroluminiscenci. Při dodání excitační energie elektromagnetickým zářením je rozlišována fotoluminiscence (PL) a radioluminiscence (RL). Fotoluminiscence je vyvolána nejčastěji světlem z viditelné nebo UV oblasti, zatímco u radioluminiscence je to rentgenové nebo  $\gamma$  záření. Vzájemně se liší především účinkem na látku, kdy u fotoluminiscence je excitováno pouze určité luminiscenční centrum, zatímco u radioluminiscence dochází k excitaci mnoha center. Radioluminiscence je jedním z případů scintilace. Scintilací rozumíme emisi elektromagnetického záření látkou po absorpci ionizujícího záření ([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 je vhodné využít anorganických krystalů, především kvůli jejich schopnosti toto záření zachytit a tedy detekovat. 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 v něm nejsou elektrony 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 rozlišujeme látky na vodiče, polovodiče a izolátory.

I v zakázaném pásu existují povolené diskrétní energetické hladiny. Při excitaci elektronu může dojít k tomu, že excitovaný 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 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.

Uvnitř zakázaného pásu vznikají energetické hladiny také v důsledku poruch a odchylek krystalové mřížky od periodického uspořádání a tyto hladiny poté mohou fungovat jako takzvané nábojové pastě. Ty hrají roli v mechanismus scintilace a ovlivňují časové rozlišení scintilátorů.

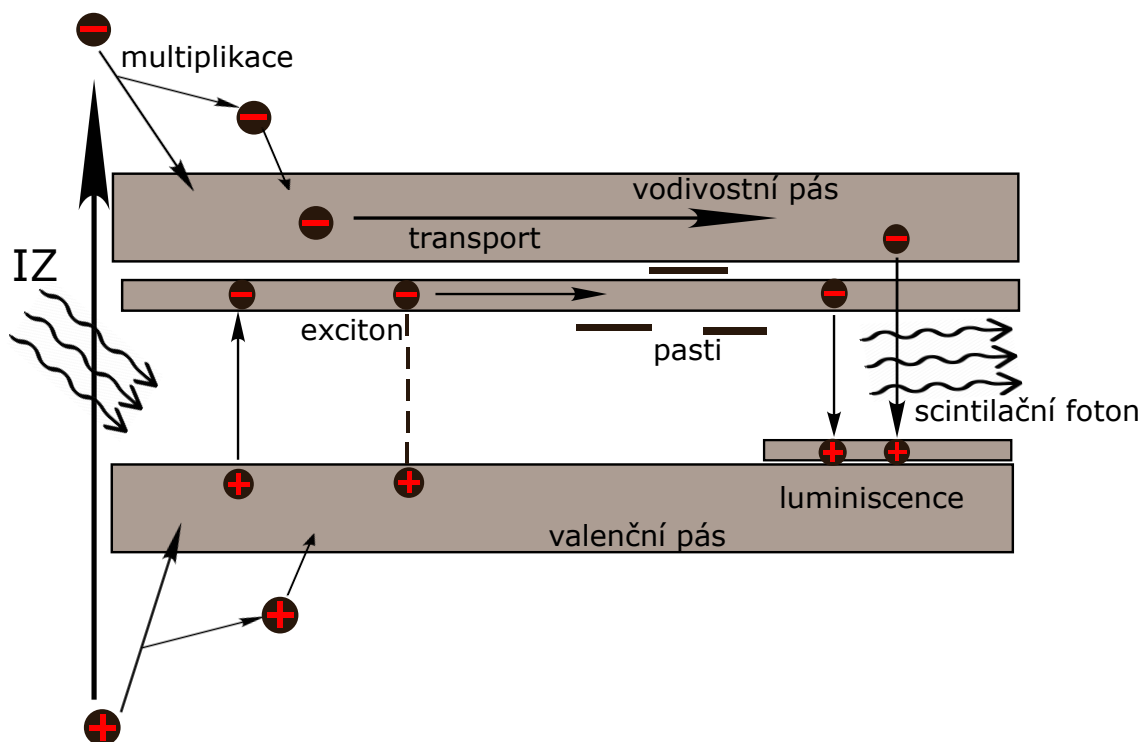
## 2.1.3 Interakce ionizujícího záření

Ionizující záření interaguje s krystalem na základě své povahy. Ionizující záření můžeme rozdělit na přímo ionizující (nabitě částice) a nepřímo ionizující (fotony, neutrony), vzájemně se lišící podstatou jeho interakce s látkou. Přímou ionizující záření působí především Coloumbovskými silami na elektronové obaly atomů prostředí a způsobuje ionizaci a excitaci podél své dráhy. Nepřímo ionizující částice nemají elektrický náboj, proto podél své dráhy nezpůsobují přímo ionizaci, ale svými interakcemi vytváří sekundární ionizující částice, které se následně chovají jako přímo ionizující částice. Interakcemi  $\gamma$  záření jsou především fotoefekt, Comptonův rozptyl a vznik párů elektron–pozitron. Neutrony se především pružně nebo nepružně rozptylují na jádrech, může dojít i k jaderným reakcím (například neutronový záchyt). Výsledkem interakce ionizujícího záření s krystalem je tedy především bez ohledu na mechanismus interakce excitace valenčních elektronů do vodivostního pásu nebo na excitonové hladiny a vznik kladně nabitých děr na jejich místě.

## 2.1.4 Mechanismus scintilace

### Vznik párů elektron-díra

Elektrony a díry vzniklé při průchodu ionizujícího záření látkou jsou většinou stále vysoce vzbuzené 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 další děr. Když klesne energie elektronů pod hodnotu dvojnásobku energie zakázaného pásu, nemají dostatek energie k excitaci dalších elektronů. Následuje fáze tzv. termalizace, kdy elektrony předají svou energii krystalové mřížce. Díry ztrácejí svou energii podobným procesem nazvaným Augerova rekombinace za generace dalších párů elektron-díra (Leqoc et al. 2017). Mechanismus scintilace je schématicky znázorněn na obrázku Obr. 2.1.



Obr. 2.1: Schéma průběhu scintilace.

### Luminiscence

Všechny páry elektron-díra, které ztratily svou přebytečnou energii, se mohou stále pohybovat krystalem a musí být dopraveny k luminiscenčnímu centru, aby došlo k zářivé rekombinaci za emise fotonu. Místem této rekombinace mohou být skupiny

atomů, jednotlivé ionty nebo krystalové poruchy. Excitony mohou zářivě rekombinovat i přímo mimo luminiscenční centrum, pravděpodobnost jejich rekombinace je úměrná síle jejich vazby (Leqoc et al. 2017).

### 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 nedojde 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 energie mřížky. Tento elektron byl 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 (Dujardin 2018).

## 2.1.5 Vlastnosti scintilátorů

### 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.

Kvantový výtěžek fotoluminiscence udává podíl počtu emitovaných fotonů ku počtu fotonů absorbovaných.

Světelný výtěžek udává počet vyzářených fotonů na jednotku pohlcené energie.

### Časová odezva

Časové rozložení světelných impulzů odpovídající interakci ionizujícího záření a scintilátoru charakterizujeme tzv. dobou dosvitu,  $\tau$ . Doba dosvitu je definována jako čas  $\tau$ , za který klesne intenzita luminiscence  $I$  na hodnotu  $1/e$  a je definována rovnicí

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

Exponenciální pokles vykazuje intenzita luminiscence v případě fotoluminiscence, kdy je excitováno pouze jedno luminiscenční centrum. V případě scintilace není

často závislost intenzity luminiscence na čase exponenciální. Vliv má samotná nutnost transportu elektronů a děr do luminiscenčních center a také procesy zhášení luminiscence a záchytu na nábojových pastech, které způsobují prodloužení doby dosvitu (Dujardin 2018).

### Rozlišení energie

Rozlišení energie  $R$  udává schopnost rozlišit dvě částice o různé blízké energii. Udává se jako pološířka píku  $\Delta E$  - hodnota šířky píku v polovině výšky maxima (FWHM) - a to buď absolutně v keV, nebo relativně dle rovnice (2.2), kde  $E$  je hodnota energie středu píku.

$$R = \frac{\Delta E}{E} \quad (2.2)$$

### Hustota

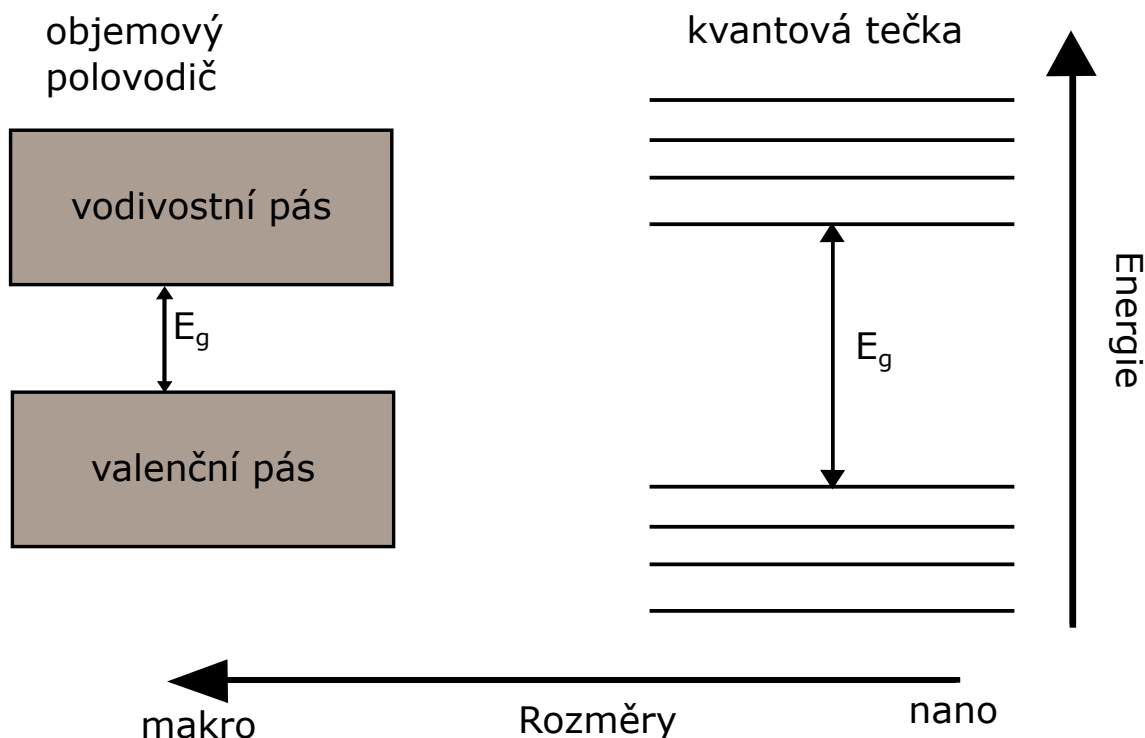
Hustota a protonové číslo materiálu jsou důležité parametry především pro detekci gama záření. Pravděpodobnost interakce ionizujícího záření s materiálem roste se zvyšujícím se protonovým číslem a roste ním tedy i efektivita detekce. Pro sloučeniny se definuje efektivní protonové číslo, které je analogem protonového čísla pro atomy.

## 2.1.6 Scintilační nanokrystaly

Jednou z cest k scintilačním detektorům s vysokým časovým rozlišením splňující požadavky pro TOF-PET je snížit dobu dosvitu scintilátorů využitím kvantových jevů, které se projevují u polovodičových nanočástic.

Krystaly lze považovat za nanočástice, pokud dosahují velikosti menší než 100 nm. Vliv kvantových jevů se ale projevuje až u nanočástic s rozměry srovnatelnými s Bohrovým poloměrem excitonu daného materiálu (přibližně jednotky nanometrů). Kvantové efekty začínají ovlivňovat vlastnosti materiálu, protože při těchto rozměrech je krystal tvořen pouze malým počtem atomů a hustota energetických stavů vzniklých překryvem atomových orbitalů není dostatečně vysoká ke vzniku energetických pásů jako v případě objemových krystalů. Tudíž zmenšováním rozměru krystalu dochází k štěpení energetického kontinua zpět na diskretní hodnoty energie a zároveň dochází k rozšiřování zakázaného pásu. Tento jev nazýváme efektem kvantového omezení a je schématicky znázorněn na obrázku Obr. 2.2. V důsledku vzniku diskretních hladin a v důsledku prostorového omezení excitonů se zvyšuje pravděpodobnost zářivé rekombinace elektron-děrových párů a excitonů a zároveň dochází ke zkrácení doby života těchto stavů. To dává scintilačním nanokrystalům

daleko vyšší kvantové účinnosti a kratší doby dosvitu ve srovnání s objemovými krystaly (Osinski 2007, Turtos et al. 2016).



Obr. 2.2: Schéma energetických hladin polovodiče a polovodičového nanokrystalu.

Další výhodou nanokrystalů oproti objemovým krystalům je možnost optimalizace jejich emise. Šířka zakázaného pásu a tedy i vlnová délka emitovaných fotonů je dána stupněm kvantového omezení, který je dán velikostí částic. Menší částice mají emisi posunutou k modré oblasti spektra, zatímco zvětšováním částic se posouváme k červené oblasti. Kontrolou velikosti částic tak můžeme připravit materiál o požadované emisi.

Podstatným faktorem jsou i nižší náklady na přípravu nanočástic oproti objemovým krystalům, jejichž pěstování vyžaduje velmi vysoké teploty a je velmi nákladné.

Nevýhodou nanočástic je velký počet povrchových atomů a tudíž i poruch, které preferují nezářivé procesy (Evans et al. 2012). Řešením je úprava povrchové chemie nanokrystalů. Povrchové nábojové pasti se dají kompenzovat organickými ligandy (Dannhauser et al. 1986) nebo lze jádro kvantové tečky chránit anorganickými pasivačními slupkami (Kortan et al. 1990).

Jelikož objem samotných nanočástic je malý, je nutné pro konstrukci efektivních detektorů ionizujícího záření vytvořit jejich kompozit s jinými materiály. Detektoru by poté nanočástice dodávaly potřebné speciální vlastnosti a matrice by poskytovala objem pro pohlcení ionizujícího záření. Příprava matic se zabudovanými nanočásticemi představuje výzvu, na druhou stranu velké množství matic zvyšuje variabilitu možných aplikací kvantových teček.

Polovodičové nanokrystaly, jejichž elektrony jsou kvantově omezené v pohybu ve všech třech rozměrech, se nazývají kvantovými tečkami (quantum dots). Pokud pouze dva rozměry krystalu jsou srovnatelné s Bohrovým poloměrem excitonu hovoříme o kvantových drátech (quantum wires). Při kvantovém omezení krystalu pouze v jednom rozměru se jedná o kvantové studny (quantum wells) (Turtos et al. 2016).

Nanokrystaly lze připravit ve formě koloidních roztoků nebo pomocí růstu nanokrystalů na substrát pomocí metod jako jsou fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapor Deposition – PVD) a chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD). Právě příprava nanočástic ve formě koloidních roztoků se zdá být vhodným způsobem pro přípravu scintilačních materiálů, mezi její výhody patří především nižší náklady a možnost vytvořit objemové detektory integrací nanočástic do matic (Pu et al. 2018).

## 2.2 Příprava nanočástic za zvýšené teploty

Výzkum polovodičových nanočástic má původ v oblasti fotokatalytického rozkladu  $H_2O$  (Kalyanasundaram et al. 1981). Používané nanočástice CdS byly připravovány srážením ve vodném prostředí v přítomnosti stabilizátoru (kopolymer anhydridu kyseliny maleinové a styrenu), který zajistil koloidní stabilitu. Tato metoda byla založená na malé rozpustnosti podvojných polovodičových sloučenin ve vodném prostředí (například sulfidů ZnS, CdS a HgS) a stala se na dlouhá léta standardní metodou přípravy polovodičových nanočástic (Evans et al. 2012).

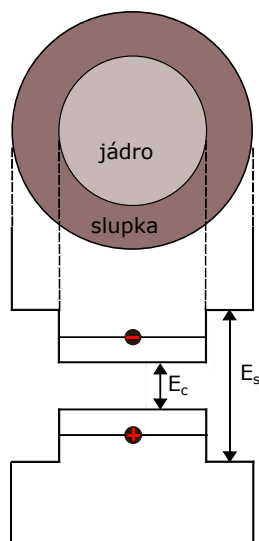
Zásadní pro rozvoj metod syntézy polovodičových nanočástic byla demonstrace vlivu kvantového omezení na optické vlastnosti jejich koloidních roztoků. Tento objev jako první učinil Brus (Brus 1983), který pozoroval závislost absorpčních spekter nanokrystalů CdS na velikosti částic. Závislost vlastností nanokrystalů na jejich rozměrech a vliv kvantového omezení byly následně podrobně zkoumány (Bawendi et al. 1990, Brus 1986; 1984). Srážecí metoda se stala nedostatečnou, jelikož nedokázala efektivně kontrolovat velikost částic, ani distribuci jejich velikostí. Navíc fotoluminiscence krystalů připravených srážecí metodou byla slabá kvůli dominanci nezářivých procesů a emisní spektrum bylo nehomogenně rozšířené vlivem široké distribuce velikostí částic. Bližší prozkoumání a využití vlivu kvantového omezení u polovodičových nanokrystalů si žádalo vylepšení syntetických metod a vývoj nových postupů, které budou mít lepší kontrolu nad velikostí částic a disperzitou koloidních roztoků.

Inspirace přišla od syntéz makromolekulárních látek, kde se mnoho let využívalo micel a inverzních micel jakožto prostředí pro reakci. Přípravu polovodičové nanočástice v micelle provedl jako první Meyer (Meyer et al. 1984). Velikost nanočástice byla určena velikostí micely, která byla závislá na poměru vody a surfaktantu. Metoda byla úspěšně rozšířena na přípravu v zeolitech (Wang and Herron 1987) i přípravu jiných



materiálů, například CdSe, CdTe, HgSe (Steigerwald et al. 1988), ZnS (Kortan et al. 1990) nebo CdS (Watzke and Fendler 1987). Jakkoli tato metoda vedla ke zlepšení kontroly nad velikostí připravovaných částic, fotoluminiscenční emisní spektra byla stále slabá a široká, což svědčí jednak o nízké kvalitě nanočástic a také o stále široké distribuci velikostí nanočástic.

Důležitým krokem ke zlepšení optických vlastností krystalů bylo studium povrchových jevů. Slabá a široká emisní spektra, velký Stokesův posun a pomalé složky luminescence připravených nanočástic byly způsobeny velkým počtem povrchových defektů. Kvůli nanorozměrům částic povrchové atomy představují velký podíl celkového počtu atomů a každý představuje nábojovou past, nebo místo nezářivé rekombinace (Evans et al. 2012). Studium vlivu aniontů a kationtů přítomných v roztoku se ukázalo, že zatímco anionty sloužily jako zhášeci fotoluminescence, přítomnost kationtů zvyšovala intenzitu fotoluminescence (Rossetti and Brus 1982). Rossetti a Brus vysvětlili vliv kationtů pasivační povrchových nábojů nanočástic. Toto zjištění vedlo k práci na takzvaných core/shell (jádro/slupka) materiálech, kdy na jádro nanočástice je připravena pasivační anorganická slupka polovodičové sloučeniny o větším zakázaném pásu (Kortan et al. 1990). Podstata funkce pasivačních slupek a core/shell materiálů je znázorněna na obrázku Obr. 2.3. Efektivními způsoby přípravy se ukázal jednak růst pasivační vrstvy na jádro z prekurzorů v roztoku a také kationtová výměna založená na rozdílném součinu rozpustnosti (Eychmüller et al. 1993). Zlepšení fotoluminiscenčních vlastností bylo pozorováno také přidáním terciárních aminů (Dannhauser et al. 1986), což bylo důkazem, že za zlepšením fotoluminescence nestojí pouze chemická pasivace povrchu, ale i samotná elektrostatická interakce mezi ligandem a povrchem částice, kdy dochází ke kompenzaci nábojové pasti.



Obr. 2.3: Schéma energetických hladin jádro/slupka nanočástic.  $E_c$  je šířka zakázaného pásu jádra a  $E_s$  je šířka zakázaného pásu slupky.

Dalším krokem k přípravě kvalitních monodisperzních nanočástic bylo využití organokovových prekurzorů místo původně používaných iontových a využití organických látek jakožto povrchových ligandů. Příprava prášku HgTe z organických prekurzorů byla úspěšně demonstrována za použití směsi telluridu terciárního fosfinu s kovovou rtuť (Steigerwald et al. 1988). Touto metodou se podařilo syntetizovat například i PdTe (Brennan et al. 1990) nebo CoSe a CoS (Stuczynski et al. 1993), avšak všechny byly připraveny ve formě klastrových sloučenin a nikoli krystalů.

Přelomovou se stala syntéza představená v roce 1993 (Murray et al. 1993). Murray a kol. využili organokovových prekurzorů, které vzájemně smísili a které následně vstříknuli pod inertní atmosférou do vysokovroucího organického rozpouštědla zahřátého na vysokou teplotu. Následnou regulací teploty a času reakce efektivně řídili velikost vzniklých částic. Výsledkem byl koloidní roztok nanočástic o vysoké monodisperzitě a s velmi úzkými absorpčními a emisními spektry.

