



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE OPTICKY AKTIVNÍCH NANOTYČEK

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF OPTICALLY ACTIVE NANORODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Filip Gaizura

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Dvořák, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Filip Gaizura**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Petr Dvořák, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/24

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava a charakterizace opticky aktivních nanotyček

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Podlouhlé nanočástice zvané nanotyčky (z angl. nanorods) našly mnohé využití v nanofotonice, a to především díky své masivní produkci pomocí chemických reakcí. Je tak možné připravit roztoky obsahující od kovových (např. Au, Ag, Al), přes polovodičové (včetně perovskitů vykazující fotoluminiscenci), až po dielektrické (např. oxidy některých kovů) nanotyčky, která navíc díky tvaru a velikosti mají nepřeberné množství unikátních vlastností.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Proved'te stručnou rešeršní studii na téma přípravy a charakterizace nanotyček se zaměřením na využití v nanofotonice.
- 2) Připravte sérii koloidních roztoků obsahujících nanotyčky s cílenými optickými vlastnostmi.
- 3) Charakterizujte připravené vzorky z hlediska morfologie nanočástic a jejich optických vlastností.

Seznam doporučené literatury:

ZHENG, Jiapeng; CHENG, Xizhe; ZHANG, Han; BAI, Xiaopeng; AI, Ruoqi et al. Gold Nanorods: The Most Versatile Plasmonic Nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2021, roč. 121, č. 21, s. 13342-13453. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00422>.

ZHANG, Chengxi; CHEN, Jiayi; WANG, Sheng; KONG, Lingmei; LEWIS, Simon W. et al. Metal Halide Perovskite Nanorods: Shape Matters. *Advanced Materials*. 2020, roč. 32, č. 46, 2002736. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.202002736>.

LIANG, Shuang; ZHANG, Mingyue; HE, Sheng; TIAN, Mengkun; CHOI, Woosung et al. Metal halide perovskite nanorods with tailored dimensions, compositions and stabilities. *Nature Synthesis*. 2023, roč. 2, č. 8, s. 719-728. ISSN 2731-0582. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s44160-023-00307-5>.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstract

This work focuses on the qualitative study of the preparation and optical characterization of CsPbBr₃ perovskite nanorods. The first part contains a brief description of 3D, 2D and 0D perovskite nanostructures, and then focuses on the description of the 1D structure - perovskite nanorods, their possible crystal structures, stability, possible preparation methods, optical properties and use in various optoelectronic devices. The practical part discusses in detail the preparation of CsPbBr₃ perovskite nanorods using colloidal synthesis based on ligand-assisted reprecipitation and chemical division at room temperature. Furthermore, the synthesized nanorods are analyzed for morphology and their absorption and photoluminescence spectra are measured with the aim of verifying the dependence of optical properties on the mentioned morphology.

Abstrakt

Tato práce se věnuje kvalitativnímu studiu přípravy a optické charakterizaci CsPbBr₃ perovskitových nanotyček. V první části obsahuje stručný popis 3D, 2D a 0D perovskitových nanostruktur a následně se zaměřuje na popis 1D struktury - perovskitových nanotyček, jejich možným krystalografickým soustavám, stabilitě, možným metodám přípravy, optickým vlastnostem a využitím v různých optoelektrických zařízeních. V praktické části je detailně rozebrána příprava CsPbBr₃ perovskitových nanotyček pomocí koloidní syntézy na bázi ligandy asistované reprecipitace a chemického dělení za pokojové teploty. Dále je u syntetizovaných nanotyček provedena analýza morfologie a proměření absorpčních a fotoluminiscenčních spekter s cílem ověření závislosti optických vlastností na zmiňované morfologii.

Keywords

perovskites, nanostructures, nanorods, synthesis, LED, solar cells, photoluminescence, band gap, conductivity, absorption

Klíčová slova

perovskity, nanostruktury, nanotyčky, syntéza, LED, solární články, fotoluminiscence, zakázaný pás, vodivost, absorpce

GAIZURA, F. *Preparation and characterization of optically active nanorods*. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 2024. 39 p.
Vedoucí Ing. Petr Dvořák, Ph.D.

Tímto prohlašuji, že jsem napsal tuto bakalářskou práci pod vedením mého vedoucího diplomové práce a že jsem nepoužil žádné zdroje kromě těch, které jsou uvedeny a označeny jako odkazy.

Filip Gaizura

Poděkování

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2023051, MŠMT, 2023–2026), CEITEC Vysoké učení technické v Brně. Poděkování patří vedoucímu práce Ing. Petru Dvořákovi, Ph.D. za bleskurychlé opravy, Ing. Matouši Kratochvílovi, Ph.D. za dohled při syntézách na FCH VUT, Martinu Balabánovi za pomoc při charakterizaci vzorků a Ing. Jaromíru Bačovskému, Ph.D. za školení a dohled na při zobrazování vzorků v DeLong Instruments.

Filip Gaizura

Obsah

Úvod	1
1 Perovskitové nanostruktury	3
1.1 3D, 2D, a 0D perovskitové nanostruktury	3
1.2 Struktura perovskitových nanotyček	4
1.2.1 Kubická soustava	5
1.2.2 Ortrombická soustava	6
1.2.3 Monoklinická soustava	7
1.2.4 Faktory stability perovskitových struktur	7
1.3 Příprava perovskitových nanotyček	8
1.3.1 Metoda ligandy asistované reprecipitace(LARP)	9
1.3.2 Chemické dělení	11
1.3.3 Orientované navazování	12
1.3.4 Růst nanotyček bez ligandů	13
1.3.5 Iontová výměna	14
2 Optické vlastnosti a aplikace perovskitových nanotyček	17
2.1 Fotoluminiscence	17
2.2 Kvantové uvěznění a dvoufotonová absorpce	18
2.2.1 Potenciální aplikace v LED	19
2.3 Nanotyčky jako stavební bloky pro tenké vrstvy	20
2.4 Aplikace v solárních článcích	21
3 Experimentální měření	23
3.1 Příprava CsPbBr ₃ nanotyček	23
3.2 Analýza morfologie CsPbBr ₃ nanotyček	24
3.3 Optická charakterizace CsPbBr ₃ nanotyček	29
Závěr	33
Reference	35
Seznam zkratek	39

Úvod

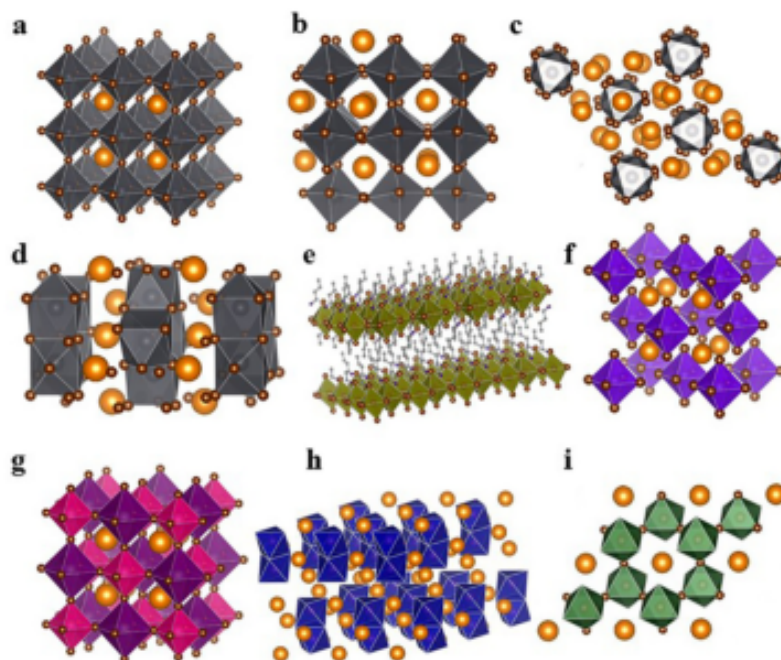
Perovskitové materiály představují v současnosti jednu z nejdynamičtěji se rozvíjejících oblastí materiálového výzkumu.[8] Tyto hybridní organicko-anorganické sloučeniny vykazují řadu unikátních optických, elektronických a optoelektronických vlastností, které je předurčují pro široké spektrum aplikací, jako jsou solární články[1], světlo emitující diody (LED)[2], lasery nebo rotory[3]. Zvláštní pozornost je věnována perovskitovým nanostrukturám, které umožňují ještě efektivnější využití jejich výjimečných charakteristik. Předkládaná práce se zaměřuje na syntézu a charakterizaci jednorozměrných perovskitových nanostruktur, konkrétně nanotyček. Tyto anizotropní nanostruktury vykazují řadu výhod oproti jejich objemovým protějškům nebo nanostrukturám jiných dimenzí, jako je například vysoký poměr povrchu k objemu [4], směrově závislé optické a elektronické vlastnosti[5] nebo efektivní orientovaný transport nosičů náboje.[5] Pochopení mechanismů růstu a kontrola morfologie perovskitových nanotyček je proto klíčová pro optimalizaci jejich funkčních parametrů a následné uplatnění v moderních optoelektronických zařízeních. Tato práce se zabývá systematickým výzkumem syntézy perovskitových nanotyček s využitím různých chemických metod, jako je ligandem asistovaná reprecipitace [6] a chemické dělení nanodrátů [6]. Zvláštní důraz je kladen na studium vlivu reakčních podmínek, jako jsou koncentrace prekursorů a poměry ligandů na výslednou morfologii a krystalovou strukturu nanotyček. Optické vlastnosti syntetizovaných vzorků, jako je absorpce a fotoluminiscence, jsou podrobně charakterizovány a jejich změny jsou porovnávány se změnami v morfologii. Získané poznatky o mechanismech růstu a možnostech kontroly morfologie perovskitových nanotyček přispějí k hlubšímu pochopení těchto fascinujících nanostruktur a otevřou nové cesty pro jejich efektivní aplikaci v moderních optoelektronických zařízeních budoucnosti.

1. Perovskitové nanostruktury

1.1 3D, 2D, a 0D perovskitové nanostruktury

Struktura perovskitových materiálů se skládá ze tří primárních iontů, stechiometricky ABX_3 . Podle typů prvků nacházejících se v první pozici stechiometrického vzorce mluvíme o organických-anorganických a čistě anorganických perovskitech.

Zatímco A-pozice sloučeniny organických-anorganických perovsitů je obsazena methy-laminem (MA) nebo formamidinem (FA), je u čistě anorganických perovsitů obsazena jednomocnými kationty jako je cesium, nebo rubidium. Druhá a třetí pozice jsou pro oba typy sloučenin shodné, kde druhá pozice, dvoumocný B-kationt, může být obsazena olovem, hliníkem, nebo germaniem a poslední pozici X obsazují halogeny, jako jsou chlor, brom, jod, nebo jejich kombinace. [7]



Obrázek 1.1: Schematická reprezentace různých nanokrystalů. a) Zobrazení dokonalé stabilní 3D kubické struktury. b) Zobrazení pseudokubické struktury. c) Zobrazení 0D struktury a_4PbX_6 perovskitu. d) Struktura 2D $CsPb_2X_5$ perovskitu. e) Zobrazení struktury 2D A_2PbX_4 perovskitu. f) Struktura 0D Cs_2SnI_6 perovskitu. g) Struktura čtverné sloučeniny perovskitu $A_2B^+B^{3+}X_6$. h) Struktura 2D perovskitu $Cs_3M_2X_9$. i) Struktura 2D perovskitu $Cs_3Sb_2X_9$. [7]

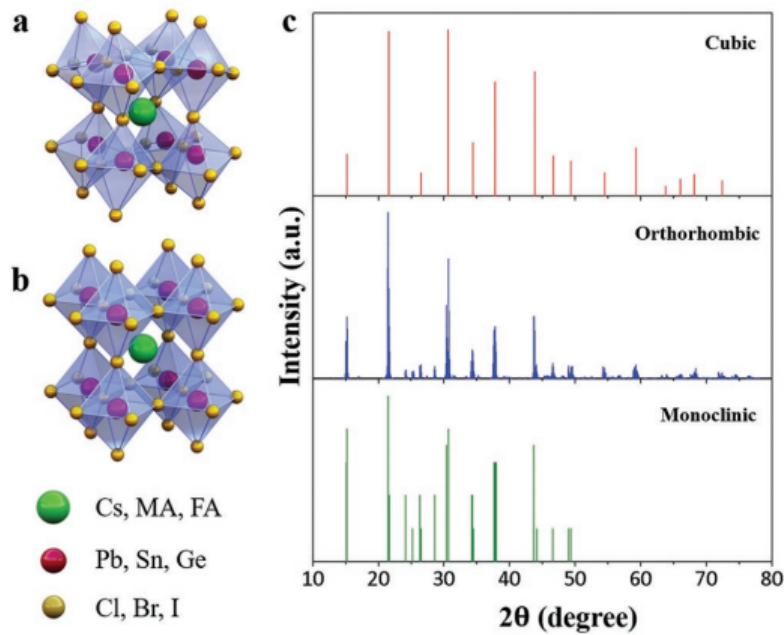
Příkladem dokonalé, stabilní 3D struktury jsou olovnaté APbX_3 perovskity charakteristické navazujícími oktaedry $[\text{PbX}_6]^{4-}$, kde zbylé vakance vytvořené čtyřmi sousedícími oktaedry vyplňují A^+ kationty. Výsledkem takového uspořádání je kubická, nebo pseudokubická struktura perovskitu (obr. 1.1 a,b). Další možností vytvoření 3D struktury je nahrazení Pb^{2+} kationtu jiným dvoumocným kovovým iontem z IV. A skupiny, nebo nahrazením kationtu jednomocným a tří mocným kationtem za vzniku čtverně sloučeniny $\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{3+}\text{X}_6$ (obr. 1.1 g). [7]

Na obr. 1.1 d jsou CsPb_2X_5 perovskity, zástupci tzv. vrstvených 2D perovskitů. Tetragonální struktura těchto perovskitů je tvořena střídajícími se vrstvami Cs^+ kationtů a $[\text{Pb}_2\text{X}_5]^-$ polyhedronů. Další perovskity tvořící 2D struktury jsou A_2PbX_4 perovskity (obr. 1.1 e), $\text{Cs}_3\text{M}_2\text{X}_9$; $\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ a $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ perovskity (obr. 1.1 h,i). A_2PbX_4 také tvoří vrstvenou strukturu, kde se střídají vrstvy rohově navázaných oktaedrů a objemnějších kationtů. $\text{Cs}_3\text{M}_2\text{X}_9$ perovskity krystalizují ve speciální hexagonální prostorové skupině $P6_3/mmc$. Tyto skupiny vznikají stěnovým spojením dvou $\text{M}_2\text{Br}_9^{3-}$ oktaedrů a Cs^+ ionty slouží jako přemostění mezi jednotlivými $P6_3/mmc$ skupinami. $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ perovskity jsou speciálním případem $\text{Cs}_3\text{M}_2\text{X}_9$ kde skupina M byla nahrazena antimonem. Nově vzniklá struktura je tvořena $\text{Sb}_2\text{Br}_9^{3-}$ oktaedry sousedící se třemi dalšími oktaedry. Prostor vzniklý mezi těmito oktaedry je opět vyplněn Cs^+ kationty. [7]

Obrázek 1.1 c znázorňuje 0D strukturu A_4PbX_6 perovskitu. V tomto uspořádání došlo k rozpojení všech $[\text{PbX}_6]^{4-}$ oktaedrů a už nadále nesdílejí žádné halogenové ionty. Obrázek 1.1 f zobrazuje 0D strukturu Cs_2SnI_6 perovskitu. Je tvořena $[\text{SnI}_6]^{2-}$ oktaedry uspořádanými do *fcc* krystalové mřížky a Cs^+ kationty v tetragonálních intersticiálních polohách.[7]

1.2 Struktura perovskitových nanotyček

Dále se tato práce bude věnovat perovskitovým nanotyčkám, 1D strukturám, jejich vlastnostem a optoelektrickým a elektrickým aplikacím v nanofotonice. Nejčastější krystalografickou soustavou perovskitových nanotyček je ortorombická soustava, můžeme se ale setkat i s kubickou, monoklinickou nebo tetragonální soustavou.[8] Na rozhodnutí, o jakou ze soustav se jedná, se používá buď difrakce rentgenového záření (obr. 1.2 c), nebo přímé zobrazování jako je například transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM, z anglického *high resolution transmission electron microscopy*).[8] Z difrakčních spekter je vidět, že soustavy mají nejintenzivnější píky identické, např. pík v $30,6^\circ$. Bohužel ale ve většině případů jsou menší píky, podle kterých se ve finále určuje soustava nanotyček, téměř neměřitelné a velké píky se se zvyšujícím počtem nanočástic rozšiřují.[8] V takových případech se přechází na zobrazovací metody.



