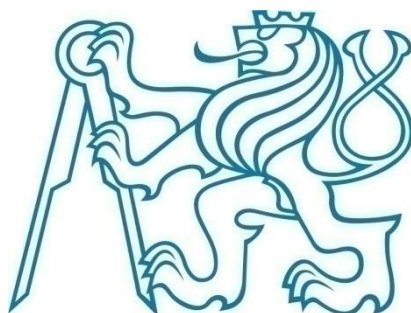


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Příprava a charakterizace luminiscenčních tenkých
vrstev pro pokročilé aplikace**

Autorka: Bc. Adéla Suchá

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Tomanová

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

Praha, 2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Adéla Suchá**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Příprava a charakterizace luminiscenčních tenkých vrstev pro pokročilé aplikace**
(česky)

Název práce: **Synthesis and characterization of the luminescent thin films for advanced applications**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše scintilačních objemových krystalů a nanokrystalů.
2. Výběr párů substrát (objemový krystal) - nanokrystal s možným přenosem energie mezi nimi.
3. Příprava scintilačních tenkých vrstev na vybraných scintilačních substrátech.
4. Charakterizace a studium luminiscenčních vlastností připravených systémů.
5. Sepsání práce.

Doporučená literatura:

- [1] Kerner, R. A. et al. (2016), *J. Mat. Chem. A* 21. DOI: 10.1039/c6ta03092k
- [2] Dujardin, C. et al. (2018) *IEEE Trans. Nucl. Sci* 65, 1977-1997. DOI: 10.1109/TNS.2018.2840160
- [3] Lecoq, P. (2017) *IEEE Trans. on Rad. and Plas. Med. Sci.* 1, 473-485. DOI: 10.1109/TRPMS.2017.2756674

Dále dle pokynů vedoucího práce.

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

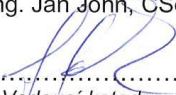
Datum zadání diplomové práce: 21. 10. 2019

Termín odevzdání diplomové práce: 4. 5. 2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

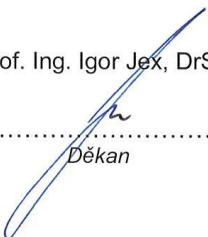

.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.


.....
Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


.....
Děkan

V Praze dne 21. října 2019

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a uvedla jsem veškerou
požitou literaturu.

V Praze dne 13.8.2020

.....

Jméno Příjmení

Ráda bych poděkovala své vedoucí, Ing. Kateřině Tomanové, za odborné vedení, cenné rady, vstřícnost při konzultacích, optimistický přístup a pomoc při zpracování této práce. Také bych ji chtěla poděkovat za měření radioluminiscenčních spekter, fitování dosvitů a za to, že mi byla k dispozici, kdykoliv jsem potřebovala poradit.

Chtěla bych poděkovat doc. Ing. Václavovi Čubovi, Ph.D. za odborné konzultace a pomoc při řešení různých problémů.

Za měření fotoluminiscenčních spekter a dosvitů děkuji Ing. Lence Procházkové, Ph.D. Velmi děkuji i Rosaně Martinez Turtos z CERNu za měření radioluminiscenčních dosvitů a fotoluminiscenčních dosvitů. A také Stefanu Gundackerovi za fitování RL dosvitu z CERNu.

Za snímky za pomoci TEM a SAED děkuji Ing. Ivovi Jakubcovi, Csc., z Ústavu anorganické chemie AV ČR.

Také bych chtěla poděkovat Ing. Františku Hájkovi a Ing. Matěji Hývlovi z Fyzikálního ústavu AV ČR za jejich pomoc při řešení problému s určením tloušťky tenkých vrstev, měřením na AFM.

Nakonec děkuji rodině a příteli, kteří mě po celou dobu podporovali.

Tato práce vznikla za podpory grantů GAČR GA17-06479S, CAAS CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778 a SGS20/185/OHK4/3T/14.

Název práce: **Příprava a charakterizace luminiscenčních tenkých vrstev pro pokročilé aplikace**

Autorka: Bc. Adéla Suchá

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Tomanová

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

ČVUT v Praze, FJFI, Katedra jaderné chemie

Abstrakt:

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací luminiscenčních tenkých vrstev vhodných pro pokročilé aplikace. Cílem teoretické části bylo najít vhodné dvojice substrátu (objemového krystalu) a nanokrystalů s možným přenosem energie mezi nimi. Také shrnuje různé postupy přípravy tenkých vrstev a zobrazovací metodu TOF PET, kde tyto materiály mohou najít uplatnění. Hlavním cílem experimentální části bylo připravit vybrané scintilační tenké vrstvy na různých substrátech a důkladně je charakterizovat (rentgenová difrakce, elektronový mikroskop, absorpční a emisní spektra, studium tloušťky a povrchu tenkých vrstev). Byly připraveny tenké vrstvy CsPbBr₃ na třech různých objemových krystalech (LYSO:Ce, LYSO:Pr a BGO), ze kterých se jako nejlepší kandidát pro budoucí aplikace jeví BGO.

Klíčová slova: luminiscenční materiály, CsPbBr₃, tenké vrstvy, spin-coater, TOF PET

***Title:* Synthesis and characterization of the luminescent thin films for advanced applications**

Author: Bc. Adéla Suchá

Abstract:

This diploma thesis deals with the preparation and characterization of luminescent thin films which are suitable for advanced applications. The aim of theoretical part of this thesis was find to out suitable pairs of substrates (bulk crystal) and nanocrystals which may allow energy transfer between them. It also summarizes various procedures for the preparation of thin films and the TOF PET imaging method, where these materials can be applied. The main goal of the experimental part was to prepare selected scintillation thin films on various substrates and to characterize them in detail (X-ray diffraction, electron microscopy, absorption and emission spectra, study of the thickness and surface of the thin films). Thin layers of CsPbBr₃ were prepared on three different bulk crystals (LYSO:Ce, LYSO:Pr and BGO). Based on the results, the BGO bulk crystals seem to be the best candidate for future applications.

Keywords: luminescent materials, CsPbBr₃, thin films, spin-coater, TOF PET

Abecední seznam

AFM	mikroskopie atomárních sil
BGO	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, oxid bismutito-germanitý
CERN	Evropská organizace pro jaderný výzkum („Conseil Europeen pour la recherche nucleaire“)
CPB	bromid cesno-olovnatý (souhrnně pro obě fáze CsPbBr_3 a Cs_4PbBr_6)
CTR	koincidenční časové rozlišení („coincidence time resolution“)
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
GAGG:Ce	$\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$, gadolinito-gallito-hlinitý granát dopovaný cerem
HI	metoda vstřikování za vysokých teplot („hot injection“)
LYSO:Ce/Pr	$\text{Lu}_x\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$, oxid-křemičitan lutecito-yttritý dopovaný cerem/praseodymem
OA	kyselina olejová (<i>oleic acid</i>)
OAm	oleylamin
PET	pozitronová emisní tomografie
PL	fotoluminiscence
RL	radioluminiscence
rpm	otáčky za minutu (<i>revolutions per minute</i>)
SAED	elektronová difrakce vybrané oblasti („selected area electron diffraction“)
TEM	transmisní elektronový mikroskop
TOF PET	pozitronová emisní tomografie s detekcí doby letu fotonů („time-of-flight PET“)
XRD	rentgenová difrakce (<i>X-ray diffraction</i>)
YAG:Ce	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, yttrito-hlinitý granát dopovaný cerem

Obsah

1	Úvod	11
2	Teoretická část.....	12
2.1	Scintilátory.....	12
2.1.1	Procesy ve scintilátorech	12
2.1.2	Parametry scintilačních materiálů	14
2.2	Scintilační nanokrystaly	15
2.2.1	CsPbX ₃	16
2.2.2	Koexistence CsPbBr ₃ a Cs ₄ PbBr ₆	18
2.3	Objemové krystaly	19
2.4	Metoda rotačního nanášení (spin-coating)	21
2.5	Metoda nakápnutí (drop-casting)	22
2.6	TOF PET.....	22
2.7	Závěr rešeršní části.....	24
3	Experimentální metody a zařízení	25
3.1	Použité chemikálie	25
3.2	Substráty	25
3.3	Syntéza CsPbBr ₃	25
3.4	Spin-coater	26
3.5	Rentgenová difrakce.....	28
3.6	Absorpční spektra.....	29
3.7	Radioluminiscence, fotoluminiscence, fotoluminiscenční a radioluminiscenční dosvity.....	29
3.8	Transmisní elektronová mikroskopie	30
3.9	Mikroskopie atomárních sil	30
3.10	Fotografování vzorků.....	30
4	Výsledky a diskuze.....	32

4.1	Optimalizace syntézy	32
4.2	Charakterizace připravovaného koloidního roztoku	34
4.3	LYSO:Ce	40
4.4	Experimenty na krycích mikroskopových sklíčkách	44
4.5	Povrch vrstvy a stanovení její tloušťky	48
4.6	Čištění substrátů.....	51
4.7	LYSO:Pr a BGO	52
5	Závěry	57
6	Citovaná literatura	58

1 Úvod

Syntéza anorganických částic je aktivní a rozvíjející se obor výzkumu. Neustále se připravují nové a nové materiály, například vyladěním reakčních podmínek můžeme získat nanokrystaly s přesnou kontrolou jejich velikosti, tvaru, složení a krystalové struktury. Zajímavým odvětvím jsou scintilační materiály, které mají jedinečné vlastnosti a uplatňují se v detekčních systémech v různých oblastech (lékařské zobrazování, průmyslová kontrola, průzkum ropy a bezpečnostní kontroly).

V lékařském odvětví se hledají nové materiály, které bude možné použít pro výrobu detektorů do TOF PET (pozitronové emisní tomografie s detekcí doby letu fotonů). Tato zobrazovací metoda umožní snížit dávku, kterou obdrží při vyšetření pacient a výrazně zlepšit prostorové a časové rozlišení metody.

V této práci jsem zaměřila svou pozornost na CsPbBr₃ (bromid cesno-olovnatý), který je zajímavý díky svým vynikajícím luminiscenčním vlastnostem (vysoký světelný výtěžek, úzké emisní pásy, rychlá odezva). Nejčastěji se studuje v souvislosti s jeho využitím v optoelektronice, ale v poslední době se jeví také jako vhodný kandidát do detektorů pro TOF PET. CsPbBr₃ se syntetizuje ve formě koloidního roztoku, proto je třeba jej dále zpracovat do takové formy, kterou by bylo možné využít do budoucího detektoru. Jednou z možností je ho nanést ve formě tenké vrstvy na substrát, kdy se těkavé rozpouštědlo odpaří. Existuje mnoho různých technik, kterými se tenké vrstvy dají připravit. V laboratorním měřítku je nejvíce používána metoda rotačního nanášení. Pro aplikaci v TOF PET je třeba dále zvyšovat světelný výtěžek a zrychlovat dosvit vybraných scintilátorů. Prvního lze dosáhnout například tím, že se jako substrát pro tenkou vrstvu vybere nějaký jiný vhodný scintilátor s vysokým světelným výtěžkem.

2 Teoretická část

Tématem této diplomové práce byla příprava a charakterizace luminiscenčních tenkých vrstev. V teoretické části jsem se proto zaměřila na možnosti připravovaných nanomateriálů se zaměřením na CsPbBr_3 . Dále jsem se zaměřila na objemové krystaly, které slouží jako substráty pro tenké vrstvy, které jsem připravovala metodou rotačního nanášení. Také na požadované vlastnosti pro jejich využití jako ultrarychlých scintilátorů.

Připravený materiál může být vhodným kandidátem k výrobě scintilátorů pro pozitronovou emisní tomografii s detekcí doby letu fotonů (TOF PET), proto zde popisuji i princip této metody.

2.1 Scintilátory

Scintilátory přeměňují absorbovanou energii ionizujícího záření (keV – GeV), jako jsou γ a rentgenové paprsky, na několik nízkoenergetických fotonů (eV) ve viditelné nebo ultrafialové oblasti. Zjednodušeně lze říci, že se přeměňuje neviditelné záření na viditelné. Scintilační detektor se skládá ze scintilátoru a fotonového detektoru (Takahashi et al. 2020; Ariesanti et al. 2020). Scintilační detektory jsou široce využívány ve fyzice vysokých energií (Liu et al. 2018), nukleární medicíně (Vandenberghe et al. 2016), geologickém průzkumu (Melcher 1989) a dalších oblastech.

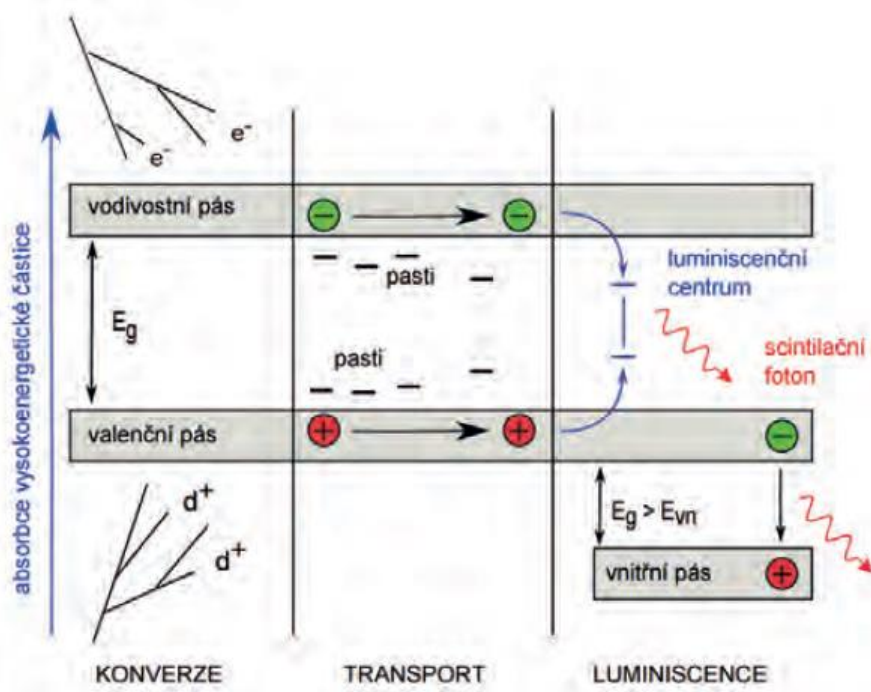
2.1.1 Procesy ve scintilátorech

Anorganické scintilátory mají tzv. pásovou strukturu. Překryvem orbitalů atomů stejného prvku získáme soubor nových orbitalů, které vytvoří souvislý energetický pás. Nachází se zde tzv. valenční pás, který je v základním stavu plně obsazený elektrony, dále neobsazený pás (tzv. vodivostní), kam je po dodání určitého množství energie možné elektrony excitovat a mezi nimi leží zakázaný pás, kde se elektrony nemohou vyskytovat. Energie potřebná pro excitaci je dána šířkou zakázaného pásu.

Scintilační proces zahrnuje tři fáze (Obr. 1) – konverzi, transport a luminiscenci. Při konverzi scintilační materiál pohltí vysokoenergetický foton či částici ionizujícího záření a dojde k ionizaci atomů materiálu, což se projeví excitací záporně nabitých elektronů z valenčního do vodivostního pásu, nebo na excitonovou hladinu. Na jejich místě se vytvoří kladně nabitě útvary, tzv. díry. Pokud se elektron excituje na excitonovou hladinu, tak prostřednictvím coulombických sil stále interaguje s dírou ve valenčním pásu, a takto

vzniká neutrální pár (exciton). Exciton je tedy tvořen kladným a záporným nábojem, které na sebe vzájemně působí, a tak lze stanovit jejich vzdálenost, tzv. Bohrovův poloměr excitonu. Čím slabší je vazebná energie elektronu a díry, tím větší je Bohrovův poloměr.

Druhou fází je transport. Při transportu elektrony a díry (eventuálně vytvořené excitony) migrují materiálem a může dojít ke ztrátám jejich energie (neradiační rekombinací, zachycení na defektech materiálu – v elektron-děrových pastech). Pokud doputují nosiče náboje až do luminiscenčního centra, mohou zde radiačně rekombinovat a tím dojde k luminiscenci (třetí fáze scintilačního procesu). Energie emitovaného fotonu je maximálně rovna šířce zakázaného pásu, většinou je ale nižší. Je to z důvodu uvolnění tepelné energie elektronu svému okolí kvůli odlišné geometrii základního a excitovaného stavu. V optických spektrech poté můžeme pozorovat tzv. Stokesův posun, který vyjadřuje spektrální posun mezi absorpčním a emisním maximem daného materiálu. Zvětšuje se s větší odlišností základního a excitovaného stavu (Tomanová 2018; Jarý a Pejchal 2017; Nikl 2006). Druhá fáze má největší vliv na celý časový průběh tohoto procesu. Z tohoto důvodu je nutné syntetizovat materiály o vysoké kvalitě s nízkou koncentrací pastí, které by scintilační proces komplikovaly.



Obr. 1: Stádia scintilačního procesu, (Jarý a Pejchal 2017)

2.1.2 Parametry scintilačních materiálů

Mezi nejdůležitější parametry pro scintilátory se řadí celková účinnost, světelný výtěžek, rychlost scintilační odezvy, časové rozlišení, vlnová délka emise, radiační odolnost, hustota, efektivní atomové číslo Z_{ef} , chemické složení a také cena (Ariesanti et al. 2020). Tyto parametry jsem zpracovala pomocí následujících článků (Dujardin 2018; Jarý a Pejchal 2017).

Celková účinnost – přeměny rentgenového nebo gama záření na světlo daného scintilačního materiálu je dána vnitřními a vnějšími charakteristikami materiálu. Počet vyprodukovaných fotonů je nepřímo úměrný šířce zakázaného pásu daného materiálu.

Světelný výtěžek – odpovídá počtu fotonů emitovaných po absorpci záření o energii 1 MeV v materiálu. Obecně se používá počet fotonů na MeV (fot/MeV).

Časová odezva – odpovídá časovému rozložení světelného pulsu vyplývajícího z interakce mezi ionizující částicí a scintilátorem. Tato hodnota odpovídá časovým charakteristikám transportní fáze a době dosvitu, která je definovaná jako čas, který uplyne, než klesne intenzita luminiscence na hodnotu zlomku $\frac{1}{e}$ její počáteční intenzity podle rovnice:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

kde $I(t)$ je aktuální intenzita luminiscence v čase t a I_0 je počáteční intenzita luminiscence po excitaci materiálu.

Časové rozlišení – určuje minimální časový interval mezi průchody dvou částic detektorem, které od sebe lze ještě rozlišit.

Vlnová délka emise – každý detektor má svou vlastní spektrální citlivost. Vyjadřuje se v nm a určuje maximum emisního spektra. Obecně spektrum bývá poměrně široké. V případě použití velkých krystalů se musí zvážit jejich vlastní absorpce, zejména v UV oblasti.

Hustota – jedná se o klíčový parametr, pokud jde o brzdnu sílu materiálu. Čím je vyšší hustota materiálu, tím vyšší je pravděpodobnost pohlcení fotonu vysokoenergetického záření a následné scintilace. Pokud je materiál například prášek (pro rentgenové paprsky), tak jeho silnější vrstva vede ke zhoršení prostorového rozlišení a citlivosti. Stejně tak u PET větší krystal zvětšuje chybu určení polohy.

Efektivní atomové číslo Z_{ef} – vyjadřuje průměr atomových čísel jednotlivých prvků ve sloučenině

Radiační odolnost – interakce s ionizujícím zářením může způsobit poškození scintilátoru, což může vést ke změnám barvy a následně také ztráty při produkci světla.

2.2 Scintilační nanokrystaly

Fyzikální vlastnosti polovodičových nanokrystalů se liší od jejich objemových protějšků. Obecně je pozorováno, že absorpční hrana se posune do modré oblasti při zmenšování nanočástic (rozšíření zakázaného pásu) a také dochází ke zkracování dosvitu. Tomuto efektu se říká tzv. efekt kvantového omezení (Blasse 1989). Pro bližší zkoumání jsem si vybrala pouze několik nanokrystalů, které se jeví jako výhodné pro budoucí aplikace se subnanosekundovým dosvitem. Jejich shrnutí a absorpční hrany jsou v Tab. 1.

Jako jedny z prvních scintilačních nanokrystalů pro použití jako ultrarychlých scintilátorů (na úrovni 10 ps) byly zkoumány nanoplátky selenidu kadmennatého (CdSe) (Turtos et al. 2016). CdSe s efektem kvantového omezení (Achtstein et al. 2012) byly zveřejněny jako jeden z materiálů s nejrychlejšími časy radiační rekombinace (Ithurria et al. 2011). Jejich aplikace jako detektorů záření je však technologicky náročná kvůli jejich nízké brzdné schopnosti, vysoké samoabsorpci kvůli malému Stokesově posunu a nezbytné přítomnosti organických ligandů potřebných k pasivaci povrchu (Lecoq 2016). Absorpční hrana pro CdSe se mění s jejich velikostí (500 nm pro velikosti 2,3 nm až 600 nm pro velikost 3,7 nm) (Tian a Cao 2013).