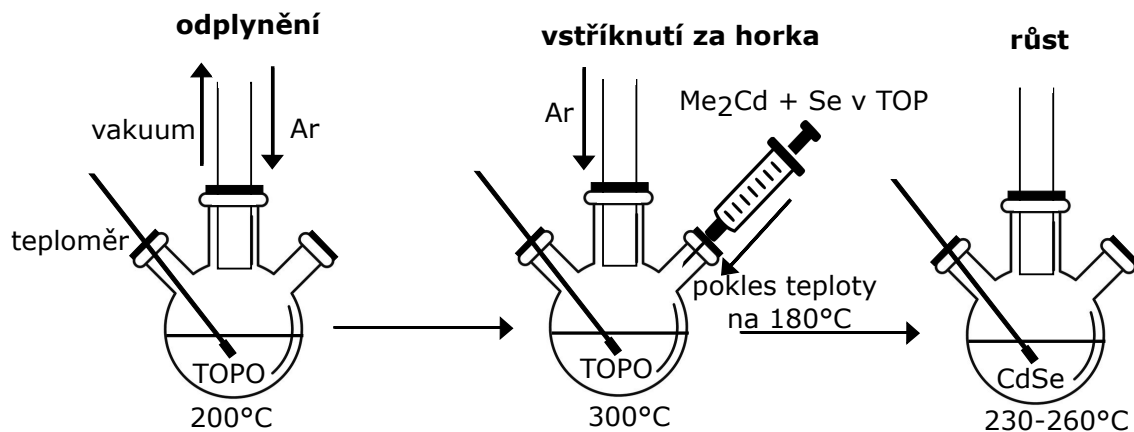
Tato syntéza se nazývá metoda vstřikování za horka (hot injection). V následujících letech se dočkala mnoha vylepšení, úprav a adaptací pro přípravu jiných materiálů a do dnešních dnů se používá pro přípravu koloidních roztoků nanočástic s vysokou kontrolou nad velikostí částic a jejich disperzitou.

### Princip metody vstřikování za horka

Metoda vstřikování za horka je založena na oddělení fáze vzniku nových krystalů a fáze růstu krystalů. V roztoku je dosaženo vysokého přesycení díky rychlé dekompozici prekurzorů po vstříknutí do rozpouštědla o vysoké teplotě. Dochází ke vzniku monodisperzních jader krystalů a díky vstříknutí roztoku prekurzorů o nižší teplotě než je teplota rozpouštědla dojde k poklesu teploty směsi. Nižší teplota reakční směsi zastaví růst jader krystalů a vznik nových. Následně zahřátím reakční směsi na vyšší teplotu je umožněn opětovný růst krystalů, ale ne vznik nových jader. Díky vzniku veškerých jader krystalů při vstříknutí prekurzorů a díky stejné době růstu si zachovávají všechny krystaly podobnou velikost (de Mello Donegá et al. 2005).

Původní syntéza (Murray et al. 1993) využívá směsi organokovových prekurzorů CdMe<sub>2</sub> a Se v trioktylfosfinu (TOP) o laboratorní teplotě a oxidu trioktylfosfinu (TOPO) zahřátého na 300 °C. Směs prekurzorů je vstříknuta pod argonovou atmosférou do roztoku TOPO, díky čemuž teplota reakční směsi klesne zhruba na 180 °C. Vstříknutí vede k okamžité tvorbě jader CdSe, ale v důsledku poklesu teploty je další vznik jader a jejich růst zastaven. Výsledkem je suspenze monodisperzních jader CdSe s nezreagovanými prekurzory. Následně je směs zahřívána na teplotu 230 °C–260 °C. Díky zvýšení teploty dochází k opětovnému růstu jader krystalu, ale díky teplotě pod 300 °C nedochází ke vzniku nových jader, je tedy oddělena krystalizace a růst. Růst je zpomalován molekulami TOPO, které se váží na Cd a představují stericou bariéru pro reaktanty. Pomalý růst při poměrně vysokých teplotách dává

vznik vysoce kvalitní krystalové struktury. Připravené nanokrystaly lze následně vysrážet a znovu dispergovat ve vhodném organickém rozpouštědle. Molekuly TOPO zůstanou navázané na povrchových atomech Cd a stéricky tak stabilizují koloidní roztok. Schéma přípravy CdSe metodou vstříkávání za horka je na obrázku Obr. 2.4.



Obr. 2.4: Schéma přípravy CdSe metodou vstříkávání za horka.

### Nanomateriály pomocí metody vstříkávání za horka

Jelikož původní syntéza připravila nanokrystaly CdSe s úzkou distribucí částic, ale s nízkým fotoluminiscenčním výtěžkem (<10%), vznikly nové adaptace původní syntézy, jedná se například o:

- regulaci rychlosti růstu pomocí méně prostorově náročných surfaktantů než TOPO, například hexadekylaminu (Talapin et al. 2001). Vznikají tak nanokrystaly s užší distribucí částic a díky lepší pasivaci povrchu i s vyššími luminiscenčními výtěžky. Povrchové vlastnosti dále zlepšuje přebytek Se a nižší teploty růstu. Pomocí těchto změn byl luminiscenční kvantový výtěžek zvýšen až na 85% (de Mello Donegá et al. 2003, Qu and Peng 2002).
- anorganické pasivační slupky. Luminiscenční výtěžky se podařilo sice zlepšit pomocí organických surfaktantů, ale stále tyto materiály vykazovaly nízkou fotostabilitu. Tento problém vyřešily anorganické slupky z polovodiče o větší zakázaném energetickém pásu. První připravené nanočástice byly CdSe/ZnS (Hines and Guyot-Sionnest 1996) a dosud jsou těmi nejstabilnějšími, avšak díky velkému rozdílu mřížek CdSe a ZnS bývá jejich luminiscenční kvantový výtěžek menší (Talapin et al. 2004). Lepších luminiscenčních výsledků bylo díky menším rozdílům v mřížce dosaženo s CdSe/ZnSe (Reiss et al. 2002) a CdSe/CdS (Peng et al. 1997).

Následně byly připraveny nanočástice s dvěma slupkami CdSe/ZnSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS a CdSe/(Cd, Zn)S/ZnS, které překonávají ty s jednou slupkou

jak v fotostabilitě, tak v luminiscenčních výtěžcích (Talapin et al. 2004, Xie et al. 2005).

- využití jiných prekurzorů a rozpouštědel. Jelikož prekurzory použité v původní syntéze jsou často drahé a nebezpečné, byly zkoušeny jiné látky jako nasycené kyseliny, aminy nebo oktadekan (de Mello Donegá et al. 2005, Qu et al. 2001).
- vodnou syntézu, která je zajímavá především z hlediska bioaplikací (de Mello Donegá et al. 2005).

Metodu vstřikování za horka se úspěšně povedlo použít i pro syntézu dalších materiálů. Mimo původních CdX (X=S, Se, Te) a CdSe se slupkami se jedná o  $Cd_xZn_{1-x}Se$  (Zhong et al. 2003),  $CdSe_{1-x}Te_x$  (Bailey and Nie 2003) a polovodiče II–VI skupin ZnSe (Hines and Guyot-Sionnest 1998) a ZnO (Shim and Guyot-Sionnest 2001). Další skupinou úspěšně připravených materiálů jsou polovodiče typu IV–VI PbS (Hines and Scholes 2003), PbSe (Wehrenberg et al. 2002) a PbTe (Lu et al. 2004), či polovodičové nanokrystaly III–V skupin například InP (Talapin et al. 2002) a InAs (Cao and Banin 2000). Metodu vstřikování za horka lze použít i pro syntézu kovových nanočástic, například  $CoPt_3$  (Shevchenko et al. 2002). Novými materiály s vysokými luminiscenčními výtěžky jsou halidové perovskity  $CsPbX_3$  (X=Cl, Br, I) (Protesescu et al. 2015), nebo alternativní bezolovnaté perovskity  $Cs_2SnI_6$  (Wang et al. 2016).

## 2.3 Vlastnosti vybraných nanomateriálů

### 2.3.1 CdSe a CdSe/slupka materiály

#### Syntéza a modifikace

Kvantové tečky CdSe byly připraveny úspěšně vstřikováním za horka již původní syntézou (Murray et al. 1993). Bylo dosaženo nízké disperzity s odchylkou velikosti částic  $\sigma < 10\%$ , ale fotoluminiscenční vlastnosti připravených nanokrystalů byly slabé, kvantový výtěžek dosahoval pouze méně než 10%.

Původní syntéza ale byla vylepšována a upravována a vlastnosti připravených nanočástic byly zlepšeny. Optimalizací poměru Cd:Se a doby růstu k dosažení kvalitního povrchu krystalu bylo dosaženo kvantových výtěžků až 85% s nízkou relativní odchylkou velikosti částic  $< 5\%$  (de Mello Donegá et al. 2003).

Zvýšení fotoluminiscenčních kvantových výtěžků až na 90% bylo dosaženo i úpravou povrchu nanokrystalu pasivační anorganickou slupkou z polovodičového materiálu s větším zakázaným pásem. Další výhodou anorganické pasivační slupky je lepší fotostabilita core/shell částice. Nejvyšší stabilitu vykazují nanočástice CdSe se slupkou

ZnS, ale zároveň vykazují nejnižší fotoluminiscenční kvantové výtěžky (50%) (Dabbousi et al. 1997). Ty jsou nejvyšší (85%) pro pasivační slupky ZnSe (Reiss et al. 2002), kvantových výtěžků až 90% lze dosáhnout přípravou dvou pasivačních slupek z různých materiálů na jedno jádro, například nanočástice CdSe/CdS/ZnS (Talpin et al. 2004).

### Vlastnosti CdSe

Připravené nanokrystaly CdSe mívají krystalovou strukturu wurtzitu, při nižších teplotách růstu vzniká struktura sfaleritu. Tvar vzniklých krystalů bývá kulovitý, ale lze úpravou podmínek získat i jiné tvary nanokrystalů (de Mello Donegá et al. 2005). Selenid kademnatý má hustotu  $5,82 \text{ g/cm}^3$  a jeho efektivní protonové číslo je 44 (Cevik et al. 2008).

Metodou vstřikování za horka se dají připravit krystaly s velikostí 2-15 nm, kterým odpovídají emisní excitonová spektra s maximem v rozmezí 520-660 nm. Hodnoty FWHM se pro připravené krystaly typicky pohybují v rozmezí 27-40 nm, doby života excitovaných stavů se pohybují v rozmezí 20-30 ns (de Mello Donegá et al. 2003).

### Detekce ionizujícího záření

Nanočástice CdSe byly prvními studovanými ve spojitosti s možným použitím kvantových teček k detekci ionizujícího záření. Koncept využití nanočástic a jejich vlastností závislých na velikosti jako první potvrdili Létant a Wang v roce 2006 (Létant and Wang 2006a;b). Komerční kvantové tečky CdSe/ZnSe zabudovali do porézní skleněné matrice a vystavili  $\alpha$  záření (Létant and Wang 2006b) a 59 keV  $\gamma$  záření (Létant and Wang 2006a). I přes nízkou účinnost detekce se podařilo ukázat výhody a potenciál nanočástic a dosáhnout dvakrát lepšího rozlišení energie a vyšší světelných výtěžků než u klasických scintilačních krystalů NaI:Tl.

Výsledky Létanta a Wanga byly slibné, ale problémem kvantových teček CdSe/ZnSe se ukázala jejich nízká odolnost vůči vyšším dávkám záření. Vliv na fotoluminiscenční vlastnosti byl pozorovatelný už pro 0,1 Gy, ke snížení kvantových výtěžků o 50% docházelo po dávce 10 Gy (Stodilka et al. 2009) a k poklesu kvantového výtěžku na 0,2% docházelo po dávce 200 Gy  $\gamma$  záření o energii 662 keV (Withers et al. 2008). Ukázala se i závislost degradace na koncentraci a velikosti částic. Degradační efekt  $\gamma$  záření se snižoval se snižující se koncentrací nanočástic a zároveň se zvyšující se velikostí částic. Byl pozorován také jev hojení a částečného zotavení luminiscenčních vlastností po nějaké době od působení záření (Hobson et al. 2011).

Za příčinu degradace fotoluminiscenčních vlastností byla považována změna povrchových vlastností kvantových teček vlivem ionizujícího záření. Řešením nestabi-

lity nanočástic se ukázala příprava robustních pasivačních slupek za vzniku částic CdSe/CdS/Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S/ZnS (Delage et al. 2016).

Navíc se ukázalo, že při excitaci rentgenovým zářením kvantové tečky CdSe s masivními pasivačními slupkami mají subnanosekundové komponenty dosvitu. Ještě kratších dob dosvitu dosáhly nanoplátky CdSe, které vykazují kvantové omezení pouze v jednom směru. Nanesením těchto velice rychlých scintilačních nanočástic na objemové scintilační krystaly vznikají detektory schopny emitovat vyšší množství okamžitých fotonů v prvních 100 ps od interakce, což z nich činí velmi slibné materiály pro detektory s vysokým časovým rozlišením (Turtos et al. 2019; 2016).

### 2.3.2 CdTe

Dalším zástupcem polovodičových nanočástic připravovaných metodou vstřikování za horka je CdTe. Tellurid kademnatý si získal pozornost při výzkumu scintilačních nanomateriálů díky vyšším hodnotám hustoty a efektivního protonového čísla, než jakými disponuje selenid kademnatý, první scintilační nanomateriál. Tellurid kademnatý má hustotu 5,85 g/cm<sup>3</sup> a efektivní protonové číslo 50 (Cevik et al. 2008).

#### Syntéza

Syntéza CdTe metodou vstřikování za horka je založena na stejném principu jako původní syntéza dle Murrayho (Murray et al. 1993). Kovový tellur v TOP je smíchán s dimethylem kadmia a následně vstříknut do organického rozpouštědla (dodekylaminu) o vysoké teplotě (Talapin et al. 2001). Lze připravit částice o krystalové struktuře sfaleritu a velikosti od 2,5-7 nm a disperzitou velikosti částic <10%.

Alternativní cestou je použití oktadekanu jakožto organického rozpouštědla, kyseliny olejové nebo tetradekylfosfinové jako ligandu k rozpuštění prekurzoru kadmia v podobě oxidu kademnatého a telluru v tributylfosfinu, trihexylfosfinu nebo trioctylfosfinu. Různou kombinací použitých ligandů lze řídit tvar vznikajících krystalů. Použitými ligandy a teplotou lze řídit i vznikající krystalovou strukturu. Strukturální typ sfaleritu vzniká přednostně při nižších teplotách růstu a při použití silněji se vázajících ligandů jako je TOP, při přípravě za vyšších teplot a s použitím nasycených kyselin je preferovaná struktura wurtzitu (Yu et al. 2003). Vzniklé nanokrystaly měly velikost 2-11 nm s disperzitou <10%.

#### Optické vlastnosti

Velikostí částic lze ladit emisní spektrum od 530-760 nm a lze dosáhnout kvantových výtěžků až 70%. Pro nanočástice s vysokým kvantovým výtěžkem se FWHM pohy-

buje mezi 40-50 nm (Yu et al. 2003). Doby života excitovaných stavů se pohybují v rozmezí 14-20 ns (Haro-González et al. 2012).

Kvantové tečky CdTe lze rozptýlit ve vodě výměnou povrchových ligandů a to bez ztráty fotoluminiscenčních vlastností, na rozdíl od CdSe. Jejich možná disperze ve vodě je činí zajímavými pro značení biologických struktur (Yu et al. 2003).

### Detekce ionizujícího záření

Po úspěšné demonstraci použití kvantových teček pro detekci ionizujícího záření (Lé-tant and Wang 2006b) se zkoumaly i jiné materiály než původní CdSe. Jedním z nich díky již zmíněnému vyššímu efektivnímu protonovému číslu a hustotě při zachování podobně vysokých kvantových výtěžků byl telurid kademnatý. Vyšší intenzitu radioluminiscence koloidního roztoku CdTe po ozáření rentgenovým zářením než pro koloidní roztok CdSe ukázali Kang a kol. (Kang et al. 2011). Potenciál pro detekci ionizujícího záření prokázaly kvantové tečky CdTe v organických polymerních a skleněných maticích (Lawrence et al. 2010; 2012, Manickaraj et al. 2013). Připravené nanokompozity byly transparentní a poskytly scintilační odezvu, ale celková dosažená účinnost detekce byla nízká kvůli malému Stokesovu posunu, způsobujícímu samoabsorbci emitovaného záření, a nízké koncentraci kvantových teček v matici (při vyšších koncentracích docházelo k aglomeraci nanočástic (Manickaraj et al. 2013)).

Nižší schopnost absorpce IZ samotnými kvantovými tečkami CdTe byla kompenzována přípravou smíšených nanomateriálů. Byl vytvořen nanokompozit s nanočásticemi  $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ , které mají vyšší pohlcovací schopnost ale nižší kvantové výtěžky (Yao et al. 2010). Díky přenosu energie mezi částicemi byla intenzita radioluminiscence CdTe u nanokompozitu šestkrát vyšší než u pevného vzorku kvantových teček CdTe (Hossu et al. 2012). Na stejném principu bylo dosaženo 25x vyšší radioluminiscence nanokompozitu  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}/\text{CdTe}$  v porovnání s práškovým CdTe (Wang et al. 2013).

### 2.3.3 CdS

#### Vlastnosti

Dalším materiálem připraveným již při první demonstraci přípravy kvantových teček metodou vstříkávání za horka v roce 1993 (Murray et al. 1993) je CdS. Sulfid kademnatý má oproti výše zmíněným sloučeninám nižší hustotu  $4,69 \text{ g/cm}^3$ . Kryštaly o velikosti kolem 5 nm vykazují absorpční pás okolo 460 nm a emisní maximum okolo 470 nm, hodnoty FWHM méně než 30 nm ukazují na úzkou distribuci částic při použití metody vstříkávání za horka (Li et al. 2005). Kvantové výtěžky luminescence CdS jsou nižší než CdSe a CdTe, se slupkou ze sulfidu zinečnatého dosahuje



kvantových výtěžků pouze 20-30% (Steckel et al. 2004). Doby života se pohybují kolem 5 ns (Bekasova et al. 2013).

### Detekce ionizujícího záření

Kvůli nižším hodnotám kvantových výtěžků a hustoty nebylo věnováno sulfidu kadmnatému tolik pozornosti při vývoji nových scintilačních materiálů jako selenidu nebo telluridu. V posledních letech ale byla demonstrována schopnost kvantových teček CdS zvýšit světelné výtěžky plastových scintilátorů. Připravené nanokompozity využívají vyšších protonových čísel kvantových teček a přenosu energie mezi nimi a organickými scintilátory. Polymery kvantových teček CdS a polyvinyltoluenu (PVT) nebo 2,5-difenyloxazolu (PPO) měly více jak třikrát vyšší světelné výtěžky než samotné plastové scintilátory při detekci  $\beta$  a  $\gamma$  záření (Tam et al. 2018).

### 2.3.4 Směsné materiály

Metodou vstřikování za horka lze připravit i smíšené materiály jako CdSeS (Kong et al. 2016), CdZnS/ZnS (Liu et al. 2017), CdZnSe (Zhong et al. 2003) nebo CdSeTe (Bailey and Nie 2003). Tyto sloučeniny lze získat původní syntézou s měněním poměrů prekurzorů jednotlivých prvků. Složením a stechiometrií lze upravovat některé vlastnosti původních selenidů, telluridů a sulfidů. CdZnSe dosahuje například vysokých kvantových výtěžků fotoluminiscence 70-85% (Zhong et al. 2003), krystaly CdSeTe mohou mít posunuté emisní maximum až k 850 nm (Bailey and Nie 2003). Byly zkoumány radioluminiscenční vlastnosti CdSeS (Keskin et al. 2017), ale polymery kvantových teček CdSeS v PVT nedosáhly velkého zlepšení scintilačních vlastností (Crane et al. 2018). Lepších výsledků s nanokompozitem kvantových teček CdZnS/ZnS s PVT a barvivem 4,7-bis(2'-9',9'-bis[(2"-ethylhexyl)fluorenyl]-2,1,3-benzothiadiazole (FBtF) dosáhl Liu (Liu et al. 2017). Úspěšně připravil transparentní materiál s obsahem kvantových teček až 60 hm.%. Zvýšením efektivního protonového čísla organických scintilátorů a bez ztrát světelných výtěžků kvantových teček se podařilo připravit detektor ionizujícího záření s rozlišením 9,8% pro 662 keV  $\gamma$  záření  $^{137}\text{Cs}$ .

### 2.3.5 ZnO

#### Objemové krystaly ZnO

Jedním z materiálů, na které se podařilo metodu vstřikování za horka rozšířit je také oxid zinečnatý. Objemové krystaly oxidu zinečnatého jsou známy jako velmi rychlé scintilátory (doby dosvitu  $<1$  ns) (Simpson et al. 2003), ale mají poměrně nízké světelné výtěžky (Bourret-Courchesne et al. 2006). Za pokojové teploty trpí

silnou složkou luminiscence na poruchách s dlouhou dobou dosvitu ([van Dijken et al. 2000](#)). Ke zlepšení luminiscenčních vlastností a k potlačení dlouhé složky dosvitu se osvědčilo dopování  $\text{Ga}^{3+}$  a  $\text{La}^{3+}$  ([Özgür et al. 2005](#)). Toto vylepšení činí z objemových krystalů ZnO velmi zajímavým materiálem pro detektory záření s vysokým časovým rozlišením ([Dujardin et al. 2018](#)).