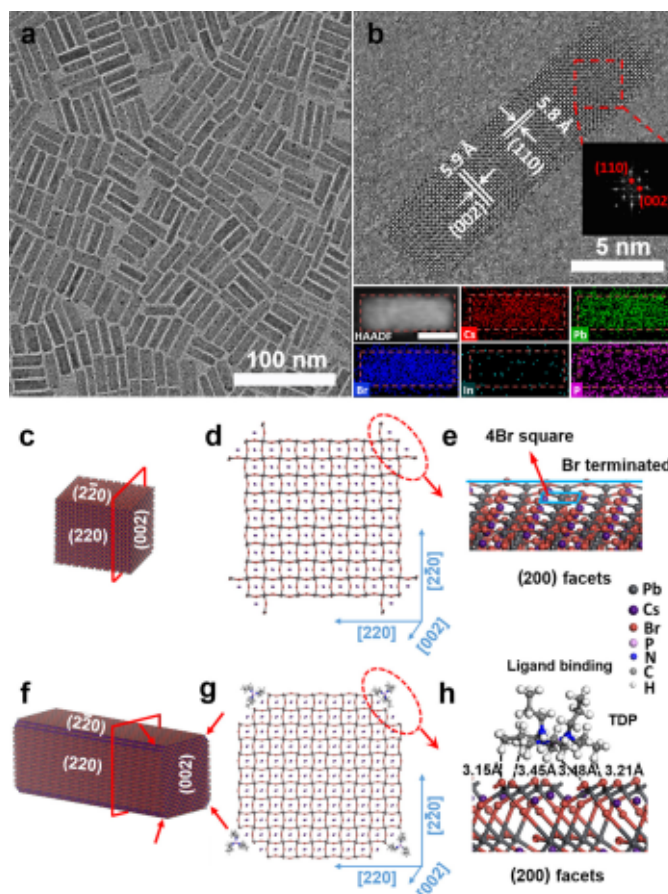
Obrázek 1.2: a) Schematické zobrazení ortorombické struktury olovnatých halidových perovskitů (MHP, z anglického *metal halide perovskites*). b) Schematické zobrazení kubické struktury MHP. c) XRD spektra MHP s kubickou, ortorombickou a monoklinickou krystalografickou soustavou.[8]

1.2.1 Kubická soustava

Kubická soustava je charakteristická tím, že B-kationt je navázaný na šest halidových aniontů tvořících oktaedron $[BX_6]^{4-}$, zatím co A-kation je obklopený dvanácti halidovými anionty tvořících kbooktaedron (obr. 1.2 b).[7] V kubické soustavě zaujímají atomy A-kationtu pozice na rozích. Atomy B-kationtu se nacházejí v objemově centrované pozici a halogenové atomy jsou v plošně centrováných pozicích. Růst nanostruktur se silnou anizotropií, které ale mají plně symetrickou krystalovou soustavu, je obtížný, jelikož kubická krystalografická soustava nemá preferovaný směr růstu. Publikovatelných výsledků dosáhla skupina Jang et al.[9]., která se pokusila o syntézu nanotyček pomocí spojení nanokrychlí podél směru $[100]$ kubické struktury. Tuto syntézu měla umožnit chemická transformace CS_4PbBr_6 oktaedrů na rozhraní vody a oleje a schopnost orientované redukce hustoty ligandů na nanokrychlích. Skupina Ghosh et al.[10] dosáhla znatelně lepších výsledků. Také se zaměřila na růst nanotyček pomocí nanokrychlí, ale využila reakce mezi polárním ředidlem dichlormetanem (CH_2Cl_2 , dále DCM) a karboxylových a aminových skupin ligandů. Silná afinita mezi rozpouštědlem a karboxylovými a aminovými skupinami způsobila odpojení ligandů a umožnila tak spojení jednotlivých krychlí. Výsledkem byly nanotyčky se smíšenou strukturou, kde šedesát procent tvořila kubická soustava a zbylých čtyřicet procent tvořila ortorombická soustava. Vysvětlení smíšené soustavy je takové, že se krychle pouze nespojovaly. Určité krystalografické roviny kubické soustavy jsou podobné těm v ortorombické soustavě a docházelo k růstu ortorombické soustavy na originální kubické, která následně umožnila orientovaný růst.

1.2.2 Ortorombická soustava

Většina publikací ukazuje na to, že nanotyčky připravené pomocí mokřých chemických metod (WCM, z anglického *wet chemical methods*) mají ortorombickou soustavu.[11] Na rozdíl od kubické soustavy, která nemá preferovaný směr růstu, ortorombická soustava má různé fazety a díky této vlastnosti vykazuje orientovaný růst.[11]

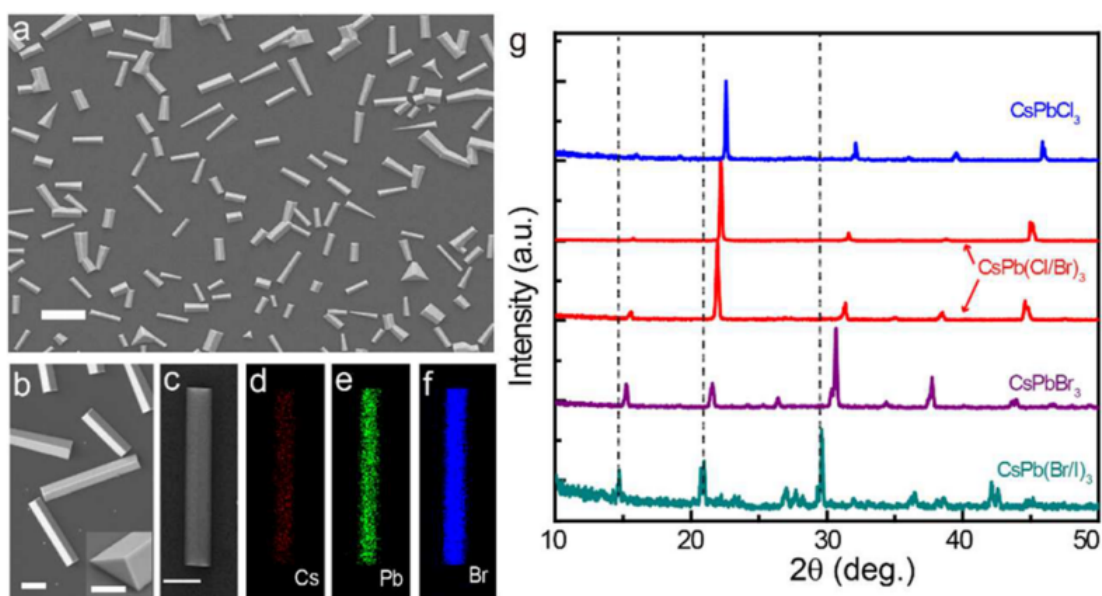


Obrázek 1.3: a) Zobrazení nanotyček pomocí TEM. b) HRTEM obrázek a HAADF (z anlického *High-angle annular dark-field*) obrázek jedné nanotyčky a mapování prvků obsažených v nanotyčce. c) Schematické zobrazení nanokrychle s popsanými (220), ($2\bar{2}0$) a (002) fazety. d) Pohled na mřížku nanokrychle z [002] směru. e) Detail terminace struktury atomy bromu na povrchu nanokrychle. f) Schematické zobrazení nanotyčky s popsanými (220), ($2\bar{2}0$) a (002) fazety. g) Pohled na mřížku nanotyčky z [002] směru. h) Zobrazení napojení ligandu na povrch nanotyčky pomocí vodíkových vazeb.[11]

Skupina Wang et al.[11] připravila uniformní CsPbBr_3 nanotyčky s malým počtem defektů využitím preferovaného směru růstu (obr. 1.3 a)). Katalyzátorem celé syntézy jsou meziproducty CsPb_2Br_5 a $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Br}_9$, které slouží jako rezervoár prekurzorů k postupnému uvolňování monomerů z povrchu nanokostek (obr. 1.3 c, d, e) a tím zaručily postupný a pomalý růst. Orientovaný růst podpořili volbou větveného tris(dimethylamino)fosfinu jako ligandu, který je charakteristický neekvivalentními vazebnými energiemi s různými fazety (obr. 1.3 h). Růst výsledných nanotyček probíhal ve směru [002] a XRD spektra vykazovaly částečnou dekompozici meziproductů (obr. 1.3 b).

1.2.3 Monoklinická soustava

Monoklinickou krystalografickou soustavu pozorujeme např. u nanotyček připravených depozicí chemických par (CVD, z anglického *chemical vapour deposition*). Zhou et al.[12] vyvinuli metodu, jak pomocí CVD narůst anorganické olovnaté perovskitové nanodráty (CsPbX_3) s trojúhelníkovým průřezem a jednotnou krystalovou strukturou. Depozice probíhala na SiO_2 , nebo Si substrátech a podle deponované soli, CsX, nebo PbX_2 rostly nanodráty s A-kationty odpovídající použitým solím. Velikost takto připravených nanotyček se pohybovala v řádu mikrometrů až nanometrů a vykazují silnou fotoluminiscenci od 415 do 673 nm. Dále ukázali silnou závislost dimenze nanostruktur na teplotě, kdy při vysokých teplotách vedla CVD metoda k 2D strukturám, zatímco 1D nanotyčky se tvořily za nižších teplot.



Obrázek 1.4: a) Zobrazení nanotyček pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) (měřítko: $10 \mu\text{m}$). b) Přiblížené zobrazení v SEM (měřítko: $1 \mu\text{m}$). c) Zobrazení jedné nanotyčky v SEM. d-f) EDX mapping (energy-dispersive X-ray) zobrazující rozložení halogenů v nanotyčkách. g) XRD spektra CsPbX_3 nanotyček ($X=\text{Cl}, \text{Cl/Br}, \text{Br}$ a I/Br).[12]

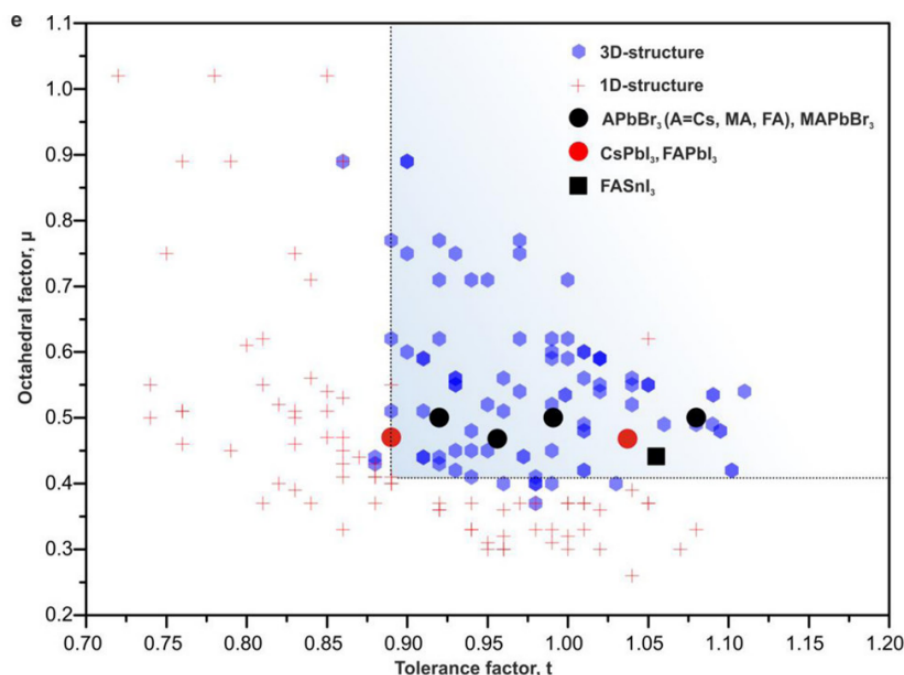
1.2.4 Faktory stability perovskitových struktur

Obsažené prvky v perovskitové struktuře ovlivňují stabilitu a předurčují prostorové uspořádání. Obecně A-kationty vytvářejí koordinační vazbu s dvanácti anionty zatímco B-kationty s šesti. Výsledkem jsou kubooktaedrické nebo oktaedrické struktury.[7] Stabilitu těchto struktur lze předpovědět na základě poloměrů jednotlivých iontů pomocí Goldschmidtova tolerančního faktoru t , pro který platí

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1.1)$$

kde r_A je poloměr A-iontu, r_B je poloměr B-kationtu a r_X je poloměr halogenu.[13] Stabilitu lze dále předpovídat pomocí oktaedrického faktoru μ , který je definován jako poměr poloměrů B-kationtu a X-halogenu a popisuje stabilitu BX_6^{2-} oktaedru, kde[13]

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}. \quad (1.2)$$



Obrázek 1.5: Graf stabilních perovskitových struktur různých dimenzí v závislosti na tolerančním a oktaedrálním faktoru.[7]

Z obrázku 1.5 lze vyčíst, že stabilní 3D struktury se tvoří v rozmezí hodnot 0,88-1,13 pro Goldschmidtův toleranční faktor a 0,365-0,895 pro hodnoty oktaedrického faktoru. Pro hodnoty tolerančního faktoru menší než 0,88 a hodnoty oktaedrického faktoru menší než 0,365 tvoří perovskity stabilní 1D struktury. Perovskity nacházející se na hranicích intervalu tolerančního faktoru se nazývají „žluté fáze“, např FAPbI₃, CsPbI₃. [1] Tyto struktury při pokojové teplotě snadno přecházejí fázovou přeměnou do hexagonálních a ortorombických fází. [1]

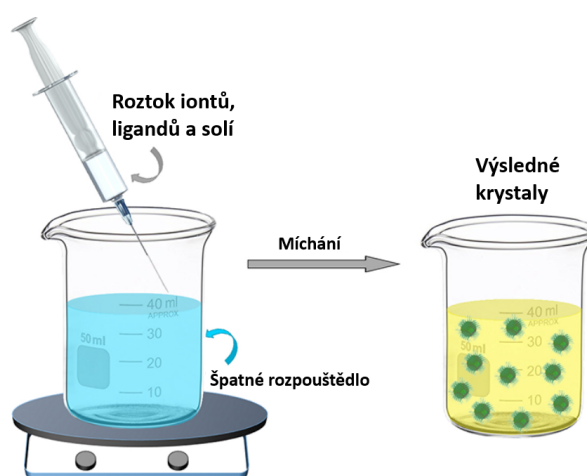
1.3 Příprava perovskitových nanotyček

Požadovaných struktur a tvarů u výsledných perovskitových nanostruktur se dosahuje nejen vhodnou volbou použitých prvků, ale i volbou metody přípravy. Obecně se perovskitové nanočástice připravují pomocí koloidních syntéz. Ty se dělí na dvě základní metody, „top-down“ a „bottom-up“. Top-down metody zahrnují mechanickou, nebo chemickou fragmentaci a strukturování makroskopických látek.[7] Takové metody zahrnují ball-milling nebo chemickou exfoliaci. Bottom-up metody volí opačný přístup a začínají od molekul a iontů a pomocí chemických reakcí ve vodném, nebo plynném

prostředí syntetizují perovskitové nanočástice.[7] Bottom-down metody ve vodném prostředí (WCM) se dále rozdělují na nespočet specializovaných podmetod. Dále se budu podrobněji věnovat metodám zahrnující ligandy řízenou reprecipitaci, chemické dělení nanodrátů, orientované navazování nanokostek, aniontovou výměnu a metody neřízené ligandy.