Dalším vhodným materiálem se jeví nanoprášky ZnO, které mají nejrychlejší komponentu dosvitu kratší než 50 ps pro kvantové tečky s průměrem 5 nm (Fonoberov a Balandin 2004). Jejich vývoj pro budoucí aplikace je zkoumán už řadu let. Například se uvažuje o ZnO:Ga zabudované do polystyrenové matrice. Tento typ materiálu představuje velmi zajímavý koncept pro vývoj hybridního anorganicko-organického scintilačního materiálu (Turtos et al. 2019a) s ultrarychlým subnanosekundovým dosvitem (Burešová et al. 2016).

Tab. 1: Vybrané nanokrystaly a jejich absorpční hrana

Nanokrystaly	Absorpční hrana (nm)	Literatura
CsPbBr ₃	455-511	(Imran et al. 2016)
CsPbCl ₃	400	(Protesescu et al. 2015)
CsPbI ₃	675	
CdSe	500-600	(Tian a Cao 2013)
ZnO	376	(Estrada-Urbina et al. 2018)

Ačkoliv oba tyto materiály vypadají velice slibně, věnovala jsem se více skupině CsPbX₃ a konkrétně CsPbBr₃.

2.2.1 CsPbX₃

Nanočásticím CsPbX₃ je v poslední době věnována veliká pozornost a výzkum syntézy, struktury a možného využití tohoto materiálu se v posledních letech velice rychle rozvíjí. Mají jedinečné optické a optoelektronické vlastnosti, které prokázaly pozoruhodný potenciál v různých aplikacích, například ve fotodetektorech, světelných diodách, solárních panelech a laserech (Cho et al. 2017; Liang et al. 2016; Xu et al. 2016; Xue et al. 2018).

První článek o CsPbX₃ byl publikován již před více než 50 lety (Møller 1958), ale materiál nebyl zkoumán ve formě koloidních nanomateriálů jako v dnešní době. CsPbX₃ patří mezi perovskity, což je skupina materiálu, které mají krystalickou strukturu shodnou s oxidem vápenato-titaničitým (CaTiO₃). Obecný vzorec pro perovskity na bázi cesia je Cs_nBX_{2+n}, kde B představuje kationt dvojmocného kovu (B=Pb²⁺, Sn²⁺, atd.) a X představuje halogenidový anion (X=Br⁻, Cl⁻, I⁻) nebo smíšený halogenidový anion (X=Cl/Br, Br/I).

CsPbX₃ krystalizují v ortorombické, tetragonální a kubické krystalové struktuře. Kubické struktury je možné dosáhnout pouze při vysokých teplotách, přibližně okolo 330 °C (Trots a Myagkota 2008; Sharma et al. 1992).

Nanokrystaly CsPbX₃ mají Bohrov poloměr excitonu, který je až 12 nm, vykazují tedy stejně jako ostatní polovodičové nanokrystaly velikostně laditelnou energii svých zakázaných pásů díky efektu kvantového omezení. Laditelnosti se dosahuje také úpravou složení (poměrem halogenidů ve smíšených halogenidových nanokrystalech), čímž lze dosáhnout laditelnosti skrz celou viditelnou spektrální oblast (410 až 700 nm) (Protesescu

et al. 2015). Na Obr. 2 je fotografie připravovaných materiálů, zleva doprava od CsPbCl₃, CsPb(Cl/Br)₃, CsPbBr₃, CsPb(I/Br)₃ až k CsPbI₃.



Obr. 2: Koloidní roztoky CsPbX₃ vykazující laditelnou energii šířky zakázaného pásma skrz viditelnou oblast, foceno pod UV lampou 365 nm (Protesescu et al. 2015)

Pro přípravu nanočástic CsPbBr₃ byly navrženy dva hlavní postupy přípravy. Jedná se o techniku vstříkování za vysokých teplot (HI, „hot injection“) a techniku srážení nanokrystalů z přesyceného roztoku (SR, „supersaturated recrystallization“) (Protesescu et al. 2015). Příprava pomocí HI se tradičně používá k přípravě různých polovodičových nanokrystalů. Při této metodě je zapotřebí vysoká teplota a inertní atmosféra. Naproti tomu je SR velice jednoduchá metoda probíhající při laboratorní teplotě. Reakční prekurzory jsou rozpuštěny v určitém rozpouštědle, a poté se přidají do rozpouštědla, ve kterém jsou nerozpustné. Prekurzory se přesytí a vysráží se jako nanokrystalové struktury odpovídající perovskitu. Při SR je obtížné kontrolovat morfologii a velikost produktů.

První syntéza CsPbBr₃ byla provedena v roce 2015 metodou vstříkování za vysokých teplot (HI). Za velmi krátkou dobu bylo dosaženo velikého úspěchu v kontrolovatelné syntéze (Protesescu et al. 2015).

Přítomnost silného efektu kvantového omezení se ukazuje na absorpčních a fotoluminiscenčních spektrech. Bohrův poloměr excitonu pro CsPbBr₃ je okolo 7 nm. Velikost nanočástic (v tomto konkrétním případě nanotyčí) posouvá absorpční pík z 511 nm (pro šířku nanočástic 10 nm) na 455 nm (pro šířku 3,4 nm) a stejně tak posun fotoluminiscenčního píku do modré oblasti z 524 na 473 nm (Imran et al. 2016).

U CsPbBr₃ se mluví o potenciálním uvolnění toxického olova (Pb²⁺) do životního prostředí, jak při výrobě, tak při následném použití. Vědci ho navrhují nahradit například cínem (Abate 2017). Avšak u cínatých sloučenin se nedosahuje stejných účinností přeměny energie, jako v případě olovnatých.

Také je CsPbBr₃ citlivé na přítomnost vzdušné vlhkosti a světla. Při skladování v laboratoři se uchovává ve tmě v exsikátoru naplněném silikagelem, ale po delší době se pozoruje degradace vzorků projevující se změnou barvy. Aby se zabránilo rozkladu vzorku, bude potřeba najít vhodnou matrici pro zabudování materiálu nebo na něj nanést další vrstvu, která ho ochrání a neovlivní negativně budoucí aplikaci.

2.2.2 Koexistence CsPbBr₃ a Cs₄PbBr₆

V poslední době se hodně vědeckých skupin zaměřuje na zkoumání nanočástic Cs₄PbBr₆. Setkáváme se s názory, že zelená luminiscence pochází právě z Cs₄PbBr₆, taktéž i s články, které to vyvrací a ukazují, že zelená luminiscence pochází z nanočástic CsPbBr₃.

Chen a spolupracovníci přisuzují zelenou luminiscenci Cs₄PbBr₆. Tvrdí, že zelená luminiscence pochází z přímé rekombinační emise excitonů (Chen et al. 2016).

Bastiani a jeho tým považovali bromidové vakance jako centra radiační rekombinace pro zachycení excitonů, které přispěly k zelené luminiscenci z nanočástic Cs₄PbBr₆ (Bastiani et al. 2017).

Skupina Akkermanem a kol. prokázala, že nanočástice Cs₄PbBr₆ nevykazují zelenou fluorescenci, a že zelená fluorescence pocházela ze zbývajících netransformovaných kvantových teček CsPbBr₃ (Akkerman et al. 2017). Kromě toho ostatní skupiny věřily, že šířka zakázaného pásu nanokrystalů Cs₄PbBr₆ (~3,9 eV, 375 nm) je příliš velká na to, aby tento materiál vykazoval zelenou fluorescenci v oblasti viditelného světla (Kang a Biswas 2018).

Také se zkoumá chemická transformace mezi nanokrystaly Cs₄PbBr₆ a kvantovými tečkami CsPbBr₃. Například další reakce mezi předem syntetizovanými Cs₄PbBr₆ a PbBr₂ by mohla řídit chemickou transformaci nanočástic Cs₄PbBr₆ na kvantové tečky CsPbBr₃ (Akkerman et al. 2017; Liu et al. 2017). Alivisatosova skupina vysvětluje přítomnost v reakční směsi oleylaminu jako zprostředkovacího ligandu pro konverzi kvantových teček CsPbBr₃ na nanočástice Cs₄PbBr₆ (Liu et al. 2017).

Další skupina provedla transformaci CsPbBr₃ na Cs₄PbBr₆ přidáním ZnBr₂, kdy se se při syntéze pomocí HI přidá různý molární poměr PbBr₂ a ZnBr₂. Se zvyšováním ZnBr₂ v molárním poměru dosáhneme směsi s různým zastoupením CsPbBr₃ a Cs₄PbBr₆ (Su et al. 2019). Získali z původně čistého CsPbBr₃ směs CsPbBr₃ a Cs₄PbBr₆, která vůbec

neztratila na luminiscenci. Tento efekt nazvali jako přežití nejschopnějších („*survival of the fittest*“). Tímto objasnili, že zelená luminiscence pochází výhradně z CsPbBr₃.

Přítomnost Cs₄PbBr₆ může také významně zvýšit účinnost kompozitů emitujících světlo, kde jako jediný zdroj světla je CsPbBr₃. Cs₄PbBr₆ pasivuje povrch CsPbBr₃ a vytváří mělké pasti, které jsou aktivní a mohou zvýšit účinnost fotoluminiscence (Ling et al. 2017).

2.3 Objemové krystaly

Informace o objemových krystalech jsem čerpala ze stránek firmy CryLink (<https://www.scintillator-crylink.com/>), které se zaměřuje na přípravu scintilačních krystalů. Základní informace jsem zpracovala pro více materiálů (Tab. 2), a poté jsem se blíže věnovala pouze vybraným.

Pro možný přenos energie je potřeba, aby se absorpční pás nanokrystalu překrýval s emisním pásem objemového krystalu.

Tab. 2: Přehled objemových krystalů s jejich základními vlastnostmi

	Emisní maximum (nm)	Šířka pásu (nm)	Doba dosvitu (ns)	Scintilační výtěžek (fot/MeV)
BaF ₂ :Ce	310	170-460	0,87; 630	2000-10000
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	480	375-550	300	8000-10000
CsF ₂ :Eu	435	395-525	950	30000
CsI	315	260-600	16	2000
CsI:Na	550	320-600	900	41000
CsI:Tl	550	320-700	900	54000
CdWO ₄	490	300-600	14000	12000-15000
Gd ₃ Ga ₃ Al ₂ O ₁₂ :Ce	520	475-800	90	50000-60000
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	535	475-800	70	25000
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Pr	310	300-450	20	22000
Lu _x Y _{2-x} SiO ₅ :Ce	410	380-600	40	25000-32000
SrI ₂ :Eu	435	400-480	1200	80000-120000
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	550	500-700	70	35000
YAlO ₃ :Ce	370	325-425	28	25000
YAlO ₃ :Yb	330	300-450	≤0,7	10000

Ze scintilačních nanokrystalů jsem si vybrala CsPbBr₃, který má absorpční hranu mezi 455 až 511 nm. Vhodnými substráty pro něj z hlediska zkoumání přenosu energie jsou skoro všechny vybrané vyjma Y₃Al₅O₁₂:Ce (YAG:Ce), jehož emisní pás se prakticky nepřekrývá s absorpčním pásem CsPbBr₃. Dále je nutné zvážit rychlost dosvitu a také světelný výtěžek jako klíčové parametry scintilátoru pro TOF PET, kde je zamýšleno tyto materiály využít. V neposlední řadě je důležitá i radiační odolnost daného materiálu. Pro bližší charakteristiku jsem si vybrala Bi₄Ge₃O₁₂, CdWO₄, Gd₃Ga₃Al₂O₁₂:Ce, Lu₃Al₅O₁₂:Ce a Lu_xY_{2-x}SiO₅:Ce.

Krystaly Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) se řadí mezi jedny z nejstarších používaných scintilačních materiálů. Mají vynikající vlastnosti, mezi které patří vysoká hustota, vysoké efektivní atomové číslo ($Z_{ef} = 74$), chemická odolnost, nehygroskopická povaha a vysoká mechanická odolnost. Jeho nevýhodou je relativně nízký světelný výtěžek. Je využívám v mnoha aplikacích (lékařské zobrazování, detekce gama záření, vesmírné aplikace).

Krystal CdWO₄ je hlavní součástí při detekci v jaderných přístrojích. Má ve srovnání s jinými anorganickými scintilačními krystaly vysoký světelný výtěžek, velký koeficient absorpce rentgenového záření, silnou radiační odolnost, vysokou hustotu materiálu a nepřítomnost hygroskopicity. Je široce využíván při zobrazování v nukleární medicíně, bezpečnostních kontrolách, těžbě ropy, fyzice vysokých energií a dalších technických oborech, zejména v oblasti lékařského rentgenového záření.

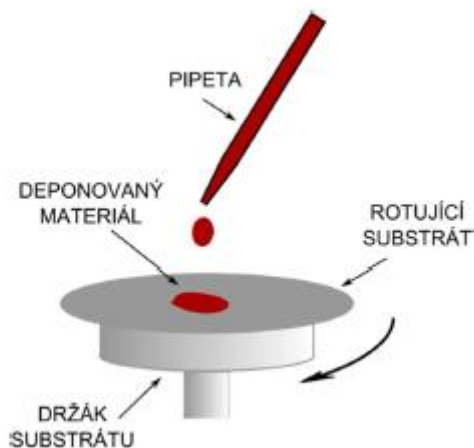
Krystaly Gd₃Ga₃Al₂O₁₂:Ce (GAGG:Ce) se řadí mezi nové materiály s vynikajícími scintilačními vlastnostmi. Mají vysoké efektivní atomové číslo ($Z_{ef} = 54,4$), vysoký světelný výtěžek, rychlou scintilační odezvu, dobré energetické rozlišení a chemickou stabilitu. Jsou slibným kandidátem pro lékařské zobrazovací techniky, jako je počítačová tomografie (CT) a pozitronová emisní tomografie (PET). Řadí se mezi nejlepší moderní scintilátory s velkým aplikačním potenciálem.

Lu₃Al₅O₁₂:Ce (LuAG:Ce) byl navržen jako vhodný kandidát na scintilátor pro výrobu diod emitujících bílé světlo. Tyto materiály musí mít vysokou tepelnou vodivost, vysokou spolehlivost a nízké tepelné zhášení. Jeho světelný výtěžek je však malý. Monokrystal LuAG:Ce se používá jako scintilační detektor pro gama záření a vysokoenergetické částice.

V PET se stále snažíme o lepší kvalitu obrazu, kratší době skenování a nižší radiační dávku pro pacienta. V poslední době se začaly používat scintilátory $\text{Lu}_x\text{Y}_{2-x}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (LYSO:Ce), což je anorganický scintilační krystal. Má krátký dosvit, vysoký světelný výtěžek, vysokou hustotu, dobré energetické rozlišení a je chemicky stabilní. Využívá se v zobrazování v nukleární medicíně a měření jaderného záření.

2.4 Metoda rotačního nanášení (spin-coating)

Metoda rotačního nanášení je nejjednodušší, a co se týče nákladů nejefektivnější technika nanášení rovnoměrných tenkých vrstev na ploché podklady (Kajal a Powar 2018). Je to proces, při kterém se kapalný vzorek rozprostře odstředivou silou na rotující substrát (Larson a Rehg 1997), viz Obr. 3. Odstředivá síla způsobí, že se suspenze rozprostře až k okraji substrátu a nakonec ho opustí, přičemž na povrchu zanechá tenkou vrstvu. Konečná tloušťka vrstvy závisí na vlastnostech kapaliny (viskozita a koncentrace deponovaného materiálu, těkavost rozpouštědla, povrchové napětí, apod.) a parametrech zvolených pro rotační proces (zrychlení, rychlost otáčení, apod.) (Tyona 2014). I malá změna parametrů může vést k výrazným změnám vlastností vrstvy.



Obr. 3: Princip technologie rotačního nanášení, (Kopecký nedatováno)

Nanášený materiál je předem rozptýlen ve vhodném rozpouštědle, které je obvykle těkavé a při nanášení se odpařuje.

Rozlišujeme dynamickou a statickou metodu dávkování. Při statické je kapalina nadávkována na střed nerotujícího substrátu. Objem závisí na velikosti substrátu a

viskozitě kapaliny. Při odstředění musí být pokryt celý substrát. Při dynamickém dávkování je substrát roztočen a při tom je kapalina dávkována (Kopecký nedatováno).

Kapalina se nanáší na substrát při rychlostech několika tisíc otáček za minutu. Přesná hodnota závisí na vlastnostech deponované kapaliny a povrchových vlastnostech substrátu a jsou určovány experimentálně. Obecně platí, že vyšší rychlost otáčení a delší depoziční čas umožní připravit vrstvy s menší tloušťkou (Tyona 2014).

Přístroj pro rotační nanášení se nazývá spin-coater.

Vzhledem k pomalému nanášení a také kvůli plýtvání materiálem se tato technika nehodí pro výrobu tenkých vrstev ve velkém měřítku (Razza et al. 2016). V případě průmyslového měřítka se spíše bude uvažovat o nanášení tenkých vrstev pomocí nástříku nebo tisku (perovskitový roztok by mohl sloužit jako inkoust) (Das et al. 2015; Hwang et al. 2015).

2.5 Metoda nakápnutí (drop-casting)

Tato metoda je nejvíce podobná metodě rotačního nanášení, ale není při ní použito žádné rotace. Materiál je napipetován na substrát, a poté se nechá odpařit rozpouštědlo. Je velice výhodné používat těkavá rozpouštědla (Kajal a Powar 2018). Výhodou této metody je, že není potřeba žádná speciální aparatura a také není žádný odpadní materiál. Na druhou stranu je velice těžké mít kontrolu nad tloušťkou vrstvy, která může být velice nerovnoměrná (Hashim et al. 2015).

2.6 TOF PET

Pozitronová emisní tomografie (PET) je zobrazovací metoda spadající do oboru nukleární medicíny. Pacientovi je aplikována radioaktivní látka, která se rozpadá β^+ přeměnou (nejčastěji se jedná o ^{18}F -FDG, 18-fluorodeoxyglukózu). Rozpadem látka produkuje pozitrony, které v lidském těle anihilují s přítomnými elektrony a tímto procesem vzniknout dva fotony záření γ , každý s energií 511 keV, které putují opačným směrem po přímce (180°). Pacient je umístěn ve středu kruhu scintilačních detektorů, kterých může být několik set až tisíce. Detektory pracují v koincidenčním zapojení, což znamená, že zaznamenávají pouze současný záchyt dvou fotonů na opačných stranách. Výsledkem vyšetření je prostorový obraz snímané oblasti pomocí výpočetní techniky. Získáme informace o funkčním stavu tkání lidského těla. Jako detekční zařízení se používají scintilátory s větší hustotou a vyšším atomovým číslem kvůli vysoké energii fotonů –

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, BGO. Tyto scintilátory ale nemají dostatečně rychlý dosvit (okolo 300 ns, (Zhang et al. 2010)), a proto prostorové rozlišení metody není moc dobré (Van Eijk 2003).

Pozitronová emisní tomografie s detekcí doby letu fotonů (time-of-flight PET, TOF PET) poskytuje lepší lokalizaci anihilační události. Využívá časový rozdíl při detekci dvou fotonových událostí na protilehlých detektorech a koreluje jej s polohou anihilace v malé oblasti objektu (Surti 2015). V současné době jsou nejlepší dosažitelné hodnoty časového rozlišení získané v komerčním TOF PET na úrovni 215 ps s použitím krystalů $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_2$ a křemíkového fotonásobiče (Turtos et al. 2019b; Dujardin et al. 2018).

Nový scintilátor by měl mít vysoký světelný výtěžek a krátký čas dosvitu (pro dosažení vynikajícího časového rozlišení), vysokou hustotu a efektivní atomové číslo (pro získání vynikajícího prostorového rozlišení a účinnosti) (Moses 2007).

Pro zvýšení citlivosti metody jsou navrženy dva postupy. Za prvé rozšíření úhlového pokrytí, které je v současné době omezeno pouze na několik procent, na pokrytí celé délky těla (celotělový skener). Druhým přístupem je posouvat limity TOF PET techniky, což bude mít za následek hlavně snížení dávky pro pacienty, lepší detekovatelnost a kratší dobu skenování (Surti 2015).

Důležitý parametr nového detektoru je jeho časové rozlišení (CTR), které je definováno jako časový interval mezi dvěma po sobě jdoucími fotonovými událostmi, aby byly zaznamenány jako samostatná událost. V PET je dosaženo časového rozlišení v rozmezí 2-10 ns, ale v TOF PET takové časové rozlišení nestačí, aby bylo výhodnější než PET (Spanoudaki a Levin 2010). Současné časové koincidenční rozlišení detektoru je většinou okolo 500 ps, což umožňuje omezit polohu vzniku anihilační události na přímce v rozmezí 5-9 cm (Moses 2007; Lewellen 2008). Vědecké skupiny po celém světě se snaží tuto dobu snížit na úroveň pod 100 ps. Teoreticky je tu možnost se dostat až na 10 ps, i když je to velice náročné. Při dosažení časového rozlišení 10 ps by u celotělového skeneru bylo prostorové rozlišení 1,5 mm podél úsečky, na které došlo k anihilaci (Lecoq 2016). CTR je dáno vztahem:

$$CTR \sim \sqrt{\frac{\tau_d \tau_r}{LY}}, \quad (2)$$

kde τ_d značí dobu dosvitu, τ_r náběhový čas a LY světelný výtěžek materiálu (Lecoq 2017). Světelný výtěžek představuje frakci fotonů vygenerovaných ionizujícím zářením,

které dorazí k fotodektektoru v určitém časovém okně, které je definováno detekční elektronikou.