### ZnO-nanokompozitové scintilátory

Obecnou nevýhodou objemových krystalů je náročná příprava. Možnou cestou ke snížení nákladů na detektory využívajících vlastností oxidu zinečnatého je využití nanočástic oxidu zinečnatého. Příprava nanočástic je méně náročná a připravené částice si zachovávají vlastnosti objemového krystalu. Nevýhodou nanočástic je jejich samotná nízká zastavovací schopnost záření, je nutné zakomponovat nanočástice do matrice. Příprava matric s nanočásticemi oxidu zinečnatého bylo úspěšné, podařilo se připravit vysoce luminiscentní scintilátory se subnanosekundovým dosvitem ([Burešová et al. 2016](#), [Procházková et al. 2015; 2016](#)). Tyto materiály využívaly nanočástice oxidu zinečnatého dopovaného galiem, které byly připraveny fotochemickou metodou a vykazovaly excitonovou emisi kolem 390 nm, shodnou s objemovým krystalem. Použité nanočástice nevykazovaly tedy efekt kvantového omezení, ale i přesto dosahovaly slibných vlastností. Nanočástice ZnO v polystyrenu byly zkoušeny i pro detekci rentgenového záření v kombinaci s objemovými scintilátory, ale nedosahovaly vysokého světelného výkonu ([Turtos et al. 2019](#)).

### Kvantové tečky ZnO

Kvantové tečky ZnO mají velký potenciál díky krátké době života excitonů, odolnosti a netoxicitě oproti původním kvantovým tečkám, ale trpí stejně jako objemové krystaly nižšími světelnými výtěžky a složkou luminiscence na defektech. Zlepšit luminiscenční vlastnosti kvantových teček lze stejně jako u objemových krystalů dopováním kovy vzácných zemin, například přidáním lanthanu se zlepší kvantové výtěžky až na 78% ([Sun et al. 2012](#)).

Luminiscence kvantových teček ZnO se zlepší výrazně i přípravou nanokompozitu s nanočásticemi  $\text{CeF}_3$  ([Sahi and Chen 2013](#)). Nanomateriál vykazoval pouze excitonovou emisi oxidu zinečnatého posunutou ke kratším vlnovým délkám oproti objemovému krystalu. Díky přenosu energie z nanočástic  $\text{CeF}_3$ , které má vyšší pohlcovací schopnost, se zvýšila fotoluminiscence ZnO až třicetkrát a radioluminiscence čtyřikrát.

## Příprava vstříkáním za horka

Jedním ze způsobů přípravy kvantových teček ZnO je i metoda vstříkání za horka. Úpravou původní syntézy kvantových teček (Murray et al. 1993) připravili Shim a Guyot-Sionnest (Shim and Guyot-Sionnest 2001) úspěšně kvantové tečky oxidu zinečnatého. Do oleylaminu probublávaného kyslíkem je přidán diethyl zinku v oktadekanu. Tato směs je následně vstříknuta do TOPO zahřátého na vysokou teplotu a krystaly jsou ponechány růst. Takto připravené krystaly se strukturou wurtzitu mají velikost v řádu jednotek nm a disperzí velikostí <10%. Krystaly ZnO vykazují excitonovou emisi v rozmezí 335-350 nm a defektovou emisi okolo 550 nm. Jak zmíněno výše čisté krystaly ZnO disponují nízkými světelnými výtěžky a trpí dlouhou složkou dosvitu kvůli defektům, metodou vstříkání za horka však lze připravit i nanokrystaly oxidu zinečnatého dopovaným galliem (Wei et al. 2011). Kvantové tečky ZnO:Ga s různým obsahem gallia se připravují vstříknutím acetylacetonu zinku a acetylacetonu gallia v xylenu do oktadekanu s oleylaminem.

### 2.3.6 CsPbBr<sub>3</sub>

V posledních letech se velká pozornost věnuje optoelektrickým vlastnostem polovodičových halogenových perovskitů. Nanokrystaly organo-anorganických hybridních perovskitů CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) se ukázaly jako velmi efektivní ve fotovoltaických člancích, kde bylo dosaženo konverzní účinnosti přes 20% (Green et al. 2020). Zcela anorganické perovskity CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) ve formě nanokrystalů disponují také zajímavými luminiscenčními vlastnostmi a zaujaly především vyšší chemickou stabilitou oproti hybridním perovskitům. Připravené metodou vstříkání za horka překonávají svými vysokými kvantovými výtěžky a úzkými FWHM vlastnosti klasických chalkogenidových kvantových teček (Swarnkar et al. 2015). Mezi anorganickými perovskity se zkoumají především slibné luminiscenční vlastnosti CsPbBr<sub>3</sub> díky jeho nejsnazší přípravě.

#### Syntéza

Příprava nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> metodou vstříkání za horka využívá stejných principů jako původní syntéza CdSe (Murray et al. 1993), tedy využití organokovových prekurzorů a vstříknutí do organického rozpouštědla o vysoké teplotě. První syntézu provedli Protesescu a kol. s využitím olejanu cesného vstříknutého do bromidu olovnatého v oktadekanu (Protesescu et al. 2015). K rozpuštění PbBr<sub>2</sub> a stabilizaci koloidního roztoku nanokrystalů bylo využito oleylaminu a kyseliny olejové. Po 5 sekundách od vstříknutí je reakce ukončena ochlazením v ledové lázni.

Vznik jader a růst krystalů je velmi rychlý, většina růstu proběhne v prvních 1-3 sekundách. Velikost krystalů je tedy řízena především teplotou reakční směsi. Při

teplotách reakce mezi 140-200 °C vznikají krychlové krystaly o velikosti 4-15 nm (Protesescu et al. 2015).

Různým poměrem ligandů oleylaminu a kyseliny olejové se dá řídit tvar vznikajících krystalů. Mimo krychlových kvantových teček připravených v publikaci (Protesescu et al. 2015) lze připravit nanodestičky (nanoplatelets) (Liang et al. 2016), nanoplátky (nanosheets) (Liang et al. 2016) nebo nanodrátky (nanowires) (Imran et al. 2016).

Optické vlastnosti nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> lze ovlivnit i tvorbou smíšených halidů. Přípravou CsPb(Cl/Br)<sub>3</sub> lze posunout emisní spektrum nanokrystalů k modré oblasti, přípravou CsPb(Br/I)<sub>3</sub> k červené oblasti. Smíšené halidy lze získat smícháním stechiometrických poměrů solí PbX<sub>2</sub> (X=Cl, Br, I) (Protesescu et al. 2015).

Mezi slabší stránky nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> připravených touto metodou patří jejich nižší koloidní stabilita. Tu způsobuje především ztráta slabě vázaných povrchových ligandů během izolace a purifikace (De Roo et al. 2016), proto vznikly adaptace syntézy využívající i jiných povrchových ligandů. Jednou z nich je příprava CsPbBr<sub>3</sub> s využitím (3-aminopropyl)triethoxysilanu (APTES) místo oleylaminu (Zhang et al. 2018). Koloidní stabilitu i kvantový výtěžek až na 96% zvyšuje i použití směsi bromidu didodekyldimethylamonného s oleylaminem (Wu et al. 2018).

## Optické vlastnosti

Optické vlastnosti dělají z CsPbBr<sub>3</sub> velmi zajímavý materiál. Jeho emisní spektrum se pohybuje ve viditelné oblasti zhruba mezi 450-550 nm, dosahuje kvantového výtěžku až kolem 90%, nízkých hodnot FWHM mezi 12-42 nm a krátkých dob života 1-29 ns. Srovnatelných hodnot kvantových výtěžků a FWHM dosahují pouze core/shell materiály CdSe (Protesescu et al. 2015).

Oproti tradičním kvantovým tečkám CdSe mají nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub> ale několik výhod. Nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub> vykazují nejvyšší hodnoty kvantových výtěžků (90%) při velikosti 11 nm v režimu slabého kvantového omezení, zatímco pro vysoké kvantové výtěžky krystalů CdSe je nutný režim silného kvantového omezení, tedy menší rozměry krystalů. V oblasti silného kvantového omezení mají i malé rozdíly ve velikosti krystalů daleko větší vliv na absorpční a emisní vlastnosti jednotlivých krystalů. Vyšší koncentrace tradičních kvantových teček poté vykazují silné opakované pohlcování záření emitovaného menšími krystaly krystaly většími a přenos energie z menších krystalů na větší. Díky silné excitonové fotoluminiscenci nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> už při slabém kvantovém omezení jsou jejich vlastnosti daleko méně závislé na rozměrech krystalů a jsou stejné i v suspenzích a filmech (Swarnkar et al. 2015).

Nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub> v režimu slabého kvantového omezení vykazují emisi v zelené oblasti spektra. Při zmenšování rozměrů nanokrystalů se emisní spektrum posouvá do oblasti modré. Připravené kvantové tečky, nanoplátky nebo nanodrátky silně

kvantově omezené vykazují modrou emisi se zkrácenými dobami života až na nižší jednotky nanosekund (Imran et al. 2016, Liang et al. 2016). Na velikosti krystalu je závislý také Stokesův posun, roste se snižujícími se rozměry krystalu (Brennan et al. 2017).

### Detekce ionizujícího záření

Nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub> mají výrazný potenciál pro detekci ionizujícího záření díky vysoké hodnotě protonových čísel, především olova. Vysoká absorpční schopnost spolu s vysokými kvantovými výtěžky dělá z nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> zajímavé scintilační materiály, které svou radioluminiscencí (21000 fotonů/MeV) ve formě koloidního roztoku při excitaci  $\gamma$  zářením převyšují vlastnosti komerčního scintilačního krystalu LuAG:Ce (18000 fotonů/MeV) (Zhang et al. 2019).

Výraznou výhodou nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> jsou stejné luminiscenční vlastnosti při vyšších koncentracích jako v koloidních roztocích (Swarnkar et al. 2015). To umožňuje přípravu filmů z nanočástic CsPbBr<sub>3</sub>, které netrpí velkou reabsorpcí a přenosy energie. Filmy připravené z nanoplátek CsPbBr<sub>3</sub> jsou velmi citlivé na rentgenové záření a svými radioluminiscenčními vlastnostmi konkurenceschopné scintilačním objemovým krystalům (Chen et al. 2018, Zhang et al. 2019). Oproti objemovým krystalům navíc disponují velmi úzkými FWHM a krátkými dobami dosvitu (44,6 ns při excitaci 661 keV  $\gamma$  zářením <sup>137</sup>Cs) (Chen et al. 2018).

## 2.4 Závěr rešerše

Podstatné vlastnosti nanomateriálů, které lze připravit metodou vstřikování za horka a mají potenciál pro detekci ionizujícího záření, jsou shrnuty v Tab. 2.1.

Tab. 2.1: Porovnání vlastností scintilačních nanomateriálů na základě údajů získaných v rešerši. PL udává fotoluminiscenční kvantové výtěžky,  $\lambda_{em}$  je vlnová délka emisního maxima a  $\tau$  je doba dosvitu.

Materiál	$\rho$ [g/m <sup>3</sup> ]	PL [%]	$\lambda_{em}$ [nm]	FWHM [nm]	$\tau$ [ns]	literatura
CsPbBr <sub>3</sub>	4,75	90	450-550	12-40	1-29	(Protesescu et al. 2015)
CdSe/shell	5,82	90	520-660	27-40	20-30	(de Mello Donegá et al. 2003)
CdTe	5,85	70	530-760	40-50	14-20	(Yu et al. 2003)
CdS	4,69	30	470	30	5	(Li et al. 2005)
ZnO	5,61	78	360	22	<1	(Sahi and Chen 2013)

Pro nové scintilační materiály jsou důležité vysoké světelné výtěžky a krátké doby dosvitu se subnanosekundovými příspěvky. Zároveň je ale důležité, aby byly schopny efektivně absorbovat vysokoenergetické fotonové záření, což vyžaduje vysokou hodnotu hustoty a efektivního protonového čísla.

Klasické chalkogenidové kvantové tečky limituje v detekci ionizujícího záření nízká absorpční schopnost. Připravené matrice s klasickými kvantovými tečkami (CdSe, CdTe) většinou trpí nízkou účinností detekce a znovu pohlcováním záření (Lawrence et al. 2010; 2012, Manickaraj et al. 2013). Potenciál pro detektory s vysokým časovým rozlišením mají kvantové destičky CdSe se subnanosekundovými dosvity v kombinaci s objemovými scintilátory (Turtos et al. 2016).

Nanočástice ZnO:Ga také dosahují velmi krátkých subnanosekundových dosvitů, ale zároveň trpí nízkou detekční schopností a nízkými světelnými výtěžky (Turtos et al. 2016).

Velmi zajímavým materiálem pro detekci ionizujícího záření se stávají tedy i nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub>, které svými luminiscenčními vlastnostmi v mnohém překonávají klasické kvantové tečky. Připravené filmy těchto nanočástic navíc disponují vlastnostmi, které v mnohém překonávají i objemové scintilační krystaly (viz Tab.2.2). Kvůli jejich potenciálu se budu jejich přípravě metodou vstřikování za horka věnovat v experimentální části své bakalářské práce.

Tab. 2.2: Porovnání vlastností filmu nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> a objemových scintilačních krystalů. RL udává relativní srovnání amplitudy radioluminiscence v emisním maximu po vystavení rentgenovému záření,  $\lambda_m$  udává vlnovou délku emisního maxima,  $d$  je tloušťka detekčního materiálu a  $\tau$  je doba dosvitu. Údaje převzaty z (Chen et al. 2018).

Materiál	RL	$\lambda_m$ [nm]	FWHM [nm]	$d$ [mm]	$\tau$ [ns]
CsPbBr <sub>3</sub> QD	100	530	12-40	0,1	44,6
CsI:Tl	185	565	155	5,0	1000
Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	7,0	490	160	3,0	300
YAlO <sub>3</sub> :Ce	19,4	380	55	0,6	10 <sup>2</sup> – 10 <sup>4</sup>
PbWO <sub>4</sub>	0,35	440	120	5,0	10 <sup>2</sup> – 10 <sup>4</sup>

## 3. Experimentální část

### 3.1 Vakuová linka

Součástí mé bakalářské práce bylo sestavení vakuové linky a osvojení si metodiky práce na ní. Vakuová linka je aparatura umožňující práci za sníženého tlaku nebo v inertní atmosféře, proto se využívá při syntézách látek citlivých na vzdušnou vlhkost nebo kyslík. Jedná se o aparaturu vhodnou k provádění syntéz metodou vstřikování za horka.

Existují dva typy vakuové linky, které se liší svojí konstrukcí. První část mojí práce byla prováděna na vakuové lince, jejíž základem je jedna skleněná trubice, která vede jak vakuum, tak inertní plyn. Zbytek práce byl vykonán na běžnějším typu vakuové linky se stávající se ze dvou trubicí, z nichž jedna vede vakuum a druhá inertní plyn.

#### 3.1.1 První vakuová linka

##### Popis aparatury

Základem první sestavené vakuové linky je jedna skleněná trubice, která propojuje všechny části aparatury a vede jak inertní plyn, tak vakuum. Trubice je tvořena ze dvou dílů, které jsou pevně spojeny, a opatřena deseti vývody podél celé délky. Vývody jsou opatřeny kohouty umožňujícími jejich otevření, či zavření. Na vývody se připojují jednotlivé části aparatury jako reakční baňka, bublačka atd. Na jednom konci je trubice zatavena, na druhém je otvor opatřený těsněním a vedoucí do větve vakuové pumpy.

Větev vakuové pumpy je napojena hadicí na skleněnou trubici. Hadice je opatřena v polovině kohoutem, který umožňuje odpojit v případě potřeby vakuovou pumpu od zbytku aparatury. Hadice vede k vymrazovačce, která slouží ke zkapalňování plynů vzniklých při reakcích prováděných v aparatuře. Tak bude chráněna pumpa před možným poškozením v důsledku vystavení chemikáliím unikajících z reakce. Z vymrazovačky vede hadice poté přímo k vakuové pumpě.





Obr. 3.1: Sestavená vakuová linka.

Další funkční části aparatury jsou připojovány na ostatní vývody ze skleněné trubice. Jedná se o měřič tlaku v aparatuře, pojistnou bublačku a větev přivádějící inertní plyn. Měřič tlaku je přes trubičku napojen na jeden z vývodů skleněné trubice a sleduje tlak v aparatuře. Je zároveň propojen s řídicím zařízením od firmy Vacuum-Brand, které ovládá uzávěr vakuové pumpy a reguluje tak tlak v aparatuře. Na další vývod je napojena přes hadici pojistná bublačka naplněná glycerolem. Její hlavní funkcí je zabránit možnému natlakování aparatury, umožňuje však také kontrolovat rychlost proudění inertního plynu aparaturou.

Poslední stálou částí aparatury je větev přívodu inertního plynu. Při mé práci byla používána tlaková láhev dusíku, ta byla připojena hadicí přes kontrolní bublačku a umělohmotnou sušící trubičku k jednomu z vývodů skleněné trubice. Kontrolní bublačka naplněná glycerolem umožňuje kontrolovat rychlost průtoku dusíku a regulovat ho. Sušící trubička je naplněna silikagelem a zabraňuje vstupu vody přítomné v přiváděném plynu do aparatury. Sestavená vakuová linka se všemi částmi je na Obr. 3.1.

Na ostatní vývody lze přes hadice připojit reakční aparaturu. Reakce jsem prováděl v trojhrdlých reakčních baňkách umístěných v topných hnízdech nad magnetickou míchačkou. Prostřední hrdlo baňky bylo napojeno hadicí přímo na vakuovou linku, případně přes chladič. Teplota reakce byla regulována řídicí jednotkou Winkler WRT-2000, která ovládala topné hnízdo na základě teploty získané teplotním čidlem zavedeným jedním z postranních hrdel baňky. Druhé postranní hrdlo baňky bylo většinou opatřeno septem, přes něž mohly být pomocí injekční stříkačky přidávány nebo odebírány chemikálie. Vakuová linka se dvěma připojenými reakčními baňkami je na Obr. 3.2.



Obr. 3.2: Vakuová linka s připojenými reakčními baňkami v topných hnízdech.

### Bezpečnost práce

Základním předpokladem pro bezpečnou práci na vakuové lince je její správné a bezpečné sestavení. Jelikož se velká část aparatury evakuuje, existuje stejně jako při veškeré práci na aparatuře za sníženého tlaku nebezpečí imploze. To zvyšuje nároky na jednotlivé části aparatury a na jejich vzájemné propojení. Pro bezpečnou práci je nutné, aby

- chemické nádobí připojené k evakuované části vakuové linky bylo stavěno k práci za sníženého tlaku, zároveň nesmí být prasklé, či jiným způsobem poškozené,
- hadice napojené na aparaturu byly stavěny na práci za sníženého tlaku a byly řádně upevněny svorkou k aparatuře,
- zábrusy skleněného nádobí bylo namazané tukem, nebo chráněny teflonovým těsněním,
- jednotlivé kusy chemického nádobí byly zajištěny ve stabilní poloze,
- byla aparatura celkově sestavena tak, aby v žádné části aparatury nebylo nežádoucí pnutí, které by zvyšovalo namáhání materiálu.

Další nebezpečí při práci na vakuové lince je spojené s vymrazovačkou. Zde se mohou zkapalnit nejen plyny vzniklé v reakční aparatuře, ale i kyslík. Kapalný kyslík je silné oxidační činidlo, proto je nutné zamezit jeho přítomnosti v aparatuře, obzvláště pracuje-li člověk s organickými látkami, s nimiž tvoří kyslík výbušné směsi. Důležitá je proto vzduchotěsnost aparatury a správné uvedení vakuové linky do provozu.

### Evakuace vakuové linky

1. Zkontrolujte uzavření všech větví vakuové linky.
2. Otevřete větve vedoucí k měřiči tlaku a k vakuové pumpě.
3. Zapněte zařízení pro řízení tlaku, nastavte požadovanou hodnotu.
4. Zapněte vakuovou pumpu a zapněte na přístroji řízení vakua odsávání aparatury.
5. Po dosažení vakua zasuňte vymrazovačku do nádoby s kapalným dusíkem. Je nutné ji umístit až po vyčerpání veškerého vzduchu, aby nedošlo ke zkapalnění kyslíku.
6. Otevřete větev vakuové linky vedoucí k reakční aparatuře.

Aparatura je nyní připravena k práci pod vakuem.

### Uvedení vakuové linky pod inertní atmosféru

1. Uvedte aparaturu pod vakuum dle postupu výše.
2. Uzavřete větve reakční aparatury a následně vakuové pumpy.
3. Otevřete ventily tlakové láhve s dusíkem a následně otevřete větev s přívodem dusíku k vakuové lince.
4. Po dosažení atmosférického tlaku v aparatuře otevřete pojistnou bublačku.
5. Otevřete větev reakční aparatury.

Aparatura je nyní pod inertní atmosférou.

### Vypnutí vakuové pumpy

1. Odpojte větev vakuové pumpy od zbytku aparatury
2. Vypněte vakuovou pumpu
3. Opatrně odstraňte nádobu s kapalným dusíkem a zkontrolujte nepřítomnost kapalného kyslíku (kapalný kyslík má modrou barvu)
4. Nyní můžete zavzdušnit větev vakuové pumpy.