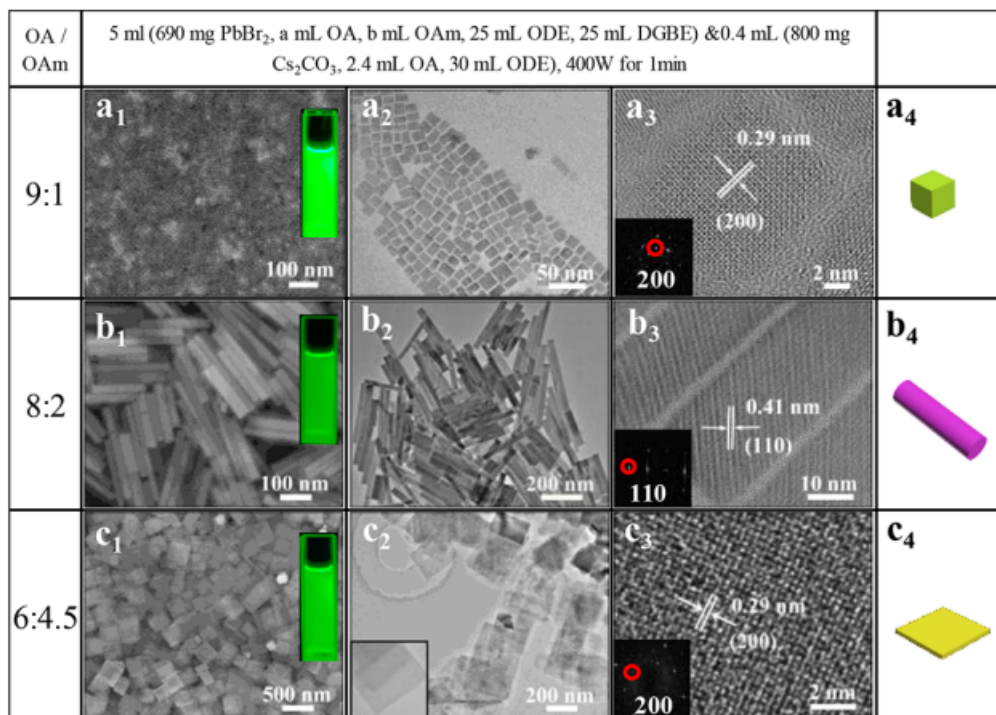
1.3.1 Metoda ligandy asistované reprecipitace(LARP)

Ligandy asistovaná reprecipitace (LARP z anglického *Ligand-assisted reprecipitation*), schematicky zobrazena na obr. 1.6, je metoda přípravy nanotyček, která funguje na principu supersaturované rekrystalizace. Celý proces se skládá z rozpuštění iontů do dosažení rovnovážné koncentrace. Následně se roztok dostane do supersaturovaného stavu, kterého lze dosáhnout změnou teploty, vypařováním rozpouštědla nebo přidáním vhodného rozpouštědla, ve kterém je rozpustnost iontů nízká. Po dosažení supersaturovaného stavu dojde k spontánní precipitaci a rozpuštěné ionty začnou krystalizovat, dokud systém znovu nedojde do rovnovážného stavu. Název „ligand-assisted“ metoda dostává v přítomnosti ligandů během rekrystalizace, které jsou přidávány pro zvýšení kontroly při rekrystalizaci a umožňují tak syntézu nanokrystalů s regulací velikosti na nanometrové úrovni.[7]

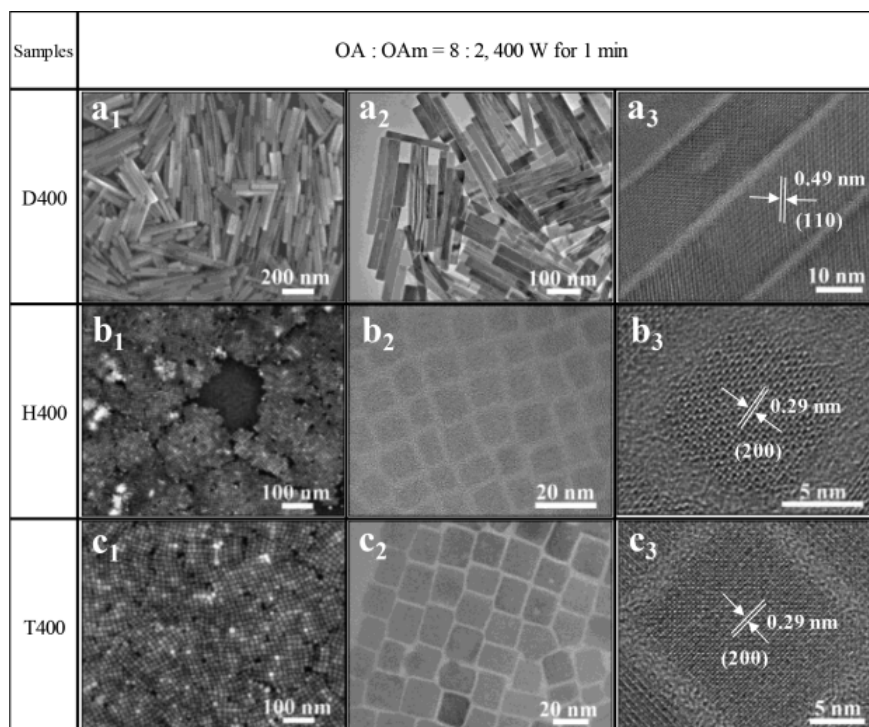


Obrázek 1.6: Schematické zobrazení LARP metody přípravy perovskitových nanotyček.[7]

Nejčastěji používanými ligandy jsou kyselina olejová (OA z anglického *oleic acid*) a oleyamin (OAm). Důležitostí poměru uvedených ligandů a jejich koncentrací se blíže zabývala skupina Liu et al.[14] a vyzorovala, že při syntéze za konstantního výkonu ozařování 400 W jsou výsledné nanostruktury 0D, 1D a 2D při poměru OA a OAm 9:1, 8:2 a 6:4,5 v odpovídajícím pořadí (obr. 1.7). Připravené nanotyčky měly průměrný průměr 24,6 nm, průměrnou délku 216 nm a ortorombickou krystalografickou soustavu soudě dle jejich meziovinové vzdálenosti 0,29 nm, která je shodná s meziovinovou vzdáleností rovin (110) ortorombické mřížky CsPbBr₃ (obr. 1.3 c₃).



Obrázek 1.7: Zobrazení nanostruktur pomocí SEM (a_1-c_1), TEM (a_2-c_2) a HRTEM (a_3-c_3). V segmentech a_1-c_1 je zobrazen koloidní roztok pod UV zářením odpovídajících nanostruktur. K zobrazení pomocí HRTEM jsou přiloženy odpovídající difrakční obrazce vybraných oblastí. (a_4-c_4) jsou schématická zobrazení nanostruktur.[14]



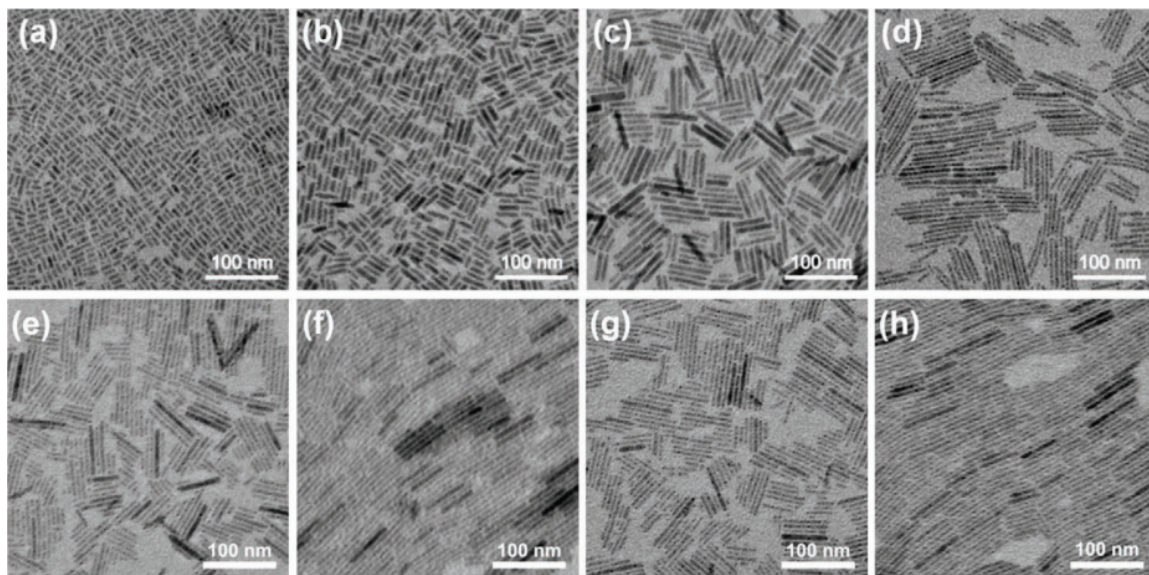
Obrázek 1.8: Zobrazení nanostruktur pomocí SEM (a_1-c_1), TEM (a_2-c_2) a HRTEM (a_3-c_3) s různými koncentracemi prekursoru PbBr₂. D400 značí dvojnásobnou koncentraci prekursoru, H400 poloviční koncentraci a T400 třetinovou koncentraci. Poměr OA k OAm je 8:2 pro všechny koncentrace.[14]

Aby rozhodli, který z ligandů má větší vliv na anizotropii nanotyček, tak provedli experiment, kdy použili pouze OA bez OAm a ostatní kroky syntézy zachovali. Výsledkem syntézy byl mléčně vypadající roztok, který se po zchlazení na pokojovou teplotu proměnil na suspenzi, ve které se nacházel před počátkem syntézy. Po přidání malého množství OAm a zopakování syntézy byl výsledkem průhledný homogenní roztok. Z tohoto experimentu plyne, že za anizotropní růst je primárně zodpovědný OAm. Skupina se dále zabývala vlivem koncentrace prekursoru PbBr_2 . Při zvýšení koncentrace prekursoru na dvojnásobnou (obr. 1.8 a_1, a_2, a_3) pozorovali formaci nanotyček o délce v řádech stovek nanometrů. Při zmenšení koncentrace na třetinu (obr. 1.8 c_1, c_2, c_3), nebo polovinu (obr. 1.8 b_1, b_2, b_3) byly výsledkem syntézy nanokostky o délce strany přibližně 20 nm.

Na výsledné nanostruktury mají při LARP metodě vliv kromě poměru ligandů a koncentrace prekursoru i další proměnné, jako jsou použité ligandy, jejichž záměnou se dá jednoduše zvýšit stabilita povrchu nanostruktur, nebo polarita rozpouštědla[15] a jejich kyselost[16], které mohou zaručit, nebo naopak terminovat anizotropní růst nanotyček.

1.3.2 Chemické dělení

Chemické dělení nanodrátů na nanotyčky může probíhat různými mechanismy jako je změna rovnovážného stavu přidáním rozpouštědla, změnou ligandů aj. Skupina Wang et al.[6] se například věnovala reversibilnímu chemickému dělení za pokojové teploty.



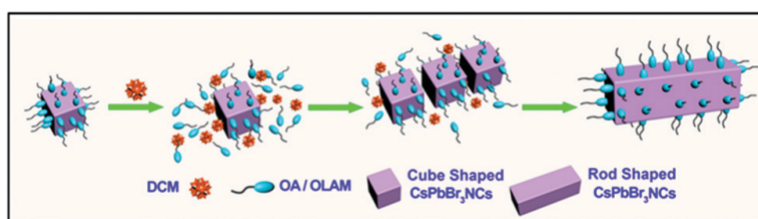
Obrázek 1.9: Charakterizace nanotyček a nanodrátů pomocí TEM a HRTEM. Pole a)-e) zobrazují nanotyčky o rozměrech $\approx 5,2 \times 18$, $6,6 \times 32$, $4,8 \times 79$ a $5,1 \times 50$ nm v odpovídajícím pořadí. Pole f) zobrazuje transformované nanodráty vzniklé reversibilní syntézou z nanotyček. Stejně tak dvojice polí g) a h) zobrazují nanotyčky a z nich transformované nanodráty.[6]

Zjistili, že morfologie nanodrátů je nestabilní, pokud se ocitne v cyklohexanu. Při tomto procesu fungují již existující nanodráty jako prekursorů pro syntézu nanotyček.

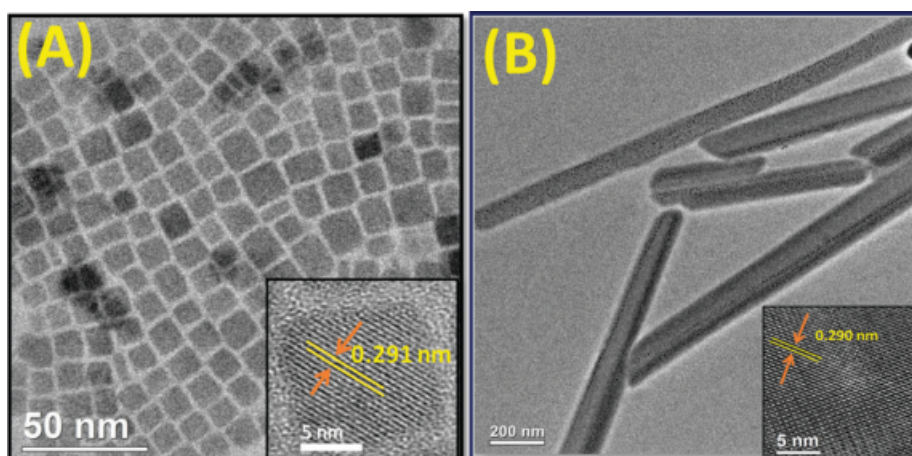
Při naředění nanodrátů cyklohexanem dochází ke změně rovnováhy mezi adsorpcí \leftrightarrow desorpcí ligandů a kapalněním \leftrightarrow rekrystalizací perovskitu. Takový proces je citlivý na koncentraci nanodrátů v cyklohexanu a ovlivňuje tak výsledné rozměry nanotyček. Dalším důležitým faktorem je délka reakce, také označovaná jako doba stárnutí. Wang et al. porovnali morfologii nanotyček připravených při koncentracích 0,25, 0,5, 2, a 4 mgml⁻¹ s dobami stárnutí 48, 72, 96 a 96 hodin v odpovídajícím pořadí (obr. 1.9).

1.3.3 Orientované navazování

Na rozdíl od chemického dělení využívá orientované navazování struktur menší dimenze a jejich postupným propojením se tvoří struktury vyšší dimenze. Pro vytvoření 1D struktur, jako jsou nanotyčky, se využívá 0D struktur, nanokostek. Navazování nanokostek je možné provést podél stěn, hran, nebo vrcholů. Již výše zmíněná skupina Ghosh et al. [10] se zabývala orientovaným navazováním nanokostek podle schématu na obr. 1.10. Obrázek 1.11 ukazuje úspěšné spojení nanokostek v nanotyčky po záměně toluenu za DCM. Zobrazení pomocí HRTEM potvrzuje přechod z kubické soustavy nanokostek, kde mezivorná vzdálenost 0,291 nm odpovídá vzdálenostem rovin (200) v kubické mřížce, na ortorombickou soustavu nanotyček, kde vzdálenost 0,290 nm odpovídá vzdálenostem rovin (202) v ortorombické mřížce.