Hlavním důvodem je veliké snížení aplikovaných radiačních dávek pacientům a také zpřístupnění této zobrazovací metody pro děti, těhotné ženy a novorozence (Lecoq 2017). Je nutné najít nový typ scintilátoru, který bude mít co nejnižší hodnotu CTR. Z rovnice (2) plyne, že hledáme materiál, který má rychlou odezvu, zejména dobu nárůstu signálu, taktéž i jeho dosvit s co největším světelným výtěžkem (Takeshita et al. 2012).

Klíčovým pokrokem v TOF PET je vývoj nových scintilačních materiálů. Materiály se na sebe mohou skládat a vytvořit tak „sendvičový detektor“, kdy se využije všech pozitivních vlastností jednotlivých materiálů najednou (Moses 2007). Velice dobré je využití právě kombinace standardních scintilátorů s vysokým světelným výtěžkem (např. LYSO, LSO) a nanokrystalů s ultrarychlým dosvitem (Lecoq 2017). Při skládání materiálů na sebe je důležité zkoumat přenos energie mezi nimi, protože skoro všechny objemové krystaly z Tab. 2 (vyjma YAG:Ce) splňují kritérium pro přenos energie na CsPbBr₃ – emisní pás objemového krystalu se překrývá s absorpčním pásem nanokrystalu. Veškerý přenos energie mezi vrstvou a substrátem je nežádoucí, protože se tím proces scintilace významně zpomaluje. Žádoucí je naopak její sdílení, které zahrnuje brzdění primárního svazku v objemovém scintilátoru, a poté zabrzdění sekundárních elektronů z interakce primárního svazku ve vrstvě nanočástic.

2.7 Závěr rešeršní části

Jako připravovaný nanomateriál jsem si vybrala CsPbBr₃ a to nejenom díky jeho vlastnostem, které jsou vhodné pro budoucí aplikaci, ale také z důvodu, že jsem s jeho přípravou měla již zkušenosti. Metodu přípravy jsem zvolila SR hlavně kvůli její jednoduchosti a přípravě za laboratorních teplot. Vhodnými objemovými protějšky pro zkoumání přenosu energie na CsPbBr₃ jsou BGO, CdWO₄, GAGG:Ce, LuAG:Ce a LYSO:Ce.

V experimentální části jsem pracovala konkrétně s BGO, LYSO:Ce a LYSO:Pr hlavně z důvodu spolupráce naší výzkumné skupiny s firmou Crytur, spol. s r.o. a její spolupráce s Crystal Photonics Inc., které mi tyto substráty poskytly.

3 Experimentální metody a zařízení

3.1 Použité chemikálie

Bromid cesný (CsBr, 99,999%, Sigma-Aldrich), bromid olovnatý (PbBr₂, 99,999%, Sigma-Aldrich), *N,N*-dimethylformamid (DMF, bezvodý, 99,8%, Sigma-Aldrich), kyselina olejová (OA, technická 90%, Sigma-Aldrich), oleylamin (OAm, technický, 70%, Sigma-Aldrich), toluen (bezvodý, 99,8%, Sigma-Aldrich), aceton (p.a., P-LAB), ethanol (technický, P-LAB), Triton X-100 (Sigma-Aldrich), isopropanol (p.a., ≥99,7 %, Lach-Ner)

3.2 Substráty

Mikroskopová sklíčka velikosti 18 mm x 18 mm x 0,17 mm od firmy Hirschmann. Čtvercové destičky LYSO:Ce velikosti 3 mm x 3 mm x 0,2 mm od firmy Crystal Photonics Inc. LYSO:Pr velikosti 10 mm x 10 mm x 0,2 mm a kruhové destičky BGO o průměru 25 mm a tloušťce 0,2 mm od firmy Crytur, spol. s r.o.

3.3 Syntéza CsPbBr₃

Syntéza podle (Li et al. 2016) zahrnuje následující kroky. V 10 ml DMF se nechá za stálého míchání rozpouštět 0,4 mmol prekurzorů (0,1468 g PbBr₂ a 0,0851 g CsBr) po dobu jedné hodiny. Poté se přidají povrchově aktivní látky OA (1 ml) a OAm (0,5 ml), které omezují růst nanokrystalů, stabilizují je v koloidní fázi a vykompenzují nábojové poruchy na jejich povrchu. Následně se 1 ml takto připraveného roztoku prekurzorů rychle přidá pomocí automatické pipety do intenzivně míchaného toluenu (10 ml), ve kterém jsou bromidy nerozpustné. Překročí se součin rozpustnosti a dojde k rychlé rekrystalizaci CsPbBr₃, což se projeví změnou barvy na žlutou.

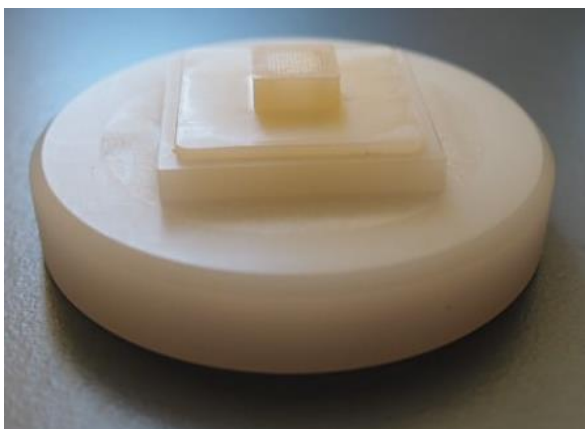
Rozpouštění prášků trvá minimálně hodinu, ale mohou se nechat rozpouštět i přes noc. Poslední krok se může měnit podle toho, kolik chceme výsledného produktu → přidají se 2 ml do 20 ml toluenu, 3 ml do 30 ml toluenu a 4 ml do 40 ml toluenu. Nejčastěji jsem pracovala se 4 ml připraveného roztoku prekurzorů ve 40 ml toluenu. Bylo to hlavně z důvodu získání co nejvíce výsledného produktu. Více jsem objem nezvětšovala, abych mohla pracovat pouze s jednou 50 ml plastovou zkumavkou a nedocházelo ke ztrátám produktu při dalších manipulacích na stěnách zkumavek.

3.4 Spin-coater

Informace v této kapitole jsem čerpala z manuálu ke spin-coateru od firmy Laurell (Laurell 2016; 2012), a také ze zkušeností, které jsem získala během experimentů.

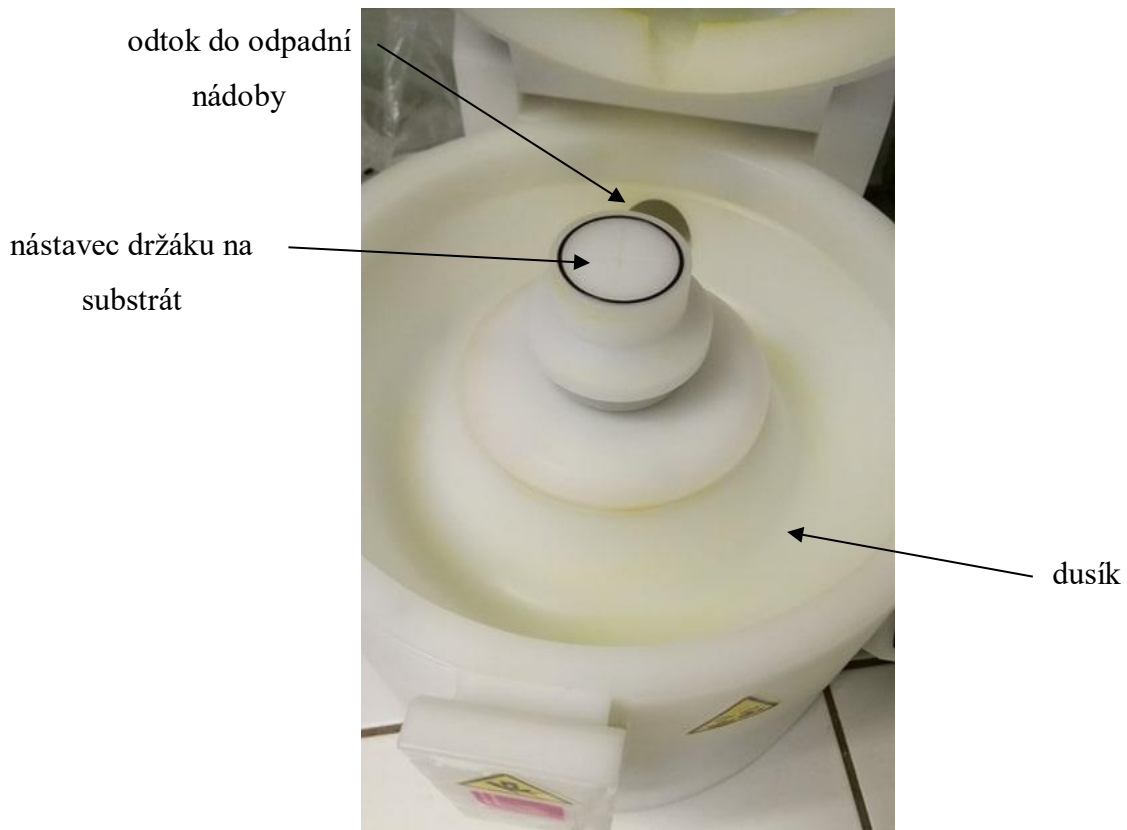
Všechny tenké vrstvy jsem nanášela na spin-coateru WS-650MZ-23NPPB od firmy Laurell (Obr. 4). Pro práci se spin-coaterem je potřeba mít připojenou tlakovou lahev (dusík) a vakuovou pumpu (bezolejová vakuová pumpa firmy GAST, model 0,53-101Q-G588NDX). Podtlakem se přisaje substrát k podložce. Dusík neustále proudí v prostoru spin-coateru kolem vakuového držáku a tvoří „dusíkový polštář“. Ten brání vniknutí nečistot do vnitřku spin-coateru a strhává materiál, který steče ze substrátu, do odpadu. Přívod dusíku musí být zapnut i při čištění spin-coateru do doby, než po čištění vyschne.

Existují různé typy vakuových držáků, které jsou vhodné pro odlišné substráty. Liší se svou velikostí a tvarem. Na Obr. 4 je jeden z druhů nástavců, který jsem používala nejčastěji. Je to porézní nástavec čtvercového tvaru. Měl být nejvhodnější pro nanášení vrstev na tenké substráty. Pokud je substrát příliš tenký, může se stát, že jej vakuový nástavec přisátím zdeformuje, což se projeví i na kvalitě nanesené tenké vrstvy.



Obr. 4: Čtvercový vakuový držák vhodný pro přípravu tenkých vrstev

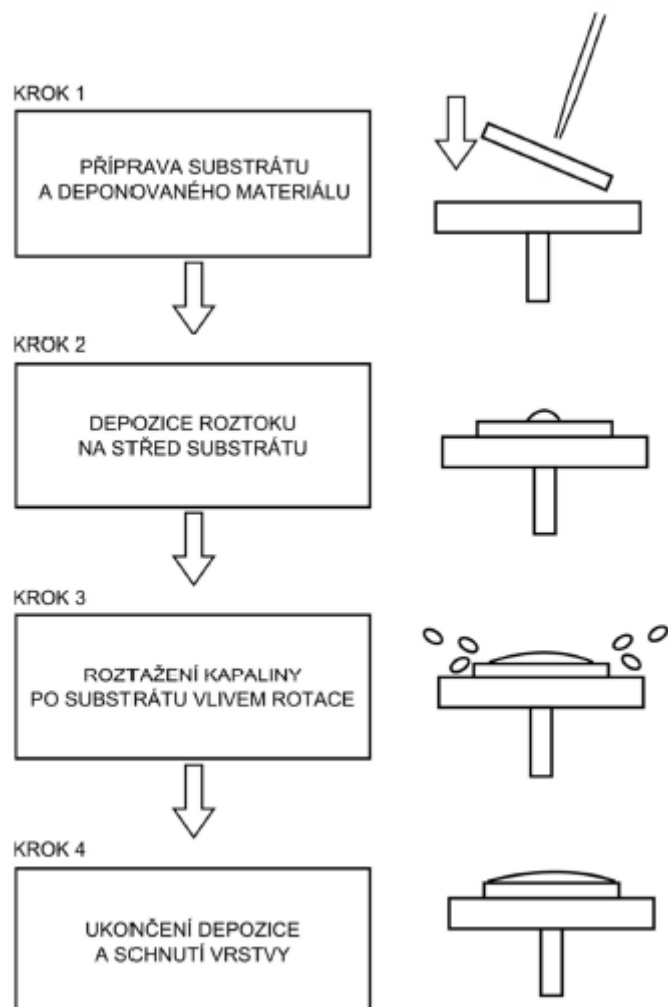
Na spin-coater je také napojena odpadní nádoba, do které stéká přebytečný materiál, který nezůstane na substrátu. Ta se dá kdykoliv odpojit, vylít a vyčistit. Na Obr. 5 je zobrazen vnitřek spin-coateru.



Obr. 5: Fotografie vnitřní části spin-coateru

Před samotným nanášením se do aparatury vloží očištěný substrát a připraví se roztok deponovaného materiálu. Proces statického nanášení se poté skládá z několika kroků. Vybraný objem materiálu se automatickou pipetou nanese na střed připraveného substrátu, který se poté roztočí na požadované otáčky. Nastavovala jsem rychlost 4000 ot/min. Kapalina je rozprostřena vlivem odstředivých sil po povrchu substrátu. Čas otáčení se musí nastavit tak, aby se stihlo odpařit veškeré rozpouštědlo a vrstva uschla. Pro CsPbBr_3 jsem nastavovala 1 minutu. Na přístroji jde nastavit cyklus např. 50 vrstev, kdy se po posledním kroku substrát zastaví, aby se nanesl další materiál, a poté znovu automaticky roztočí.

Znázornění kroků pro statické nanášení je na Obr. 6.



Obr. 6: Jednotlivé kroky při statickém nanášení, (Kopecký nedatováno)

3.5 Rentgenová difrakce

Rentgenovou difrakční analýzu (XRD) vzorků jsem prováděla na difraktometru Rigaku Miniflex 600 s měděnou anodou pro buzení rentgenového záření (průměrná vlnová délka $K_{\alpha 1,2}$ 0,15418 nm, napětí 40 kV a proud 15 mA). Vyhodnocování spekter probíhalo za pomoci programu PDXL-2 využívající databázi ICDD PDF-2 (verze 2013).

Sediment jsem nanesla na hladkou stranu skleněné destičky. Rozpouštědlo jsem nechala volně uschnout, nebo jsem destičku mírně zahřívala (50 °C), aby se odpařilo rychleji.

3.6 Absorpční spektra

Absorpční spektra (ABS) koloidních vzorků jsem měřila pomocí UV-VIS spektrofotometru Cary 100 (Varian) v křemenných kyvetách s optickou dráhou 1 cm. Roztoky jsem většinou musela před měřením zředit. Bylo to z důvodu, že absorpce nezředěného roztoku nabývala hodnot kolem 3. Při absorpci větších hodnot než 1 prochází vzorkem méně než 10 % světla.

3.7 Radioluminiscence, fotoluminiscence, fotoluminiscenční a radioluminiscenční dosvity

Radioluminiscenční (RL) a fotoluminiscenční (PL) spektra tenkých vrstev byly měřeny na Fyzikálním ústavu AV ČR Ing. Kateřinou Tomanovou a Ing. Lenkou Procházkovou, Ph.D. Jako excitační zdroj byla použita rentgenová trubice Seifert (radioluminiscenční spektra; 40 kV, 15 mA) a deuteriová lampa (fotoluminiscenční spektra). Detekce byla zajištěna pomocí spektrofluorimetru 5000M od firmy Horiba Jobin Yvon s monochromátorem a fotodetektozem TBX-04. Radioluminiscenční dosvity tenkých vrstev na skle, LYSO:Pr a BGO, měřil Dr. Vladimír Babin. Excitace vzorků byla prováděna pikosekundovou (ps) rentgenovou trubicí N5084 od firmy Hamamatsu pracující při 40 kV. Rentgenová trubice byla poháněna světelným ps pulzátozem C10196 (Hamamatsu) vybaveným laserovou diodou pracující při 405 nm. FWHM (celá šířka při polovičním maximu) laserového pulsu je asi 41 ps. Signál byl detekován hybridním ps fotonovým detektorem HPPD-860 (FWHM je asi 50 ps) a jednotkou Fluorohub od Horiba Scientific. Funkce odezvy přístroje (IRF) je asi 76 ps. Vzorky jsou umístěny několik centimetrů před beryliovým oknem v rentgenové trubicí s úhlem 45 stupňů; luminiscence byla detekována ze stejného povrchu detektorem. Pro spektrálně rozlišená měření lze před vstupní okno detektoru namontovat optické filtry. Generátor zpoždění spouští laser a detektor. Rozsah zpoždění je nastavitelný až na 100 ns s 20 ns kroky. Akviziční software umožňuje dodatečné nastavení zpoždění v rozsahu 0-95 ns s 1 ns kroky jemného doladění. Pro druhou sadu měření byl použit optický vysokopásmový filtr ZhS-18 s mezní hodnotou asi 510 nm.

Fotoluminiscenční spektrum koloidního roztoku CsPbBr₃ bylo změřeno na Katedře jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze na spektrofluometru FluoroMax Plus od firmy Horiba.

V CERNu byly změřeny PL i RL dosvity na substrátu LYSO:Ce Rosanou Martinez Turto, Ph.D. PL dosvity byly měřeny pomocí rozmitací kamery Hamamatsu C10910 s časovým rozlišením 18 ps. Excitace byla zajištěna pikosekundovým pulsním laserem PiLAS (emise při 372 nm). Pulsní rentgenové záření pro měření RL dosvitů se získalo tím, že rentgenová trubice N5084 s wolframovou katodou byla buzena pulzním laserem PiLAS. Detekční systém pro měření RL dosvitů byl rychlý hybridní fotonásobič Becker&Hickl. Fotony byly integrovány přes filtr se spektrálním rozsahem $514.5 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ bez další diskriminace.

Pro tato měření jsem vzorky lepila na černou čtvrtku transparentním lepidlem nevykazujícím žádnou luminiscenci (Kanagon).

3.8 Transmisní elektronová mikroskopie

Snímky koloidních roztoků byly vytvořeny pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) EM201 od firmy Philips na Ústavu anorganické chemie AV ČR Ivem Jakubcem, Ing., CSc. Při tomto měření byly vytvořeny snímky i pomocí elektronové difrakce vybrané oblasti na TEM (SAED). SAED je velice citlivá metoda studia struktury materiálů, zejména nanokrystalů, zahrnující difrakci elektronů na krystalické mřížce vybrané oblasti. Difrakční obrazce se zpracují v programu ProcessDiffraction, který umožňuje zobrazit průměrnou intenzitu bodů po kružnici a tím vytvořit graf, který lze po kalibraci osy x porovnávat s databází difraktogramů pro XRD.

3.9 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) byla prováděna na Fyzikálním ústavu AV ČR na přístroji Dimension ICON od firmy Bruker. Pracuje se při pokojově teplotě a standardní atmosféře. Měření probíhalo v semikontaktním tzv. PeakForce módu. V rámci AFM se při hledání vhodného měřicího místa může pořídít fotografie optickým mikroskopem, který je součástí přístroje.

3.10 Fotografování vzorků

Fotografování tenkých vrstev i koloidních roztoků nebylo snadné. Vzorky jsem umístila na černý povrch (čtvrtku) a svítila na ně UV světlem (365 nm). Žádný fotoaparát nedokázal zachytit skutečnou svítivou barvu vzorků. Vždy jsem vyfotila více fotografií jednoho vzorku a vybrala tu, která nejvíce odpovídala skutečnosti.

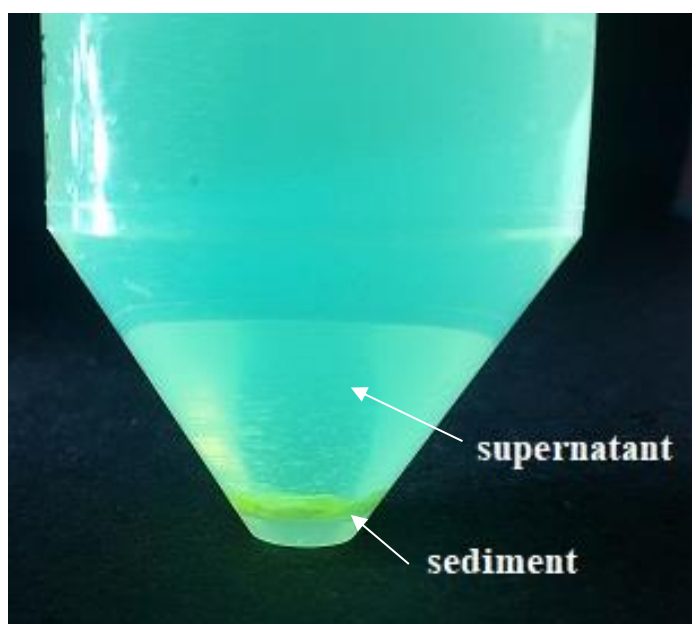
Pro měření fotoluminiscence a radioluminiscence jsem vzorky lepila na čtvrtku, a proto na některých fotografiích může být vidět lepidlo pod sklíčkem.