V případě přítomnosti kapalného kyslíku je nutné postupovat velmi opatrně, vrátit nádobu s kapalným dusíkem zpět na místo, vypnout vakuovou pumpu a zatáhnout ochranné sklo digestoře. Následně vyčkat na pomalé odpaření veškerého kapalného dusíku a kyslíku.

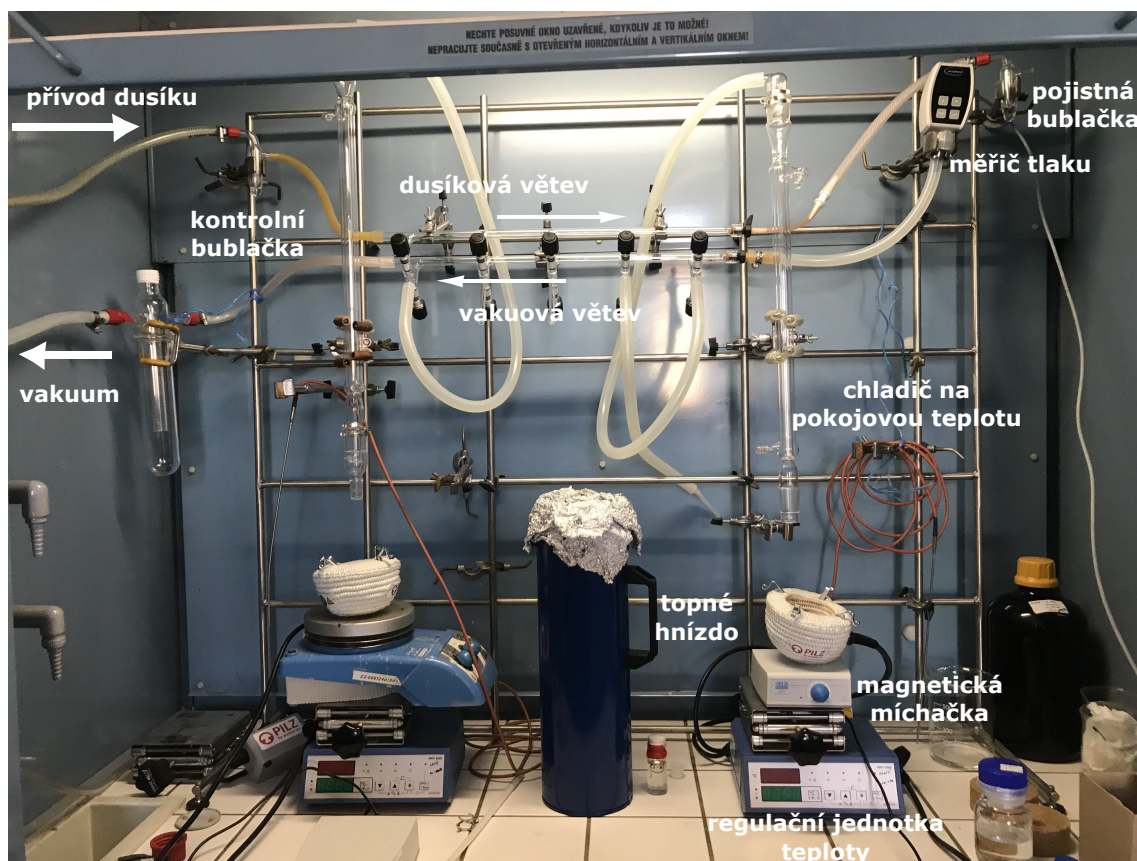


### Zavzdušnění aparatury

1. Odpojte větev reakční aparatury.
2. Odpojte větev vakuové pumpy, nebo uzavřete větev přívodu dusíku.
3. Opatrně zavzdušněte vakuovou linku otevřením větve, která je ve styku s vnější atmosférou.

### 3.1.2 Druhá vakuová linka

Druhá sestavená linka byla běžnějšího typu (Obr. 3.3) a sestávala se ze dvou trubice, každá představující vlastní větev aparatury. Ve vakuové větvi byla na jeden konec trubice připojena přes vymrazovačku vakuová pumpa, druhý konec trubice byl přes hadičku ukončen měřičem tlaku. Do trubice druhé větve byl veden inertní plyn z tlakové lahve přes kontrolní bublačku. Větev inertního plynu pak byla ukončena jistící bublačkou.



Obr. 3.3: Vakuová linka se dvěma trubicemi.

Obě skleněné trubice jsou pak propojeny na společné vývody k reakčním baňkám opatřené kohouty. Ty umožňují uzavírání a otevírání přístupu k jednotlivým větvím, tedy přístupu vakua nebo inertního plynu do reakčních baněk.

Velkou výhodou této vakuové linky oproti první je daleko jednodušší manipulace při práci. Při přepínání mezi vakuem a inertním plynem stačí pouze zavřít kohout od vakuové větve a otevřít kohout k větvi s inertním plynem a není nutné opakovaně přivádět celou aparaturu pod vakuum nebo ji plnit dusíkem jako tomu bylo u předchozí aparatury. Nižší množství potřebných úkonů také výrazně snižuje pravděpodobnost chybné manipulace a zvyšuje bezpečnost práce.

## 3.2 Syntéza CsPbBr<sub>3</sub>

### 3.2.1 Metoda přípravy

#### Chemikálie

Oleylamin (70%, Sigma-Aldrich), kyselina olejová (90%, Sigma-Aldrich), PbBr<sub>2</sub> (99,999%, Sigma-Aldrich), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99,9%, Sigma-Aldrich), 1-oktadekan (90%, Sigma-Aldrich), toluen (99,8%, Sigma-Aldrich), hexan (bezvodný, 98%, Sigma-Aldrich).

#### Obecný postup

Syntéza CsPbBr<sub>3</sub> na vakuové lince metodou vstřikování za horka je schématicky znázorněna na obrázku Obr. 3.4 a lze ji rozdělit do čtyř kroků:

##### 1. Sušení chemikálií.

Jelikož je CsPbBr<sub>3</sub> a samotná syntéza citlivá na přítomnost vody, je nutné používané chemikálie před samotnou syntézou vysušit. To lze provést zahříváním chemikálií za současného míchání a při sníženém tlaku.

K odstranění veškeré přítomné vody je vhodné vysušit před syntézou i samotnou aparaturu. Odstranění nasorbovaných molekul vody na aparaturu bylo prováděno zahřátím skleněných částí aparatury horkovzdušnou pistolí za sníženého tlaku.

##### 2. Příprava olejanu cesného.

Olejan cesný byl připravován z kyseliny olejové a CsCO<sub>3</sub> ve vysokovroucím nepolárním rozpouštědle oktadekanu. Směs se na vakuové lince zahřeje a ponechá reagovat do doby, než se veškerý uhličitán cesný rozpustí. Připravený olejan cesný je skladován do použití v inertní atmosféře, buď v baňce napojený na vakuové lince, nebo v lavičce naplněné dusíkem.

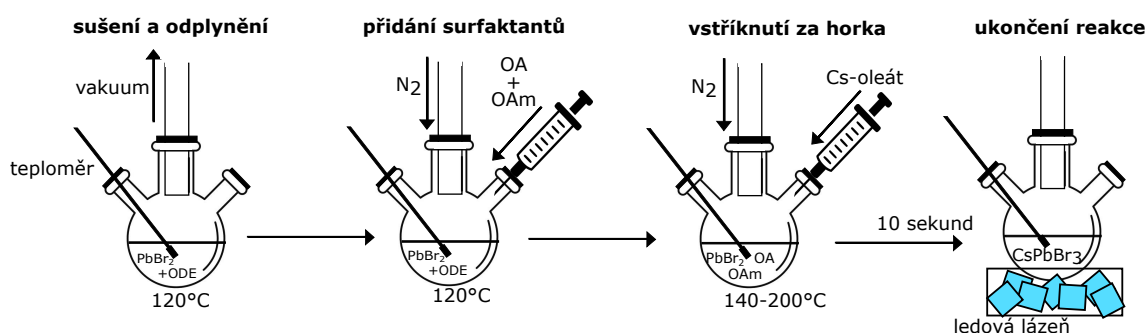
##### 3. Příprava CsPbBr<sub>3</sub>.

Při syntéze CsPbBr<sub>3</sub> jsem vycházel z bromidu olovnatého. Prášek PbBr<sub>2</sub> v oktadekanu byl sušen zahříváním pod vakuem. Následně je přidán v dusíkové

atmosféře za stálého zahřívání vysušený oleylamin a vysušená kyselina olejová a směs se ponechá reagovat, dokud se veškerý bromid nerozpustí. Poté se teplota směsi zvýší na teplotu syntézy a je vstříknut připravený olejan cesný. Po uplynutí určené doby několika sekund je reakční směs ochlazena v ledové lázni na pokojovou teplotu.

#### 4. Izolace a příprava pro charakterizaci

Připravené krystaly CsPbBr<sub>3</sub> v oktadekanu byly převedeny do centrifugačních zkumavek. Následně byly krystaly CsPbBr<sub>3</sub> odděleny centrifugací (10 min při 5 000 ot./min na centrifuze MPW 350). Oktadekan byl poté odlit a ze sedimentu byly odebrány vzorky pro měření rentgenové difrakce a radioluminiscence. Následně byl zbytek sedimentu po centrifugaci dispergován v toluenu a byly odebrány vzorky pro měření absorpčních a fotoluminiscenčních spekter.



Obr. 3.4: Schéma přípravy CsPbBr<sub>3</sub> metodou vstřikování za horka.

### 3.2.2 Charakterizace

#### Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce je instrumentální metoda využívající rozptylu rentgenového záření na krystalografických rovinách krystalů. Při rozptylu záření pod určitým úhlem dochází ke konstruktivní interferenci záření odraženého od určitého druhu krystalové roviny a na detektoru je viditelný nárůst signálu (pík). Na základě úhlů difrakčních maxim lze porovnáním s databází určit krystalovou strukturu zkoumané látky. Vztah mezi difrakčním úhlem  $\theta$  a meziorovninou vzdáleností  $d$  dané krystalické roviny popisuje Braggova rovnice

$$2 \cdot d \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (3.1)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření a  $n = 1, 2, 3, \dots$

Rentgenová difrakce nám může poskytnout také kvantitativní informaci o vzorku. V případě přítomnosti více krystalografických fází v měřeném vzorku lze na základě intenzity difrakčních píků určit poměrné zastoupení obou fází pomocí metody RIR (Reference Intensity Ratio). Ta je založena na srovnání nejintenzivnější difrakční

linie určované fáze s nejintenzivnější difrakční linií referenčního vzorku (nejčastěji korund Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kdy vzorek měřený vzorek 50hm.% tvoří určovaná fáze a 50hm.% tvoří fáze korundu. Získá se tak korundové číslo  $RIR = \frac{I}{I_C}$ , které je konstantou. Pokud známe korundová čísla fází naměřených v difraktogramu lze z poměru jejich intenzity  $I$  určit jejich hmotnostní zlomky  $w$  pomocí vztahu

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{(RIR)_i}{(RIR)_j} \cdot \frac{w_i}{w_j}, \quad (3.2)$$

kde  $i$  a  $j$  jsou dvě různé fáze.

Další informací, kterou nám může poskytnout rentgenová difrakce, je velikost částic vzorku (krystalitů-koherentních krystalových zón). Na difraktogramu jsou jednotlivé difrakční linie rozšířené a jedním z vlivů způsobující rozšíření je právě velikost částic. Vztah mezi rozšířením píku a velikostí krystalitů popisuje Scherrerova rovnice

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{l_{hkl} \cdot \cos\theta_{hkl}}, \quad (3.3)$$

kde  $K$  je Scherrerova konstanta,  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření a  $l_{hkl}$  je velikost krystalitu počítaná z difrakčního píku na úhlu  $\theta_{hkl}$  odpovídající krystalografické rovině popsané Millerovými indexy  $hkl$ .

Rozšíření píků ovlivňují ale i jiné faktory jako je například odezva přístroje, nebo mikrostrukturální napětí. Po eliminaci instrumentálního vlivu lze rozlišit vliv velikosti krystalitů a vliv mikrostrukturálního napětí pomocí Williamsovy-Hallovoy lineari-zace. Jednotlivé difrakční píky se vynesou jako závislost  $\beta \cdot \cos\theta$  na  $\sin\theta$  a proloží se přímkou ve tvaru  $f(x) = p1 \cdot x + p2$ . Poté

$$p2 = \frac{K \cdot \lambda}{l} \quad (3.4)$$

kde  $l$  je velikost krystalitů.

Rentgenová difrakce byla měřena na přístroji Rigaku MiniFlex 600, který využívá geometrie  $\theta - 2\theta$  a rentgenového záření linie K<sub>α</sub> měděné anody ( $\lambda_X = 0,154184\text{nm}$ ). Vzorek pro měření rentgenové difrakce byl odebírán po centrifugaci reakční směsi a odlití oktadekanu. Suspenze ze dna centrifugační zkumavky byl nanosena na hrubý povrch skleněné destičky, která byla následně byla umístěna do přístroje.

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

### Fotoluminiscenční vlastnosti

Fotoluminiscence vzorku byla měřena pomocí spektrometru FluoroMax Plus od firmy Horiba. Vzorek byl měřen v křemenné kyvetě ve formě koloidního roztoku nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> v toluenu a při posledním experimentu v hexanu. Byla měřena excitační a emisní spektra. Excitační spektrum podává informaci o závislosti

intenzity fotoluminiscence na excitační vlnové délce. Intenzita fotoluminiscence při měření excitačních spekter byla snímána přibližně v emisním maximu vzorku. Emisní spektrum udává poměrnou část emitovaných fotonů v závislosti na vlnové délce, excitační vlnovou délkou pro sledování emise vzorku bylo voleno maximum excitačního spektra.

### Absorpční vlastnosti

Absorpční spektra byla měřena na koloidním roztoku nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> v toluenu a při posledním experimentu v hexanu. Měření bylo prováděno na UV-VIS spektrometru Varian Cary 100 v křemenných kyvetách.

### Radioluminiscenční vlastnosti

Radioluminiscenční spektra byla měřena na aparatuře na Fyzikálním ústavu AV ČR vedoucí mé práce Ing. Kateřinou Tomanovou. 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.

Vzorek byl připravován ze sedimentu po centrifugaci připravených nanokrystalů. Ten byl nanesen špachtlí na obdélník černé čtvrtky. Připravené nanokrystalové vzorky jsou porovnávány s práškem objemového krystalu Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BGO).

### Transmisní elektronová mikroskopie

Vzorek koloidního roztoku připravených nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> byl měřen elektronovým mikroskopem Ing. Ivem Jakubcem, CSc. z Ústavu anorganické chemie AV ČR.

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie (TEM) vznikají pomocí elektronového svazku, kterým je vzorek ozářen. Některé elektrony se ve vzorku difraktují a jiné projdou. Na základě zobrazení prošlých elektronů lze získat snímek vzorku s vyšším rozlišením než jakého mohou dosáhnout optické mikroskopy.

Informaci o vzorku lze získat i z difraktovaných elektronů. Lze je zobrazit metodou SAED (Selected Area Electron Diffraction), kde pro monokrystal každý bod odpovídá rozptylu záření na určité krystalové rovině a jeho vzdálenost od středu difrakčního obrazce odpovídá dané mezirovinné vzdálenosti. V případě vzorku s mnoha krystaly o náhodné orientaci se z bodů stávají kružnice. Na základě snímku SAED lze identifikovat krystalovou strukturu vzorku.

Vyhodnocení SAED snímku jsem prováděl pomocí programu ProcessDiffraction, který je schopen převést snímek na záznam závislosti intenzity integrované přes danou



kružnici na mezirovné vzdálenosti. Tento záznam jsem následně porovnával s difrakčními maximy záznamu z ICDD PDF-2 databáze.

### 3.2.3 První syntéza

#### Postup

První syntéza CsPbBr<sub>3</sub> vycházela z původní syntézy (Protesescu et al. 2015) a zároveň byla prvním experimentem prováděným na sestavené vakuové lince. V prvním kroku byl sušen oleylamin a kyselina olejová. Obě chemikálie byly napipetovány v množství 5 ml do 25ml trojhrdlých baněk a sušeny současně na vakuové lince při 120 °C po dobu 1 hodiny. Tyto baňky byly připojené k vakuové lince pomocí jehly, která byla upevněna k hadičce a kterou bylo propíchnuto septum na vrchním hrdle baněk. Při tomto způsobu zapojení ukazoval tlakoměr tlak 25 mbar.

Po uplynutí dané doby byly baňky vyměněny za 25ml trojhrdlou baňku s 5 ml oktadekanu pro syntézu CsPbBr<sub>3</sub> a za 100ml trojhrdlou baňku obsahující směs pro přípravu olejanu cesného. Olejan cesný měl být připravován z 0,814 g CsCO<sub>3</sub>, 2,5 ml kyseliny olejové a 40 ml oktadekanu. S velkou pravděpodobností jsem v tomto kroku zapomněl přidat do reakční směsi olejanu cesného kyselinu olejovou.

Reakční směs měla být zahřívána po dobu 1 hodiny pod vakuem k vysušení chemikálií, ale aparatura nebyla schopna se dostat na dostatečně vysoké hodnoty podtlaku. Připojení baněk přes jehlu nebylo vhodné a kvůli netěsnostem aparatury nebyla pumpa schopna odčerpávat vzduch dostatečnou rychlostí. Proto byly reakční baňky zaplněny dusíkem a proběhla výměna jehel za trubičky, které byly zavedeny do baněk otvorem vytvořeným v septu. Těsnost tohoto uspořádání byla daleko lepší a po zapnutí vakuové pumpy se vakuová linka dostala na tlak zhruba 85 mbar. Následovalo zahřívání po dobu jedné hodiny k vysušení chemikálií.

Po uplynutí hodiny byla aparatura naplněna dusíkem. Pod proudem dusíku bylo do 5 ml vysušeného oktadekanu nasypáno 0,069 g bromidu olovnatého. Jelikož na vrchním hrdle baňky byla zavedena trubička s přívodem dusíku, bylo nutné prášek vsypat do baňky postranním hrdlem, což vedlo k ulpění části prášku na stěnách. Většina prášku byla převedena do oktadekanu nakláněním baňky. Pod proudem dusíku byl také na baňku připojen chladič.

Následně byla odpojena od vakuové linky větev s reakční baňkou pro přípravu olejanu cesného. Reakční baňka zůstala po odpojení od vakuové linky naplněna dusíkem. Reakční směs byla poté zahřívána na 150 °C a ponechána reagovat. Zbytek vakuové linky s připojenou baňkou obsahující bromid olovnatý byl přiveden pod vakuem a obsah baňky byl znovu sušen po dobu 1 hodiny při 120 °C.

Po uplynutí hodiny byla aparatura přivedena pod dusíkovou atmosféru a k bromidu olovnatému bylo injekční stříkačkou přidáno nejdříve 0,5 ml oleylaminu a následně 0,5 ml kyseliny olejové. Při zahřívání na 120 °C byla směs ponechána reagovat zhruba 30 minut, než se rozpustil veškerý bromid olovnatý. Nyní bylo nutné zvýšit teplotu na 190 °C a vstříknout 0,4 ml připraveného olejanu cesného. Avšak ani při zahřívání reakční baňky k přípravě olejanu cesného po delší dobu než v syntéze dle (Protesescu et al. 2015) se nepodařilo rozpustit veškerý uhličitan cesný.

V tuto chvíli jsem si uvědomil, že jsem pravděpodobně nepřidal kyselinu olejovou do reakční směsi pro přípravu olejanu cesného. Jelikož se ale část uhličitanu rozpustila, doba trvání experimentu byla dlouhá a jelikož se jednalo o první orientační syntézu byla reakční směs použita k syntéze. Injekční stříkačkou byla nabrána přes septum a následně byla přes septum v objemu 0,4 ml vstříknuta do směsi s bromidem olovnatým. Po 10 sekundách od vstříknutí byla reakční směs zchlazena v ledové lázni na pokojovou teplotu. Následovala izolace a příprava na charakterizaci dle výše popsaného obecného postupu.