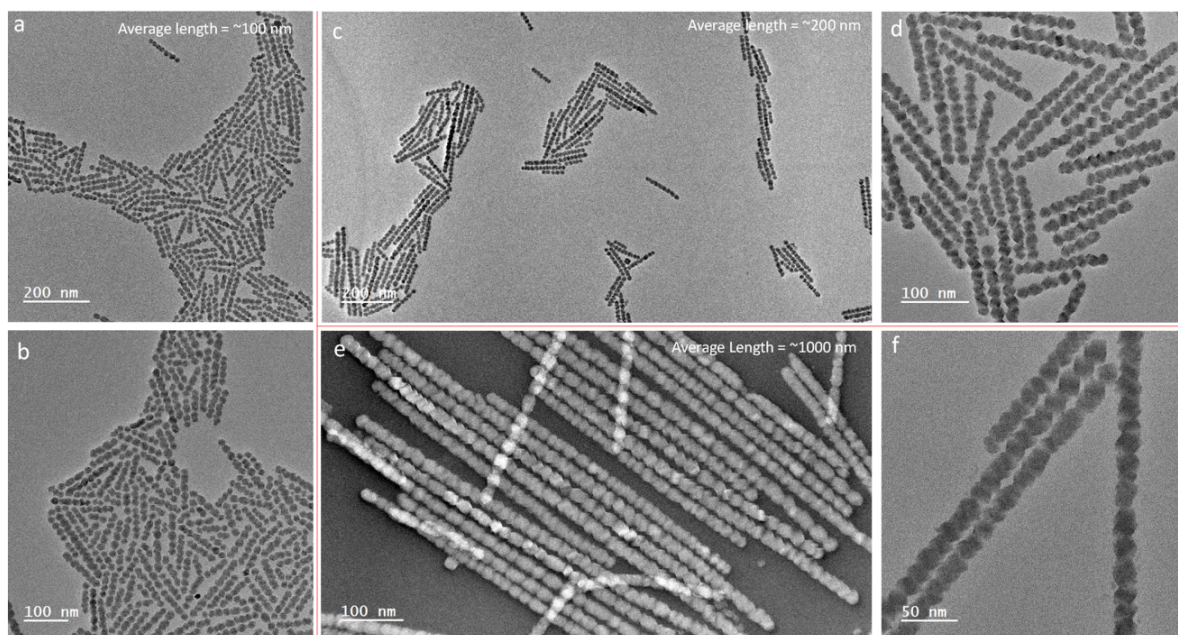
Obrázek 1.10: Schematické zobrazení orientovaného navazování.[10]



Obrázek 1.11: Nanokostky před (A) a po (B) spojení.[10]

Dalším způsobem orientovaného navazování nanokostek se zabývala skupina Garai et al.(17), kteří zjistili, že je možné kostky navazovat podél jejich vrcholů. Celý proces je rozdělen na dvě fáze, vytvoření hexagonální fáze CsCdBr₃ a následné nahrazení

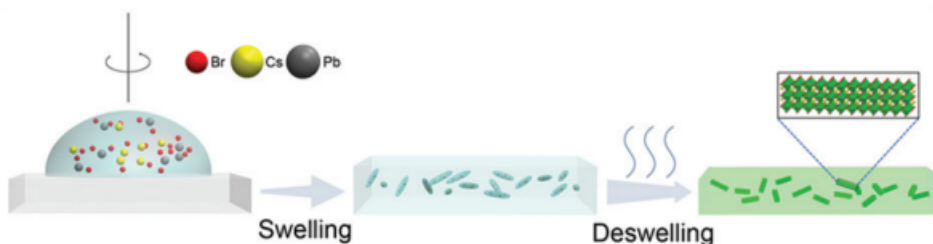
iontů kadmia za ionty olova. Délka výsledných olovnatých nanotyček byla ovlivňována teplotou reakce při přidávání cesia do roztoku s bromidem kademnatým. Obr. 1.12 zobrazuje výsledky testování závislosti délky na teplotě syntézy. Pole a) a b) jsou obrázky nanotyček z TEM s různým rozlišením, které byly připravovány za teploty 170 °C a průměrnou délkou 100 nm. Pole c) a d) zobrazují nanotyčky s průměrnou velikostí ≈ 200 nm, které byly připraveny za teploty 150 °C. Nanotyčky na polích e) a f) byly připraveny za teploty 100 °C a dosahovaly průměrné délky 1000 nm.



Obrázek 1.12: Zobrazení nanotyček syntetizovaných pomocí orientovaného navazování nanokostek podél jejich vrcholů v TEM.[17]

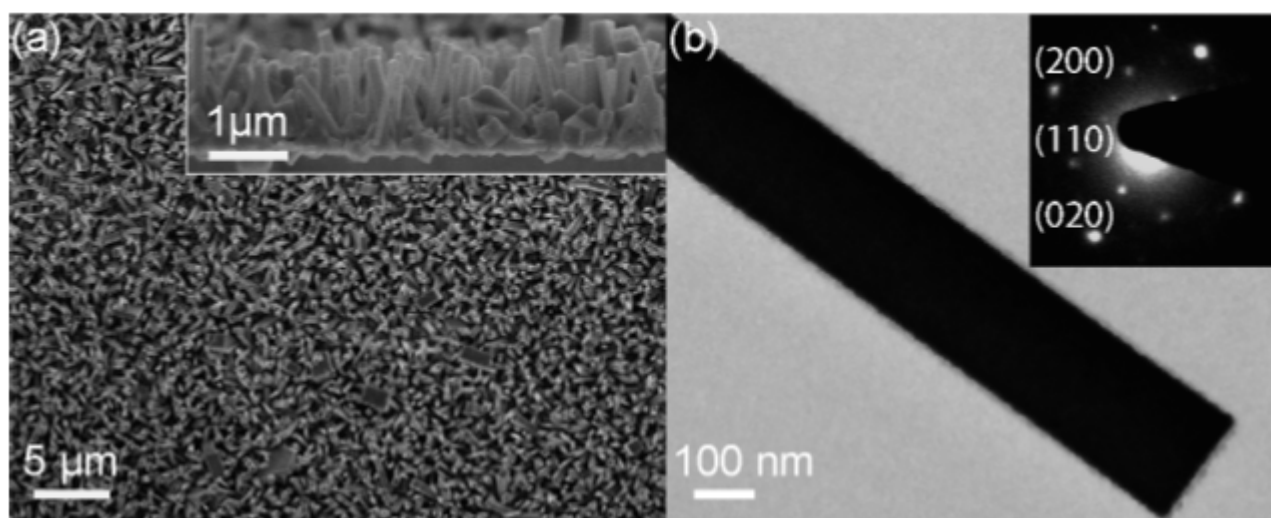
1.3.4 Růst nanotyček bez ligandů

Dalšími metodami vedoucími k vytvoření perovskitových nanotyček jsou takové, které se nesnaží využít vztahu ligandů a krystalů perovskitu, ale spoléhají na jiný princip vytvoření anizotropního růstu nanotyček. Skupina He et al.[18] využila polymerové matrice jako formy pro vytvoření anizotropních nanočástic, ve které perovskitový roztok rozdistribuovali pomocí rotace celé matrice. Jejich syntéza je založena na strategii mikroinkapsulace nabobtnáním a smršťováním matrice. (SDM, z anglického swelling-deswelling microencapsulation).[19] K nabobtnání matrice dochází přidáním prekursoru a následnými kroky je z matrice odstraňováno rozpouštědlo a zároveň dochází k supersaturaci roztoku a smršťování matrice. Smršťování matrice je klíčový krok při kterém dochází k pasivaci povrchu a nanotyčky jsou tak stabilní i mimo matrici. Výsledkem jsou nanotyčky s délkou v řádech jednotek mikrometrů, u kterých lze zmiňovanou délku upravit změnou rychlosti otáčení nebo koncentrací prekursoru. Zvýšení rychlosti otáčení vede ke zkrácení délky, naopak zvýšení koncentrace vede k prodloužení délky.



Obrázek 1.13: Schéma výroby nanotyček pomocí polymerové matrice.[18]

Skupina Wong et al.[20] zvolila co nejpřímější přístup a dokázala narůst pole vertikálně orientovaných nanotyček na substrátu oxidu india a cínu (ITO, z anglického Indium Tin Oxide). Růst začíná nanosením vrstvy saturovaného methanového roztoku oktanu olovnatého na substrát skla nebo oxidu india a cínu pokrytého vrstvou PEDOT:PSS (poly(3,4ethylenedioxythiophen):poly(styrensulfonát)). Celý vzorek se vloží do roztoku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ a isopropylalkoholu a dochází k formaci pole $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanotyček s čtyřúhelníkovým průřezem, délkou v řádu jednotek mikrometrů a průměrem přes 100 nm (obr. 1.14).

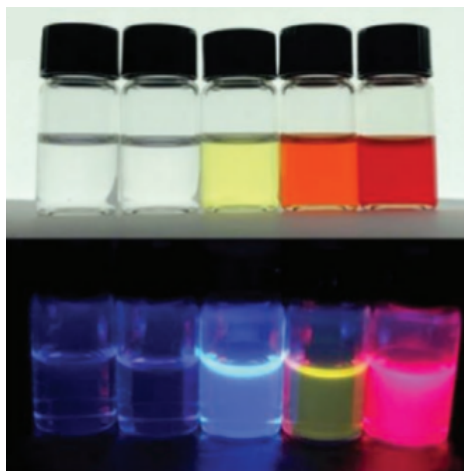


Obrázek 1.14: (a) Pohled shora na pole nanotyček pomocí SEM. V pravém horním rohu je průřezový pohled na pole nanotyček. (b) TEM zobrazení s nízkým rozlišením jedné nanotyčky. V pravém horním rohu je SAED s přiřazenými fazety.[20]

1.3.5 Iontová výměna

Iontové výměny jsou speciální procesy, pomocí kterých lze zaměnit B-kationty nebo X-anionty u už vytvořených nanostruktur, nebo přímo během jejich syntézy. Úspěšnost iontových výměn je závislá na změnách energie, iontové mobility, rozpustnosti a jiných termodynamických parametrech. Rychlost iontové výměny je závislá primárně na poměru objemu a povrchu struktur. V této oblasti nanotyčky excelují, a proto u nich při iontových výměnách nenastávají žádné obtíže. Zajímavý proces nastává při tzv. „one pot synthesis“, kdy jsou do syntézy uvedeny oba ionty a dochází k jevu, kdy při inici-

alizaci růstu jsou perovskity tvořeny prvním iontem a s průběhem času je první iont nahrazován druhým. Ionťová výměna je důležitou částí úpravy optických vlastností pervoskitových nanotyček vedoucí primárně ke změně velikosti zakázaného pásu.[4]



Obrázek 1.15: Koloidní roztoky CsPbCl_3 , $\text{CsPbCl}_x\text{Br}_{3-x}$, CsPbBr_3 , $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$, CsPbI_3 zleva. Spodní obrázek zobrazuje stejné roztoky pod UV zářením.[6]

Tato kapitola si kladla za cíl popsat rešeršní studii různých přístupů k přípravě a výrobě nízko-dimenzionálních struktur. Bylo ukázáno, že existuje velké množství chemických přístupů, které mají své pro i proti. Další kapitola se již zaměří na charakterizaci vyrobených perovskitových nanostruktur.

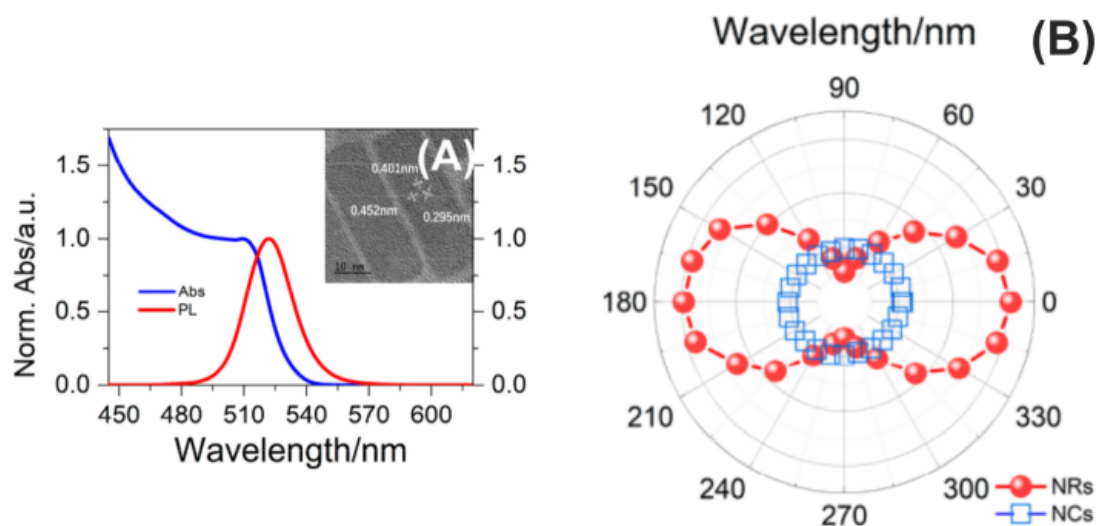
2. Optické vlastnosti a aplikace perovskitových nanotyček

Anorganické perovskitové nanotyčky upoutaly pozornost svým potenciálem a aplikacemi v optoelektronických zařízeních nových generací, ať už se jedná o světelné diody, displeje, solární články[1], fotodetektory, nebo lasery.[5] Takto široké spektrum použití umožňují perovskitům jejich unikátní vlastnosti, jako jsou vysoká fotoluminiscence, externí kvantová efektivita, laditelný zakázaný pás, excelentní transport nosičů náboje s preferovaným směrem přenosu a polarizovaná absorpce a emise. Komerčnímu využití perovskitů předchází kvantitativní popis a důkladné prozkoumání těchto vlastností a jejich limitů.

2.1 Fotoluminiscence

Luminiscence je záření definované jako záření tělesa, látky nebo materiálu, které není tepelné.[21] Takové záření vybudíme dodáním energie z vnějšího zdroje. Energie potřebná k vybuzení materiálu do vyššího energetického stavu se nazývá excitační. Fotoluminiscence je záření materiálu, které je vybuzeno pomocí optického záření. Kvalitativně se fotoluminiscence popisuje pomocí energie (vlnové délky) fotoluminiscenčního záření, fotoluminiscenčního kvantového výtěžku (PLQY, z anglického *photoluminescence quantum yield*), plnou šířkou v polovině maxima intenzity (FWHM, z anglického *full width at half maxima*) a délky životnosti excitovaných atomů. Skupina Zhao et al. [5] se zabývala těmito vlastnostmi u perovskitových nanotyček a jejich závislosti na teplotě, tlaku a anizotropii, viz 2.1 a. Tato skupina měřila zároveň spolu s nanotyčkami i nanokostky jako porovnávací faktor. Při měření PLQY přes integrační kouli zjistili, že nanotyčky vykazují přibližně o 3,5% vyšší PLQY než nanokostky ($\sim 71,58\%$ vs $\sim 68,03\%$). Při měření samotné fotoluminiscence určili i FWHM u obou nanokrystalů a vyšly téměř identické s hodnotami $\sim 90,51$ meV pro nanotyčky a $\sim 92,44$ meV pro nanokostky. Dále se skupina zabývala anizotropií nanotyček a jejímu vlivu na fotoluminiscenci. Experiment, při kterém byly nanotyčky osvětlovány lineárně polarizovaným světlem, ukázal, že při polarizaci dopadajícího světla orientované rovnoběžně s delší osou nanotyček je integrovaná fotoluminiscenční intenzita nejvyšší. Naopak je nejnižší při kolmé orientaci polarizace dopadajícího záření vůči delší ose nanotyček, viz obr. 2.1 b (NRs). V obrázku jsou vyneseny i hodnoty naměřené pro nanokostky (NCs) dokazující absenci anizotropie. Skupina pozorovala i vliv orientace polarizace dopadajícího záření na dynamické pro-

cesy. Zjistili, že délka životnosti je invariantní vůči polarizaci dopadajícího záření a že rapidní a pomalé komponenty se blíží 3,21 a 15,28 ns. Naopak délka životnosti radiace je závislá na polarizaci a dosahuje nejvyšších hodnot 36,07 ns pro orientaci 90° a 270° polarizace dopadajícího záření a nejnižších hodnot 27,33 ns pro orientaci polarizace 0° a 180°.



Obrázek 2.1: A) Absorpční a fotoluminiscenční spektrum CsPbBr₃ nanotyček za pokojové teploty. B) Závislost intenzity fotoluminiscence na orientaci dopadajícího lineárně polarizovaného světla.[5]

Dalšími sledovanými charakteristikami byly i změny výše uvedených vlastností v závislosti na teplotě a tlaku. Motivací, proč se zabývat takovými změnami, je poskytnutí informací o vazebné energii excitonů, longitudiální optické fononové energii, zakázaném pásu a teplotách fázového přechodu. Měření prováděli na rozmezí teplot od 10 K do 380 K. Zjistili, že při poklesu teplot z 295 K na 77 K, se fotoluminiscenční pík posune do vyšších vlnových délek. Tento jev přisuzují zmenšování meziatomových vzdáleností a takto způsobenému zúžení zakázaného pásu. Ke stejnému jevu dochází při zvyšování tlaku, kdy se atomy znovu přibližovaly k sobě. Zvyšování tlaku s sebou nese i zajímavý poznatek, kde při překročení tlaku 1,31 GPa fotoluminiscenční pík zmizí úplně. Zároveň se nižováním teploty se zvyšuje PLQY z 71,58 % za pokojové teploty na 90,39 % při 77 K. Naopak při studiu dynamických procesů fotoluminiscence se životnost a radiativní životnost zkracovaly se snižující se teplotou.