4 Výsledky a diskuze

V experimentální části jsem se zaměřila na přípravu tenkých vrstev metodou rotačního nanášení. Vybrala jsem si materiál CsPbBr_3 , který jsem připravovala metodou srážení nanokrystalů z přesyceného roztoku (Li et al. 2016). Tento materiál jsem důkladně charakterizovala a následně nanášela jako tenké vrstvy na krycí sklíčka, LYSO:Ce , LYSO:Pr a BGO za účelem zkoumání možného přenosu energie mezi tenkou vrstvou a substrátem.

4.1 Optimalizace syntézy

Syntéza CsPbBr_3 je popsána v kapitole 3.3 a je zakončena zabarvením roztoku na žluto. Po zabarvení roztoku jsem ho centrifugovala (1 minutu na 5000 rpm), abych mohla zvlášť pracovat se zcentrifugovaným materiálem (sedimentem) a kapalnou fází (supernatantem). Obr. 7 ukazuje rozdělení dvou fází po centrifugování. Fotografie je pořízena pod UV světlem (365 nm), kdy sediment emituje v zelené a supernatant v modré oblasti (tyrkysové).



Obr. 7: Fotografie roztoku po centrifugaci při UV excitaci

Ve svém výzkumném úkolu (Suchá 2019) jsem nanášela vrstvy ze supernatantu a také z rozptýleného sedimentu v malém množství supernatantu (suspenzi).

Supernatant luminiskoval v různých odstínech modré a zelené a postupně svou barvu ztrácel (po 14 dnech byl bezbarvý). I velké množství vrstev nanesených ze supernatantu (až 200) nebylo viditelné pouhým okem, ale pod UV světlem (365 nm) nanesené vrstvy vykazovaly luminiscenci. Na sklíčkách se nepodařila naměřit žádná radioluminiscenční odezva, protože nanesená vrstva byla příliš tenká a také koncentrace nanokrystalů byla příliš malá. Modrá emise supernatantu je způsobena efektem kvantového omezení ve zbývajících nanokrystalech, které jsou výrazně menší než sražené, a proto nemohly být zcela centrifugovány. Suspenze vždy luminiskovala zářivě zeleně a neztrácela svou barvu. Už od jedné nanesené vrstvy byla naměřena radioluminiscenční odezva, a proto jsem dále pracovala už jen se suspenzí.

Pro co největší reprodukovatelnost syntézy jsem postupovala vždy následovně:

- Navážené prášky (0,3404 g CsBr a 0,5872 g PbBr₂) jsem nechala 1 hodinu rozpouštět v 40 ml DMF
- Přidala jsem 4 ml OA a 2 ml OAm
- Postupně jsem vždy odebrala 4 ml a přidala je do 40 ml toluenu
- Roztok jsem nechala reagovat 1 minutu, a poté jsem ho zcentrifugovala (1 minutu při 5000 rpm)
- Odlila jsem supernatant
- Přidala 0,5 ml toluenu a prášek v něm rozpustila pomocí ultrazvukové lázně a minitřepačky

Takto připravenou suspenzi jsem nanášela na dané substráty pomocí spin-coateru statickou metodou při 4000 rpm nebo metodou nakápnutí, pokud byly substráty příliš malé, aby je bylo možné umístit na vakuový držák spin-coateru (případ LYSO:Ce). Připravené tenké vrstvy jsem skladovala v exsikátoru naplněném silikagelem.

Také jsem používala pouze jednu sadu chemického skla – 50 ml skleněná Erlenmeyerova baňka se zábrusem a zátkou, 100 ml a 150 ml kádinka s výlevkou. Po každé syntéze jsem vše důkladně umyla jarovou vodou, ethanolem, acetonem a nechala vysušit v sušárně.

K dispozici jsem měla různé substráty. Optimalizační experimenty jsem prováděla na čtvercových mikroskopových sklíčkách o velikosti 18 mm x 18 mm a nanášela jsem jednotlivé vrstvy o objemu 100 μ l. Dále jsem experimentovala na destičkách LYSO:Ce o velikosti 3 mm x 3 mm, na které jsem nanášela 3 μ l metodou nakápnutí. Poté destičky

LYSO:Pr o velikost 10 x 10 mm, na které jsem nanášela 31 μ l. Nakonec kruhové substráty BGO o průměru 25 mm, na které jsem nanášela 152 μ l.

4.2 Charakterizace připravovaného koloidního roztoku

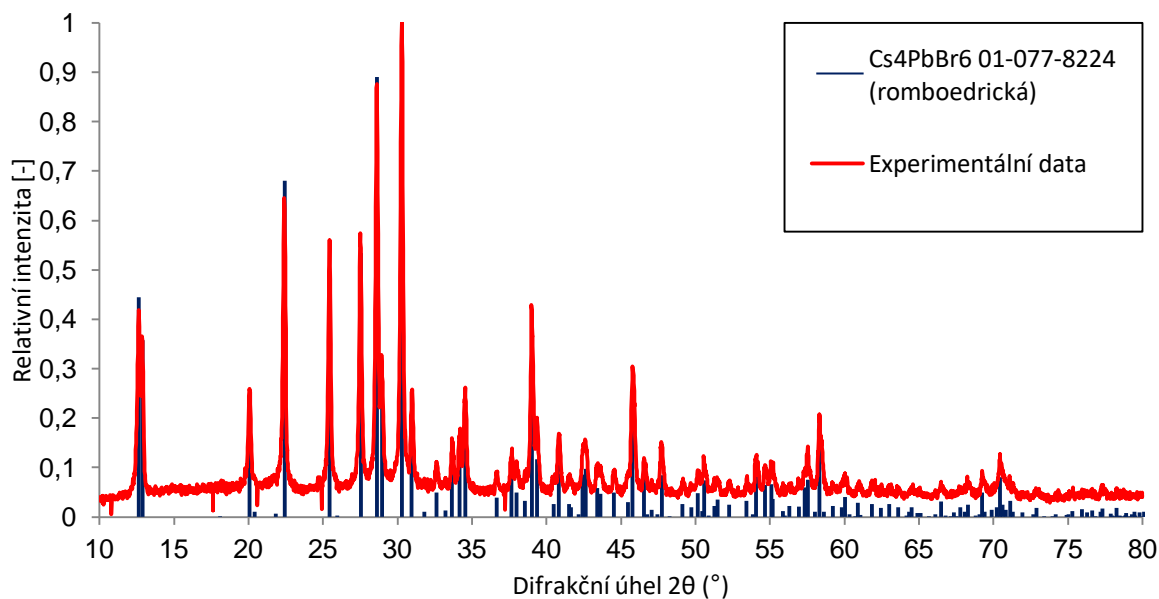
V této kapitole shrnuji různá měření připravovaného koloidního roztoku. Uvádím pouze vybrané výsledky, které vzhledem k podobnosti výsledných spekter a grafů reprezentují většinu výsledků.

Při měřeních jsem pozorovala přítomnost dvou fází – CsPbBr_3 a Cs_4PbBr_6 (dohromady CPB).

Rentgenovou difrakční analýzou jsem charakterizovala zvláště sediment a supernatant.

Na Obr. 8 je zobrazena rentgenová difrakční analýza sedimentu, která ukazuje přítomnost pouze romboedrické fáze Cs_4PbBr_6 , přestože luminiscenční vlastnosti odpovídají CsPbBr_3 . Může to být způsobeno tím, že jsou přítomny větší částice Cs_4PbBr_6 a zastiňují malé částice CsPbBr_3 (podrobnější diskuze níže, v souvislosti s TEM). Také je možné, že CsPbBr_3 jsou tak malé, že se nezcentrifugují nebo jejich množství ve sraženině je pod detekčním limitem metody.

Hlavní píky na $2\theta = 12,7^\circ; 12,9^\circ; 22,4^\circ; 25,5^\circ; 27,5^\circ; 28,6^\circ; 29,0^\circ; 30,3^\circ; 39,0^\circ$ a $45,8^\circ$ jsou shodné s difrakčním obrazcem z (012); (110); (300); (024); (131); (214); (312); (223); (324) a (600) krystalové roviny romboedrických Cs_4PbBr_6 . Odpovídá to záznamu z ICDD PDF-2 #01-077-8224 a prostorové grupě R-3c.

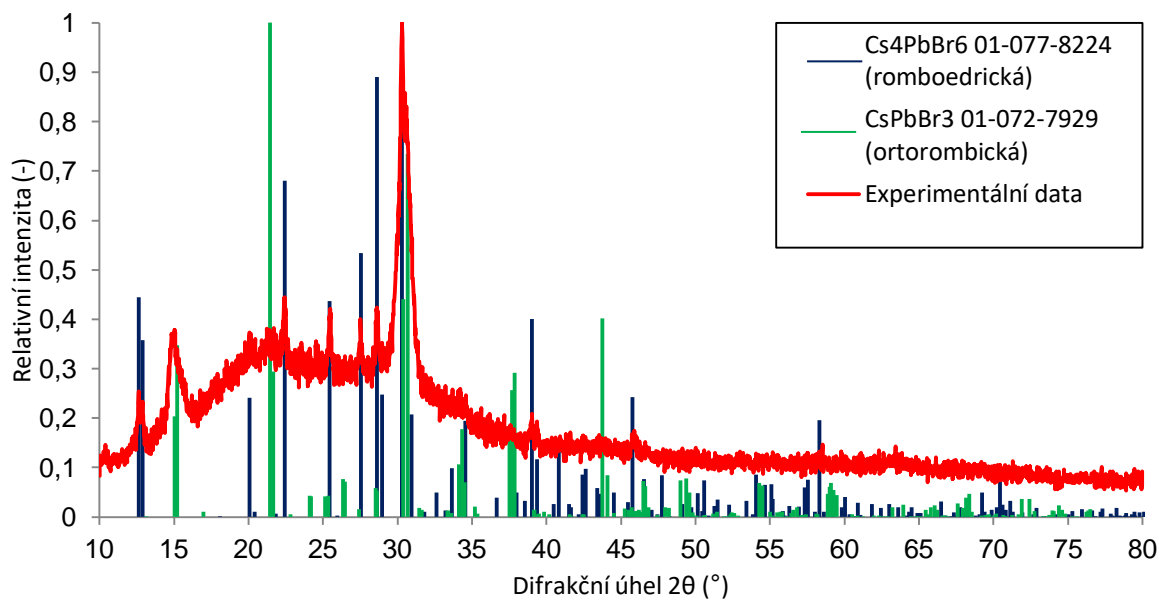


Obr. 8: Difraktogram sedimentu po centrifugaci, identifikovaná fáze je Cs_4PbBr_6

Přístroj na měření XRD je určen k analýze práškových vzorků. Z tohoto důvodu bylo měření kapalného supernatantu obtížné. Supernatant jsem postupně po malých objemech nanášela na měřicí sklíčko, které jsem zahřívala pro rychlejší odpaření rozpouštědla. Snažila jsem se o vytvoření okem viditelné vrstvy materiálu, která by šla zanalyzovat.

Na Obr. 9 je zobrazena rentgenová difrakční analýza supernatantu, která ukazuje na přítomnost romboedrické fáze Cs_4PbBr_6 a ortorombické fáze CsPbBr_3 (Obr. 9). Je zde vidět zvýšené pozadí, což přisuzuji přítomnosti amorfni fáze, pravděpodobně se jedná o kyselinu olejovou a oleylamin. Nebylo možné vytvořit souvislou vrstvu jako při měření práškového vzorku. I přes tyto obtíže je na difraktogramu jasně zřetelný pík na $15,04^\circ$, který odpovídá CsPbBr_3 .

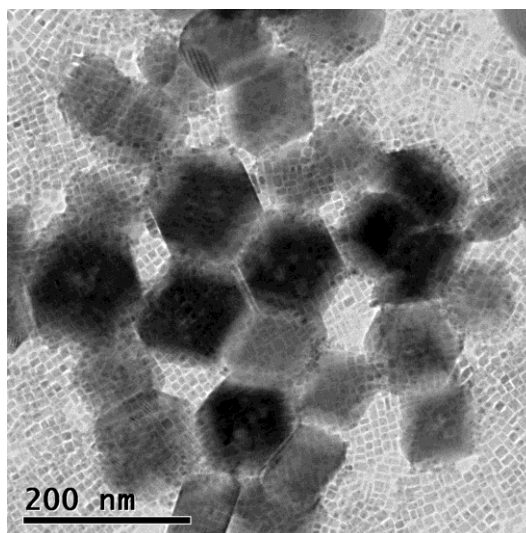
Hlavní píky na $2\theta = 12,6^\circ; 22,4^\circ; 25,5^\circ; 27,5^\circ$ a $30,2^\circ$ jsou shodné s difrakčním obrazcem z (012); (122); (024) a (223) krystalové roviny romboedrického Cs_4PbBr_6 . Odpovídá to záznamu z ICDD PDF-2 #01-077-8224 a prostorové grupě R-3c. Pík na $2\theta = 14,8^\circ$ je shodný s difrakčním obrazcem (100) z krystalové roviny ortorombického CsPbBr_3 . Odpovídá to záznamu z ICDD PDF-2 #01-072-7929 a prostorové grupě Pbnm.



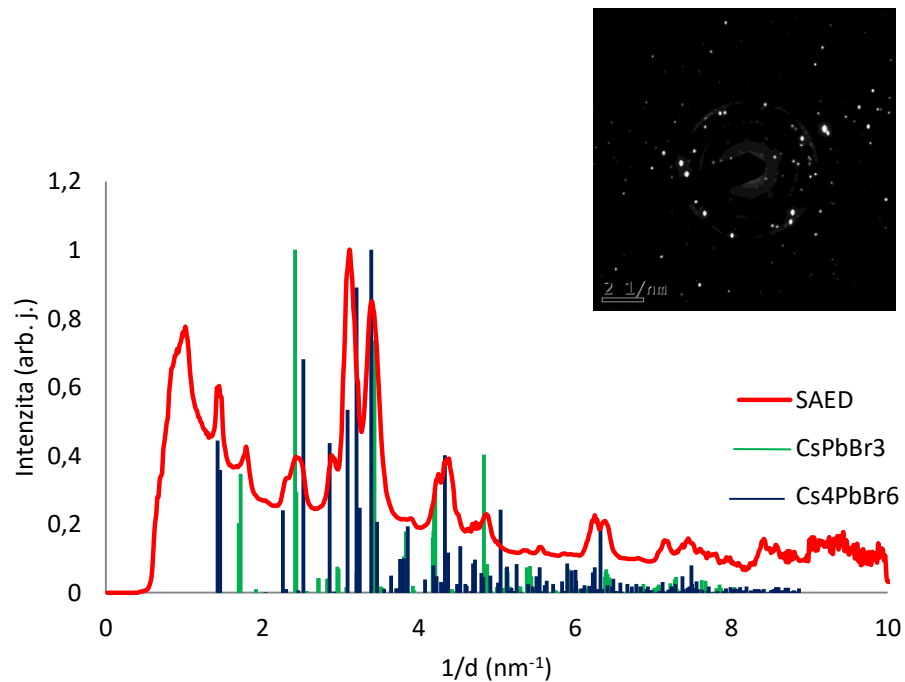
Obr. 9: Difraktogram supernatantu po centrifugaci, identifikované fáze jsou Cs_4PbBr_6 a CsPbBr_3

Sediment jsem nechala změřit pomocí TEM a SAED. Na následujících snímcích jsou vybraná měření vzorků, které ukazují tvar přítomných nanokrystalů.

Na Obr. 10 jsou zobrazeny velké částice hexagonálního tvaru a také menší částice čtvercového tvaru, které jsou v pozadí. Podle SAED (Obr. 11) jsou přítomny jak částice CsPbBr_3 , tak i Cs_4PbBr_6 .



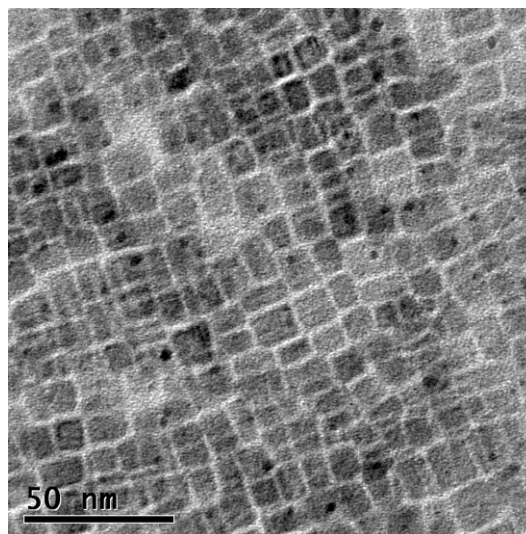
Obr. 10: Snímek z TEM, kde jsou zobrazeny dvě různé fáze



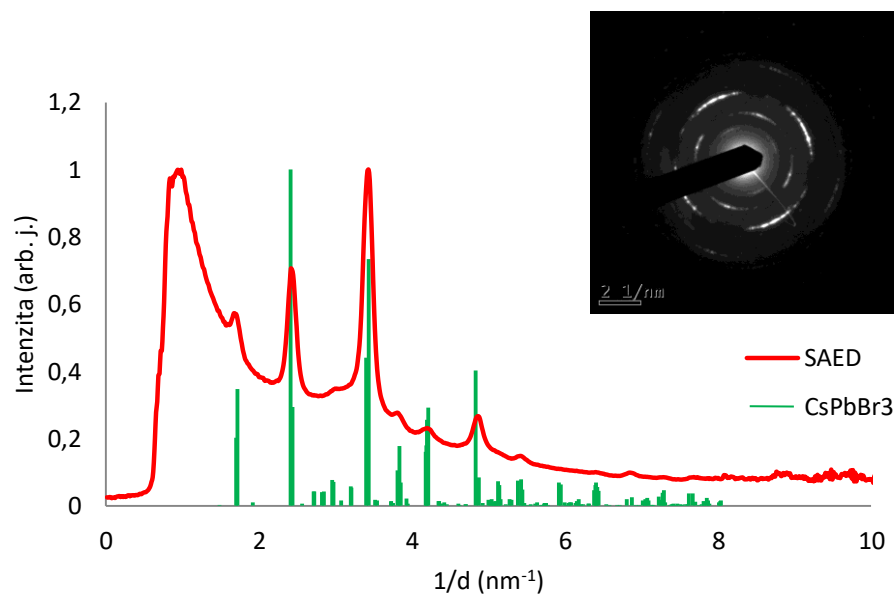
Obr. 11: SAED analýza sedimentu, výstup z programu ProcessDiffraction v porovnání se záznamy CsPbBr₃ a Cs₄PbBr₆ z databáze ICDD PDF-2 a analyzovaný snímek SAED (vpravo nahoře)

TEM snímek, který se skládá pouze z uskupených čtvercových nanokrystalů, je na Obr. 12. Pro zjištění, z jaké fáze se skládá, byla provedena i SAED (Obr. 13). Z ní jsem identifikovala přítomnost pouze CsPbBr₃. Z toho vyplývá, že nanočástice čtvercového tvaru jsou částice CsPbBr₃.

Viditelné černé tečky na TEM snímku jsou vyredukované kovové Pb částice v elektronovém svazku (Akkerman et al. 2016).

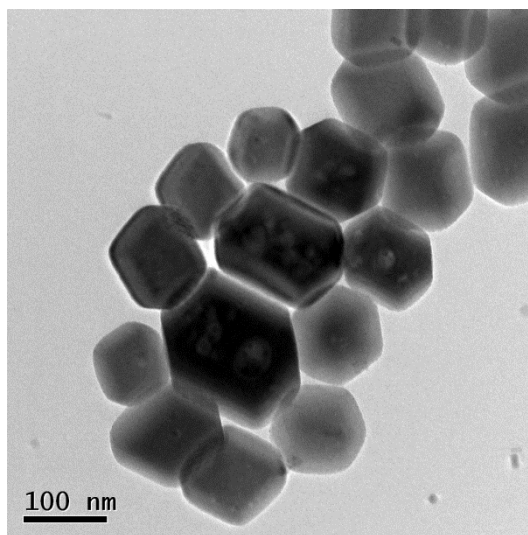


Obr. 12: TEM snímek nanočástic čtvercového tvaru

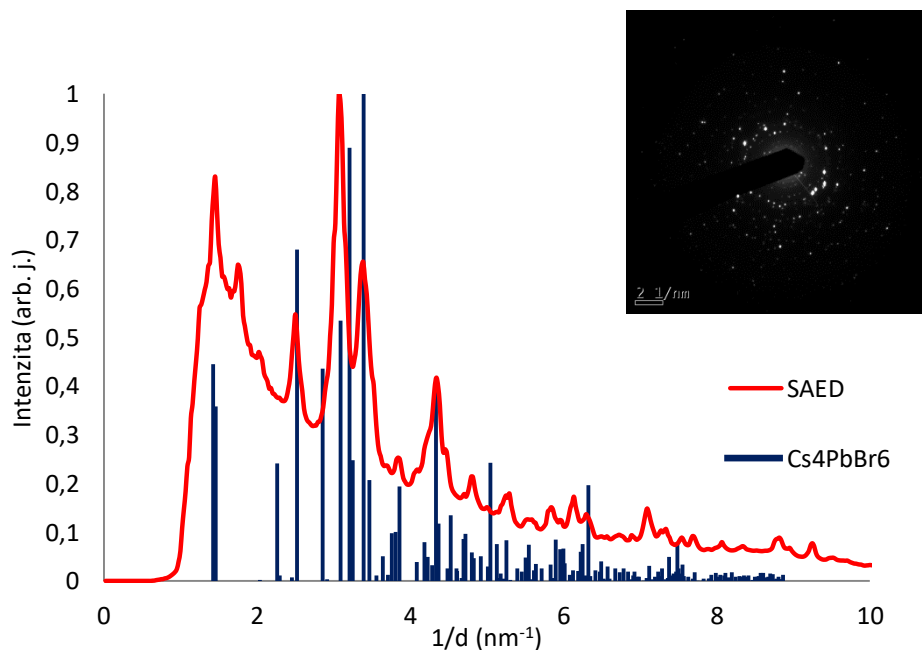


Obr. 13: SAED analýza sedimentu, výstup z programu ProcessDiffraction v porovnání se záznamem CsPbBr_3 z databáze ICDD PDF-2 a analyzovaný snímek SAED (vpravo nahore)

Na závěr jsem vybrala i TEM snímek, kde jsou zobrazeny pouze částice hexagonálního tvaru (Obr. 14). Ze SAED bylo potvrzeno, že se jedná o fázi Cs_4PbBr_6 (Obr. 15).