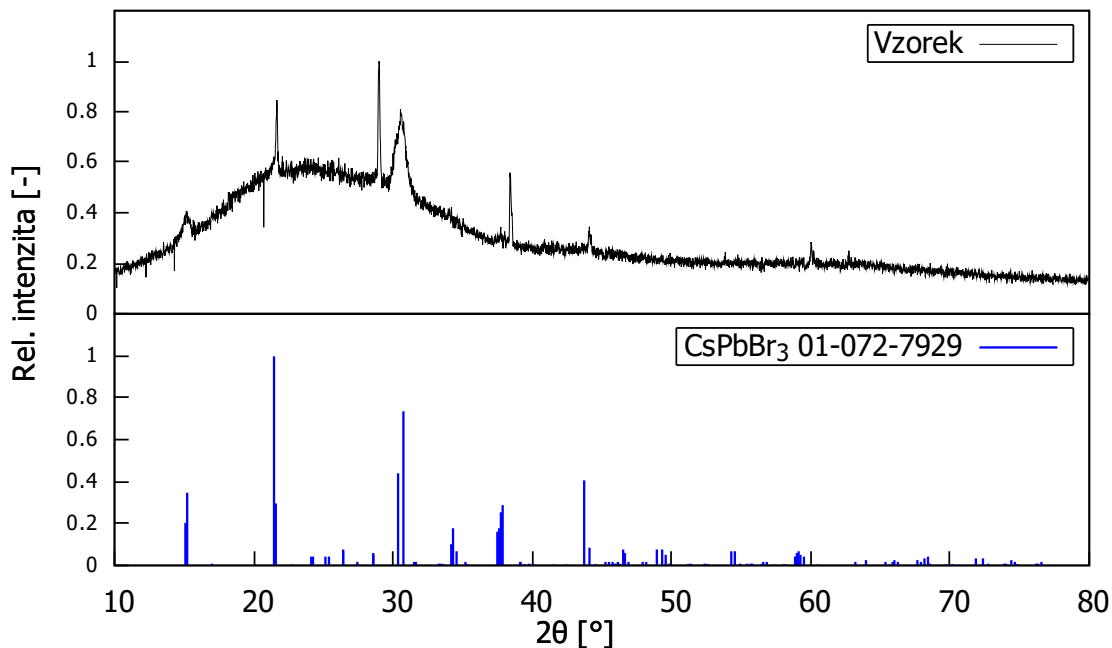
## Výsledky a diskuze

Při syntéze vzniklo poměrně malé množství částic. Byly odebrány vzorky pro měření rentgenové difrakce a radioluminiscence. Po dispergování zbylých částic v toluenu vykazoval roztok po ozáření UV světlem z baterky zelenou emisi, ukazující na možnou přítomnost nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub>.

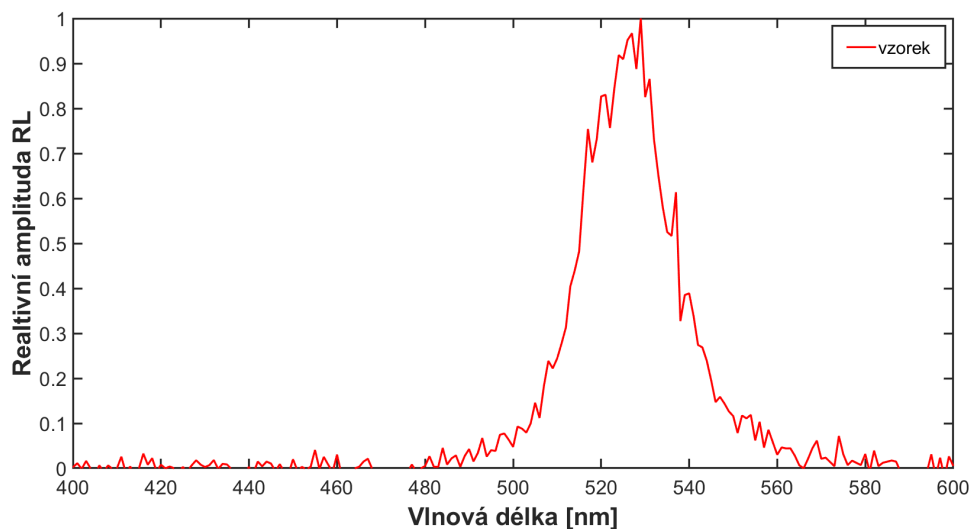
Na změřeném difraktogramu (Obr. 3.5) připraveného vzorku odpovídají difrakční maxima fázi ortorombického CsPbBr<sub>3</sub>, kvůli zvýšenému pozadí způsobeného amorfní fází pravděpodobně nezreagovaných prekurzorů reakce nelze krystalickou strukturu určit s jistotou. Rozšířené píky ukazují na malou velikost částic, úzké píky na přítomnost i větších krystalů.

Radioluminiscenční spektrum (Obr. 3.6) má emisní maximum zhruba na 530 nm, což odpovídá excitonové emisi CsPbBr<sub>3</sub> (Chen et al. 2018). Radioluminiscence byla ale málo intenzivní, jak je vidět z tvaru emisního píku.

Rentgenová difrakce a měření radioluminiscence poukazují na přítomnost fáze ortorombického CsPbBr<sub>3</sub>, ale zároveň ukazují na nízkou kvalitu připraveného vzorku. Výsledky syntézy byly zapříčiněny chybami při přípravě. Nepodařilo se připravit olejan cesný jelikož jsem zapomněl přidat kyselinu olejovou do reakční směsi, ale nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> mohly vzniknout díky částečnému rozpuštění uhličitanu i bez přítomnosti kyseliny olejové. Navzdory tomu přinesla první syntéza důležité poznatky o postupu přípravy i o samotné aparatuře.



Obr. 3.5: Difraktogram připraveného vzorku při první syntéze CsPbBr<sub>3</sub>, srovnání s záznamem ortorombického CsPbBr<sub>3</sub>.



Obr. 3.6: Radioluminiscenční spektrum připraveného vzorku CsPbBr<sub>3</sub> při první syntéze.

Při experimentu se ukázalo použití jehel k zavedení vakua jako nevhodné, protože s tímto uspořádáním nemohlo být dosaženo nízkých tlaků v baňce. V důsledku toho nemuselo dojít k dobrému prosušení chemikálií při prvním kroku a mohlo to vést k přítomnosti vody při reakci.

Zavedení trubiček skrz septum se ukázalo v průběhu experimentu jako daleko efektivnější metoda a dosažený tlak se podařilo snížit, ale i přesto aparatura nebyla zcela těsná a docházelo ke vniku vzduchu do aparatury. K tomu docházelo zejména při

přepínání vakuové linky z vakua na inertní atmosféru, protože při tomto úkonu bylo nutné odpojit vakuovou pumpu od aparatury před začátkem zavádění dusíku do aparatury. V prodlevě, která byla dána konstrukcí mé vakuové linky, mezi odpojením pumpy a zavedením dusíku vnikal do aparatury vzduch, který nebyl odčerpáván.

Proto bylo před dalším experimentem provedeno lepší utěsnění jednotlivých spojení. Po testování se zlepšila těsnost aparatury a bylo možné dosáhnout tlaku zhruba 40 mbar. Jediným slabším místem v těsnosti aparatury zůstalo zavedení teplotního čidla, které kvůli jeho tvaru nebylo možné lépe utěsnit.

Před dalším experimentem jsem se zaměřil také na přípravu olejanu cesného, která byla hlavním problémem první syntézy. Olejan cesný je nejčastější zdroj cesia pro syntézu peroskvitových materiálů a v drtivé většině literatury je označován jako nerozpustný při pokojové teplotě (například v syntézách v (Imran et al. 2016, Liang et al. 2016, Protesescu et al. 2015, Zhang et al. 2018)). Pro rozpuštění olejanu cesného je nutné ho zahřát na teplotu nad 100 °C a poté ho lze použít v syntéze.

Lu a kol. ale ukázali, že jeho nerozpustnost je způsobena použitím nedostatečného poměru CsCO<sub>3</sub> ke kyselině olejové při jeho přípravě (Lu et al. 2018). Drtivá většina syntéz, včetně mnou použitého postupu přípravy CsPbBr<sub>3</sub> dle (Protesescu et al. 2015), používá poměr CsCO<sub>3</sub> ku kyselině olejové menší než 1:3 a předpokládá, že k převedení veškerého cesia na olejan cesný postačí mírný přebytek kyseliny olejové a odvod vznikajících produktů reakce H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> vakuovou pumpou. Lu ale ukázal, že při přípravě olejanu cesného s vyšším poměrem (minimálně 1:5) lze získat olejan cesný zcela rozpustný i při pokojové teplotě.

Olejanu cesnému zajišťuje rozpustnost v nepolárním rozpouštědlu dlouhý alifatický řetěz kyseliny olejové. Cesný kationt je ale monovaletní, a tak si vzniklý olejan cesný zachovává silný permanentní dipólový moment. Rozpouštění v nepolárních rozpouštědlech proto pomáhají další molekuly kyseliny olejové stíněním náboje za vzniku komplexů nebo reverzních micel. To vyžaduje přítomnost většího přebytku kyseliny olejové v reakční směsi než je použit ve většině publikací, přičemž minimum je poměr cesia ke kyselině olejové 1:5. Při použití tohoto poměru je připravený olejan cesný rozpustný i při pokojové teplotě a nemusí být předehříván před použitím, což umožňuje jeho použití i pro jiné syntézy (Lu et al. 2018).

V porovnání s mnou používanou syntézou dle (Protesescu et al. 2015) používali Lu a kol. i jiný postup přípravy. Místo zahřívání jednu hodinu pod vakuem a dokončení rozpouštění v dusíkové atmosféře při 150 °C zahřívali Lu a kol. reakční směs v dusíkové atmosféře půl hodiny a následně ji umístili na 4 hodiny pod vakuem při teplotě (110 °C). Delší doba rozpouštění uhličitanu pod vakuem vede k lepšímu odvedení vzniklých produktů reakce a k reakci veškerého cesia.

### 3.2.4 Druhá syntéza

#### Příprava

Další změnou pro další syntézu byla úprava organizace práce. Jedním z důvodů, proč jsem zapomněl přidat kyselinu olejovou do reakční směsi, bylo náročné provádění více reakcí souběžně, navíc provedení celé syntézy bylo velmi časově náročné. Proto byla druhá syntéza rozdělena do dvou dnů. První den bylo provedeno sušení chemikálií a příprava olejanu cesného, druhý den byla provedena samotná syntéza a charakterizace.

Při provádění první syntézy byla též zaznamenána, i po prosušení chemikálií, kondenzace kapaliny uvnitř hadic propojující reakční směs a vakuovou linku, naznačující odpar rozpouštědla nebo samotných reaktantů. Proto byl pro následující syntézu zvolen konstantní tlak, při kterém budou sušení a reakce před samotným vstříknutím prováděny. Tlak byl zvolen tak, aby bylo zabráněno odparu reaktantů nebo rozpouštědla a došlo k odpaření nežádoucí vody.

Teplotu varu při tlaku nižším než atmosférickém lze spočítat s Clasius-Clapeyronovy rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (3.5)$$

kde  $p$  je tlak,  $T$  teplota,  $R$  univerzální plynová konstanta a  $\Delta H$  je molární výparná entalpie. Integrací a úpravou rovnice 3.5 lze dojít ke vztahu

$$T_v = \left( \frac{1}{T_v^0} - R \frac{\ln \frac{p}{p^0}}{\Delta H} \right)^{-1}, \quad (3.6)$$

kde  $T_v$  je teplota varu při tlaku  $p$ , kterou lze spočítat ze známé teploty varu  $T_v^0$  při tlaku  $p^0$  a z molární výparné entalpie  $\Delta H$ . Na základě spočtených teplot varu jednotlivých chemikálií byl zvolen tlak 100 mbar. Při tomto tlaku a teplotě kolem 110 °C dochází k odpaření vody a zároveň teploty varu ostatních chemikálií jsou vyšší než teplota směsi. Teploty varu při 100 mbar jednotlivých chemikálií používaných při syntéze jsou v Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Teploty varu při atmosférickém tlaku  $T_v^0$  a při tlaku 100 mbar  $T_v$  jednotlivých používaných chemikáliích.

	$T_v^0$ [°C]	$T_v$ [°C]
oktadekan	316,3	251,2
kyselina olejová	194,6	146,7
oleylamin	364,4	257,7
voda	100,0	44,0

## Postup

První den syntézy byla nejdříve aparatura prosušena horkovzdušnou pistolí a následně započata syntéza olejanu cesného. Pro jeho přípravu byl následován postup dle (Lu et al. 2018). Do 25ml trojhrdlé baňky bylo přidáno 0,163 g CsCO<sub>3</sub>, 1,58 ml kyseliny olejové a 4,68 ml oktadekanu, směs byla za míchání zahřáta v dusíkové atmosféře na 110 °C. Reakční směs probublávala a viditelně se uhličitán cesný rozpuštěl. Po půl hodině byla baňka uvedena pod vakuum a ponechána při 110 °C a tlaku 100 mbar reagovat 4 hodiny. Na druhém topném hníždě byly mezitím vysušeny oleylamin a kyselina olejová při teplotě 110 °C a tlaku 100 mbar.

Po 4 hodinách zahřívání a míchání pod vakuem byl veškerý uhličitán cesný při přípravě olejanu cesného rozpuštěn a roztok získal žlutou barvu. Po zchlazení na laboratorní teplotu zůstal rozpuštěný. Připravený olejan cesný a usušené chemikálie byly ponechány přes noc připojené k vakuové lince v dusíkové atmosféře.

Druhý den byla provedena samotná syntéza CsPbBr<sub>3</sub>. Nejdříve byl prosušen bromid olovnatý rovnou v oktadekanu oproti první syntéze, aby se předešlo nutnosti vysypávat bromid olovnatý postranním hrdlem do baňky a zároveň otevírat aparaturu vnější atmosféře. Sušení bylo provedeno v trojhrdlé baňce při 120 °C, tlaku 100 mbar a pod chladičem. Po hodině byla aparatura přivedena pod dusíkovou atmosféru a a injekční stříkačkou přes jehlu přidáno nejdříve 0,5 ml usušeného oleylaminu a následně 0,5 ml usušené kyseliny olejové. Při přidání oleylaminu se reakční směs zakalila a následně po přidání kyseliny olejové se vyčistila a zežloutla, přičemž velká část bromidu olovnatého se rozpustila.

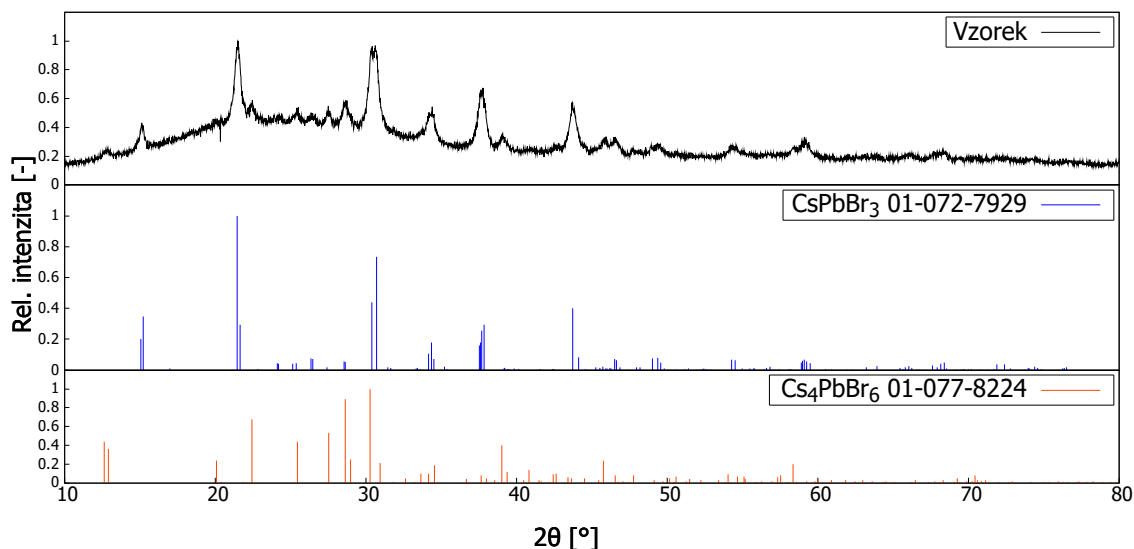
Po půl hodině se rozpustil veškerý bromid olovnatý a teplota reakční baňky byla zvýšena. Následně bylo provedeno vstříknutí 0,4 ml připraveného olejanu cesného injekční stříkačkou. Teplota směsi při vstříku byla 170 °C, samotný vstřík trval zhruba 5 sekund a směs byla zchlazena v ledové lázni 10 sekund od vstříku. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla provedena izolace a charakterizace dle obecného postupu popsaného v sekci 3.2.1.

## Výsledky a diskuze

Při druhé syntéze se povedlo připravit očividně více nanočástic. Po odebrání vzorků pro měření rentgenové difrakce a radioluminiscence byl zbytek nanočástic odstředěn v centrifuze a dispergován v celkem 16 ml toluenu. Po ozáření UV světlem vykazoval koloidní roztok zelenou emisi.

Intenzivní píky difraktogramu vzorku (Obr. 3.7) odpovídají ortorombické fázi CsPbBr<sub>3</sub>, difraktogram ale naznačuje i přítomnost hexagonální fáze Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>. Rozšířené píky ukazují na malou velikost krystalů. Výpočet velikosti částic na základě šířky píku

není možné provést s dostatečnou přesností kvůli zvýšenému pozadí a překryvu difrakčních maxim obou fází.



Obr. 3.7: Difraktogram připraveného vzorku CsPbBr<sub>3</sub>, srovnání s záznamem orthorombického CsPbBr<sub>3</sub> a romboedrického Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>.

Z dat naměřených rentgenovou difrakcí byl spočítán přibližný poměr CsPbBr<sub>3</sub> fáze a fáze Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>. Difrakčním maximům naměřeného difraktogramu byly programem PDXL-2 přiřazeny jejich intenzity a příslušná fáze. Pro výpočet hmotnostních zlomků obou fází pomocí metody RIR bylo zvoleno difrakční maximum CsPbBr<sub>3</sub> na úhlu  $2\theta = 21,49^\circ$  a difrakční maximum Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> na úhlu  $2\theta = 28,57^\circ$ . Difrakční maxima byla volena tak, aby měly co nejvyšší intenzitu, ale zároveň nedocházelo k překryvu difrakčního maxima s maximem druhé fáze. Hodnoty korundových čísel byly získány z PDF karet obou fází z databáze ICDD PDF-2. Takto byly hmotnostní zlomky obou fází určeny na

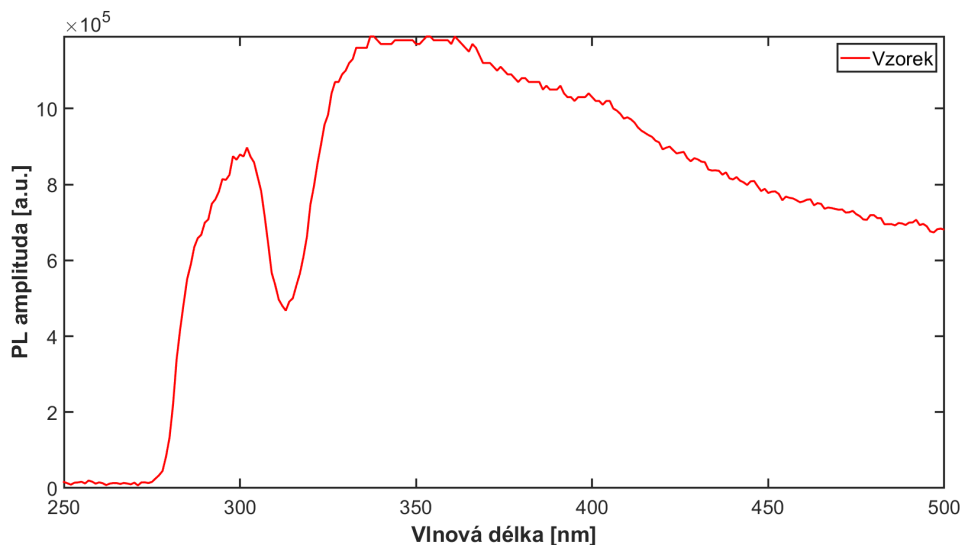
$$X_{\text{CsPbBr}_3} = 0,74$$

$$X_{\text{Cs}_4\text{PbBr}_6} = 0,26.$$

Dále byly charakterizovány fotoluminiscenční vlastnosti připraveného vzorku. Z excitačního spektra (Obr. 3.8) je patrné, že amplituda fotoluminiscence dosahuje maxima při excitaci vlnovou délkou kolem 350 nm. Následně lze také pozorovat náhlý pokles amplitudy fotoluminiscence na zhruba 310 nm. Vysvětlení tohoto jevu naznačuje změřené absorpční spektrum.

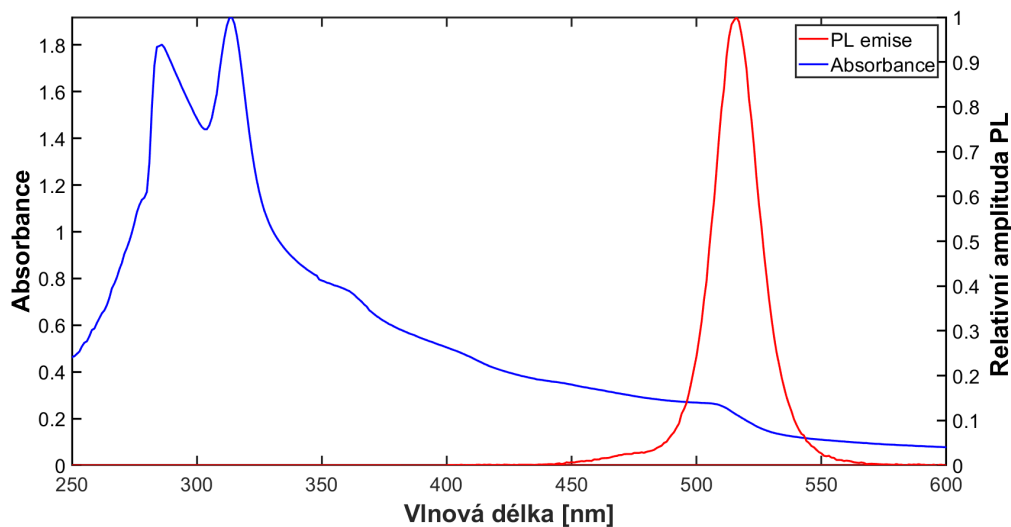
Na absorpčním spektru (Obr. 3.9) je patrná absorpční hrana na zhruba 510 nm a postupný nárůst absorbance, odpovídající absorpčním vlastnostem nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> (Brennan et al. 2017) a shodující se s excitačním spektrem. Na 310 nm absorpčního spektra lze ale pak pozorovat výrazný absorpční pík, který odpovídá vlastnostem nanokrystalů Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> (Quan et al. 2017). Převažující absorpce excitačního záření na 310 nm krystaly Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> způsobuje náhlý pokles amplitudy

fotoluminiscence na excitačním spektru, jelikož fotoluminiscenční vlastnosti vzorku pochází z vlastností nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub>.