2.2 Kvantové uvěznění a dvoufotonová absorpce

S rozměry nanotyček jsou spjaté jevy ze světa kvantové fyziky jako je spjat „bača s ovečkami“. U nanotyček pozorujeme projevy kvantového světa v posuvu fotoluminiscenčního peaku vlivem kvantového uvěznění. Další takovou zajímavou vlastností perovskitových nanotyček je dvoufotonová absorpce (TPA z anglického *two photon absorption*), kdy místo konvenční absorpce jednotlivých fotonů se k excitaci elektronu

spotřebují dva fotony dopadajícího světla. Pravděpodobnost nastání TPA se kvalitativně popisuje průřezem TPA a dále bude tato veličina označena jako σ_2 . Vlivem poměru stran a kvantového uvěznění na dvoufotonovou absorpci CsPbI₃ nanotyček se zabývala skupina Pramanik et al.[22] Jako první poznatek uvedli, že míra posunutí modrého píku je přímo závislá na míře kvantového uvěznění. V experimentu s nanotyčkami s poloměry od 4 nm do 12 nm pozorovali silnější kvantové uvěznění, a tím i větší posun modrého peaku u nanotyček s menšími poloměry. Kvantitativně tento jev popsal pomocí parametru kvantového uvěznění (QCP z anglického *quantum confinement parameter*) pro který platí vztah

$$QCP = \frac{d}{2R_0}, \quad (2.1)$$

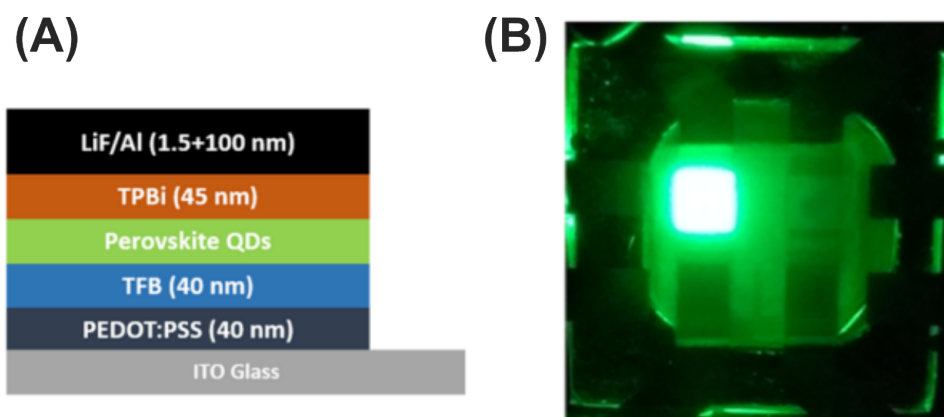
kde d je poloměr nanotyček a R_0 je Bohrov poloměr CsPbI₃ ($R_0 \sim 6$ nm). Pro pochopení vlivu poměru stran a QCP na TPA sestavili experiment s 880nm Ti-sařirovým laserem jako zdrojem záření a zaměřili se na určení průřezu TPA. K tomu využili fluorescein se známým TPA průřezem jako referenci a vztah

$$\sigma_2 = \left(\frac{F_{CsPbI3}}{F_{fluorescein}} \right) \left(\frac{\Phi_{fluorescein}}{\Phi_{CsPbI3}} \right) \left(\frac{C_{fluorescein}}{C_{CsPbI3}} \right), \quad (2.2)$$

kde F je intenzita dvoufotonové fluorescenční intenzity, Φ je kvantový výtěžek a C je koncentrace jednotlivých složek. Zjistili, že se průřez TPA se může zvýšit až o dva řády s měnícím se poměrem stran, konkrétně $1,4 \times 10^6$ GM až $10,8 \times 10^7$ GM s hodnotami poměru stran od 5 do 20. Motivací za podrobnějším popsáním TPA a kvantového uvěznění je vývoj materiálů s nelineárními optickými vlastnostmi nebo dvoufotonová mikroskopie.

2.2.1 Potenciální aplikace v LED

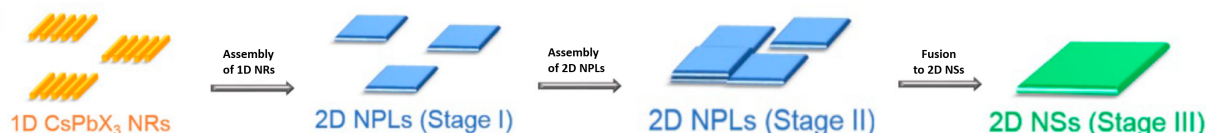
Inspirována vlastnostmi perovskitových nanotyček dokázala skupina Yang et al. [2] vytvořit LED s emisní vrstvou tvořenou CsPbBr₃ nanotyčkami. Sestavená dioda byla vytvořena podle schematu na obr.2.2a → ITO | PEDOT:PSS | odvaděče volných děr | perovskitové nanotyčky | odvaděče elektronů | LiF/Al. Dioda vykazovala uniformní elektroemisní peak na 520 nm s FWHM pouhých 18 nm. Dále zjistili, že nejdelší radiační životnost a PLQY dosahují LED diody na bázi nanotyček, které mají poměr stran rovný 5. Takto dosáhli i nejvyšší svítivosti $\sim 27,1$ cd/A a EQE $\sim 8,2$ %.



Obrázek 2.2: (A) Schematické zobrazení struktury sestrojených perovskitových LED. (B) Sestrojená LED.[2]

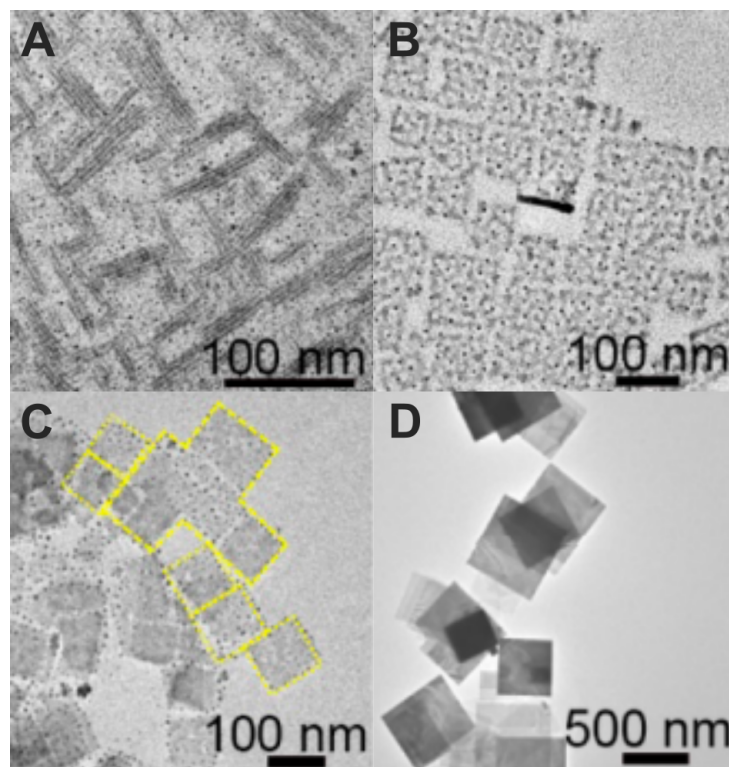
2.3 Nanotyčky jako stavební bloky pro tenké vrstvy

Stejně jako 0D nanokostky sloužily jako stavební bloky pro 1D nanotyčky, mohou právě nanotyčky sloužit jako základy pro nanostruktury vyšších dimenzí. Skupina Li et al. [23] popsal dvoufázový proces výroby série 2D CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanoplátů s tloušťkou 3-6 nm a kolmými rozměry od stovek nanometrů do jednotek mikrometrů.



Obrázek 2.3: Schematické zobrazení procesu spojování nanotyček v nanopláty.[23]

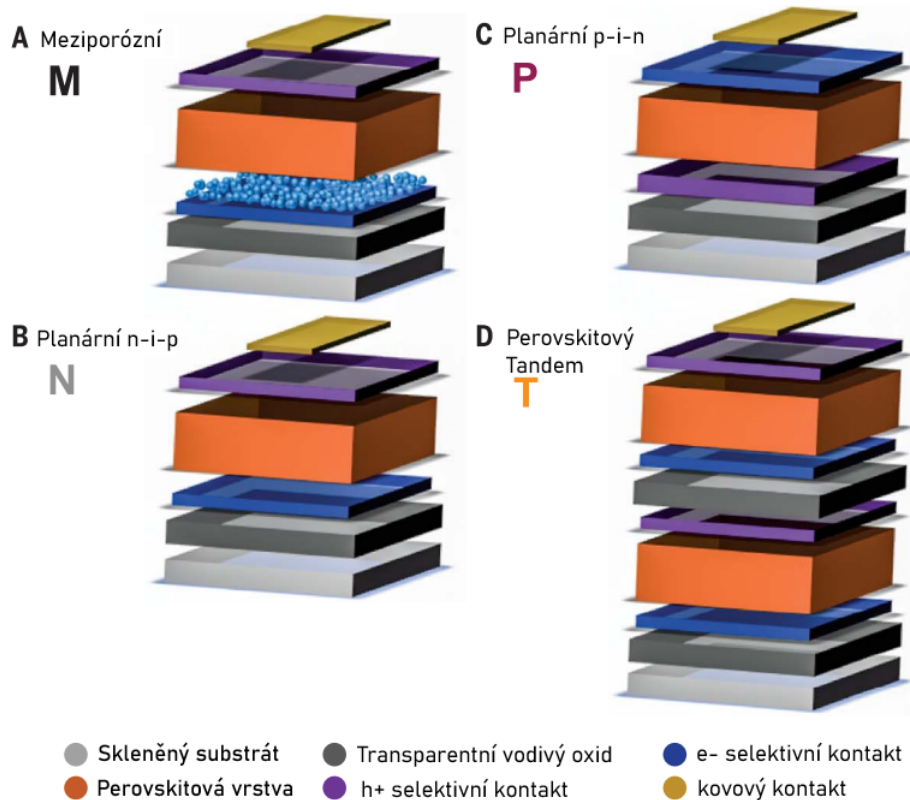
K přeměně z 1D nanotyček (obr. 2.4a) na nepravidelné 2D nanopeletky (obr. ??b) a následně na 2D nanopláty (obr. ??d) docházelo za 2h, nebo 3h solvotermální reakce. Zjistili, že rozměry utvořených nanopeletek odpovídají délce spojovaných nanotyček a jejich tloušťka odpovídá průměru nanotyček. Dále byly rozměry nanopeletek přímo úměrné době reakce a dosahovaly rozměrů až 600 nm s délkou reakce 5 h. Při dalším prodloužení reakcí docházelo ke ztrátě definovanosti rozměrů a k tvorbě defektů ve vzniklých nanostrukturách. Skupina ukázala zajímavé výsledky charakterizace optických vlastností nanoplátů, kdy PLQY je podstatně nižší ($\sim 0,8\%$), než u původních CsPbCl_3 nanotyček. Zároveň skupina pozorovala posun fotoluminiscenčního peaku 2D nanoplátů směrem k červené oblasti oproti 1D nanotyčkám. Za tímto jevem stojí nižší míra kvantového uvěznění u vzniklých 2D nanoplátů oproti nanotyčkám. Naopak reportovali méně než poloviční FWHM u 2D nanoplátů (~ 9 nm) oproti původním nanotyčkám (~ 20 nm).



Obrázek 2.4: TEM zobrazení jednotlivých fází procesu spojování nanotyček v nanopláty. (A) CsPbCl₃ nanotyčky. (B) Fáze spojování nanotyček v nanopeletky. (C) Fáze spojování nanopeletek. (D) Vytvořené nanopláty po 3h syntéze.[23]

2.4 Aplikace v solárních článcích

Moderní doba obnovitelných zdrojů energie vede k neustálému zdokonalování technologií využívajících sluneční energii. Solární články z křemíku s vysokou čistotou jsou nyní nejlepšími vůdci s vysokou efektivitou převodu sluneční energie na energii elektrickou (~ 26 %) a zároveň jsou jejich náklady na výrobu snesitelné. S příslibem snížení ceny produkce přišly na scénu solární články využívající depozici tenkých vrstev v kombinaci s perovskitovými nanočásticemi. Za pár posledních let vývoje dosáhly perovskitové solární články úžasné efektivitu převodu ~ 22,1 % díky vyladění proporcí organických a anorganických složek v perovskitech. Jako substrát, na který se postupně nanáší zbylé vrstvy, se většinou volí transparentní vodivé sklo. Následnou depozicí se dostávají n-i-p (obr. 2.5 B), p-i-n (obr. 2.5 C), tandemové (obr. 2.5 D), nebo solární články s mezoporézní vrstvou (obr. 2.5 A). Mezoporézní perovskitové solární články vyžadují vysokoteplotní sinterování pro jejich konstrukci, a tím se vylučuje použití plastů s nízkou teplotou tání jako podporujícího materiálu. Proto se výzkum naklání k nízkoteplotním a zjednodušeným variantám n-i-p a p-i-n článků, které se liší pouze sekvencí nábojově selektivních vrstev. Zajímavou konfigurací jsou tandemové články, které se skládají z dvou p-i-n, nebo n-i-p článků naskládaných nad sebou. Hlavní motivací pro sestavení tandemových článků je překročení Shockley-Quiesserova limitu efektivitu. Hlavním problémem perovskitových solárních článků je odolnost perovskitů vůči vlivům prostředí a degradaci a teplotní závislost jejich vlastností.[1]



Obrázek 2.5: Schematické zobrazení čtyř druhů konfigurací perovskitových solárních článků.[1]

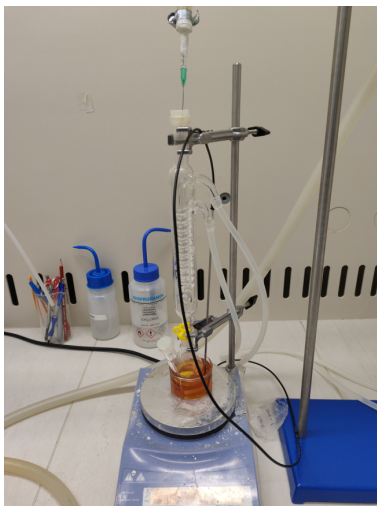
V této kapitole se ukazovaly možné optické aplikace a charakterizace korespondujících optoelektronických vlastností perovskitů. Další kapitola již přestaví námi dosažené výsledky při přípravě a charakterizaci CsPbBr₃ nanotyčků.

3. Experimentální měření

V praktické části se věnuji kvantitativnímu studiu morfologie CsPbBr₃ nanotyček a následné charakterizaci optických vlastností vytvořených nanotyček. Jako metodu přípravy jsem zvolil syntézu za pokojové teploty s možností převedení nanotyček zpět na nanodráty.[6]

3.1 Příprava CsPbBr₃ nanotyček

Při přípravě byly použity následující materiály: bromid olovnatý (PbBr₂, 99%), uhličitan cesný (Cs₂CO₃, 99,9%), oleyamin (OAm, 80-90%), 1-oktadekan (ODE, 90%), kyselina olejová (OA, 90%), cyklohexan (99,9%), toluen a hexan. Použitá aparatura se skládá z dvouhrdlé baňky, ohrnovací zátčky, chladiče, magnetické míchačky s ohřevem, nádobou s olejem na ohřívání baňky a olejové vývěvy, viz obr.3.1.



Obrázek 3.1: Aparatura syntézy

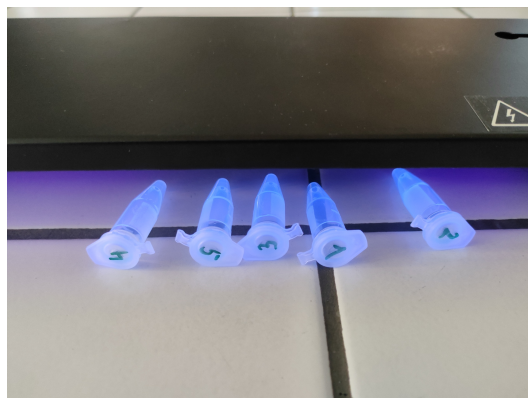
Pro přípravu Cs-oleátu byly v rámci bakalářské práce zvoleny a vyzkoušeny dvě varianty. První varianta: Do 50ml dvouhrdlé baňky bylo přidáno 0,5 mmol $\approx 0,1629$ g Cs₂CO₃, 13 ml 1-Oktadekanu a 4 ml kyseliny olejové. Suspenze byla držena pod vakuem za teploty 120 °C, dokud nevytvořila čirý roztok, který byl následně pozvolna ochlazen na pokojovou teplotu. Tato varianta Cs-oleátu disponuje nižší koncentrací Cs₂CO₃, proto je výsledný roztok méně viskózní a nevyžaduje ohřev před použitím. Konkrétní poměr ODE:OA = 3,25:1 s koncentrací Cs₂CO₃ 9,583 mgml⁻¹.