Obr. 14: TEM snímek částic hexagonálního tvaru

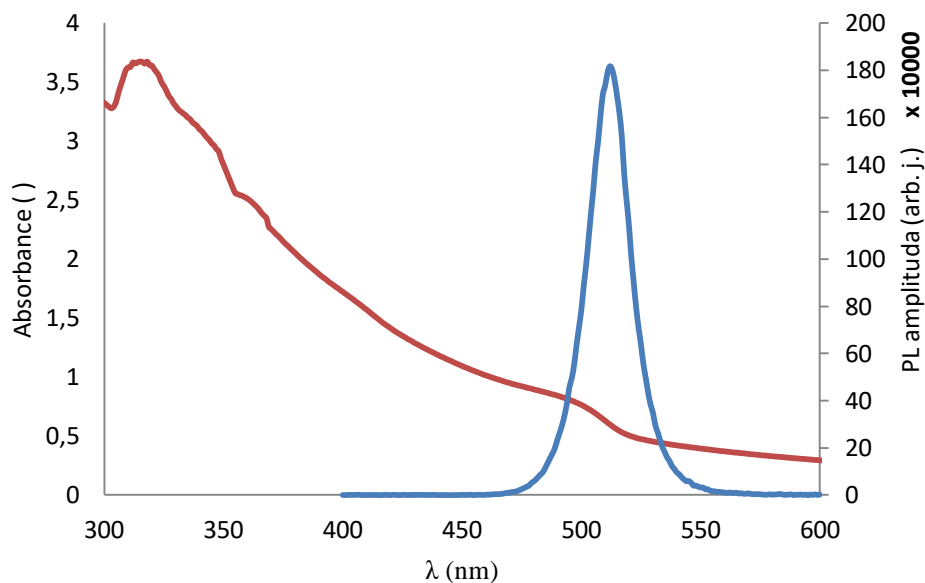


Obr. 15: SAED analýza sedimentu, výstup z programu ProcessDiffraction v porovnání se záznamem Cs₄PbBr₆ z databáze ICDD PDF-2 a analyzovaný snímek SAED (vpravo nahoře)

Z Obr. 10 mohu říci, že velikost hexagonálních Cs₄PbBr₆ je mnohem větší než čtvercové CsPbBr₃. Z tohoto důvodu je pravděpodobné, že fáze CsPbBr₃ na XRD není vidět, protože bude zastíněna těmito velkými krystaly.

Z kombinace metod XRD a SAED tedy vyplývá, že se vzorek skládá ze dvou skupin částic – menší čtvercové nanokrystaly CsPbBr₃ a větší hexagonální částice Cs₄PbBr₆. Z důvodu rozdílné velikosti částic není na XRD vidět CsPbBr₃ (Obr. 8). Tento závěr vede mnoho skupin k předpokladu, že skutečně svítí Cs₄PbBr₆.

Optické vlastnosti jsem pozorovala na koloidním roztoku před centrifugací. Změřila jsem absorpční (červené) a fotoluminiscenční (modré) spektrum (Obr. 16). Fotoluminiscenční spektrum (excitováno 365 nm) ukazuje úzký emisní pás s tvarem Gaussovské křivky s maximem umístěným na 512 nm, který odpovídá excitonové emisi nanočástic CsPbBr₃ (Imran et al. 2016). V absorpčním spektru je kolem 506 nm absorpční hrana potvrzující přítomnost CsPbBr₃ (Ling et al. 2017; Rao et al. 2019). Pás s vrcholem na 315 nm přisuzuji Cs₄PbBr₆ (Yang et al. 2017; Zhang et al. 2017). Skok na 350 nm je způsoben artefaktem přístroje, protože se v tomto místě mění zdroje záření.



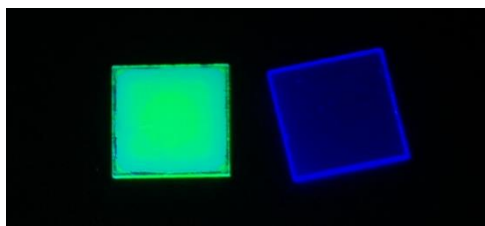
Obr. 16: Absorpční a fotoluminiscenční spektrum koloidního roztoku před centrifugací

Šířka zakázaného pásu CsPbBr_3 odpovídá energii 2,45 eV (506 nm). Z literatury víme, že Cs_4PbBr_6 má emisní pás na 375 nm (Nikl et al. 1999a), tedy v ultrafialové oblasti. Z tohoto důvodu veškeré světlo emitované vzorkem ve viditelné oblasti (modré až zelené) přisuzují přítomnému CsPbBr_3 a ne Cs_4PbBr_6 , jak uvádí někteří autoři (viz kapitola 2.2.2).

Výsledky potvrzují koexistenci CsPbBr_3 a Cs_4PbBr_6 .

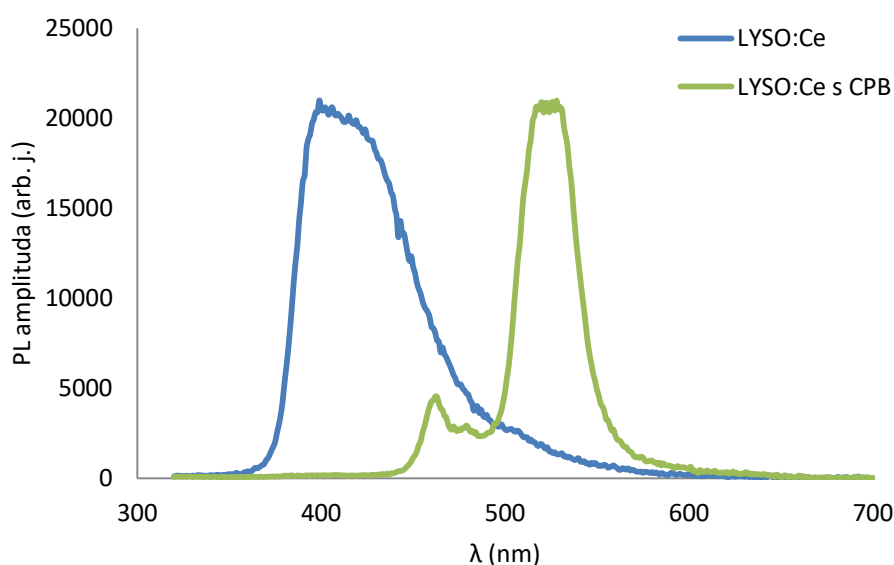
4.3 LYSO:Ce

Měla jsem k dispozici scintilační destičky LYSO:Ce o ploše k nanášení 3 mm x 3 mm. Ukázalo se, že jsou moc malé pro metodou rotačního nanášení na spin-coateru z důvodu, že i nejmenší vakuový nástavec byl větší než destička. Kdyby se použil, tak by vakuum, které destičku drželo na místě, mohlo strhnout materiál do přístroje a hrozilo by jeho zničení. Proto jsem zvolila metodu nakápnutí. Na destičku jsem nakápla pomocí automatické pipety 3 μl koncentrovaného roztoku CPB a nechala volně na vzduchu odpařit rozpouštědlo. Na Obr. 17 je zobrazeno srovnání vrstvy CPB na LYSO:Ce (vlevo) a samotná destička LYSO:Ce (vpravo) foceno pod UV světlem (365 nm).



Obr. 17: Fotografie vrstvy CPB na destičce LYSO:Ce (vlevo) a samotná destička LYSO:Ce (vpravo) při UV excitaci

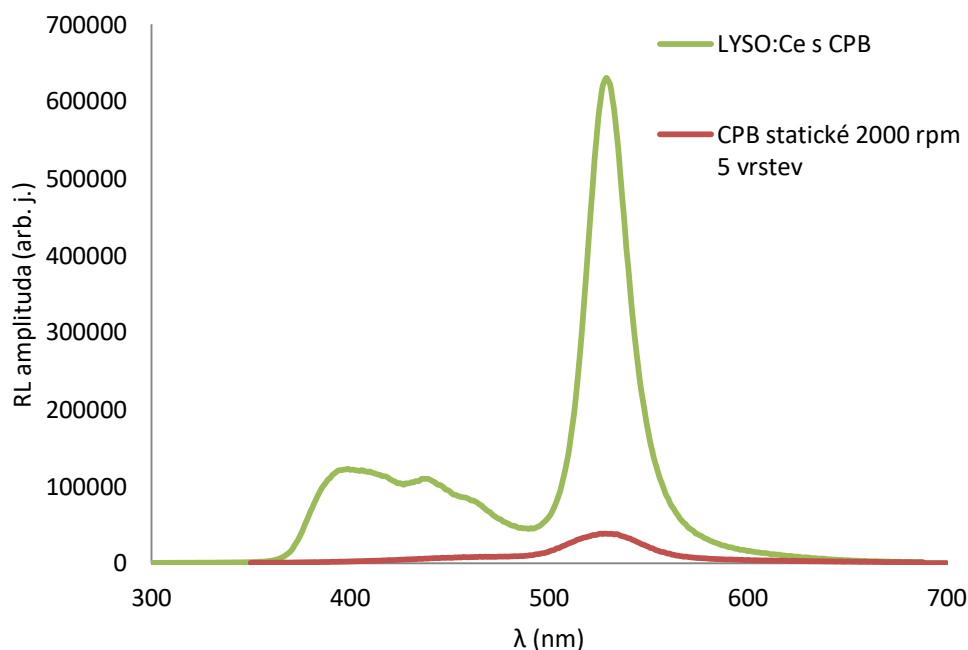
Fotoluminiscenční spektra jsou zobrazena na Obr. 18. Excitační vlnová délka byla 280 nm. Z tohoto a následujícího (Obr. 19) grafu vyplývá, že pravděpodobně dochází k nějaké formě přenosu energie či reabsorpci mezi substrátem a vrstvou, protože došlo k potlačení emise LYSO:Ce. Může docházet k přenosu energie z LYSO:Ce na vrstvu CPB, nebo se většina záření z LYSO:Ce reabsorbuje vrstvou CPB. Nově vzniklé píky okolo 460 a 475 nm mohou být malé částice CsPbBr_3 v režimu silného kvantového omezení. Vznik těchto částic přisuzuji přípravě vrstvy metodou nakápnutí. V tomto případě jsem nanasla pouze jednu vrstvu, takže se částice, jako v případě nanášení 50 vrstev metodou rotačního nanášení, tolik neshlukovaly.



Obr. 18: Fotoluminiscenční spektrum samotné LYSO:Ce destičky a destičky s vrstvou CPB

Na Obr. 19 je zobrazeno kvalitativní srovnání radioluminiscenčních spekter CPB na skle a na LYSO:Ce. Vybrala jsem nejintenzivnější vzorek ze stejného měřicího dne, jako byl vzorek na LYSO:Ce, a to 5 vrstev CPB nanášených na skle pomocí statického nanášení na spin-coateru s maximálními otáčkami 2000 rpm. Toto srovnání nemůže být kvantitativní z důvodu použití různých metod nanášení (metoda nakápnutí a metoda rotačního

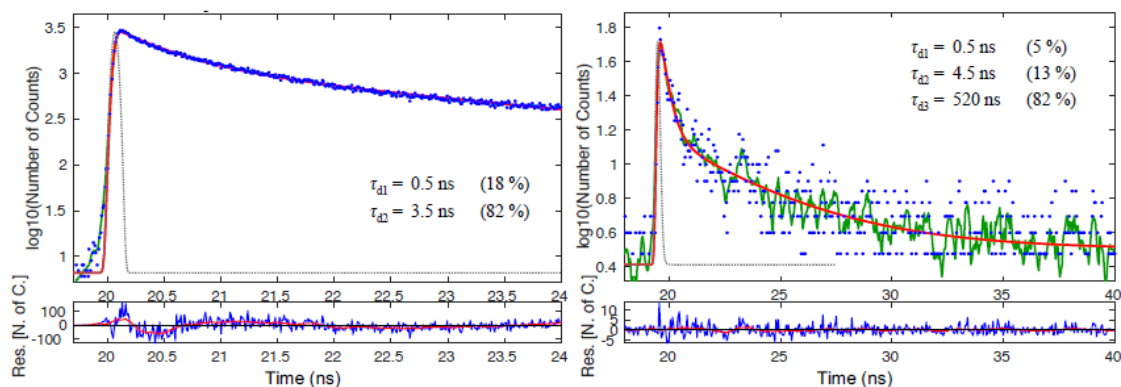
nanášení), různých velikostí substrátů (3 x 3 mm a 17 x 17 mm) a různých tloušťek tenkých vrstev (1 a 5 vrstev). Graf ale naznačuje možný přenos energie mezi vrstvou CsPbBr₃ a substrátem LYSO:Ce jako v případě PL spekter. Projevuje se to velice intenzivní luminiscencí v zelené oblasti (maximum 529 nm), která odpovídá CsPbBr₃ a sníženou luminiscencí LYSO:Ce.



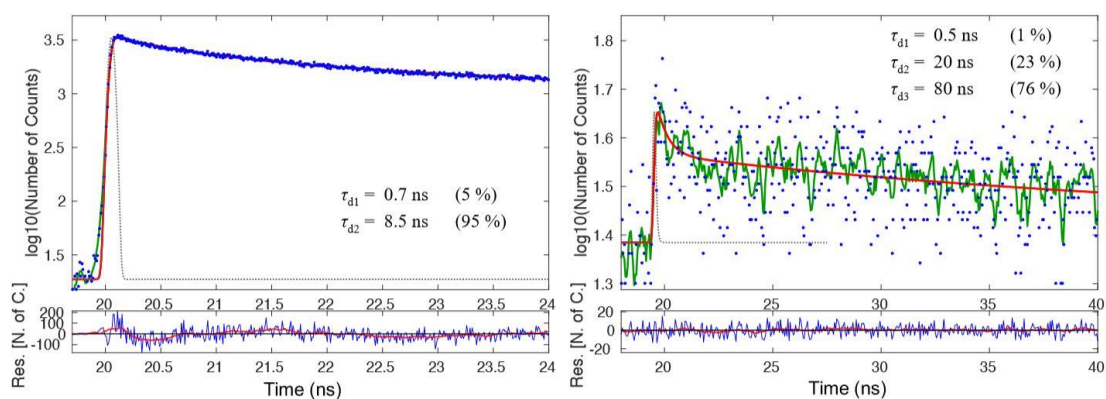
Obr. 19: Radioluminiscenční spektrum tenké vrstvy CPB na substrátu LYSO:Ce (naneseno pomocí metody nakápnutí), srovnáno s nejintenzivnějším vzorkem měřeným ve stejný den CPB na skle (naneseno pomocí metody rotačního nanášení)

Abychom mohli potvrdit nebo vyvrátit možný přenos energie mezi substrátem a tenkou vrstvou, je potřeba důkladně analyzovat RL a PL dosvity jednotlivých emisních pásů.

Na stejně připravených vzorcích na skle a na LYSO:Ce byly v CERNu změřeny fotoluminiscenční a radioluminiscenční dosvity (Obr. 20, Obr. 21, Tab. 3). Modré tečky znázorňují experimentální data, zelená křivka je jejich průměrná hodnota, červená křivka je dvou-, resp. tříexponenciální proložení s dosvitovými komponentami τ_{d1-3} a černá tečkovaná křivka je funkce odezvy nástroje (IRF). Grafy dole jsou reziduální funkce pro kontrolu kvality proložení.



Obr. 20: Fotoluminiscenční (vlevo) a radioluminiscenční dosvitové křivky nanesených vrstev na skleněném substrátu



Obr. 21: Fotoluminiscenční (vlevo) a radioluminiscenční (vpravo) dosvitové křivky nanesené vrstvy na substrátu LYSO:Ce

Jak můžeme vidět na Obr. 21 vpravo, jsou experimentální data velice rozptýlena. Je to způsobeno nízkou intenzitou emise. Z tohoto důvodu jsou radioluminiscenční dosvity jednotlivých komponent (Tab. 3) pouze přibližně určeny. Subnanosekundové rychlé komponenty jsou zřejmě zachovány, ale pouze jako minoritní dosvitové složky (5 % a 1 %). V radioluminiscenčním dosvitu na Obr. 21 přisuzují komponentu 20 ns jako komponentu náležící LYSO:Ce, která má být 30 ns (Nikl 2006). Pomalá komponenta z dlouhého časového okna vrstev na skleněném substrátu (520 ns) je na vrstvách na LYSO:Ce potlačena.

Tab. 3: Fotoluminiscenční a radioluminiscenční dosvity jednotlivých komponent s procenty zastoupení jednotlivých komponent

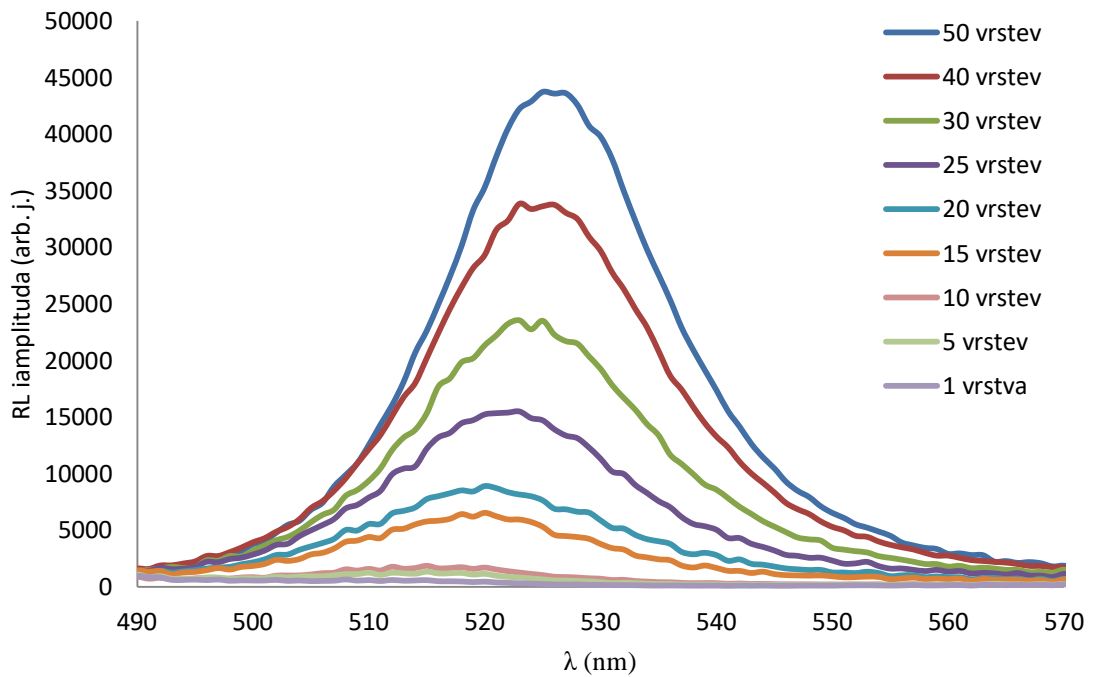
	τ_{d1}	τ_{d2}	τ_{d3}
PL (sklo)	0,5 ns (18 %)	3,5 ns (82 %)	-
RL (sklo)	0,5 ns (5 %)	4,5 ns (13 %)	520 ns (82 %)
PL (LYSO:Ce)	0,7 ns (5 %)	8,5 ns (95 %)	-
RL (LYSO:Ce)	0,5 ns (1 %)	20 ns (23 %)	80 ns (76 %)

Vzhledem k nízké intenzitě scintilace CPB na LYSO:Ce a přítomnosti velmi dlouhých komponent je možné, že mezi substrátem a vrstvou dochází k reabsorpci luminiscence z LYSO:Ce nanokrystaly CsPbBr₃ a její reemisi mezi těmito nanokrystaly. Tento mechanismus přenosu energie je pro zamýšlenou aplikaci bohužel nežádoucí, protože při něm dochází k významnému zpomalování scintilační odezvy.