Obr. 3.8: Excitační spektrum připraveného vzorku CsPbBr<sub>3</sub>, šířka excitační a emisní štěrby 0,5 nm.

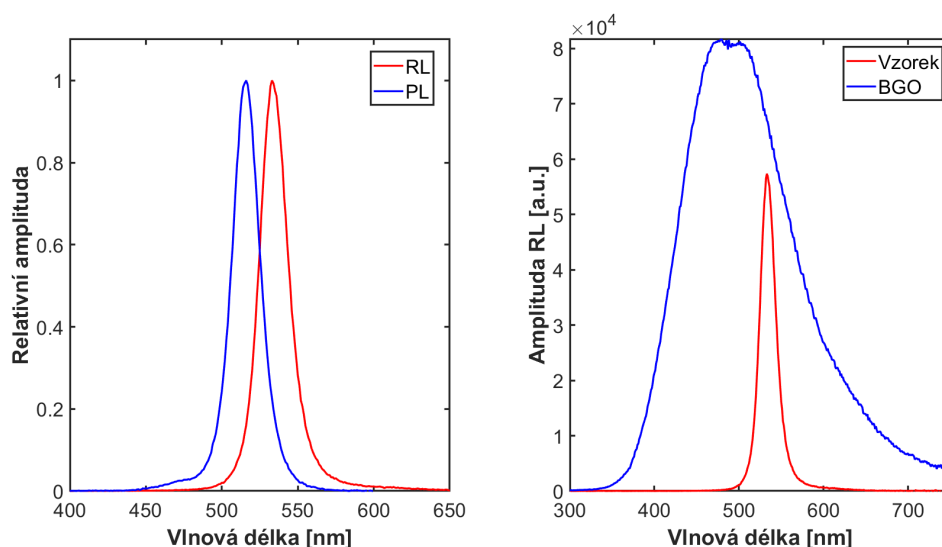
Maximum fotoluminiscence (Obr. 3.9) se nachází na 516 nm, což odpovídá excitonové emisi krystalů CsPbBr<sub>3</sub> s rozměry zhruba 13 nm (Brennan et al. 2017). Emisní pík je úzký, s hodnotou FWHM přibližně 16 nm, což vypovídá o úzké distribuci velikosti částic. Z absorpčního a emisního spektra je také patrné, že Stokesův posun připravených nanokrystalů je malý a absorpční a emisní spektra se z velké části překrývají.



Obr. 3.9: Absorpční a emisní spektrum připraveného vzorku CsPbBr<sub>3</sub>, šířka štěrbin při měření emisního spektra 0,5 nm.



Dále byly změřeny radioluminiscenční vlastnosti vzorku. Maximum amplitudy radioluminiscence bylo posunuto oproti fotoluminiscenci k delším vlnovým délkám na 532 nm (Obr. 3.10, vlevo). Hodnota FWHM radioluminiscenčního píku je podobná jako u emisního a to přibližně 16 nm. Na obrázku Obr. 3.10, vpravo je srovnání intenzity radioluminiscence připraveného vzorku se standardem BGO. Měření radioluminiscence vzorku bylo negativně ovlivněno přípravou vzorku, při které došlo k viditelné změně intenzity emitovaného záření po osvětlení UV světlem.



Obr. 3.10: Vlevo: Porovnání fotoluminiscence a radioluminiscence připraveného vzorku. Vpravo: Porovnání radioluminiscence připraveného CsPbBr<sub>3</sub> se standardem BGO.

Druhou syntézou se podařilo připravit nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub> s optickými vlastnostmi odpovídajícími literatuře. Nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub> vykazovaly úzké emisní píky v zelené oblasti a intenzivní radioluminiscenci. Při syntéze ale vznikla také fáze Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>, obohacená v porovnání s CsPbBr<sub>3</sub> o cesium, což napovídá o přebytku cesia v reakční směsi. Předpokládám, že to bylo způsobeno přípravou koncentrovanějšího roztoku olejanu cesného.

Při přípravě olejanu cesného byla reakční směs zahřívána 4 hodiny ve vakuu. Po ukončení přípravy bylo v reakční baňce viditelně menší objem kapaliny než na začátku reakce. I když byl tlak v aparatuře zvolen tak, aby reakční teplota nebyla blízko teplotě varu reaktantů a rozpouštědla, došlo pravděpodobně k jejich výparu kvůli kontinuálnímu odvodu nasycených par nad roztokem vakuovou pumpou po dobu 4 hodin.

V důsledku odpaření rozpouštědla a reaktantů měl připravený roztok olejanu cesného vyšší koncentraci, a tudíž bylo při vstříknutí objemu olejanu cesného spočteného na základě vstupních množství chemikálií přidáno větší množství cesia.

### 3.2.5 Třetí syntéza

#### Nová aparatura

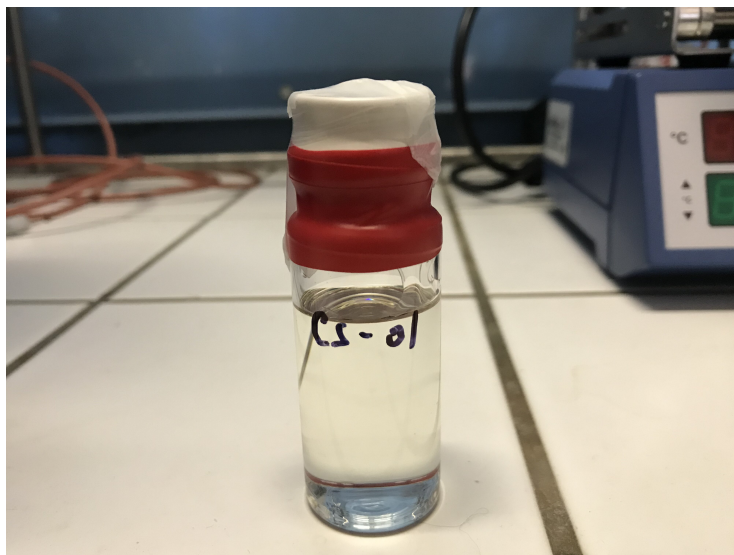
Na základě zkušeností a poznatků z prvních dvou syntéz byla sestavena nová aparatura. Používaná vakuová linka byla nahrazena vakuovou linkou se dvěma trubicemi, poskytující snadnější a bezpečnější manipulaci. Sama o sobě svou konstrukcí řeší problém, který vznikal při přepínání linky mezi vakuem a inertním plynem, kdy do aparatury vnikal vzduch. Dalším vylepšením aparatury byla nová teplotní sonda, která svým tvarem umožňovala vzduchotěsné zavedení skrz septum. Aparatura s novou vakuovou linkou byla blíže popsána v sekci 3.1.2.

Nová aparatura byla schopna dosáhnout tlaku v řádu desetin mbar (hodnota tlaku se pohybovala mezi 0,3 a 0,4 mbar). Aby bylo zabráněno nežádoucímu odvodu reaktantů nebo rozpouštědla z reakční větve při takto nízkých tlacích, byly reakční baňky připojeny k vakuové lince přes chladiče na pokojovou teplotu. Práce při nejnižších dosažitelných tlacích zaručuje nejlepší možný odvod vody a vedlejších produktů reakce z reakční větve.

#### Postup syntézy

Třetí syntéza byla založena na přípravě CsPbBr<sub>3</sub> podle postupu (Protesescu et al. 2015), avšak příprava olejanu cesného byla prováděna na základě postupu uvedeném v (Lu et al. 2018). Oproti druhé syntéze však byl zvětšen objem syntézy. S většími objemy se zachází lépe a s menšími relativními ztrátami a zmenšuje se vliv případného odpařování, pokud by se mu nepodařilo zabránit připojením chladičů. Samotná syntéza byla také rozdělena do dvou dnů, první den byl připraven olejan cesný a druhý den byla provedena samotná syntéza a charakterizace.

Olejan cesný byl připraven z 1,303 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 12,6 ml kyseliny olejové a 7,37 ml oktadekanu. Jednotlivé složky reakční směsi byly spočteny tak, aby bylo připraveno 20 ml olejanu cesného o koncentraci 0,4 mol/l a zároveň byl zachován poměr cesia ku kyselině olejové 1:5. Nejdříve byl navážen uhličitan cesný do 100ml trojhrdlé baňky, následně byl přidán oktadekan a kyselina olejová. Baňka byla připojena na vakuovou linku a naplněna dusíkem. Následně byla přivedena na přibližně pět minut pod vakuem a poté znovu naplněna dusíkem. Po dalších pěti minutách byla znovu evakuována, přivedena na teplotu 110°C a reakční směs byla ponechána reagovat. Po přibližně jedné hodině směs přestala bublat a veškerý uhličitan se rozpustil. Reakce byla v tomto okamžiku ukončena a směs byla ponechána zchladnout na laboratorní teplotu. Poté byl veškerý připravený olejan cesný převeden injekční stříkačkou do lahvičky uzavřené septem a naplněné dusíkem. Připravený olejan cesný při laboratorní teplotě je na obrázku Obr. 3.11.

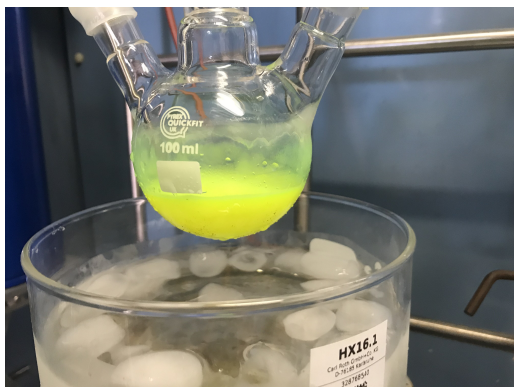


Obr. 3.11: Připravený olejan cesný při laboratorní teplotě.

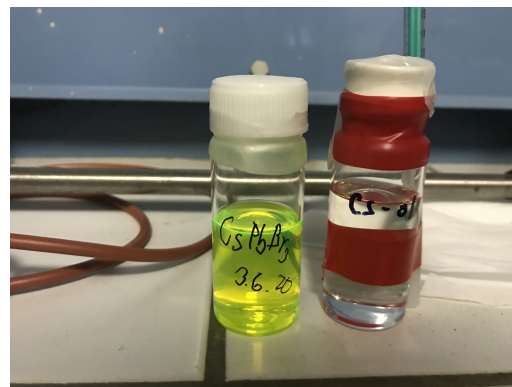
Druhý den byla provedena syntéza CsPbBr<sub>3</sub>. Pro přípravu byl použit čtyřnásobek molárních množství použitých v (Protesescu et al. 2015). Do 100ml trojhrdlé baňky bylo naváženo 0,276 g PbBr<sub>2</sub>, přidáno 20 ml oktadekanu, 2 ml oleylaminu a 1,78 ml kyseliny olejové. Bylo přidáno nižší množství kyseliny olejové v porovnání s původním postupem, jelikož byl pro syntézu použit odlišný olejan cesný. Přidávaný olejan cesný byl připraven dle (Lu et al. 2018) a měl vyšší obsah kyseliny olejové oproti tomu používanému v (Protesescu et al. 2015). Jelikož množství a vzájemný poměr ligandů má vliv na vlastnosti připravených nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> (De Roo et al. 2016), bylo upraveno množství kyseliny olejové přidávané v prvním kroku.

Trojhrdlá baňka s reakční směsí pro syntézu CsPbBr<sub>3</sub> byla připojena na vakuovou linkou a naplněna dusíkem, následně evakuována na pět minut, přivedena pod dusík na pět minut a znovu evakuována. Poté byla reakční směs zahřáta na 110°C a ponechána sušit a rozpouštět. Po 1 hodině byl veškerý bromid olovnatý rozpuštěn a reakční baňka přivedena pod dusíkovou atmosféru a teplota byla zvýšena na 190°C. Po dosažení této teploty bylo zastaveno zahřívání a reakční směs ponechána zchladnout na teplotu 170°C, kdy bylo vstříknuto 0,5 ml olejanu cesného. Reakce byla ukončena 10 sekund po vstříknutí zchlazením reakční směsi ledovou lázní. Zchlazená reakční směs na pokojovou teplotu je na obrázku Obr. 3.12a.

Izolace připravených nanokrystalů probíhala upraveným postupem, než jak je uvedeno v sekci 3.2.1. Centrifugace byla prováděna 5 min při 10 000 ot./min na centrifuze Sorvall Biofuge Stratos. Dále místo toluenu byl použit hexan a po redispergování nanokrystalů byla provedena ještě jedna centrifugace, po které byl zachován koloidní roztok nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> (výsledný koloidní roztok nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> je na obrázku Obr. 3.12b). Hexan je méně polárním rozpouštědlem než toluen a mohl by poskytnout nanokrystalům lepší koloidní stabilitu. Druhá centrifugace oddělí z koloidního roztoku největší částice a zúží distribuci velikostí částic.



(a) Reakční směs po ochlazení na laboratorní teplotu.

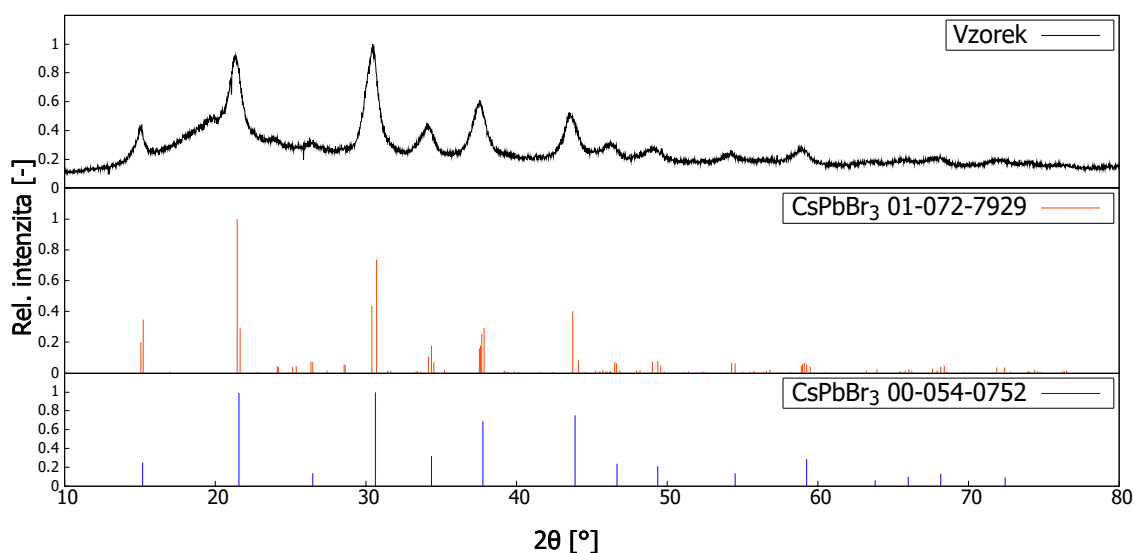


(b) Připravený koloidní roztok nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> a použitý olejan cesný.

Obr. 3.12: Výsledek třetí syntézy.

## Výsledky a diskuze

Na základě rentgenové difrakce byla přiřazena připravenému vzorku orthorombická krystalová struktura CsPbBr<sub>3</sub> (PDF karta 01-072-7929) (Obr. 3.13). Této fázi nepřísluší na změřeném difraktogramu pouze difrakční maxima na difrakčních úhlech zhruba 20° a 23°. Tyto maxima se nepodařilo přesně určit, ale předpokládám, že mohou odpovídat nezreagovaným prekurzorům. V této oblasti difrakčních úhlů je také zvýšené pozadí pravděpodobně způsobené amorfni fází oleylaminu a kyseliny olejové. Na základě porovnání s databází byla vyloučena možnost, že by příslušeli některému ze záznamů Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>.



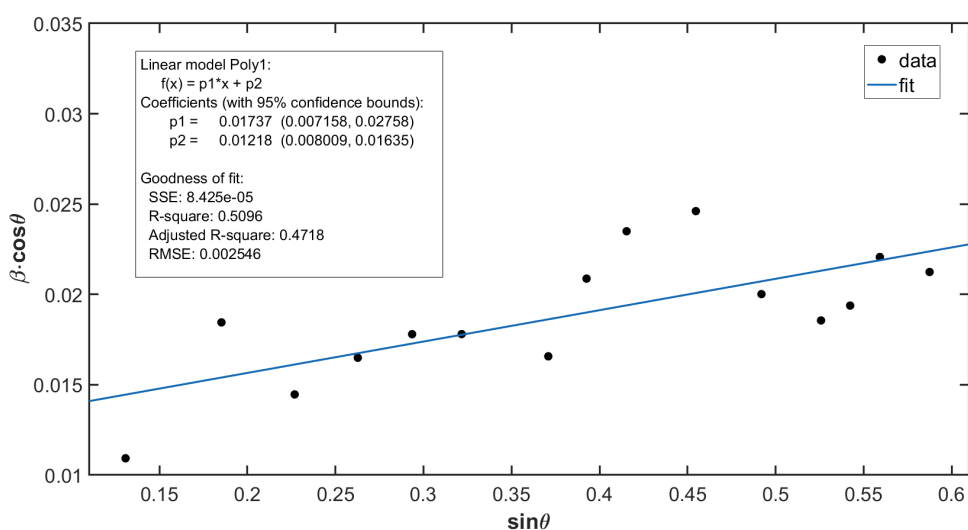
Obr. 3.13: Difraktogram připraveného vzorku CsPbBr<sub>3</sub>, srovnání s záznamem kubického CsPbBr<sub>3</sub>.

Pro odhad velikosti částic a vyhodnocení snímku SAED byl použit záznam z databáze 00-054-0752 odpovídající kubické struktuře CsPbBr<sub>3</sub> pro snadnější výpočet.

Tento záznam je velmi podobný orthorombickému CsPbBr<sub>3</sub> (viz Obr. 3.13), ale bylo ukázáno, že reálná krystalová struktura kvantových teček je orthorombická (Cottingham and Brutchey 2016). Pomocí Williamsovy-Hallovovy linearizace dle vztahu 3.4 byla odhadnuta průměrná velikost částic na  $11,9 \pm 4,1$  nm. Směrodatná odchylka  $\sigma_l$  byla spočtena dle vztahu odvozeného z rovnice 3.4 pomocí zákona o šíření chyb:

$$\sigma_l = \frac{K \cdot \lambda}{p2^2} \cdot \sigma_{p2}, \quad (3.7)$$

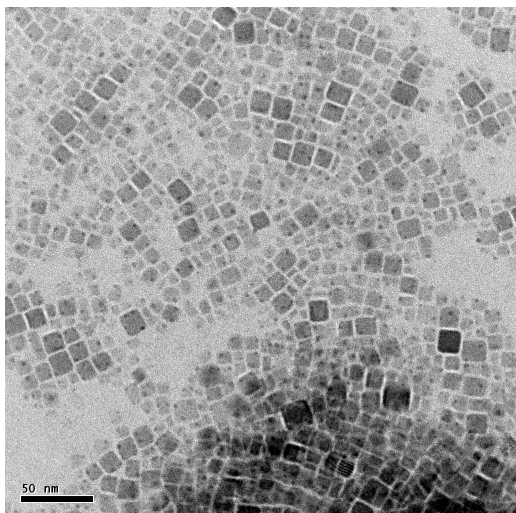
kde  $K$  je Scherrerova konstanta,  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření,  $p2$  je parametr fitu a  $\sigma_{p2}$  je směrodatná odchylka parametru  $p2$ . Parametry fitu jsou uvedeny na obrázku Obr. 3.14.



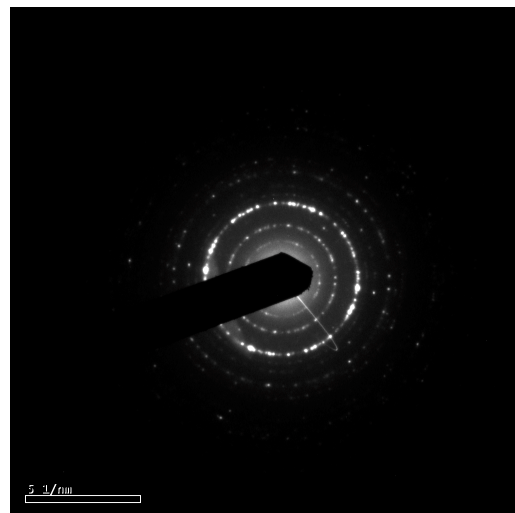
Obr. 3.14: Williams-Hallová linearizace dat získaných rentgenovou difrakcí.