Druhá varianta: Do 100ml tříhrdlé baňky bylo přidáno 0,814 g Cs_2CO_3 , 40 ml ODE a 2,5 ml OA. Suspenze byla na 1 h držena na 120 °C a následně za dusíkové atmosféry byl roztok přiveden na 150 °C, dokud zbytek CsCO_3 nebyl plně rozpuštěn. Před použitím bylo nutné roztok ohřát na 100 °C. Poměr ODE:OA = 16:1 s koncentrací Cs_2CO_3 19,153 mgml⁻¹.

Dalším esenciálním prvkem syntézy je roztok soli PbBr_2 , který se připravuje následovně. Do dvouhrdlé 50ml baňky bylo přidáno 0,038 mmol \sim 0,1395 g PbBr_2 , 10,3 ml ODE, 1 ml OA a 0,7 ml OAm. Suspenze byla přivedena na teplotu 120 °C dokud se PbBr_2 kompletně nerozpustilo. Roztok byl poté zchlazen na pokojovou teplotu.

Syntéza nanodrátů se dokončila kombinací Cs-oleátu a roztoku PbBr_2 , kdy do roztoku PbBr_2 bylo za konstantního míchání vstříknuto 1,6 ml Cs-oleátu a za další 2 minuty bylo míchání zastaveno a reakce probíhala další 2 hodiny bez dalšího zásahu.

Po uplynulých 2 h se koloidní roztok nanodrátů rozdělil do mikrozkušavek typu eppendorf a ty byly vloženy do centrifugy na 3 minuty na 12 000 otáček/min. Následně byl supernatant oddělen od segregovaných nanodrátů na dně mikrozkušavek pipetou a nanodráty byly naředěny na požadované koncentrace (obr.3.2). Jako finální ředidlo byl zvolen buď cyklohexan, toluen, nebo hexan. Reakce chemického dělení probíhala minimálně 48 h, aby se zajistilo nastání nové rovnováhy a finalizace reakce.

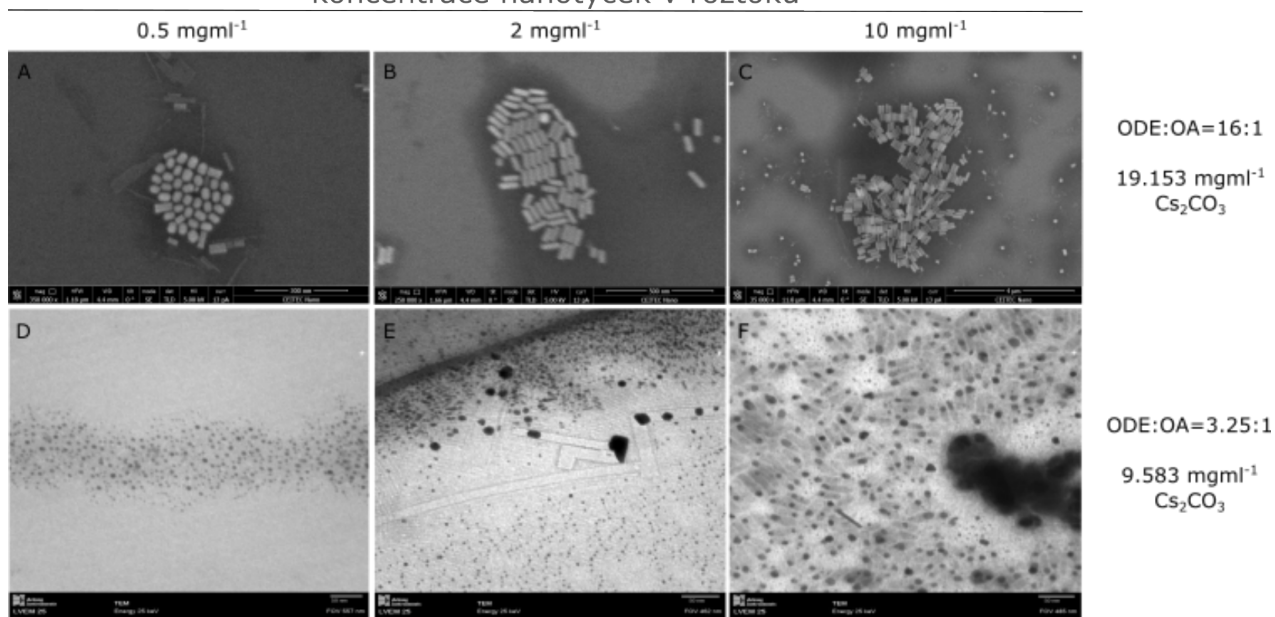


Obrázek 3.2: Čerstvě naředěné nanodráty pod UV zářením.

3.2 Analýza morfologie CsPbBr_3 nanotyček

V tomto experimentu jsem se zaměřil na závislost rozměrů nanotyček na koncentraci ve finálním koloidním roztoku. Zároveň jsem otestoval vliv poměru ODE a OA a koncentrace Cs_2CO_3 v Cs-oleátu, tedy byly použity dva různé Cs-oleáty, viz kapitola 3.1. Byly připraveny vzorky s koncentracemi od 2 mgml⁻¹ do 10 mgml⁻¹ rozředěné v cyklohexanu. K zobrazování vzorků byl použit transmisní elektronový mikroskop LIVEM25 firmy DeLong Instruments a skenovací elektronový mikroskop TESCAN LYRA3 v CEITEC VUT v Brně.

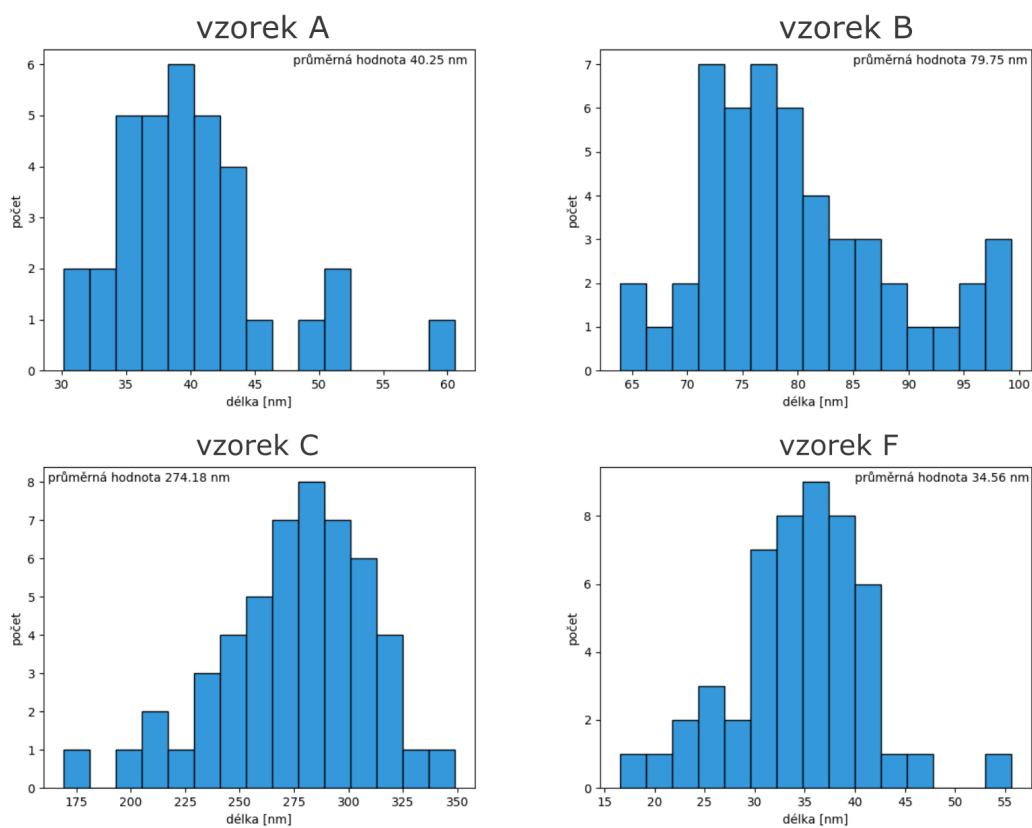
koncentrace nanotyček v roztoku



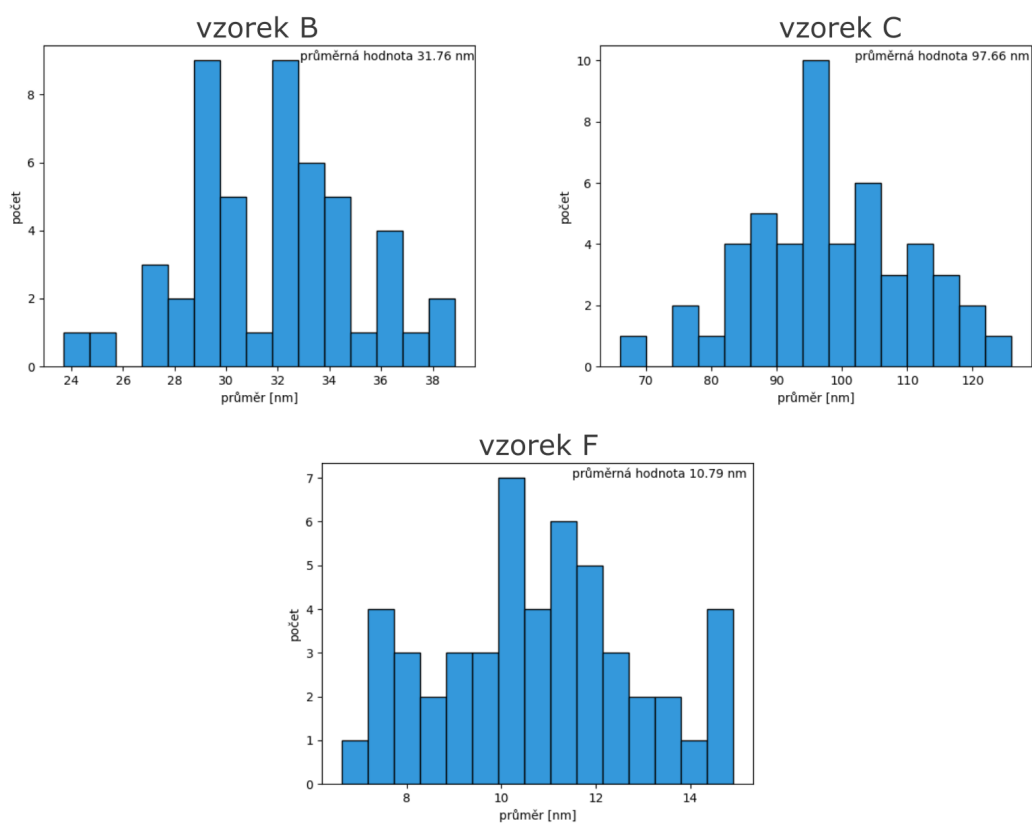
Obrázek 3.3: TEM zobrazení jednotlivých koncentrací nanotyček se dvěma různými Cs-oleáty. Vzorky ve sloupci sdílejí stejnou koncentraci nanotyček (0,5 mgml⁻¹ pro vzorky A,D; 2 mgml⁻¹ pro vzorky B,E; 10 mgml⁻¹ pro vzorky C,F). V řádku sdílejí vzorky stejné složení Cs-oleátu.

Na obrázku 3.3 je vidět, že v případě vyšší koncentrace Cs₂CO₃ a poměru ODE:OA = 16:1 se rozměry nanotyček zmenšují s klesající koncentrací nanotyček v cyklohexanu, řádově ze stovek nanometrů na desítky nanometrů. V případě vzorků s méně koncentrovaným Cs₂CO₃ a poměrem ODE:OA = 3,25:1 bylo u menších koncentrací nanotyček v cyklohexanu pozorovány nanokrystaly morfologicky odpovídající spíše nanokostkám až kvantovým tečkám. Teprve u koncentrací blízkých se 10 mgml⁻¹ se tvořily nanotyčky s tmavějšími centry, vznikajícími v nukleační fázi reakce. Je možné, že nanotyčky při velmi nízkých koncentracích mají tak malé rozměry, že se při vystavení proudu elektronů roztékají a zaujímají útvar s nejmenší možnou plochou, což by vysvětlovalo objevování velmi světlých drah ve vzorku E, obr.3.3.

U vzorků, u kterých bylo možné změřit jejich rozměry byla provedena analýza jak délky, tak průměrů. Obrázky 3.4 a 3.5 zobrazují zpracování rozložení délek a průměrů nanotyček jednotlivých vzorků pomocí histogramu. Z obrázků je jasné, že dosáhnout dokonalé monodisperzity je prakticky nemožné, ale vzorky vykazují dostatečnou míru monodisperzity.

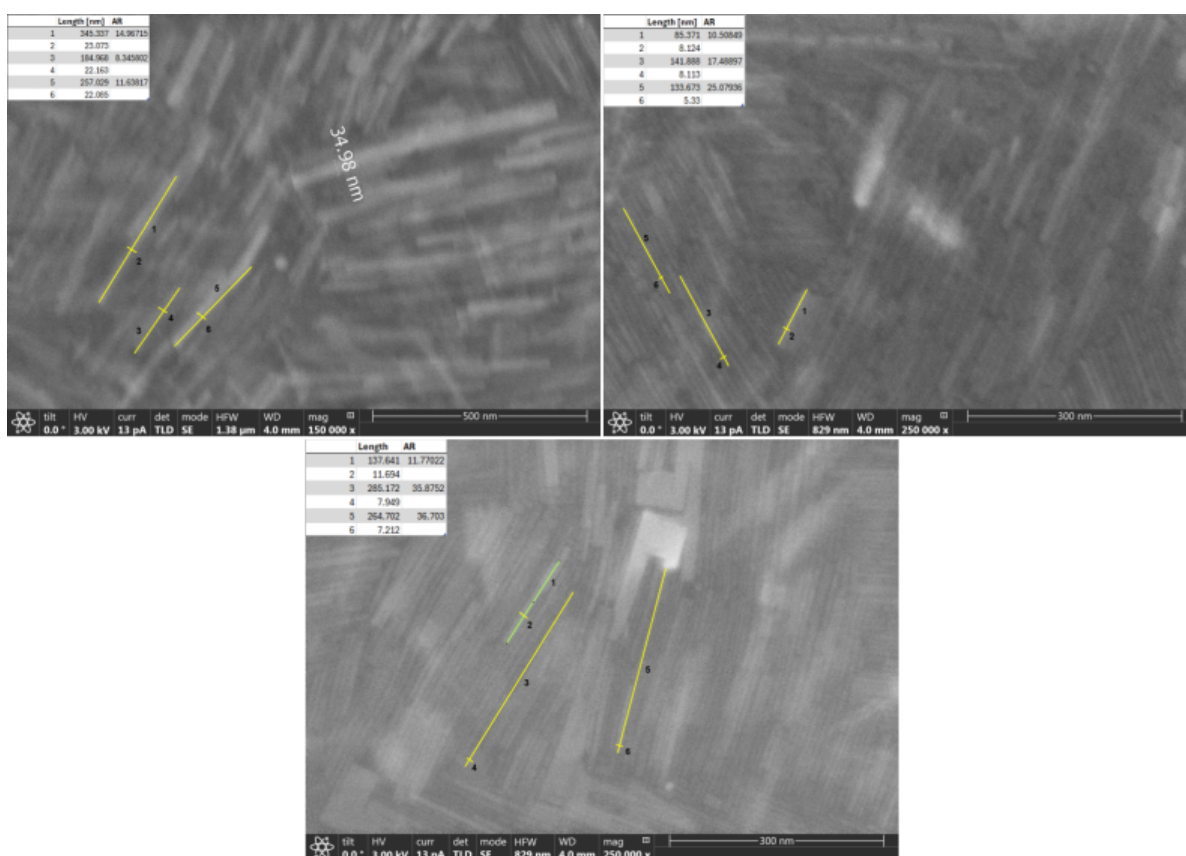


Obrázek 3.4: Histogram rozložení délky CsPbBr₃ nanotyček pro vzorky A,B,C a F.