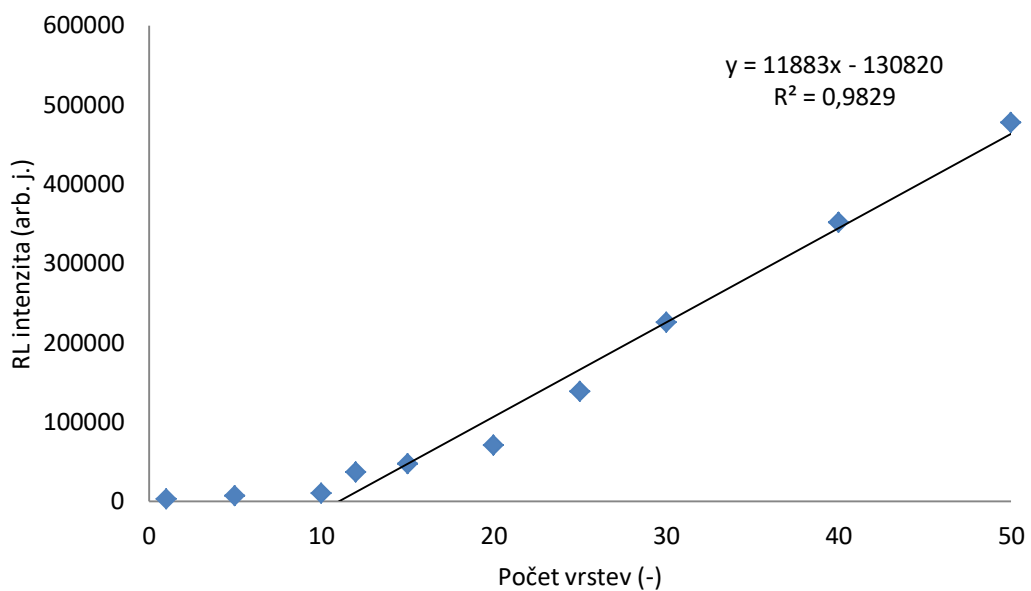
Pro lepší potvrzení tohoto jevu je ale je nutné udělat další experimenty na kvalitnějších vzorcích, např. na větších destičkách LYSO:Ce metodou rotačního nanášení a znovu je zanalyzovat.

4.4 Experimenty na krycích mikroskopových sklíčkách

Dále jsem pokračovala s experimenty na krycích mikroskopových sklíčkách. Snažila jsem se najít maximální počet vrstev, které lze na substráty nanést, aby docházelo k efektivnějšímu zabrzdění rentgenového záření ve vrstvě. Tyto poznatky jsou potřeba pro přípravu kvalitnější vrstev na scintilačních substrátech, které mohou poskytnout lepší výsledky, než v předchozí kapitole. Na Obr. 22 jsou zobrazena radioluminiscenční spektra nanesených 1-50 vrstev. Tvar spekter a hlavně jejich vrchol se posouvá směrem do červené oblasti. Je to způsobeno efektem kvantového omezení. Čím menší máme nanočástice, tím vyzařují světlo s vyšší energií. Při menším počtu vrstev jsou tedy přítomny menší nanočástice, které se při dalších nanesených vrstvách shlukují.



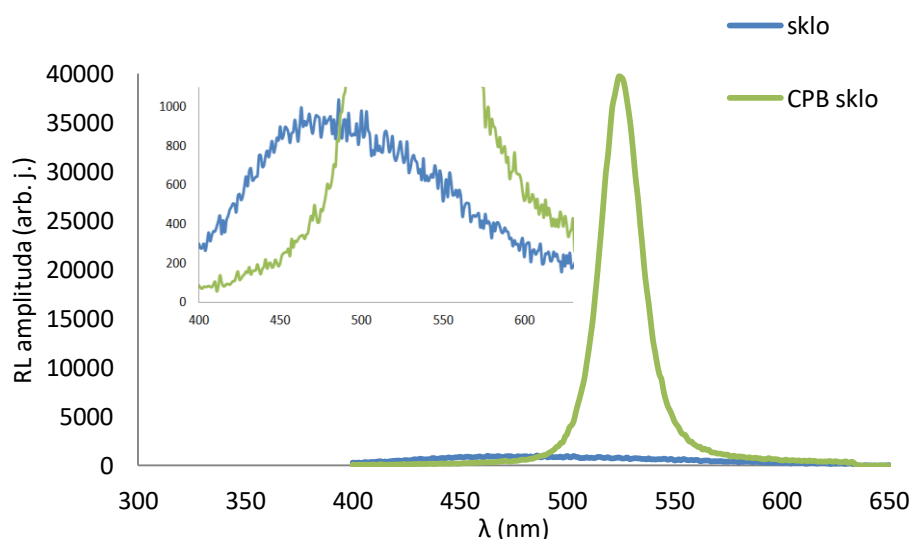
Obr. 22: Radioluminiscenční spektra různých počtů nanesených vrstev na krycích mikroskopových sklíčkách. Z jednotlivých spekter jsem zjistila hodnoty radioluminiscenčních intenzit (integrál plochy pod křivkou) a vynesla jsem je do grafu v závislosti na počtu nanesených vrstev (Obr. 23). Od nejmenšího počtu vrstev je patrný jen mírný nárůst intenzity (1-10). Od 10 vrstev až do 50 má křivka lineární nárůst.



Obr. 23: Závislost hodnot maximálních RL intenzit na počtu nanesených vrstev

Při těchto experimentech jsem došla k závěru, že bude vhodné nanášet na další substráty 50 vrstev. Je to také optimální počet vrstev pro to, abych za jeden den připravila 2-3 tenké vrstvy na různé substráty pro radioluminiscenční měření při kterém je vhodné, aby se porovnávaly pouze vzorky měřené za jeden měřicí den (aby byla zachována stejná geometrie měření). Nanášení většího množství vrstev touto metodou se zachováním možnosti srovnání vzorků mezi sebou není reálné.

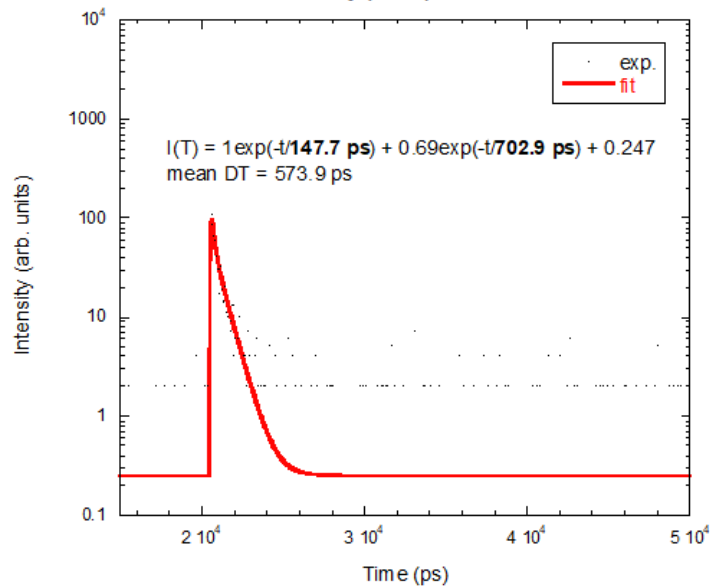
Také jsem chtěla zjistit, zda samotné čisté sklíčko nemůže přispívat a ovlivňovat radioluminiscenční odezvu nanesených vrstev. Z Obr. 24 je patrné, že samotné sklíčko spektrum výrazně neovlivňuje. Může mírně rozšiřovat náběh spektra, ačkoliv maximální hodnota RL amplitudy pro samotné sklíčko dosahuje 3 % ve srovnání s nanesenými 50 vrstvami na sklíčku.



Obr. 24: Radioluminiscenční spektrum samotného sklíčka a sklíčka s nanesenou vrstvou bromidů

Všechny dosvitové křivky zde i v následujících kapitolách (které jsou věnovány vrstvám na LYSO:Pr, BGO) byly měřeny v krátkém časovém okně (50 ns) a dlouhém časovém okně (2 μ s). Funkce odezvy přístroje (IRF) v těchto případech byla přibližně 76 ps, proto všechny nižší dosvitové komponenty, než je tato odezva, nemusí být přesně určeny. Stejně tak v krátkém časovém okně jsou spolehlivě určeny dosvitové komponenty do 50 ns a v dlouhém do 2 μ s.

Na Obr. 25 je zobrazena radioluminiscenční dosvitová křivka pro samotný skleněný substrát měřená v krátkém okně a pod ní jsou shrnuty časové hodnoty pro dosvitové komponenty (Tab. 4). Výsledné vypočítané hodnoty 150 ps a 700 ps by neměly prodlužovat dosvity nanosených vrstev CPB.



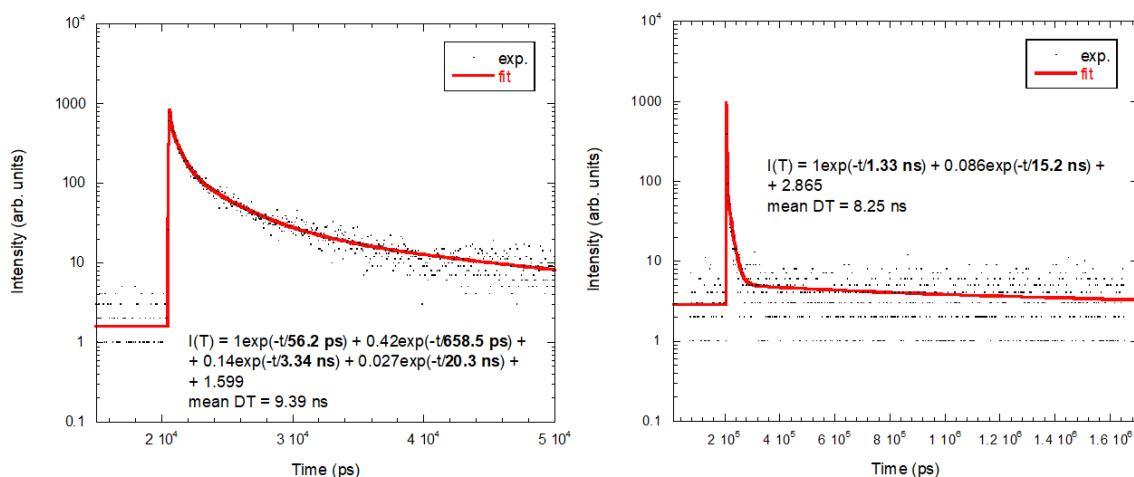
Obr. 25: Radioluminiscenční dosvitová křivka pro skleněný substrát měřená v krátkém okně

Tab. 4: Radioluminiscenční dosvity pro skleněný substrát i s procenty zastoupení jednotlivých komponent

	τ_{d1}	τ_{d2}
RL	150 ps (23 %)	705 ps (77 %)

Dosvitové křivky s vrstvami CPB (jak pro sklo, tak i pro LYSO:Pr a BGO, viz následující kapitoly) nejsou spektrálně rozlišené, ale při měření byl vložen filtr, který propouští jen vlnové délky > 520 nm.

Na Obr. 26 jsou zobrazeny radioluminiscenční dosvitové křivky pro 50 vrstev CPB na skleném substrátu v krátkém (vlevo) a dlouhém (vpravo) časovém okně. Hodnota dosvitu z literatury pro CsPbBr₃ je 90 ps při teplotě 10 K (Nikl et al. 1999b). Pro tento typ měření obecně platí, že krátké komponenty jsou přesněji určeny v krátkém okně (Obr. 26 vlevo) a dlouhé komponenty v dlouhém okně (Obr. 26 vpravo). Z měření tedy vyplývá, že 25 % světla je velmi rychlé se subnanosekundovými komponentami okolo 60 ps a 660 ps a naopak nejpomalejší složkou scintilace je komponenta okolo 15 ns (9 %) (Tab. 5).



Obr. 26: Radioluminiscenční dosvitové křivky pro 50 vrstev CPB nanesených na skleněném substrátu v krátkém (vlevo) a dlouhém (vpravo) okně

Tab. 5: Radioluminiscenční dosvity pro 50 vrstev CPB nanesených na skleněném substrátu i s procenty jednotlivých komponent pro krátké a dlouhé okno

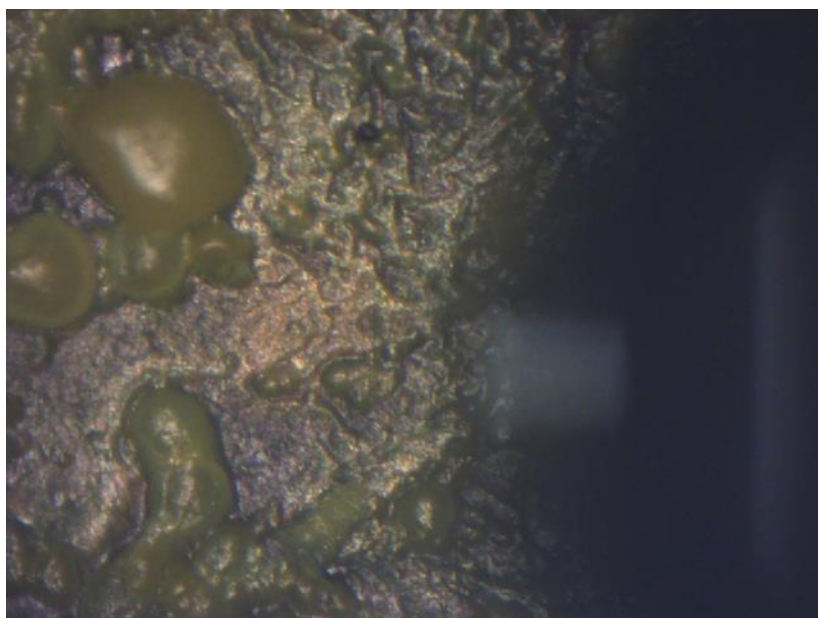
	τ_{d1}	τ_{d2}	τ_{d3}	τ_{d4}
RL (krátké)	60 ps (4 %)	660 ps (21 %)	3,34 ns (35 %)	20,3 ns (40 %)
RL (dlouhé)	1,33 ns (91 %)	15,2 ns (9 %)	-	-

Samotná vrstva CPB je tedy skutečně velmi rychlým scintilátorem vhodným pro aplikaci v TOF PET. Toto měření poslouží jako základ pro srovnání scintilačních dosvitů této vrstvy na LYSO:Pr a BGO v dalších kapitolách.

4.5 Povrch vrstvy a stanovení její tloušťky

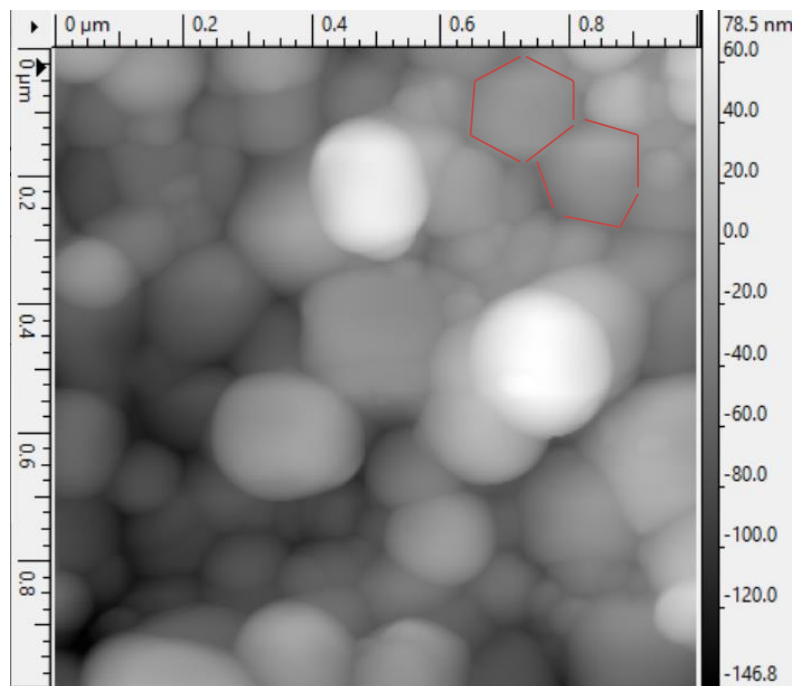
Pro budoucí aplikace je potřeba znát tloušťku vrstvy, přinejmenším pro různé výpočty a simulace. První pokusy o zjištění tloušťky vrstvy probíhaly na mechanickém a optickém profilometru, ale nebyly z nich žádné spolehlivé výsledky (Suchá 2019). Jako další metodu pro zjištění tloušťky vrstvy jsem vybrala metodu vážení, která spočívá v tom, že se zvaží na analytických vahách samotný substrát a následně substrát i s nanesenou vrstvou. Výpočtem ze známé hustoty materiálu a plochy substrátu se spočítá tloušťka tenké vrstvy. Každý substrát jsem předem zvažila, a poté i s nanesenými vrstvami (1-50). Výpočtem jsem získala průměrnou váhu jedné nanesené vrstvy při každém experimentu. Ta byla v rozmezí 0,133-0,248 mg. Veliké rozpětí váhy vrstvy bylo způsobeno například ulpěním smítka prachu nebo větší částice z nanášené suspenze CPB, na kterých se poté při každé další nanesené vrstvě zadrželo více a více materiálu.

Dalším krokem byla mikroskopie atomárních sil (AFM). K ní byl vytvořen snímek z optického mikroskopu, který při metodě AFM slouží k vyhledání vhodného místa pro měření, (Obr. 27) pro lepší představu o charakteru povrchu vrstvy. Jedná se o vzorek s 50 nanesenými vrstvami. Celý substrát byl pokryt a nanesený materiál byl rozdělen na dvě fáze (veliké lesklé „boule“ a kropenatá výplň mezi nimi). Pomocí AFM nebylo možné změřit výškový rozdíl mezi těmito fázemi, který byl za hranicí rozsahu této metody. Výškový rozsah měření je přibližně 11 μm . Z toho plyne, že boule jsou oproti zbytku vrstvy vyšší o více než 11 μm . Také z jednoho měřeného místa se nedá usuzovat o průměrné tloušťce vrstvy z důvodu, že se tloušťky v různých místech vzorků liší až o stovky procent.



Obr. 27: Fotografie z optického mikroskopu části vzorku s 50 vrstvami CPB

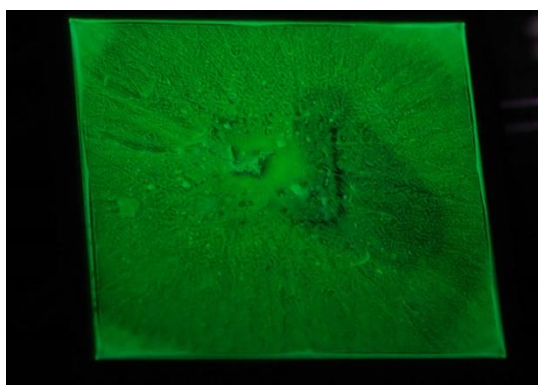
Pomocí AFM byl pořízen snímek z kropenaté části vzorku s 12 nanesenými vrstvami (Obr. 28). Ačkoliv je snímek rozmazán, tak jsou na něm vidět zrna hexagonálního tvaru, které mohou odpovídat Cs_4PbBr_6 , jak bylo zmíněno v kapitole 4.2 v souvislosti s TEM.



Obr. 28: AFM měření vzorku s 12 nanesenými vrstvami CPB v kropenaté části

Také bylo vypočítané prvkové složení na vzorku s 50 vrstvami. Složení se počítalo zvlášť pro kropenatou část a pro boule. Nanášený materiál je směs dvou fází – CsPbBr_3 a Cs_4PbBr_6 , ale prvkové složení přesně neukázalo ani na jednu z nich. Ve všech místech bylo prvkové složení blíže Cs_4PbBr_6 (konkrétně $\text{Cs}_{3,4}\text{PbBr}_{5,8}$ v místech boulí a v kropenaté části $\text{Cs}_{3,0}\text{PbBr}_{5,9}$), což ukazuje na to, že Cs_4PbBr_6 je ve vzorku majoritní složkou.

CPB nanesené na substrátech jsou mazlavé a snadno se při dotyku stírají a tím se vrstva ničí. Detailní fotografie nanesených 50 vrstev je na Obr. 29. Uprostřed substrátu je vidět čtvercový obrys od vakuového držáku. Ten může být způsoben deformací substrátu vakuem z důvodu jeho malé tloušťky. Také se kvůli tomu uprostřed může tvořit propadlina, kde se bude nanášený materiál déle zdržovat.