Na obrázku Obr. 3.15a je snímek získaný pomocí TEM vzorku připravených nanokrystalů. Na základě změření rozměrů krystalů na snímku byla stanovena průměrná velikost částic na  $11 \pm 2$  nm (zprůměrováno ze změření 53 krystalů). Tato hodnota přibližně souhlasí s velikostí částic spočtenou na základě rentgenové difrakce.

Na obrázku Obr. 3.15b je snímek SAED. Po převedení snímku pomocí programu ProcessDiffraction na difraktogram je vidět, že maxima difraktogramu z elektronové difrakce leží na hodnotách mezirovinných vzdáleností difrakčních maxim záznamu 00-054-0752 z ICDD PDF-2 databáze, což potvrzuje určení fáze z rentgenové difrakce.

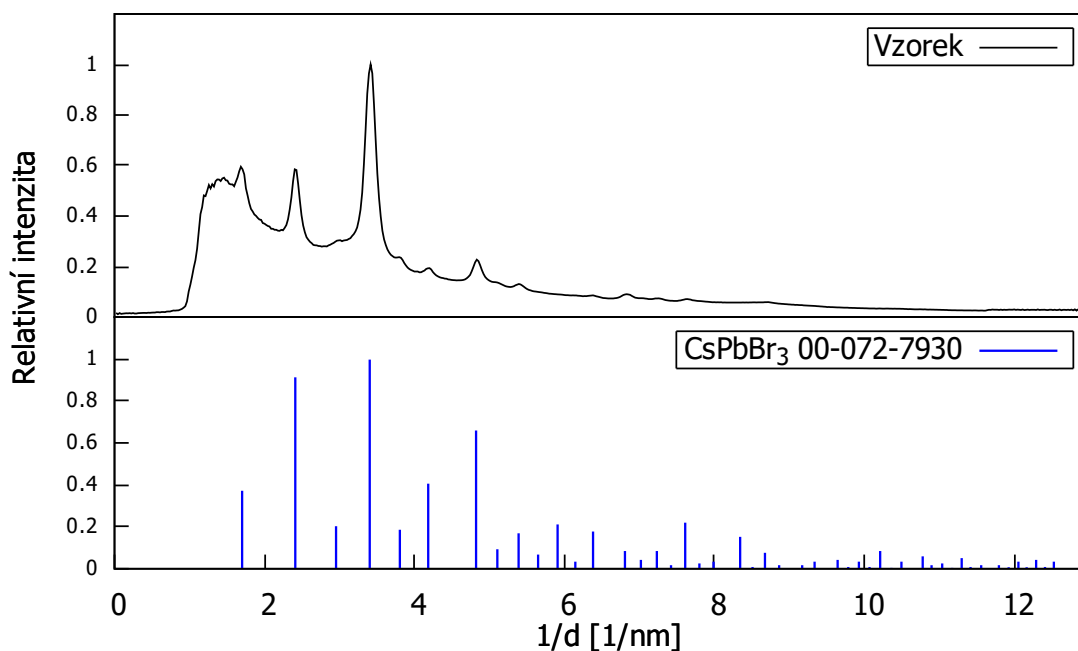


(a) Snímek připravených nanokrystalů pomocí TEM.



(b) SAED snímek připravených nanokrystalů pomocí TEM.

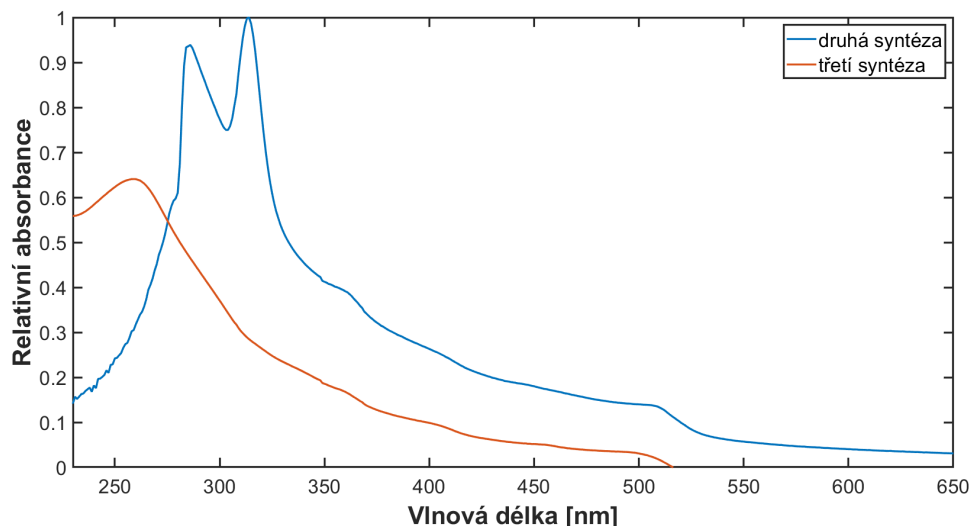
Obr. 3.15: Snímky z TEM.



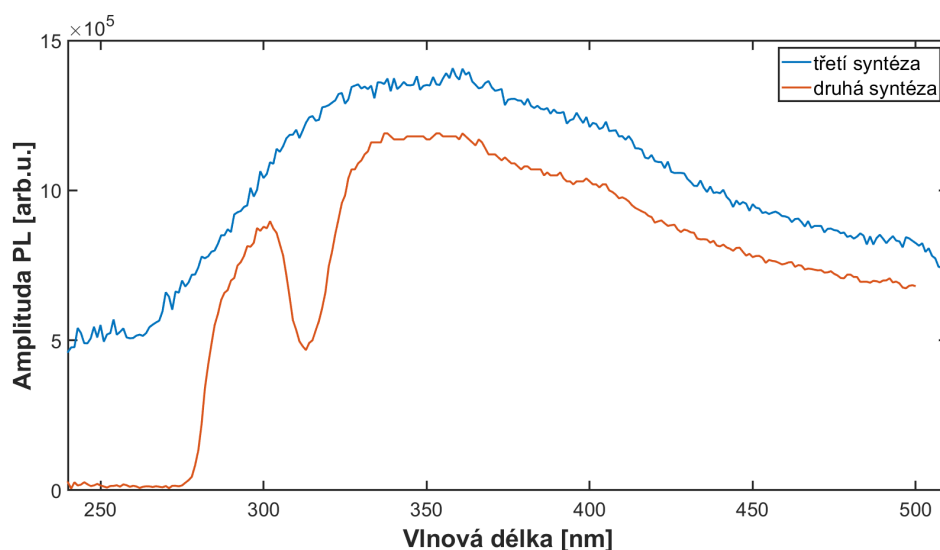
Obr. 3.16: Difraktogram získaný z SAED snímku porovnaný se záznamem 00-054-0752 z ICDD PDF-2 databáze.

Další důkaz eliminace nežádoucí fáze Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> při třetí syntéze je patrný při porovnání absorpčních a excitačních spekter vzorků připravených při druhé a třetí syntéze (Obr. 3.17 a 3.18). Na absorpčním spektru vymizel absorpční pík Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> okolo 320 nm a na excitačním spektru není patrný pokles amplitudy fotoluminiscence v oblasti této vlnové délky.





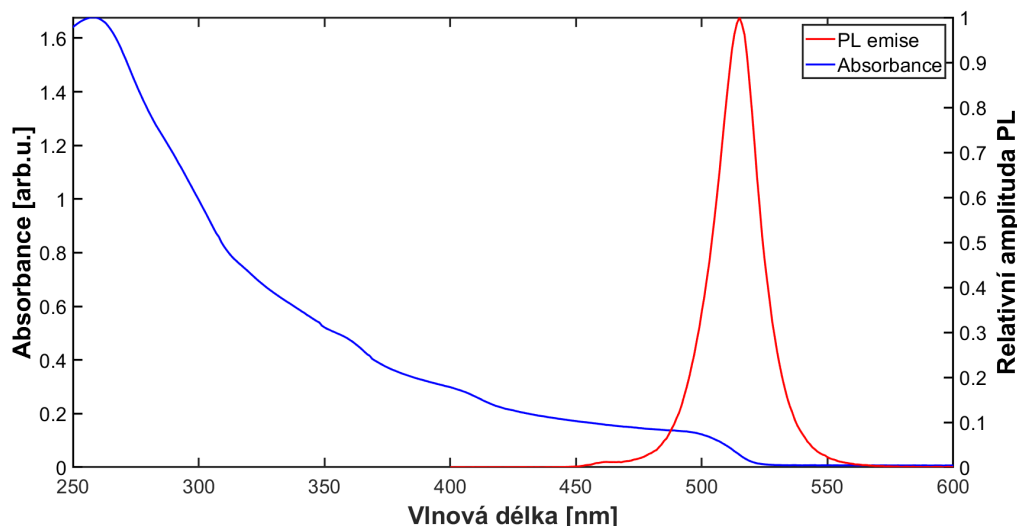
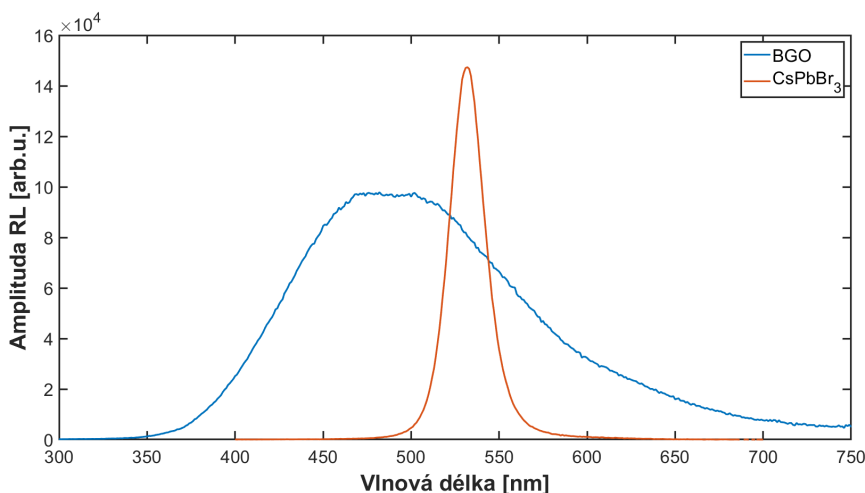
Obr. 3.17: Porovnání tvaru absorpčních spekter vzorků připravených při druhé a třetí syntéze.



Obr. 3.18: Porovnání excitačních spekter vzorků připravených při druhé a třetí syntéze.

Na obrázku 3.19 je absorpční a emisní spektrum připraveného vzorku. Emisní maximum připravených nanokrystalů leží na 515 nm a FWHM píku dosahuje přibližně 22 nm. Ze vzájemné polohy absorpčního a emisního spektra je patrný malý Stokesův posun připravených nanokrystalů.

Na obrázku Obr. 3.20 je porovnání radioluminiscence připravených nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> se standardem BGO. Emisní maximum leží na 532 nm a FWHM píku je 24 nm. V porovnání se vzorkem připraveným při druhé syntéze je patrný výrazný nárůst intenzity radioluminiscence, což může být způsobeno lepší přípravou vzorku, eliminací parazitní fáze Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> nebo kombinací obou skutečností.

Obr. 3.19: Emisní a absorpční spektrum připravených nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub>.Obr. 3.20: Srovnání radioluminiscence připravených nanokrystalů CsPbBr<sub>3</sub> se standardem BGO.

### 3.3 Závěr experimentální části

V experimentální části mé bakalářské práce byla sestavena vakuová linka, jakožto aparatura vhodná k provádění syntéz nanočástic metodou vstřikování za horka. Následně jsem v rámci mé práce připravoval nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub> podle postupu publikovaného v (Protesescu et al. 2015) a (Lu et al. 2018).

Byly provedeny tři syntézy. Při první syntéze se nepodařilo připravit kvalitní nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub> kvůli chybě v postupu, ale i přes to první syntéza přinesla cenné poznatky jak o postupu přípravy, tak o aparatuře.

Při druhé syntéze se podařilo připravit nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub>, které vykazovaly dobré fotoluminiscenční vlastnosti. Při syntéze ale vznikla ale i nežádoucí fáze Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>.



Při třetí syntéze se podařilo eliminovat vznik fáze  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  a vzniklé nanokrystaly  $\text{CsPbBr}_3$  vykazovaly dobré foto- i radioluminiscenční vlastnosti. Emisní maximum PL leželo na 515 nm a emisní maximum RL bylo posunuto na 532 nm. Oba emisní píky vykazovaly úzký profil svědčící o úzké distribuci velikosti částic.

Po úspěšné přípravě nanokrystalů  $\text{CsPbBr}_3$  se lze zaměřit na vylepšení jejich fotoluminiscenčních vlastností úpravou postupu syntézy a využitím jiných ligandů, například využití APTES místo oleylaminu ([Zhang et al. 2018](#)).

Pro nové scintilační materiály je i důležitá doba dosvitu, proto je vhodné se pokusit o přípravu menších nanokrystalů  $\text{CsPbBr}_3$ . Vlivem silnějšího kvantového omezení mají tyto krystaly kratší doby života excitovaných stavů ([Liang et al. 2016](#)). Přípravy menších krystalů lze dosáhnout snížením teploty syntézy ([Imran et al. 2016](#), [Liang et al. 2016](#)).

## 4. Závěr

Pro novou generaci scintilačních detektorů je zásadní v mnoha aplikacích dosáhnout vysokého časového rozlišení. To vyžaduje přípravu nových scintilačních materiálů se subnanosekundovými dosvity. Jednou z cest k dosažení těchto materiálů je příprava scintilujících nanočástic (Dujardin et al. 2018).

V rámci rešeršní části mé bakalářské práce jsem studoval metody přípravy polovodičových nanočástic v režimu kvantového omezení. Vhodným způsobem přípravy nanočástic s kvalitními fotoluminiscenčními vlastnostmi a úzkou distribucí částic byla zvolena metoda vstřikování za horka (Hot Injection). Tato metoda byla vyvinuta Murrayem a kol. v roce 1993 (Murray et al. 1993) a rozšířila se na přípravu mnoha materiálů. Následně jsem se ve své rešerši zaměřil právě na jednotlivé materiály, které lze připravit touto metodou a které byly zkoumány pro možnost jejich aplikace v detekci ionizujícího záření.

Popsal jsem vlastnosti, způsob přípravy a schopnost detekce ionizujícího záření nanočástic CdSe (CdSe/shell), CdTe, CdS, ZnO a CsPbBr<sub>3</sub>. Ze zjištěných vlastností a dosavadních výsledků v předchozích výzkumech je vidět, že potenciál uspět má materiál CsPbBr<sub>3</sub>, jehož přípravě jsem se věnoval v experimentální části mé bakalářské práce.

K provádění syntéz metodou vstřikování za horka jsem v rámci mé práce sestavil vhodnou aparaturu. Tou je vakuová linka, která umožňuje provádění reakcí pod inertní atmosférou a pod vakuem. Provedl jsem celkem tři syntézy CsPbBr<sub>3</sub>. Při první, orientační jsem získal cenné poznatky o nedostatcích postupu a aparatury. Při druhé se mi povedly připravit nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub>, ale při syntéze vznikla i fáze Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>. Při třetí syntéze se mi podařilo eliminovat vznik nanokrystalů Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> a připravit čistě nanokrystaly CsPbBr<sub>3</sub>. Připravené nanokrystaly vykazovaly fotoluminiscenční emisi s úzkým píkem na 515 nm. Radioluminiscence bylo posunuta na 532 nm a její intenzita byla srovnatelná s standardem BGO.

V budoucnu se lze zaměřit na vylepšení luminiscenčních vlastností CsPbBr<sub>3</sub> například využitím jiných ligandů jako je APTES (Zhang et al. 2018), nebo na přípravu silně kvantově omezených nanokrystalů s kratšími dosvity (Imran et al. 2016, Liang et al. 2016).

Bylo by možné též prozkoumat možnost využití připravených nanočástic k detekci  $\gamma$  záření. Detektor s vysokým časovým rozlišením by bylo možné zkonstruovat na stejném principu jako v publikaci ([Turtos et al. 2019](#)), tedy nanosením filmu nanočástic na objemový krystal. V tomto kompozitu by objemový scintilátor poskytoval detekční schopnost a nanokrystaly by poskytovaly časovou značku interakce poskytnutím rychlé odezvy.

# Literatura

- Bailey, R. E. and Nie, S. (2003), ‘Alloyed semiconductor quantum dots: Tuning the optical properties without changing the particle size’, *Journal of the American Chemical Society* **125**(23), 7100–7106. PMID: 12783563.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja035000o>
- Bawendi, M. G., Steigerwald, M. L. and Brus, L. E. (1990), ‘The quantum mechanics of larger semiconductor clusters (quantum dots)’, *Annual Review of Physical Chemistry* **41**(1), 477–496.  
**URL:** <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.41.100190.002401>
- Bekasova, O., Revina, A., Rusanov, A., Kornienko, E. and Kurganov, B. (2013), ‘Effect of gamma-ray irradiation on the size and properties of cds quantum dots in reverse micelles’, *Radiation Physics and Chemistry* **92**, 87 – 92.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X13003964>
- Bourret-Courchesne, E. D., Derenzo, S. E. and Weber, M. J. (2006), Development of zno:ga as an ultra-fast alpha particle detector, in ‘2006 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record’, Vol. 3, pp. 1541–1544.
- Brennan, J. G., Siegrist, T., Stuczynski, S. M. and Steigerwald, M. L. (1990), ‘Cluster intermediates in an organometallic synthesis of palladium telluride pdte’, *Journal of the American Chemical Society* **112**(25), 9233–9236.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja00181a027>
- Brennan, M. C., Herr, J. E., Nguyen-Beck, T. S., Zinna, J., Draguta, S., Rouvimov, S., Parkhill, J. and Kuno, M. (2017), ‘Origin of the size-dependent stokes shift in cspbbr3 perovskite nanocrystals’, *Journal of the American Chemical Society* **139**(35), 12201–12208. PMID: 28772067.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05683>
- Brus, L. (1986), ‘Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory’, *The Journal of Physical Chemistry* **90**(12), 2555–2560.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/j100403a003>
- Brus, L. E. (1983), ‘A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites’, *The Journal of*

- Chemical Physics* **79**(11), 5566–5571.  
**URL:** <https://doi.org/10.1063/1.445676>
- Brus, L. E. (1984), ‘Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state’, *The Journal of Chemical Physics* **80**(9), 4403–4409.  
**URL:** <https://doi.org/10.1063/1.447218>
- Burešová, H., Procházková, L., Turtos, R. M., Jarý, V., Mihóková, E., Beitlerová, A., Pjatkan, R., Gundacker, S., Auffray, E., Lecoq, P., Nikl, M. and Čuba, V. (2016), ‘Preparation and luminescence properties of zn:ga polystyrene composite scintillator’, *Opt. Express* **24**(14), 15289–15298.  
**URL:** <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-24-14-15289>
- Cao and Banin, U. (2000), ‘Growth and properties of semiconductor core/shell nanocrystals with inas cores’, *Journal of the American Chemical Society* **122**(40), 9692–9702.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja001386g>
- Cevik, U., Bacaksiz, E., Damla, N. and Çelik, A. (2008), ‘Effective atomic numbers and electron densities for cdse and cdte semiconductors’, *Radiation Measurements* **43**(8), 1437 – 1442.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448708000863>
- Chen, Q., Wu, J., Ou, X., Huang, B., Almutlaq, J., Zhumekenov, A., Guan, X., Han, S., Liang, L., Yi, Z., Li, J., Xie, X., Wang, Y., Li, Y., Fan, D., Teh, D., All, A., Mohammed, O., Bakr, O., Wu, T., Bettinelli, M., Yang, H., Huang, W. and Liu, X. (2018), ‘All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators’, *Nature* **561**(7721), 88–93.
- Conti, M. (2009), ‘State of the art and challenges of time-of-flight pet’, *Physica Medica* **25**(1), 1 – 11.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1120179708000975>
- Cottingham, P. and Brutchey, R. L. (2016), ‘On the crystal structure of colloiddally prepared cspbbr3 quantum dots’, *Chem. Commun.* **52**, 5246–5249.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1039/C6CC01088A>
- Crane, T., Hitchens, J., Macqueen, C. and Bazin, N. (2018), Quantum dot nanocomposite polymers for radiation detection and nuclear security, in ‘2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC)’, pp. 1–2.
- Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F. and Bawendi, M. G. (1997), ‘Cdse/zns core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent