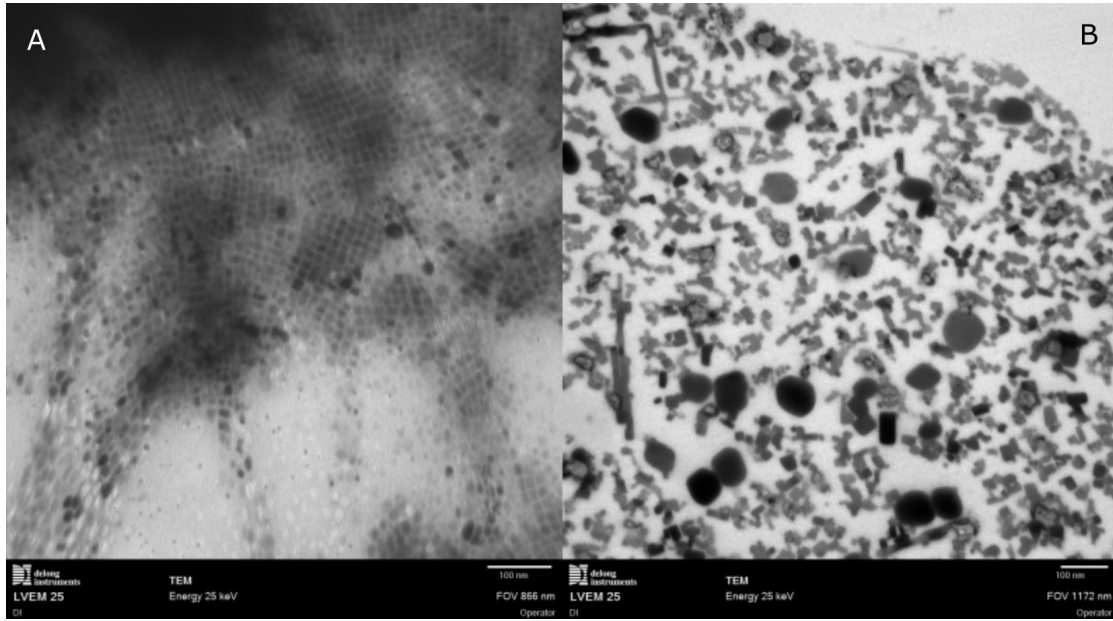
Obrázek 3.5: Histogram rozložení průměrů CsPbBr₃ nanotyček pro vzorky B,C a F.

Další experiment jsem prováděl přímo pro optickou charakterizaci. Vzhledem k větší časové prodlevě mezi první syntézou a tímto měřením došlo k vyschnutí koloidních roztoků a proto jsem připravil nové vzorky s koncentracemi 20 mgml^{-1} (S20), 30 mgml^{-1} (S30) a 40 mgml^{-1} (S40) pomocí jemnějšího Cs-oleátu. Jako ředidlo jsem u všech tří vzorků použil méně těkavý toluen. U vzorků jsem provedl podstatně méně podrobnou analýzu morfologie, kde jsem se pouze přesvědčil, že moje vzorky následují trend, který jsem pozoroval v prvním experimentu, viz obr. 3.6. Všechny tři vzorky díky vyšším koncentracím už netvořily uskupení jako vzorky s koncentracemi do 10 mgml^{-1} a tvořily vrstvu nanotyček po celém substrátu, na který byly nanесeny. Z obrázků s vysokým zvětšením bylo obtížné přesně určit začátek a konec nanotyček, proto jsou měření v tabulkách spíše orientační.

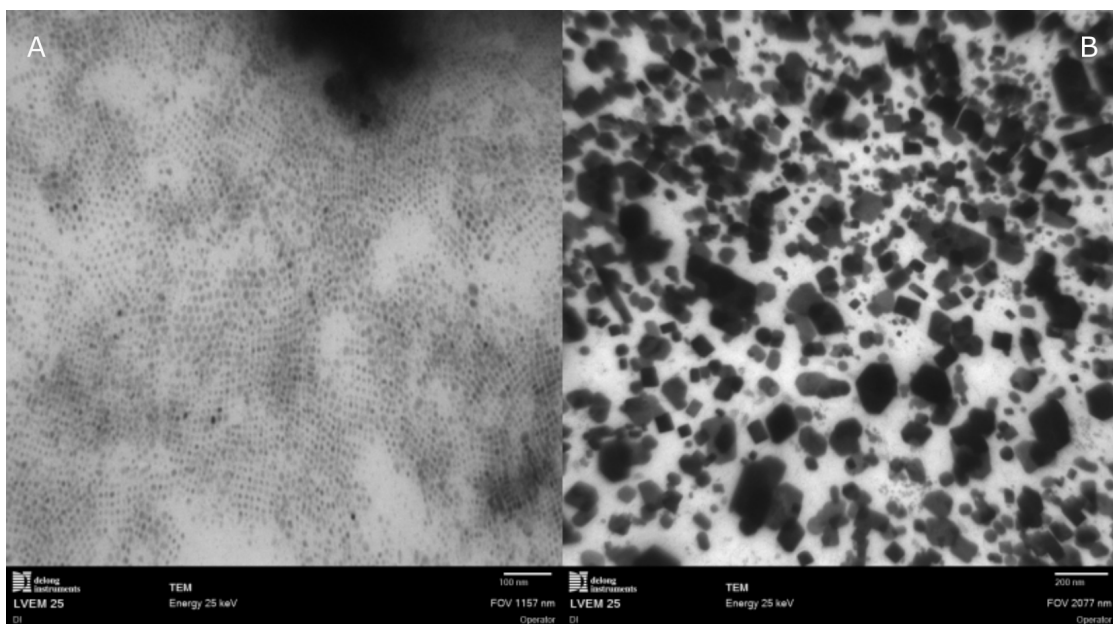


Obrázek 3.6: TEM zobrazení vzorků S20, S30 a S40 v tomto pořadí zleva.

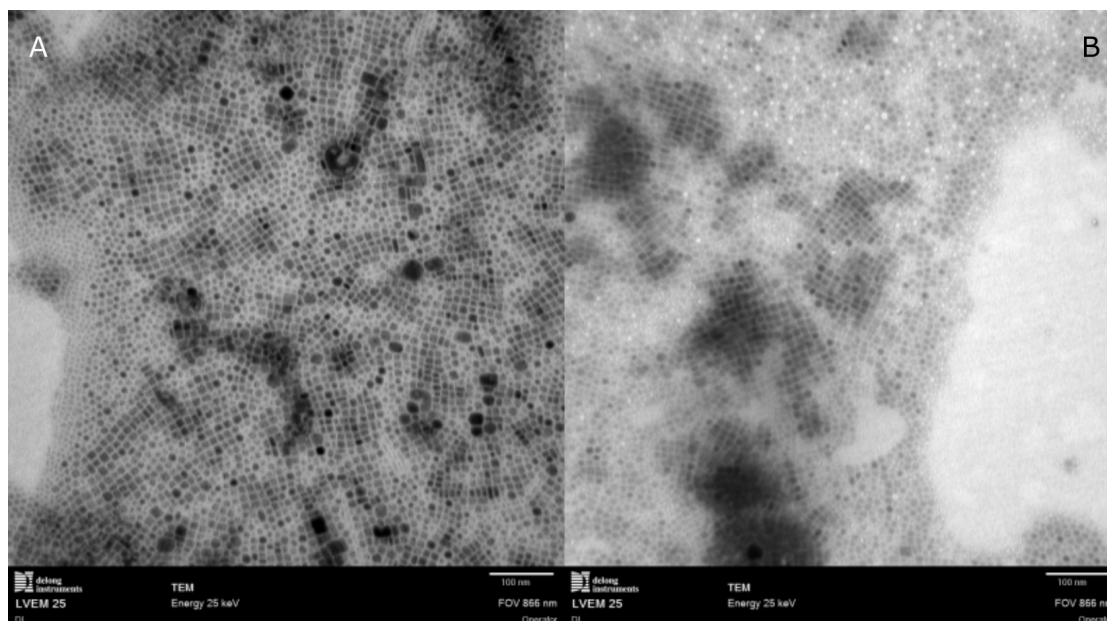
Poslední experiment jsem zamýšlel jako rozšíření a ověření výsledků z druhého experimentu. U syntézy jsem upravil množství všech složek na 0,3455 násobek normální dávky a připravil tak tři vzorky 30 mgml^{-1} (S30), 50 mgml^{-1} (S50) a 70 mgml^{-1} (S70). Vzorek S30 měl sloužit jako kontrolní vzorek pro porovnání s předchozí syntézou a ověření správného průběhu syntézy. Všechna měření ale ukázala jiný výsledek, než bylo očekáváno. Ukázalo se, že taková změna v množství vede ke změně dimenze perovskitových nanočástic a všechny tři vzorky spadaly spíše do kategorie 0D nanostruktur, nebo náhodných tvarů. Obrázky 3.7, 3.8 a 3.9 zobrazují A) vzorky bez rozředění a B) po rozředění pro lepší nanášení na mřížku.



Obrázek 3.7: Zobrazení vzorku S30 na TEM.



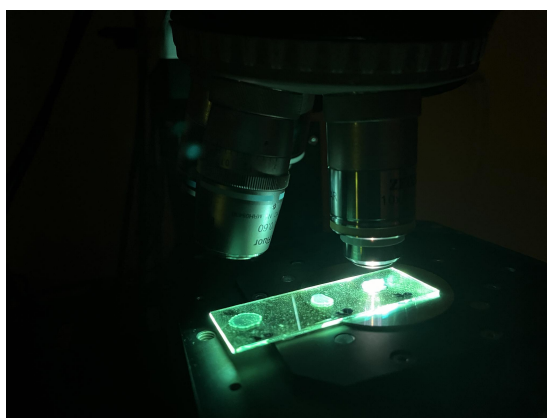
Obrázek 3.8: Zobrazení vzorku S50 na TEM.



Obrázek 3.9: Zobrazení vzorku S70 na TEM.

3.3 Optická charakterizace CsPbBr₃ nanotyček

V této kapitole se věnuji charakterizaci optických vlastností syntetizovaných nanotyček. K měření absorpčních spekter jsem použil přístroj UV/Vis/NIR Spectrophotometer Jasco V-770 umístěný v laboratoři B1.14 CEITEC a speciálně navržený přístroj pro práci s květami a měření absorpčních spekter v místnosti C.107 CEITEC. Absorpční spektra byla měřena s datovým intervalem 0,5 nm, šířkou pásma UV/VIS 2 nm a NIR 8 nm s kontinuálním skenovacím módem. Měření fotoluminiscence probíhalo na přístroji Witec Alpha 300R (WITEC-RAMAN). Spektra byla měřena s integračním časem 0,5 sekund s 10 integračními cykly, difrakční mřížkou 600 mm a excitační laser byl zelený s vlnovou délkou 532 nm a optickým výkonem 5 mW, obr. 3.10.



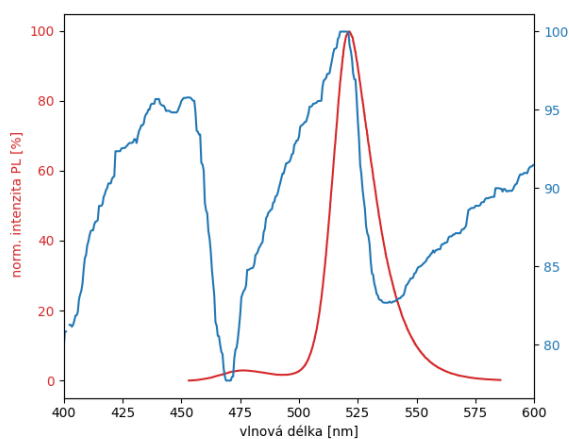
Obrázek 3.10: Měření fotoluminiscence na skleněném substrátu.

U syntetizovaných nanotyček jsem naměřil absorpční a fotoluminiscenční spektra, kde obě spektra byly charakteristické dvěma píky. Pík absorpce odpovídající vlnové

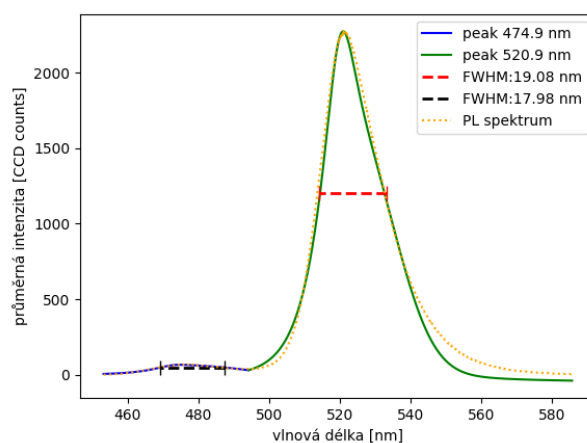
délce ~ 525 nm je charakteristický pro jakékoliv CsPbBr₃ nanostruktury a odpovídá energiovým přechodům v krystalu perovskitů. Druhý absorpční pík, odpovídající vlnové délce ~ 445 nm, vzniká důsledkem kvantového uvěznění. Naměřený průběh absorpčních spekter odpovídá těm, naměřenými jinými skupinami.[22]

Fotoluminiscenční spektra byla po odstranění pozadí a rušivého vlivu laseru zprůměrována na základě 4 měření v různých místech vzorku. Dále byly křivky proloženy Voigtovou funkcí pro dva různé píky a jejich konvolucí byl obdržen kumulativní průběh intenzity fotoluminiscence. U obr. 3.11b nebylo možné proložit data stejně jako u ostatních dvou obrázků, jelikož hodnoty proložené křivky prvního píku byly záporné, tedy odpovídaly nefyzikálnímu výsledku. Proložení bylo následně provedeno rozdělením na dvě oblasti a každá byla proložena zvlášť. Při vynesení fotoluminiscenčních spekter do grafu absorpčního spektra, obr. 3.11a,c,e, je vidět, že jsou fotoluminiscenční píky lehce posunuté vůči absorpčním. Při měření intenzity fotoluminiscence pozorujeme nejvyšší hodnoty pro vlnové délky ~ 520 nm a ~ 475 nm, kde intenzivnější pík odpovídá energiovým přechodům v krystalu a méně intenzivní pík, posunutý blíže k modré oblasti viditelného spektra, energiovým hladinám kvantového uvěznění. Dále lze z grafů vyčíst, že se intenzita píku v modré oblasti zvyšuje s rostoucí koncentrací nanotyček ve finálním roztoku a tak i s rostoucím poměrem stran. Zároveň je vidět, že menší pík v obr. 3.11f se posunul dále do modré oblasti o 10 nm vůči obr. 3.11d. Tímto se mé výsledky shodují se závěry skupiny Pramanik et al. [22]. Dále jsem určoval FWHM u všech píků, ale z výsledků není patrná žádná souvislost se změnou velikosti, nebo poměru stran nanotyček.

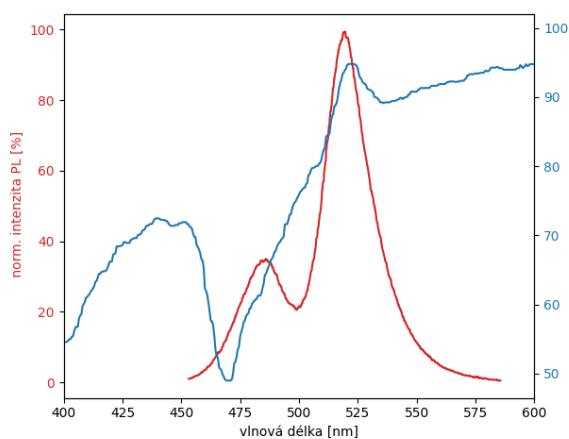
Při proměňování optických vlastností vzorků nanokostek je patrný rozdíl jak ve fotoluminiscenčním, tak i absorpčním spektru, kde data byla zpracována stejným způsobem. Místo menšího píku nacházejícího se v oblasti ~ 480 nm je zde přítomný pík na vlnové délce 495 nm, kde u vzorku S50 nabývá nejvyšší intenzity. Pík na vlnové délce ~ 520 nm je přítomen, tedy pozorované nanočástice mají stále perovskitovou strukturu. FWHM u vzorků S30, S50 a S70 je pro menší pík rovno 16,05, 18,00 a 15,71 nm a pro větší pík je rovno 30,62, 32,14 a 31,65 nm, což je přibližně o 10 nm více, než u nanotyček.