Obr. 29: Fotografie nanesených 50 vrstev CPB pod UV excitací

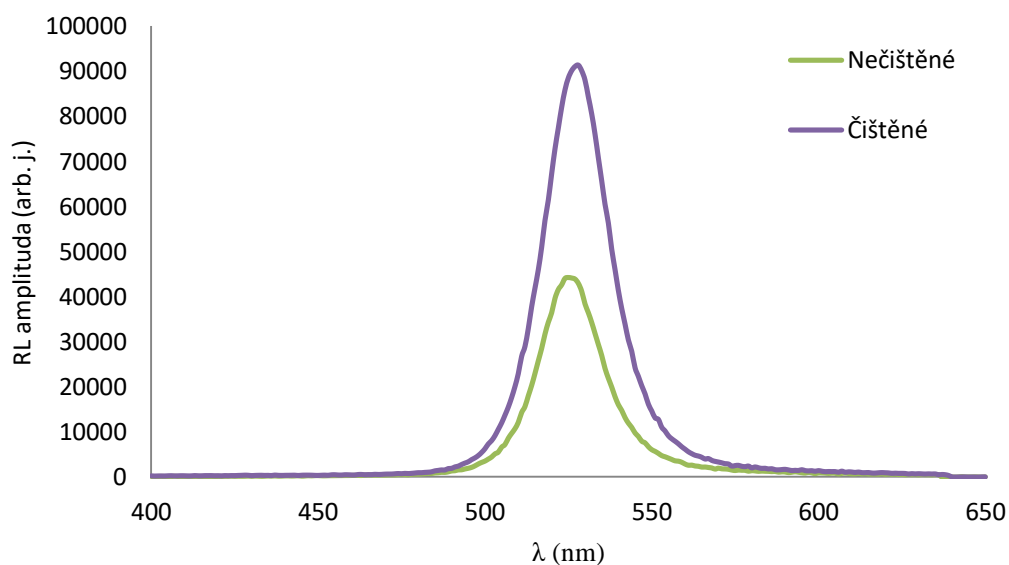
Pro získání lepších výsledků bude potřeba připravovat suspenzi k nanášení tenkých vrstev jinou metodou, aby byl měřený vzorek tvořený částicemi pouze jednoho druhu a ideálně s úzkou distribucí částic. Také by bylo z hlediska jejich kvality vhodnější nanášet tenké vrstvy na kulaté substráty, které budou mít větší tloušťku a zabrání deformování substrátu vakuem.

4.6 Čištění substrátů

Pro vylepšení samotné přípravy jsem se rozhodla zavést čisticí metodu substrátů. Tato metoda zahrnovala následující tři kroky:

- 1) 0,5% roztok Tritonu-X ve vodě
- 2) Destilovaná voda
- 3) Isopropanol

Substrát jsem vložila do kádinky, kam jsem přilila 1. roztok. Poté jsem kádinku umístila do ultrazvukové lázně, která byla temperována na 60 °C po dobu 30 minut. Toto jsem zopakovala i pro krok 2 a 3. Při prvním experimentu jsem vyčistila jedno krycí sklíčko, které jsem poté vysušila v sušárně. Následně jsem na vyčištěné i nevyčištěné sklíčko nanasla 50 vrstev koncentrované suspenze a nechala změřit radioluminiscenční spektra (Obr. 30). Už podle tvaru spekter mohu říci, že vrstva na čištěném sklíčku je intenzivnější než na nečištěném.



Obr. 30: Radioluminiscenční spektrum, srovnání čištěného a nečištěného substrátu s nanosenými 50 vrstvami CPB

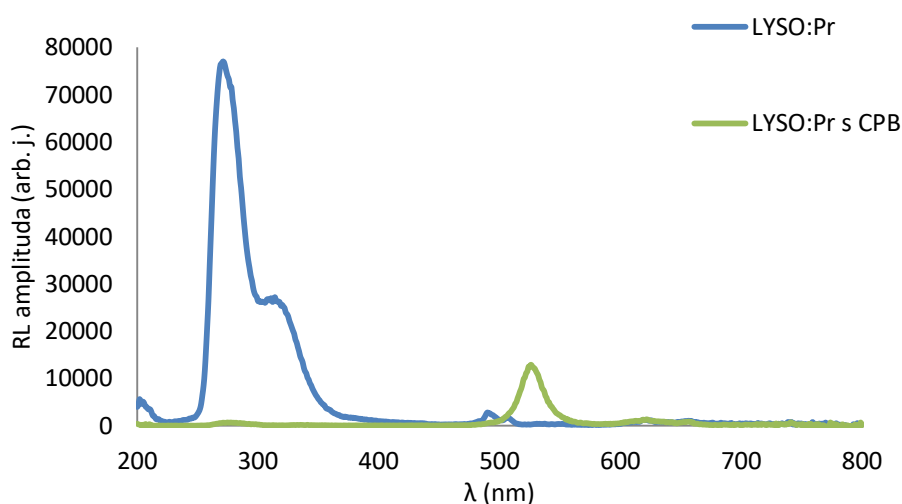
Abych zjistila o kolik, spočítala jsem intenzitu z jednotlivých spekter. Intenzita vrstvy na nečištěném sklíčku vyšla 1 163 627 a na čištěném 2 450 530, tedy nárůst o 110 %.

Při dalších experimentech (LYSO:Pr a BGO) jsem před nanášením vrstev vždy provedla čistící krok substrátů. Pokud jsem substrát hned nepoužila, ponechala jsem ho v isopropanolu.

4.7 LYSO:Pr a BGO

Pro poslední experimenty jsem získala čtvercovou destičku $(\text{Lu,Y})_2\text{SiO}_5\text{:Pr}$ (LYSO:Pr), která nebyla blíže charakterizována, ale mohla obsahovat až 10 % yttria, a kulatou destičku $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO).

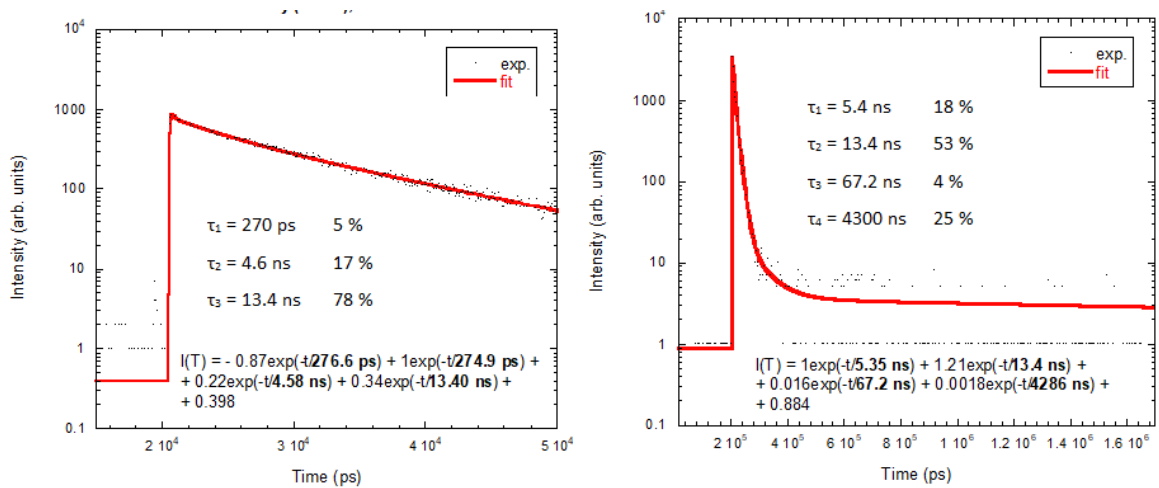
V radioluminiscenčním spektru (Obr. 31) na modré křivce (čistý substrát LYSO:Pr) jsou zobrazeny maxima kolem 280, 320 a 500 nm, které odpovídají LYSO:Pr (Kurata et al. 2010). Na zelené křivce (tenká vrstva CPB na LYSO:Pr) je maximum pouze pro CsPbBr_3 na 525 nm. Je zřejmé, že luminiscence LYSO:Pr pod CPB téměř úplně zhasla a nijak zvlášť neposílila luminiscenci CPB, jako tomu bylo v případě s LYSO:Ce. Emise z LYSO:Pr byla pravděpodobně absorbována v přítomném Cs_4PbBr_6 , které má absorpci na 315 nm (Zhang et al. 2017) a překrývá se s emisí LYSO:Pr.



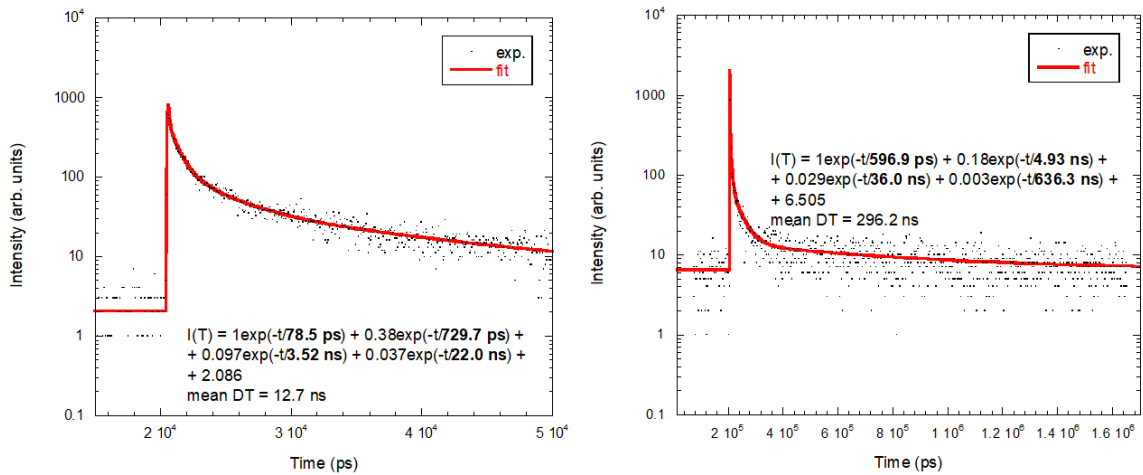
Obr. 31: Radioluminiscenční spektrum samotného LYSO:Pr substrátu a LYSO:Pr s 50 vrstvami CPB, měřeno s filtrem

Radioluminiscenční dosvitové křivky pro samotné LYSO:Pr jsou zobrazeny na Obr. 32 a pro 50 vrstev CPB na LYSO:Pr na Obr. 33.

V dosvitových křivkách s CPB (Obr. 33) byly proložením získané rychlé subnanosekundové doby dosvitu, které jsou pomalejší než při experimentech na skleněných substrátech, ale odpovídají CsPbBr₃ (80 ps a 730 ps). V dlouhém časovém okně samotného LYSO:Pr je velice pomalá komponenta určená přibližně jako 4300 ns, která je poté vrstvou CsPbBr₃ potlačena na 640 ns. Všechny hodnoty dosvitových komponent jsou uvedeny v Tab. 6.



Obr. 32: Radioluminiscenční dosvitové křivky pro substrát LYSO:Pr, měřeno v krátkém (vlevo) a dlouhém (vpravo) okně

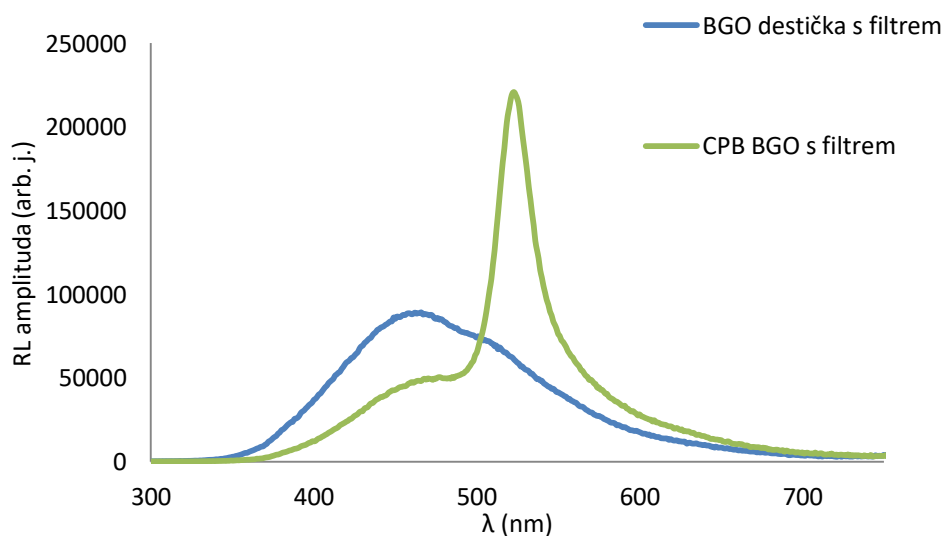


Obr. 33: Radioluminiscenční dosvitové křivky pro 50 vrstev CPB nanesených na substrátu LYSO:Pr v krátkém (vlevo) a dlouhém (vpravo) okně

Tab. 6: Radioluminiscenční dosvity substrátu LYSO:Pr a 50 vrstev CPB nanesených na LYSO:Pr substrátu i s procenty jednotlivých komponent pro krátké a dlouhé okno

	τ_{d1}	τ_{d2}	τ_{d3}	τ_{d4}
LYSO:Pr (kr.)	270 ps (5 %)	4,6 ns (17 %)	13,4 ns (78 %)	-
LYSO:Pr (dl.)	5,4 ns (18 %)	13,4 ns (53 %)	67,2 ns (4 %)	4300 ns (25 %)
LYSO+CPB (kr.)	80 ps (5 %)	730 ps (18 %)	3,52 ns (23 %)	22,0 ns (54 %)
LYSO+CPB (dl.)	600 ps (13 %)	4,93 ns (20 %)	36,0 ns (24 %)	636,3 ns (43 %)

Radioluminiscenční spektrum čistého BGO a BGO s 50 vrstvami CPB je na Obr. 34. Maximální hodnota emise samotného BGO je 466 nm a BGO s CPB 523 nm. Při měření s vrstvou CPB je zde vidět mírný úbytek intenzity luminiscence BGO, která ale mohla být systémem využita pro zesílení luminiscence vrstvy CPB. Tento výsledek poukazuje na možnou kombinaci přenosu energie a sdílení excitační energie, která je žádoucí pro zamýšlenou aplikaci v TOF PET.

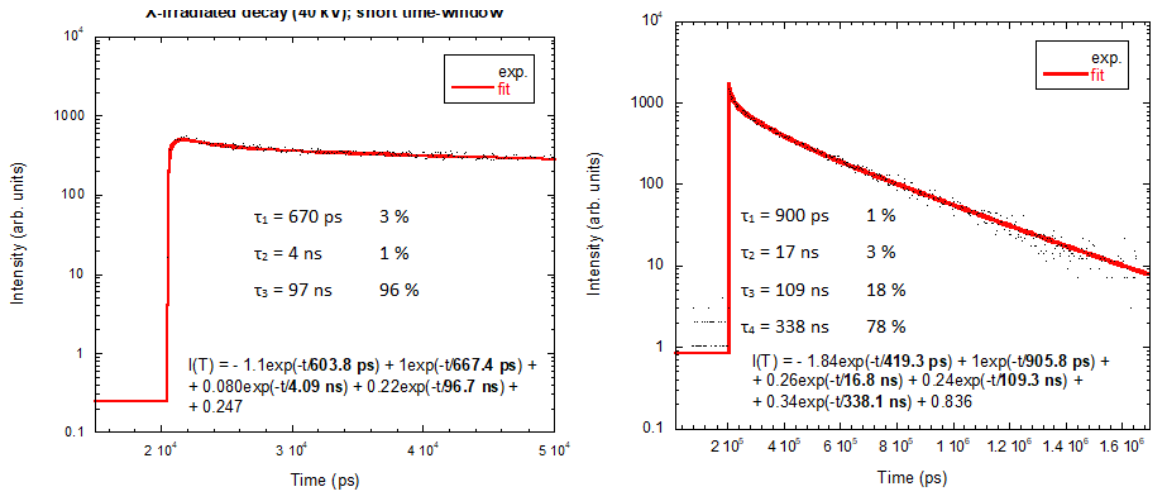


Obr. 34: Radioluminiscenční spektrum samotného BGO substrátu a BGO s 50 vrstvami CPB, měřeno s filtrem

Radioluminiscenční dosvitové křivky pro samotné BGO jsou zobrazeny na Obr. 35 a pro 50 vrstev CPB na BGO na Obr. 36.

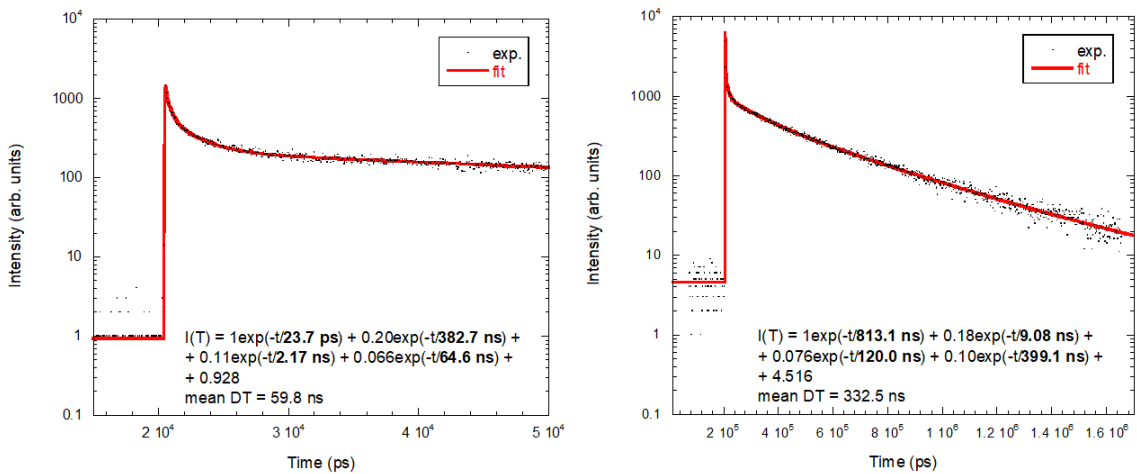
Doba dosvitu pro BGO je 300 ns (Khoshakhlagh et al. 2015), kterou můžeme odečítat v měřeném dlouhém časovém okně Obr. 35 - vpravo. Hodnota doby života získaná proložením je 338 ns, které připadá 78 % emitovaného světla. Z měření v krátkém

časovém okně (Obr. 35, vlevo) jsem také získala subnanosekundovou hodnotu 670 ps pro BGO. Tato komponenta je pod vrstvou CPB potlačena (Obr. 36, vlevo) ve prospěch komponent CsPbBr_3 – 24 ps a 383 ps, které jsou oproti experimentům na skleněných substrátech urychleny.



Obr. 35: Radioluminiscenční dosvitové křivky pro substrát BGO, měřeno v krátkém (vlevo) a dlouhém (vpravo) okně

Na Obr. 36 jsou u některých komponent špatně uvedené jednotky. Správné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 7.



Obr. 36: Radioluminiscenční dosvitové křivky pro 50 vrstev CPB nanesených na substrátu BGO v krátkém (vlevo) a dlouhém (vpravo) okně

Tab. 7: Radioluminiscenční dosvity substrátu BGO a 50 vrstev CPB nanesených na BGO substrátu i s procenty jednotlivých komponent pro krátké a dlouhé okno

	τ_{d1}	τ_{d2}	τ_{d3}	τ_{d4}
BGO (kr.)	670 ps (3 %)	4 ns (1%)	97 ns (96%)	-
BGO (dl.)	900 ps (1 %)	17 ns (3 %)	109 ns (18 %)	338 ns (78 %)
BGO+CPB (kr.)	24 ps (0,5 %)	385 ps (2 %)	2,17 ns (5 %)	64,6 ns (92,5 %)
BGO+CPB (dl.)	820 ps (2 %)	9,08 ns (3 %)	120 ns (18 %)	399,1 ns (77 %)

Při experimentech na LYSO:Pr byla naprosto potlačena luminiscence LYSO:Pr a vrstva CPB jím nebyla nijak posílena. Na vrstvách CPB na BGO vyšly zajímavější výsledky, ale bohužel z těchto měření nelze získat informace o možném přenosu energie kvůli překryvu emisních spekter CPB a BGO. Tento překryv ale není překážkou pro zamýšlenou aplikaci.

Z testovaných materiálů (tenké vrstvy na LYSO:Ce, LYSO:Pr a BGO) se tedy pravděpodobně u všech uplatňuje nějaká forma přenosu energie, jak jsem předpokládala na základě literární rešerše. V největší míře se zřejmě uplatňovala u LYSO:Pr, kde navíc nedošlo k významnému posílení emise CsPbBr₃, pravděpodobně kvůli velkému překryvu emise LYSO:Pr s absorpčním pásem Cs₄PbBr₆. V nejmenší míře se ale zřejmě uplatňovala u BGO, kde došlo k nejmenšímu poklesu celkové intenzity emitovaného světla. Proto tento materiál ze všech tří testovaných vychází jako jasný kandidát pro sendvičový TOF PET detektor.

5 Závěry

Na základě literární rešerše jsem pro přípravu tenkých vrstev s možným přenosem energie mezi vrstvou a substrátem vybrala nanomateriál CsPbBr_3 a objemové krystaly BGO, CdWO_4 , GAGG:Ce, LuAG:Ce, LYSO:Ce.

Nepodařilo se mi připravit čistý CsPbBr_3 , pouze vždy přítomný s Cs_4PbBr_6 . Ověřením, že se v koloidním roztoku nachází CsPbBr_3 bylo to, že roztok luminiskoval pod UV světlem (365 nm) v modré nebo zelené oblasti. Dalším potvrzením bylo pozorování odpovídajících pásů v absorpčních a emisních spektrech a vyhodnocení elektronové difrakce na transmisním elektronovém mikroskopu. Na syntézu má vliv reakční doba a také přítomnost kyslíku a vody v chemikáliích. Získání čistého CsPbBr_3 je dalším krokem ve výzkumu detektoru pro TOF PET. Dále bude potřeba zabudovat nanomateriál do nějaké matrice nebo na tenké vrstvy CsPbBr_3 nanést další tenké vrstvy z jiného materiálu, které je ochrání a nebudou se otírat. Vhodná by mohla být například vrstva z amorfního SiO_2 .

Pro přípravu tenkých vrstev jsem používala rozpuštěný sediment v malém množství toluenu (suspenzi). Nanášela jsem ho metodou rotačního nanášení na skleněné substráty, LYSO:Pr a BGO a metodou nakápnutí na LYSO:Ce.