- nanocrystallites', *The Journal of Physical Chemistry B* **101**(46), 9463–9475.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jp971091y>
- Dannhauser, T., O'Neil, M., Johansson, K., Whitten, D. and McLendon, G. (1986), 'Photophysics of quantized colloidal semiconductors. dramatic luminescence enhancement by binding of simple amines', *The Journal of Physical Chemistry* **90**(23), 6074–6076.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/j100281a004>
- de Mello Donegá, C., Hickey, S. G., Wuister, S. F., Vanmaekelbergh, D. and Meijerink, A. (2003), 'Single-step synthesis to control the photoluminescence quantum yield and size dispersion of cdse nanocrystals', *The Journal of Physical Chemistry B* **107**(2), 489–496.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jp027160c>
- de Mello Donegá, C., Liljeroth, P. and Vanmaekelbergh, D. (2005), 'Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals', *Small* **1**(12), 1152–1162.  
**URL:** <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.200500239>
- De Roo, J., Ibáñez, M., Geiregat, P., Nedelcu, G., Walravens, W., Maes, J., Martins, J. C., Van Driessche, I., Kovalenko, M. V. and Hens, Z. (2016), 'Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals', *ACS Nano* **10**(2), 2071–2081. PMID: 26786064.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06295>
- Delage, M.-v., Lecavalier, M.-v., Cloutier, m., Larivière, D., Allen, C. N. and Beaulieu, L. (2016), 'Robust shell passivation of cdse colloidal quantum dots to stabilize radioluminescence emission', *AIP Advances* **6**(10), 105011.  
**URL:** <https://doi.org/10.1063/1.4966144>
- Dujardin, C. (2018), 'Inorganic scintillating materials', *Techniques de l'Ingénieur* .
- Dujardin, C., Auffray, E., Bourret-Courchesne, E., Dorenbos, P., Lecoq, P., Nikl, M., Vasil'ev, A. N., Yoshikawa, A. and Zhu, R. . (2018), 'Needs, trends, and advances in inorganic scintillators', *IEEE Transactions on Nuclear Science* **65**(8), 1977–1997.
- Evans, C. M., Cass, L. C., Knowles, K. E., Tice, D. B., Chang, R. P. and Weiss, E. A. (2012), 'Review of the synthesis and properties of colloidal quantum dots: the evolving role of coordinating surface ligands', *Journal of Coordination Chemistry* **65**(13), 2391–2414.  
**URL:** <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.695019>
- Eychmüller, A., Mews, A. and Weller, H. (1993), 'A quantum dot quantum well: Cds/hgs/cds', *Chemical Physics Letters* **208**(1), 59 – 62.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261493800762>

- Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N. and Hao, X. (2020), ‘Solar cell efficiency tables (version 56)’, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **28**(7), 629–638.  
**URL:** <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.3303>
- Haro-González, P., Martínez-Maestro, L., Martín, I. R., García-Solé, J. and Jaque, D. (2012), ‘High-sensitivity fluorescence lifetime thermal sensing based on cdte quantum dots’, *Small* **8**(17), 2652–2658.  
**URL:** <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.201102736>
- Hines, M. A. and Guyot-Sionnest, P. (1996), ‘Synthesis and characterization of strongly luminescing zns-capped cdse nanocrystals’, *The Journal of Physical Chemistry* **100**(2), 468–471.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jp9530562>
- Hines, M. A. and Guyot-Sionnest, P. (1998), ‘Bright uv-blue luminescent colloidal znse nanocrystals’, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**(19), 3655–3657.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jp9810217>
- Hines, M. and Scholes, G. (2003), ‘Colloidal pbs nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: Observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution’, *Advanced Materials* **15**(21), 1844–1849.  
**URL:** <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200305395>
- Hobson, P. R., Leslie, D. E. and Smith, D. R. (2011), Effect of gamma radiation on potential ionising radiation detectors and dosimeters based on quantum dots, in ‘2011 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record’, pp. 3015–3017.
- Hossu, M., Liu, Z., Yao, M., Ma, L. and Chen, W. (2012), ‘X-ray luminescence of cdte quantum dots in laf3:ce/cdte nanocomposites’, *Applied Physics Letters* **100**(1), 013109.  
**URL:** <https://doi.org/10.1063/1.3674313>
- Imran, M., Di Stasio, F., Dang, Z., Canale, C., Khan, A. H., Shamsi, J., Brescia, R., Prato, M. and Manna, L. (2016), ‘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.  
**URL:** <https://europemc.org/articles/PMC5716441>
- Kalyanasundaram, K., Borgarello, E., Duonghong, D. and Grätzel, M. (1981), ‘Cleavage of water by visible-light irradiation of colloidal cds solutions; inhibition of photocorrosion by ruo2’, *Angewandte Chemie International Edition in English* **20**(11), 987–988.  
**URL:** <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.198109871>

- Kang, Z., Zhang, Y., Menkara, H., Wagner, B. K., Summers, C. J., Lawrence, W. and Nagarkar, V. (2011), 'Cdte quantum dots and polymer nanocomposites for x-ray scintillation and imaging', *Applied Physics Letters* **98**(18), 181914.  
**URL:** <https://doi.org/10.1063/1.3589366>
- Keskin, ., Türemiş, M., Katı, M., Kibar, R., Şirin, K., Çipiloğlu, M., Kuş, M., Büyükçelebi, S. and Çetin, A. (2017), 'The radioluminescence and optical behaviour of nanocomposites with cdses quantum dot', *Journal of Luminescence* **185**, 48 – 54.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231316317136>
- Kong, P., Zhou, G., Zhou, H., Zhou, J., Zhang, X. and Yu, Z. (2016), 'Efficient synthesis of highly photoluminescent short dendritic cdses/zns quantum dots for biolabeling', *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **16**(3), 2425–2432.  
**URL:** <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2016/00000016/00000003/art00043>
- Kortan, A. R., Hull, R., Opila, R. L., Bawendi, M. G., Steigerwald, M. L., Carroll, P. J. and Brus, L. E. (1990), 'Nucleation and growth of cdse on zns quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media', *Journal of the American Chemical Society* **112**(4), 1327–1332.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja00160a005>
- Lawrence, W. G., Thacker, S., Palamakumbura, S., Riley, K. J. and Nagarkar, V. V. (2010), Quantum dot — organic polymer composite materials for x-ray detection and imaging, in 'IEEE Nuclear Science Symposium Medical Imaging Conference', pp. 246–252.
- Lawrence, W. G., Thacker, S., Palamakumbura, S., Riley, K. J. and Nagarkar, V. V. (2012), 'Quantum dot-organic polymer composite materials for radiation detection and imaging', *IEEE Transactions on Nuclear Science* **59**(1), 215–221.
- Leqoc, P., Gektin, A. and Korzhik, M. (2017), *Inorganic Scintillators for Detector Systems*, Springer International Publishing.
- Li, Y., Liu, E. C. Y., Pickett, N., Skabara, P. J., Cummins, S. S., Ryley, S., Sutherland, A. J. and O'Brien, P. (2005), 'Synthesis and characterization of cds quantum dots in polystyrene microbeads', *J. Mater. Chem.* **15**, 1238–1243.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1039/B412317D>
- Liang, Z., Zhao, S., Xu, Z., Qiao, B., Song, P., Gao, D. and Xu, X. (2016), 'Shape-controlled synthesis of all-inorganic cspbbr3 perovskite nanocrystals with bright blue emission', *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**(42), 28824–28830. PMID: 27712064.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08528>



- Liu, C., Li, Z., Hajagos, T. J., Kishpaugh, D., Chen, D. Y. and Pei, Q. (2017), ‘Transparent ultra-high-loading quantum dot/polymer nanocomposite monolith for gamma scintillation’, *ACS Nano* **11**(6), 6422–6430. PMID: 28551988.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02923>
- Létant, S. E. and Wang, T.-F. (2006a), ‘Semiconductor quantum dot scintillation under  $\gamma$ -ray irradiation’, *Nano Letters* **6**(12), 2877–2880. PMID: 17163723.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/nl0620942>
- Létant, S. E. and Wang, T.-F. (2006b), ‘Study of porous glass doped with quantum dots or laser dyes under alpha irradiation’, *Applied Physics Letters* **88**(10), 103110.  
**URL:** <https://doi.org/10.1063/1.2182072>
- Lu, C., Wright, M., Ma, X., Li, H., Itanze, D., Carter, J. A., Hewitt, C., Donati, G., Carroll, D., Lundin, P. and Geyer, S. (2018), ‘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**.
- Lu, W., Fang, J., Stokes, K. L. and Lin, J. (2004), ‘Shape evolution and self assembly of monodisperse pbte nanocrystals’, *Journal of the American Chemical Society* **126**(38), 11798–11799. PMID: 15382907.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja0469131>
- Manickaraj, K., Wagner, B. K. and Kang, Z. (2013), Radiation detection with CdTe quantum dots in sol-gel glass and polymer nanocomposites, in T. George, M. S. Islam and A. K. Dutta, eds, ‘Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications V’, Vol. 8725, International Society for Optics and Photonics, SPIE, pp. 500 – 506.  
**URL:** <https://doi.org/10.1117/12.2018110>
- Meyer, M., Wallberg, C., Kurihara, K. and Fendler, J. H. (1984), ‘Photosensitized charge separation and hydrogen production in reversed micelle entrapped platinumized colloidal cadmium sulphide’, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* pp. 90–91.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1039/C39840000090>
- Murray, C. B., Norris, D. J. and Bawendi, M. G. (1993), ‘Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites’, *Journal of the American Chemical Society* **115**(19), 8706–8715.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>
- Osinski, M. (2007), ‘Emerging nanomaterials for nuclear radiation detectors’, *MRS Proceedings* **1051**, 1051–CC01–06.
- Peng, X., Schlamp, M. C., Kadavanich, A. V. and Alivisatos, A. P. (1997), ‘Epitaxial growth of highly luminescent cdse/cds core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility’, *Journal of the American Chemical Society*

- 119(30), 7019–7029.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja970754m>
- Procházková, L., Gbur, T., Čuba, V., Jarý, V. and Nikl, M. (2015), ‘Fabrication of highly efficient zn nanoscintillators’, *Optical Materials* **47**, 67 – 71.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346715004152>
- Procházková, L., Čuba, V., Mrázek, J., Beitlerová, A., Jarý, V. and Nikl, M. (2016), ‘Preparation of zn(cd)o:ga–sio<sub>2</sub> composite scintillating materials’, *Radiation Measurements* **90**, 59 – 63. Proceedings of the 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015).  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448715301190>
- Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C. H., Yang, R. X., Walsh, A. and Kovalenko, M. V. (2015), ‘Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (cspb<sub>x</sub>3, x = cl, br, and i): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut’, *Nano Letters* **15**(6), 3692–3696. PMID: 25633588.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/nl5048779>
- Pu, Y., Cai, F., Wang, D., Wang, J.-X. and Chen, J.-F. (2018), ‘Colloidal synthesis of semiconductor quantum dots toward large-scale production: A review’, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **57**(6), 1790–1802.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04836>
- Qu, L. and Peng, X. (2002), ‘Control of photoluminescence properties of cdse nanocrystals in growth’, *Journal of the American Chemical Society* **124**(9), 2049–2055. PMID: 11866620.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja017002j>
- Qu, L., Peng, Z. A. and Peng, X. (2001), ‘Alternative routes toward high quality cdse nanocrystals’, *Nano Letters* **1**(6), 333–337.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/nl0155532>
- Quan, L. N., Quintero-Bermudez, R., Voznyy, O., Walters, G., Jain, A., Fan, J. Z., Zheng, X., Yang, Z. and Sargent, E. H. (2017), ‘Highly emissive green perovskite nanocrystals in a solid state crystalline matrix’, *Advanced Materials* **29**(21), 1605945.  
**URL:** <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201605945>
- Reiss, P., Bleuse, J. and Pron, A. (2002), ‘Highly luminescent cdse/znse core/shell nanocrystals of low size dispersion’, *Nano Letters* **2**(7), 781–784.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/nl025596y>
- Rossetti, R. and Brus, L. (1982), ‘Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloids’, *The Journal of Physical*

- Chemistry* **86**(23), 4470–4472.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/j100220a003>
- Sahi, S. and Chen, W. (2013), ‘Luminescence enhancement in cef3/zno nanocomposites for radiation detection’, *Radiation Measurements* **59**, 139 – 143.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448713002096>
- Shevchenko, E. V., Talapin, D. V., Rogach, A. L., Kornowski, A., Haase, M. and Weller, H. (2002), ‘Colloidal synthesis and self-assembly of copt<sub>3</sub> nanocrystals’, *Journal of the American Chemical Society* **124**(38), 11480–11485. PMID: 12236762.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja025976l>
- Shim, M. and Guyot-Sionnest, P. (2001), ‘Organic-capped zno nanocrystals: Synthesis and n-type character’, *Journal of the American Chemical Society* **123**(47), 11651–11654. PMID: 11716721.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja0163321>
- Simpson, P., Tjossem, R., Hunt, A., Lynn, K. and Munné, V. (2003), ‘Superfast timing performance from zno scintillators’, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **505**(1), 82 – 84. Proceedings of the tenth Symposium on Radiation Measurements and Applications.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900203010258>
- Steckel, J. S., Zimmer, J. P., Coe-Sullivan, S., Stott, N. E., Bulović, V. and Bawendi, M. G. (2004), ‘Blue luminescence from (cds)zns core-shell nanocrystals’, *Angewandte Chemie International Edition* **43**(16), 2154–2158.  
**URL:** <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200453728>
- Steigerwald, M. L., Alivisatos, A. P., Gibson, J. M., Harris, T. D., Kortan, R., Muller, A. J., Thayer, A. M., Duncan, T. M., Douglass, D. C. and Brus, L. E. (1988), ‘Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules’, *Journal of the American Chemical Society* **110**(10), 3046–3050.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja00218a008>
- Stodilka, R. Z., Carson, J. J. L., Yu, K., Zaman, M. B., Li, C. and Wilkinson, D. (2009), ‘Optical degradation of cdse/zns quantum dots upon gamma-ray irradiation’, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(6), 2580–2585.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jp808836g>
- Stuczynski, S., Kwon, Y.-U. and Steigerwald, M. (1993), ‘The use of phosphine chalcogenides in the preparation of cobalt chalcogenides’, *Journal of Organometallic Chemistry* **449**(1), 167 – 172.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022328X9380120Z>

- Sun, L.-W., Shi, H.-Q., Li, W.-N., Xiao, H.-M., Fu, S.-Y., Cao, X.-Z. and Li, Z.-X. (2012), ‘Lanthanum-doped zno quantum dots with greatly enhanced fluorescent quantum yield’, *J. Mater. Chem.* **22**, 8221–8227.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1039/C2JM00040G>
- Swarnkar, A., Chulliyil, R., Ravi, V. K., Irfanullah, M., Chowdhury, A. and Nag, A. (2015), ‘Colloidal cspbbr3 perovskite nanocrystals: Luminescence beyond traditional quantum dots’, *Angewandte Chemie International Edition* **54**(51), 15424–15428.  
**URL:** <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201508276>
- Talpin, D. V., Gaponik, N., Borchert, H., Rogach, A. L., Haase, M. and Weller, H. (2002), ‘Etching of colloidal inp nanocrystals with fluorides: Photochemical nature of the process resulting in high photoluminescence efficiency’, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**(49), 12659–12663.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jp026380n>
- Talpin, D. V., Mekis, I., Götzinger, S., Kornowski, A., Benson, O. and Weller, H. (2004), ‘Cdse/cds/zns and cdse/znse/zns core-shell-shell nanocrystals’, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(49), 18826–18831.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jp046481g>
- Talpin, D. V., Rogach, A. L., Kornowski, A., Haase, M. and Weller, H. (2001), ‘Highly luminescent monodisperse cdse and cdse/zns nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture’, *Nano Letters* **1**(4), 207–211.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/nl0155126>
- Tam, A. K., Boyraz, O., Unangst, J., Nazareta, P., Schreuder, M. and Nilsson, M. (2018), ‘Quantum-dot doped polymeric scintillation material for radiation detection’, *Radiation Measurements* **111**, 27 – 34.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448717305450>
- Turtos, R., Gundacker, S., Omelkov, S., Auffray, E. and Lecoq, P. (2019), ‘Light yield of scintillating nanocrystals under x-ray and electron excitation’, *Journal of Luminescence* **215**, 116613.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231319302455>
- Turtos, R., Gundacker, S., Polovitsyn, A., Christodoulou, S., Salomoni, M., Auffray, E., Moreels, I., Lecoq, P. and Grim, J. (2016), ‘Ultrafast emission from colloidal nanocrystals under pulsed x-ray excitation’, *Journal of Instrumentation* **11**(10), P10015–P10015.
- van Dijken, A., Meulenkamp, E. A., Vanmaekelbergh, D. and Meijerink, A. (2000), ‘The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline zno particles upon photoexcitation’, *The Journal of Physical Chemistry B*

- 104(8), 1715–1723.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jp993327z>
- Wang, A., Yan, X., Zhang, M., Sun, S., Yang, M., Shen, W., Pan, X., Wang, P. and Deng, Z. (2016), ‘Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative cs<sub>2</sub>sn<sub>1</sub>i<sub>6</sub> nanocrystals via a facile hot-injection process’, *Chemistry of Materials* **28**(22), 8132–8140.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01329>
- Wang, J., Hall, R., Ma, L., Chen, W., Feng, R., Sammynaiken, R., Wang, Y. and He, D. (2013), Luminescence enhancement in LaPO<sub>4</sub>:Ce/CdTe nanocomposite scintillators, *in* T. George, M. S. Islam and A. K. Dutta, eds, ‘Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications V’, Vol. 8725, International Society for Optics and Photonics, SPIE, pp. 379 – 387.  
**URL:** <https://doi.org/10.1117/12.2015879>
- Wang, Y. and Herron, N. (1987), ‘Optical properties of cadmium sulfide and lead(ii) sulfide clusters encapsulated in zeolites’, *The Journal of Physical Chemistry* **91**(2), 257–260.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/j100286a004>
- Watzke, H. J. and Fendler, J. H. (1987), ‘Quantum size effects of in situ generated colloidal cadmium sulfide particles in dioctadecyldimethylammonium chloride surfactant vesicles’, *The Journal of Physical Chemistry* **91**(4), 854–861.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/j100288a019>
- Wehrenberg, B. L., Wang, C. and Guyot-Sionnest, P. (2002), ‘Interband and intraband optical studies of pbse colloidal quantum dots’, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**(41), 10634–10640.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/jp021187e>
- Wei, H., Li, M., Ye, Z., Yang, Z. and Zhang, Y. (2011), ‘Novel ga-doped zno nanocrystal ink: Synthesis and characterization’, *Materials Letters* **65**(3), 427 – 429.  
**URL:** <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X10009559>
- Withers, N. J., Sankar, K., Akins, B. A., Memon, T. A., Gu, T., Gu, J., Smolyakov, G. A., Greenberg, M. R., Boyle, T. J. and Osiński, M. (2008), ‘Rapid degradation of cdse/zns colloidal quantum dots exposed to gamma irradiation’, *Applied Physics Letters* **93**(17), 173101.  
**URL:** <https://doi.org/10.1063/1.2978073>
- Wu, H., Zhang, Y., Lu, M., Zhang, X., Sun, C., Zhang, T., Colvin, V. L. and Yu, W. W. (2018), ‘Surface ligand modification of cesium lead bromide nanocrystals for improved light-emitting performance’, *Nanoscale* **10**, 4173–4178.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1039/C7NR09126E>

- Xie, R., Kolb, U., Li, J., Basché, T. and Mews, A. (2005), ‘Synthesis and characterization of highly luminescent cdse-core cds/zno<sub>0.5</sub>cd<sub>0.5</sub>s/zns multishell nanocrystals’, *Journal of the American Chemical Society* **127**(20), 7480–7488. PMID: 15898798.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja042939g>
- Yao, M., Zhang, X., Ma, L., Chen, W., Joly, A. G., Huang, J. and Wang, Q. (2010), ‘Luminescence enhancement of cdte nanostructures in laf<sub>3</sub>:ce/cdte nanocomposites’, *Journal of Applied Physics* **108**(10), 103104.  
**URL:** <https://doi.org/10.1063/1.3506416>
- Yu, W. W., Wang, Y. A. and Peng, X. (2003), ‘Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled cdte nanocrystals: Ligand effects on monomers and nanocrystals’, *Chemistry of Materials* **15**(22), 4300–4308.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/cm034729t>
- Özgür, ., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J. and Morkoç, H. (2005), ‘A comprehensive review of zno materials and devices’, *Journal of Applied Physics* **98**(4), 041301.  
**URL:** <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- Zhang, M., Tian, Z.-Q., Zhu, D.-L., He, H., Guo, S.-W., Chen, Z.-L. and Pang, D.-W. (2018), ‘Stable cspbbr<sub>3</sub> perovskite quantum dots with high fluorescence quantum yields’, *New J. Chem.* **42**, 9496–9500.  
**URL:** <http://dx.doi.org/10.1039/C8NJ01191E>
- Zhang, Y., Sun, R., Ou, X., Fu, K., Chen, Q., Ding, Y., Xu, L.-J., Liu, L., Han, Y., Malko, A. V., Liu, X., Yang, H., Bakr, O. M., Liu, H. and Mohammed, O. F. (2019), ‘Metal halide perovskite nanosheet for x-ray high-resolution scintillation imaging screens’, *ACS Nano* **13**(2), 2520–2525.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09484>
- Zhong, X., Han, M., Dong, Z., White, T. J. and Knoll, W. (2003), ‘Composition-tunable zn<sub>x</sub>cd<sub>1-x</sub>se nanocrystals with high luminescence and stability’, *Journal of the American Chemical Society* **125**(28), 8589–8594. PMID: 12848567.  
**URL:** <https://doi.org/10.1021/ja035096m>