Z experimentů na mikroskopových sklíčkách jsem se rozhodla, že optimální počet vrstev pro nanášení metodou rotačního nanášení bude 50.

Pro zvýšení intenzity radioluminiscence je potřeba substráty předem očistit. Zavedla jsem postup čištění pomocí Tritonu X-100, destilované vody a isopropanolu v ultrazvukové lázni při 60 °C.

Na připravených tenkých vrstvách byly změřeny radioluminiscenční dosvity, ve kterých jsou ve všech případech přítomné požadované subnanosekundové komponenty. Výsledky experimentů s LYSO:Pr nevedly k žádoucím výsledkům pro budoucí aplikace. Nejlepším substrátem pro budoucí sendvičový detektor se jeví BGO. Také bude potřeba lépe prozkoumat tenké vrstvy na LYSO:Ce.

V rámci této diplomové práce v návaznosti na svůj výzkumný úkol jsem zavedla plně optimalizovanou metodu nanášení tenkých vrstev včetně čištění substrátu. Dalším krokem bude připravit čisté CsPbBr_3 . Bude potřeba vyzkoušet syntézu na vakuové lince v inertní atmosféře, která probíhá za vysokých teplot.

6 Citovaná literatura

ABATE, Antonio, 2017. Perovskite Solar Cells Go Lead Free. *Joule* [online]. Elsevier Inc., 1(4), 659–664. ISSN 25424351. Dostupné z: doi:10.1016/j.joule.2017.09.007

ACHTSTEIN, Alexander W, Andrei SCHLIWA, Anatol PRUDNIKAU, Marya HARDZEI, Mikhail V ARTEMYEV, Christian THOMSEN a Ulrike WOGGON, 2012. Electronic Structure and Exciton–Phonon Interaction in Two-Dimensional Colloidal CdSe Nanosheets.

AKKERMAN, Quinten A., Sungwook PARK, Eros RADICCHI, Francesca NUNZI, Edoardo MOSCONI, Filippo DE ANGELIS, Rosaria BRESCIA, Prachi RASTOGI, Mirko PRATO a Liberato MANNA, 2017. Nearly Monodisperse Insulator Cs₄PbX₆ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals, Their Mixed Halide Compositions, and Their Transformation into CsPbX₃ Nanocrystals. *Nano Letters* [online]. 17(3), 1924–1930. ISSN 15306992. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.6b05262

AKKERMAN, Quinten A, Silvia Genaro MOTTI, Ajay RAM, Srimath KANDADA, Edoardo MOSCONI, Valerio D INNOCENZO, Giovanni BERTONI, Sergio MARRAS, Brett A KAMINO, Laura MIRANDA, Filippo De ANGELIS, Annamaria PETROZZA, Mirko PRATO a Liberato MANNA, 2016. Solution Synthesis Approach to Colloidal Cesium Lead Halide [online]. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b12124

ARIESANTI, E., R. HAWRAMI, A. BURGER a S. MOTAKEF, 2020. Improved growth and scintillation properties of intrinsic, non-hygroscopic scintillator Cs₂HfCl₆. *Journal of Luminescence* [online]. Elsevier B.V., 217(March 2019), 116784. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2019.116784

BASTIANI, Michele De, Ibrahim DURSUN, Yuhai ZHANG, Buthainah A ALSHANKITI, Xiao-he MIAO, Jun YIN, Emre YENGEL, Erkki ALAROUSU, Bekir TUREDI, Jawaher M ALMUTLAQ, Makhsud I SAIDAMINOV, Somak MITRA, Issam GEREIGE, Ahmed ALSAGGAF, Yihan ZHU, Yu HAN, Iman S ROQAN, Jean-luc BREDAS, Omar F MOHAMMED a Osman M BAKR, 2017. Inside Perovskites: Quantum Luminescence from Bulk Cs₄PbBr₆ Single Crystals [online]. Dostupné

z: doi:10.1021/acs.chemmater.7b02415

BLASSE, G., 1989. New Luminescent Materials. *Chemistry of Materials* [online]. **1**(3), 294–301. ISSN 15205002. Dostupné z: doi:10.1021/cm00003a005

BUREŠOVÁ, Hana, Lenka PROCHÁZKOVÁ, Rosana Martinez TURTOS, Vítězslav JARÝ, Eva MIHÓKOVÁ, Alena BEITLEROVÁ, Radek PJATKAN, Stefan GUNDAKCKER, Etienne AUFRAY, Paul LECOQ, Martin NIKL a Václav ČUBA, 2016. Preparation and luminescence properties of ZnO:Ga – polystyrene composite scintillator. *Optics Express* [online]. **24**(14), 15289. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/oe.24.015289

CHEN, Daqin, Zhongyi WAN, Xiao CHEN, Yongjun YUAN a Jiasong ZHONG, 2016. Large-scale room-temperature synthesis and optical properties of perovskite-related Cs₄PbBr₆ fluorophores. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. Royal Society of Chemistry, **4**(45), 10646–10653. ISSN 20507526. Dostupné z: doi:10.1039/c6tc04036e

CHO, Himchan, Christoph WOLF, Joo Sung KIM, Hyung Joong YUN, Jong Seong BAE, Hobeom KIM, Jung-min HEO, Soyeong AHN a Tae-woo LEE, 2017. High-Efficiency Solution-Processed Inorganic Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes [online]. **1700579**, 1–8. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201700579

DAS, Sanjib, Bin YANG, Gong GU, Pooran C. JOSHI, Iliia N. IVANOV, Christopher M. ROULEAU, Tolga AYTUG, David B. GEOHEGAN a Kai XIAO, 2015. High-Performance Flexible Perovskite Solar Cells by Using a Combination of Ultrasonic Spray-Coating and Low Thermal Budget Photonic Curing. *ACS Photonics* [online]. **2**(6), 680–686. ISSN 23304022. Dostupné z: doi:10.1021/acsphotonics.5b00119

DUJARDIN, C., E. AUFRAY, E. BOURRET, P. DORENBOS, O LECOQ, M NIKL, A.N. VASIL'EV, A. YOSHIKAWA a R. ZHU, 2018. NEEDS , TRENDS and ADVANCES IN INORGANIC SCINTILLATORS [online]. **9499**(c), 2–23. Dostupné z: doi:10.1109/TNS.2018.2840160

DUJARDIN, Christophe, 2018. Inorganic scintillating material. *Techniques de l'ingénieur*. **33**(0).

ESTRADA-URBINA, Juan, Alejandro CRUZ-ALONSO, Martha SANTANDER-GONZÁLEZ, Abraham MÉNDEZ-ALBORES a Alma VÁZQUEZ-DURÁN, 2018. Physiological and sanitary quality of a Mexican landrace of red maize. *Nanomaterials* [online]. **8**(4), 1–12. ISSN 20794991. Dostupné z: doi:10.3390/nano8040247

FONOBEROV, Vladimir A. a Alexander A. BALANDIN, 2004. Radiative lifetime of excitons in ZnO nanocrystals: The dead-layer effect. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* [online]. **70**(19), 1–5. ISSN 01631829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.70.195410

HASHIM, U., M. A. FAREHANIM, N. AZIZAH, S. NORHAFIEZAH, M. F. FATIN, A. Rahim RUSLINDA a R. M. AYUB, 2015. Comparison of drop casting vs. spray pyrolysis MWCNTs technique for surface modification based interdigitated electrode. *Proceedings - 2015 2nd International Conference on Biomedical Engineering, ICoBE 2015* [online]. (March), 30–31. Dostupné z: doi:10.1109/ICoBE.2015.7235903

HWANG, Kyeongil, Yen Sook JUNG, Youn Jung HEO, Fiona H. SCHOLES, Scott E. WATKINS, Jegadesan SUBBIAH, David J. JONES, Dong Yu KIM a Doojin VAK, 2015. Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells. *Advanced Materials* [online]. **27**(7), 1241–1247. ISSN 15214095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201404598

IMRAN, Muhammad, Francesco DI STASIO, Zhiya DANG, Claudio CANALE, Ali Hossain KHAN, Javad SHAMSI, Rosaria BRESCIA, Mirko PRATO a Liberato MANNA, 2016. Colloidal Synthesis of Strongly Fluorescent CsPbBr₃ Nanowires with Width Tunable down to the Quantum Confinement Regime. *Chemistry of Materials* [online]. **28**(18), 6450–6454. ISSN 15205002. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.6b03081

ITHURRIA, S., M. D. TESSIER, B. MAHLER, R. P.S.M. LOBO, B. DUBERTRET a Al L. EFROS, 2011. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nature Materials* [online]. Nature Publishing Group, **10**(12), 936–941. ISSN 14764660.

Dostupné z: doi:10.1038/nmat3145

JARÝ, Vítězslav a Jan PEJCHAL, 2017. *Scintilátory kolem nás*.

KAJAL, Priyanka a Satvasheel POWAR, 2018. Manufacturing Techniques of Perovskite Solar Cells. In: *Applications of Solar Energy* [online]. Springer, Singapore, s. 341–364. ISBN 9789811072062. Dostupné z: doi:10.1038/191228b0

KANG, Byungkyun a Koushik BISWAS, 2018. Exploring Polaronic, Excitonic Structures and Luminescence in Cs₄PbBr₆/CsPbBr₃. *Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. **9**(4), 830–836. ISSN 19487185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.7b03333

KHOSHAKHLAGH, Mohammad, Jalil Pirayesh ISLAMIAN a Seyed Mohammad ABEDI, 2015. Development of Scintillators in Nuclear Medicine [online]. **14**(3), 156–159. Dostupné z: doi:10.4103/1450-1147.163241

KOPECKÝ, Dušan, nedatováno. *Spin-coating - [SC]* [online]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0048~~C3aODwtRSE3JLAEA.pdf>

KURATA, Y, T USUI, S SHIMIZU, N SHIMURA a H ISHIBASHI, 2010. Emission Properties of Lu₂xGd₂(1-x)SiO₅ (LGSO,x=0.9) with Pr and Ce activators. **2**, 230–235.

LARSON, Ronald G a Timothy J REHG, 1997. Spin coating. 709–734.

LAURELL, Technologie Corporation, 2012. Universal Dispenser Ud-3. 1–16.

LAURELL, Technologies Corporation, 2016. WS-650 SERIES SPIN PROCESSOR OPERATION MANUAL. 1–82.

LECOQ, P, 2017. Pushing the Limits in Time-of-Flight PET Imaging. **1**(6), 473–485.

LECOQ, Paul, 2016. Development of new scintillators for medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. Elsevier, **809**, 130–139. ISSN 01689002.

Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2015.08.041

LEWELLEN, Tom K., 2008. Recent developments in PET detector technology. *Physics in Medicine and Biology* [online]. **53**(17). ISSN 00319155. Dostupné z: doi:10.1088/0031-9155/53/17/R01

LI, Xiaoming, Ye WU, Shengli ZHANG, Bo CAI, Yu GU, Jizhong SONG a Haibo ZENG, 2016. CsPbX₃ Quantum Dots for Lighting and Displays: Roomerature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials* [online]. **26**(15), 2435–2445. ISSN 16163028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201600109

LIANG, Jia, Caixing WANG, Yanrong WANG, Zhaoran XU, Zhipeng LU, Yue MA, Hongfei ZHU, Yi HU, Jia LIANG, Caixing WANG, Yanrong WANG, Zhaoran XU, Zhipeng LU, Yue MA a Hongfei ZHU, 2016. All-Inorganic Perovskite Solar Cells All-Inorganic Perovskite Solar Cells [online]. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.6b10227

LING, Yichuan, Lei TAN, Xi WANG, Yan ZHOU, Yan XIN, Biwu MA, Kenneth HANSON a Hanwei GAO, 2017. Composite Perovskites of Cesium Lead Bromide for Optimized Photoluminescence. *Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. **8**(14), 3266–3271. ISSN 19487185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcllett.7b01302

LIU, Huan Huan, Sheng Sen SUN, Shuang Shi FANG, Zhi WU, Hong Liang DAI, Yue Kun HENG, Ming ZHOU, Zi Yan DENG a Huai Min LIU, 2018. A study of aging effects of barrel Time-Of-Flight system in the BESIII experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. Elsevier Ltd, **882**(November 2017), 41–44. ISSN 01689002. Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2017.11.024

LIU, Zeke, Yehonadav BEKENSTEIN, Xingchen YE, Son C. NGUYEN, Joseph SWABECK, Dandan ZHANG, Shuit Tong LEE, Peidong YANG, Wanli MA a A. Paul ALIVISATOS, 2017. Ligand Mediated Transformation of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals to Lead Depleted Cs₄PbBr₆ Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **139**(15), 5309–5312. ISSN 15205126. Dostupné

z: doi:10.1021/jacs.7b01409

MELCHER, C. L., 1989. Scintillators for well logging applications. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* [online]. **40–41**(PART 2), 1214–1218. ISSN 0168583X. Dostupné z: doi:10.1016/0168-583X(89)90622-8

MØLLER, C. K., 1958. *Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides* [online]. 1958. ISSN 00280836. Dostupné z: doi:10.1038/1821436a0

MOSES, William W., 2007. Recent advances and future advances in time-of-flight PET. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. **580**(2), 919–924. ISSN 01689002. Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2007.06.038

NIKL, M, E MIHOKOVA, G.P PAZZI, P FABENI, F SOMMA, C GIAMPAOLO, S ZAZUBOVICH a K NITSCH, 1999a. Photoluminescence of Cs₄PbBr₆ crystals and thin films. *Chemical Physics Letters* [online]. **306**(5–6), 280–284. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/s0009-2614(99)00477-7

NIKL, M, K NITSCH a E MIHÁ, 1999b. Luminescence of CsPbBr₃-like quantum dots in CsBr single crystals. **4**, 323–331.

NIKL, Martin, 2006. Scintillation detectors for x-rays. *Measurement Science and Technology* [online]. **17**(4). ISSN 13616501. Dostupné z: doi:10.1088/0957-0233/17/4/R01

PROTESESCU, Loredana, Sergii YAKUNIN, Maryna I. BODNARCHUK, Franziska KRIEG, Riccarda CAPUTO, Christopher H. HENDON, Ruo Xi YANG, Aron WALSH a Maksym V. KOVALENKO, 2015. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters* [online]. **15**(6), 3692–3696. ISSN 15306992. Dostupné z: doi:10.1021/nl5048779

RAO, Longshi, Xinrui DING, Xuewei DU, Guanwei LIANG, Yong TANG, Kairui TANG a Jin Z. ZHANG, 2019. Ultrasonication-assisted synthesis of CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ perovskite nanocrystals and their reversible transformation. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. **10**, 666–676. ISSN 21904286. Dostupné z: doi:10.3762/BJNANO.10.66

RAZZA, Stefano, Sergio CASTRO-HERMOSA, Aldo DI CARLO a Thomas M. BROWN, 2016. Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology. *APL Materials* [online]. **4**(9). ISSN 2166532X. Dostupné z: doi:10.1063/1.4962478

SHARMA, Surendra, Norbert WEIDEN a Alarich WEISS, 1992. Phase Diagrams of Quasibinary Systems of the Type: ABX₃-A'BX₃; ABX₃-AB'X₃, and ABX₃-ABX₃'; X = Halogen. **80**, 63–80.

SPANOUDAKI, Virginia Ch a Craig S. LEVIN, 2010. Photo-detectors for time of flight positron emission tomography (ToF-PET). *Sensors (Switzerland)* [online]. **10**(11), 10484–10505. ISSN 14248220. Dostupné z: doi:10.3390/s101110484

SU, Ying, Qinghui ZENG, Xuejiao CHEN, Weiguang YE, Lushuang SHE, Ximing GAO, Zhongyuan REN a Xiaomeng LI, 2019. Highly efficient CsPbBr₃ perovskite nanocrystals induced by structure transformation between CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ phases. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. **7**(25), 7548–7553. ISSN 20507526. Dostupné z: doi:10.1039/c9tc01763a

SUCHÁ, Adéla, 2019. *Nevodná příprava anorganických scintilátorů a tenkých vrstev*, Výzkumný úkol

SURTI, Suleman, 2015. Update on time-of-flight PET imaging. *Journal of Nuclear Medicine* [online]. **56**(1), 98–105. ISSN 01615505. Dostupné z: doi:10.2967/jnumed.114.145029

TAKAHASHI, Keisuke, Miki ARAI, Masanori KOSHIMIZU, Yutaka FUJIMOTO, Takayuki YANAGIDA a Keisuke ASAI, 2020. Luminescence and scintillation characteristics of Cs₃ScCl₆:Ce crystals. *Ceramics International* [online]. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., (February), 0–1. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.03.113

TAKESHITA, Tohru, Makoto YAMAZAKI a Yoji HASEGAWA, 2012. Study of TOF-PET Performance [online]. **37**, 1461–1465. Dostupné z: doi:10.1016/j.phpro.2012.02.481
TIAN, Jianjun a Guozhong CAO, 2013. Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells. *Nano Reviews* [online]. **4**(1), 22578. ISSN 2000-5121. Dostupné z: doi:10.3402/nano.v4i0.22578

TOMANOVÁ, K., 2018. *Syntéza luminiscenčních core - shell materiálů*, Diplomová práce, ČVUT v Praze, FJFI.

TROTS, D M a S V MYAGKOTA, 2008. Journal of Physics and Chemistry of Solids High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates [online]. **69**, 2520–2526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpics.2008.05.007

TURTOS, R. M., S. GUNDACKER, S. OMELKOV, E. AUFRAY a P. LECOQ, 2019a. Light yield of scintillating nanocrystals under X-ray and electron excitation. *Journal of Luminescence* [online]. **215**(January). ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2019.116613

TURTOS, R. M., S. GUNDACKER, S. OMELKOV, B. MAHLER, A. H. KHAN, J. SAARING, Z. MENG, A. VASIL'EV, C. DUJARDIN, M. KIRM, I. MOREELS, E. AUFRAY a P. LECOQ, 2019b. On the use of CdSe scintillating nanoplatelets as time taggers for high-energy gamma detection. *npj 2D Materials and Applications* [online]. Springer US, **3**(1), 1–10. ISSN 23977132. Dostupné z: doi:10.1038/s41699-019-0120-8

TURTOS, R. M., S. GUNDACKER, A. POLOVITSYN, S. CHRISTODOULOU, M. SALOMONI, E. AUFRAY, I. MOREELS, P. LECOQ a J. Q. GRIM, 2016. Ultrafast emission from colloidal nanocrystals under pulsed X-ray excitation. *Journal of Instrumentation* [online]. **11**(10). ISSN 17480221. Dostupné z: doi:10.1088/1748-

0221/11/10/P10015

TYONA, M.D., 2014. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in materials Research* [online]. **2**(4), 195–208. ISSN 2234-0912. Dostupné z: doi:10.12989/amr.2013.2.4.195

VAN EIJK, Carel W.E., 2003. Inorganic scintillators in medical imaging detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. **509**(1–3), 17–25. ISSN 01689002. Dostupné z: doi:10.1016/S0168-9002(03)01542-0

VANDENBERGHE, S., E. MIKHAYLOVA, E. D'HOE, P. MOLLET a J. S. KARP, 2016. Recent developments in time-of-flight PET. *EJNMMI Physics* [online]. *EJNMMI Physics*, **3**(1). ISSN 21977364. Dostupné z: doi:10.1186/s40658-016-0138-3

XU, Yanqing, Qi CHEN, Chunfeng ZHANG, Rui WANG, Hua WU, Xiaoyu ZHANG, Guichuan XING, William W YU, Xiaoyong WANG, Yu ZHANG a Min XIAO, 2016. Two-photon pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers Two-photon pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers [online]. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b12662

XUE, Mengni, Hai ZHOU, Guokun MA, Lu YANG, Zehao SONG, Jun ZHANG a Hao WANG, 2018. Investigation of the stability for self-powered CsPbBr₃ perovskite photodetector with an all-inorganic structure. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. Elsevier B.V., **187**(July), 69–75. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2018.07.023

YANG, Liu, Dongmei LI, Cong WANG, Wei YAO, Hao WANG a Kaixiang HUANG, 2017. Room-temperature synthesis of pure perovskite-related Cs₄PbBr₆nanocrystals and their ligand-mediated evolution into highly luminescent CsPbBr₃nanosheets. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. *Journal of Nanoparticle Research*, **19**(7). ISSN 1572896X. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-017-3959-7

ZHANG, H., N. T. VU, Q. BAO, R. W. SILVERMAN, B. N. BERRY-PUSEY, A. DOURAGHY, D. A. WILLIAMS, F. R. RANNOU, D. B. STOUT a A. F. CHATZIIOANNOU, 2010. Performance characteristics of BGO detectors for a low cost preclinical PET scanner. *IEEE Transactions on Nuclear Science* [online]. **57**(3 PART 1), 1038–1044. ISSN 00189499. Dostupné z: doi:10.1109/TNS.2010.2046753

ZHANG, Yuhai, Makhsud I. SAIDAMINOV, Ibrahim DURSUN, Haoze YANG, Banavoth MURALI, Erkki ALAROUSU, Emre YENGEL, Buthainah A. ALSHANKITI, Osman M. BAKR a Omar F. MOHAMMED, 2017. Zero-Dimensional Cs₄PbBr₆ Perovskite Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. **8**(5), 961–965. ISSN 19487185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcllett.7b00105