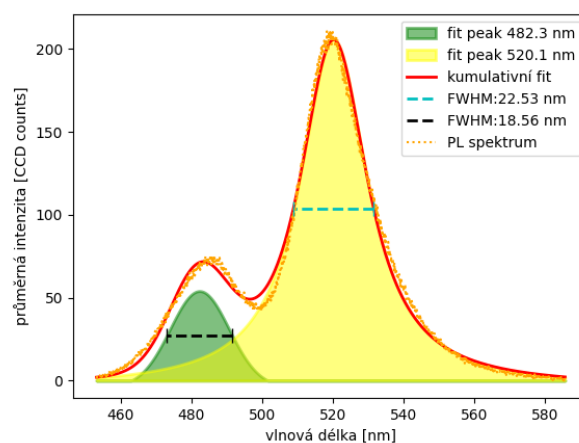
(a) S20 PLvsABS



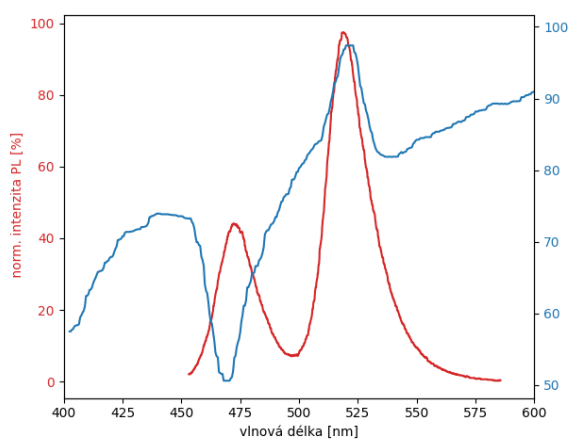
(b) PL spektrum vzorku S20.



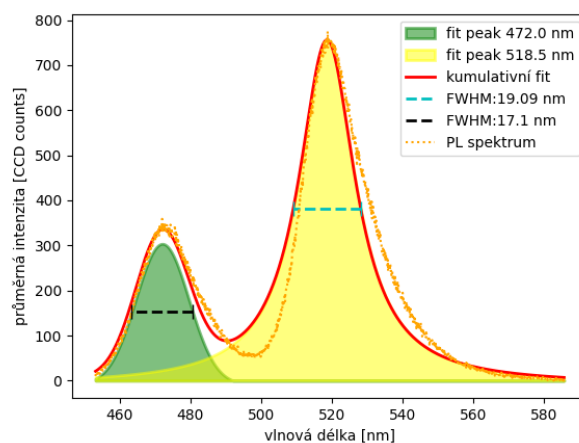
(c) S30 PLvsABS



(d) PL spektrum vzorku S30.

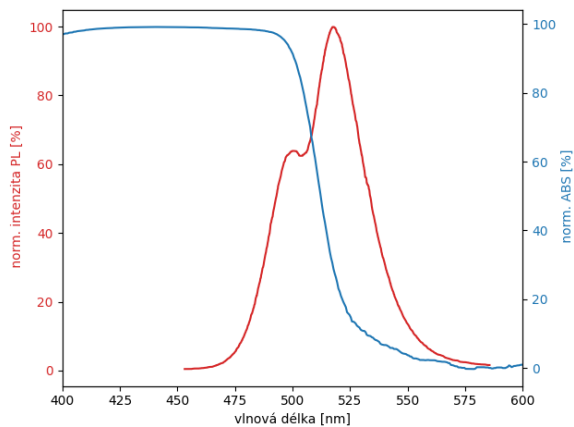


(e) S40 PLvsABS

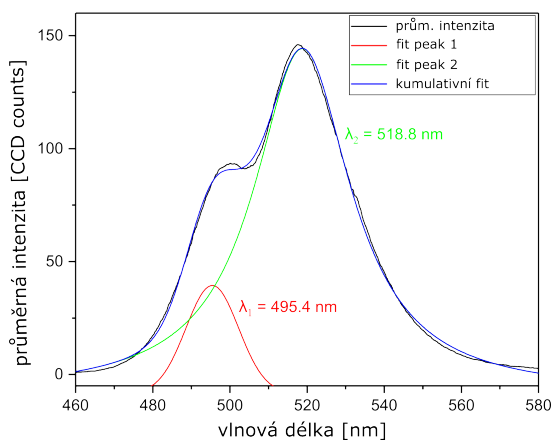


(f) PL spektrum vzorku S40.

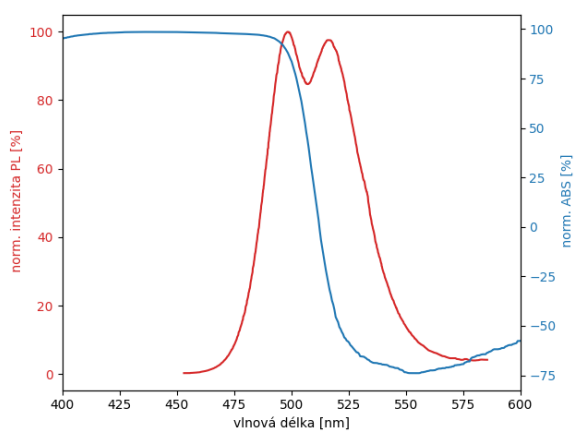
Obrázek 3.11: Absorpční (ABS) a fotoluminiscenční spektra (PL) vzorků s koncentracemi 20 mgml^{-1} (S20), 30 mgml^{-1} (S30) a 40 mgml^{-1} (S40).



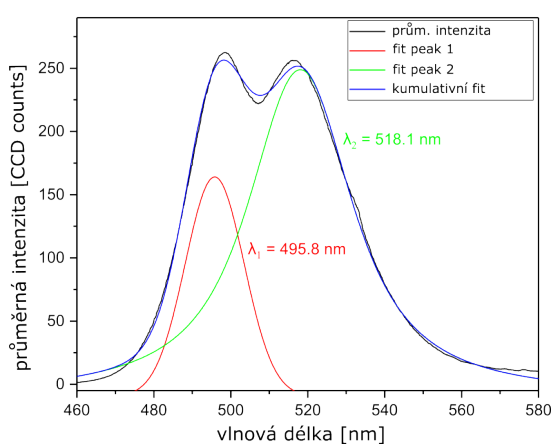
(a) S30 PLvsABS.



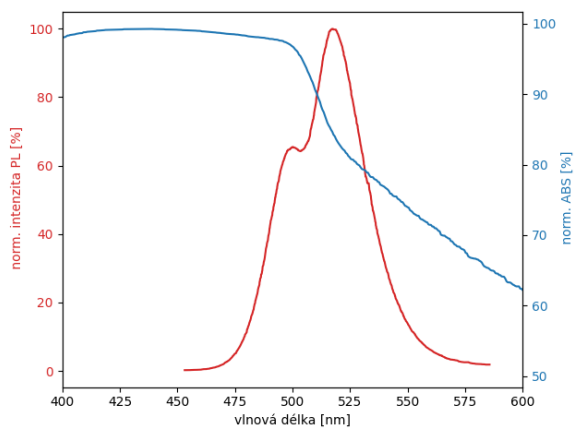
(b) PL spektrum vzorku S30.



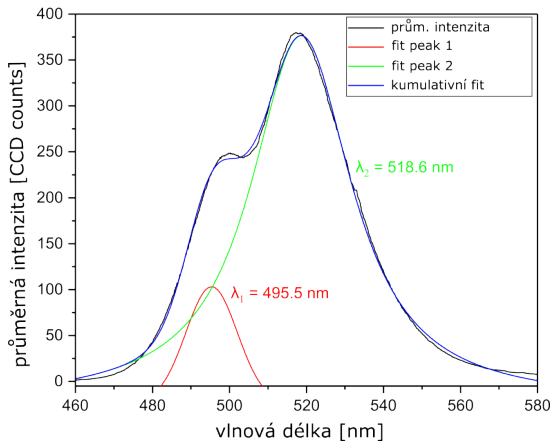
(c) S50 PLvsABS.



(d) PL spektrum vzorku S50.



(e) S70 PLvsABS.



(f) PL spektrum vzorku S70.

Obrázek 3.12: Absorpční (ABS) a fotoluminiscenční spektra (PL) vzorků s koncentracemi 30 mgml^{-1} (S30), 50 mgml^{-1} (S50) a 70 mgml^{-1} (S70).

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala přípravou a optickou charakterizací perovskitových nanotyček. Stanoveným cílem práce byla příprava stabilních CsPbBr₃ nanotyček v koloidním roztoku, následné změření fotoluminiscenčních a absorpčních spekter a pozorování závislosti změny optických vlastností na změně morfologie. První část práce byla věnována perovskitovým nanostrukturám, konkrétně 3D, 2D a 0D nanostrukturám a následně detailnímu popisu 1D nanostruktur - nanotyček. Během rešerše bylo zjištěno, že nanotyčky mohou krystalizovat v kubické, ortorombické nebo monoklinické krystalografické soustavě, kde ortorombická je nejčastější. Dále jsou v práci objasněny způsoby přípravy se zaměřením na metody chemického dělení, orientovaného navazování, iontovou výměnu, ligandy asistovanou reprecipitaci a růst bez přítomnosti ligandů.

V druhé části jsou rozebírány optické vlastnosti a následné aplikace těchto vlastností v optoelektronických zařízeních. Blíže je pojednáváno o fotoluminiscenci, jak se mění fotoluminiscenční záření v závislosti na orientaci polarizace excitačního záření, jeho využití v LED a solárních článcích a jejich výhodám oproti již komerčně vyráběným zařízením. Dále bylo objasněno kvantové uvěznění, jeho vztah s poměrem stran nanotyček a dvoufotonovou absorpcí a projev kvantového uvěznění ve fotoluminiscenčních spektrech.

Ve třetí, experimentální, části je detailně popsán způsob přípravy perovskitových CsPbBr₃ nanotyček pomocí reversibilní syntézy za pokojové teploty na bázi LARP metody a chemického dělení. Celkem byly provedeny tři experimentální sety syntéz, kde první byl proveden se zaměřením na analýzu morfologie, druhá pro optickou charakterizaci a třetí na rozšíření výsledků. V prvním setu syntéz bylo připraveno dohromady šest vzorků s finálními koncentracemi perovskitových nanotyček v nepolárním rozpouštědle od 0,5 mgml⁻¹ do 10 mgml⁻¹ s dvěma různými Cs-oleáty a byl pozorován vliv koncentrací a složení Cs-oleátů na výsledné rozměry nanotyček. V případě Cs-oleátu s větší koncentrací uhličitanu cesného a poměrem 1-oktadekanu a kyseliny olejové 16:1 je vidět, že se tvoří struktury již při koncentraci 0,5 mgml⁻¹, zatím co v případě Cs-oleátu s poměrem ODE a OA 3,25:1 a nižší koncentrací uhličitanu cesného byly pozorovány jasně definované nanotyčky až při finální koncentraci 10 mgml⁻¹, kde navíc nanotyčky dosahovaly průměrných rozměrů pouze 34,6×10,8 nm. Nanotyčky se stejnou koncentrací 10 mgml⁻¹ ale koncentrovanějším Cs-oleátem dosahovaly průměrných rozměrů 274,2×97,7 nm. V druhém setu syntéz byly připraveny tři vzorky S20, S30 a S40 s odpovídajícími koncentracemi 20, 30, 40 mgml⁻¹, u kterých byly naměřeny absorpční a fotoluminiscenční spektra. Rozbor fotoluminiscenčních spekter ukázal hodnoty vlnových délek emitovaných záření, nezávislost FWHM na finální koncentraci

a závislost intenzity fotoluminiscenčního peaku odpovídajícímu kvantovému uvěznění na finální koncentraci. Třetí set syntéz přinesl zajímavé výsledky, kdy jediný parametr, který byl změněn, bylo finální množství roztoku na 0,345 násobek původního množství a byly připraveny tři vzorky s koncentracemi 30 mgml^{-1} (S30), 50 mgml^{-1} (S50) a 70 mgml^{-1} (S70). Tato změna vedla k nečekané změně dimenze výsledných nanostruktur. To se projevilo i ve fotoluminiscenčních spektrech, kde byl stále přítomný peak charakteristický pro CsPbBr_3 perovskity, ale peak odpovídající kvantovému uvěznění se posunul směrem k červené oblasti. Závěrem lze konstatovat, že všechny definované cíle bakalářské práce byly splněny. Tato práce měla sloužit jako výchozí bod pro další výzkum, kde by bylo vhodné se v budoucnu věnovat více aplikacím poznatků z této práce.

Reference

1. CORREA-BAENA, J.-P.; SALIBA, M.; BUONASSISI, T. et al. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*. 2017-11-10, **358**(6364), 739–744. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: [10.1126/science.aam6323](https://doi.org/10.1126/science.aam6323).
2. YANG, D.; LI, P.; ZOU, Y. et al. Interfacial Synthesis of Monodisperse CsPbBr₃ Nanorods with Tunable Aspect Ratio and Clean Surface for Efficient Light-Emitting Diode Applications. *Chemistry of Materials*. 2019-03-12, **31**(5), 1575–1583. ISSN 0897-4756. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.chemmater.8b04651](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04651).
3. CAO, F.; YU, D.; GU, Y. et al. Novel optoelectronic rotors based on orthorhombic CsPb(Br/I)₃ nanorods. *Nanoscale*. 2019-02-14, **11**(7), 3117–3122. ISSN 2040-3364. Dostupné z DOI: [10.1039/C8NR06768F](https://doi.org/10.1039/C8NR06768F).
4. GUPTA, S.; KERSHAW, S. V.; ROGACH, A. L. 25th Anniversary Article: Ion Exchange in Colloidal Nanocrystals. *Advanced Materials*. 2013, **25**(48), 6923–6944. ISSN 0935-9648. Dostupné z DOI: [10.1002/adma.201302400](https://doi.org/10.1002/adma.201302400).
5. ZHAO, S.; WU, J.; CHI, X. et al. Optical Properties of Inorganic Halide Perovskite Nanorods: Role of Anisotropy, Temperature, Pressure, and Nonlinearity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2022-02-03, **126**(4), 2003–2012. ISSN 1932-7447. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.jpcc.1c06331](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06331).
6. WANG, Y.; LIU, X.; HE, Q. et al. Reversible Transformation between CsPbBr₃ Perovskite Nanowires and Nanorods with Polarized Optoelectronic Properties. *Advanced Functional Materials*. 2021, **31**(22). ISSN 1616-301X. Dostupné z DOI: [10.1002/adfm.202011251](https://doi.org/10.1002/adfm.202011251).
7. SHAMSI, J.; URBAN, A. S.; IMRAN, M. et al. Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties. *Chemical Reviews*. 2019-03-13, **119**(5), 3296–3348. ISSN 0009-2665. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.chemrev.8b00644](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00644).
8. ZHANG, C.; CHEN, J.; WANG, S. et al. Metal Halide Perovskite Nanorods: Shape Matters. *Advanced Materials*. 2020, **32**(46), 17. ISSN 0935-9648. Dostupné z DOI: [10.1002/adma.202002736](https://doi.org/10.1002/adma.202002736).
9. JING, Q.; SU, Y.; XING, X. et al. Highly luminescent CsPbBr₃ nanorods synthesized by a ligand-regulated reaction at the water–oil interface. *Journal of Materials Chemistry C*. 2019-02-14, **7**(7), 1854–1858. ISSN 2050-7526. Dostupné z DOI: [10.1039/C8TC06317F](https://doi.org/10.1039/C8TC06317F).

10. GHOSH, G.; JANA, B.; SAIN, S. et al. Influence of shape on the carrier relaxation dynamics of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019-09-11, **21**(35), 19318–19326. ISSN 1463-9076. Dostupné z DOI: 10.1039/C9CP03386F.
11. WANG, S.; YU, J.; ZHANG, M. et al. Stable, Strongly Emitting Cesium Lead Bromide Perovskite Nanorods with High Optical Gain Enabled by an Intermediate Monomer Reservoir Synthetic Strategy. *Nano Letters*. 2019-09-11, **19**(9), 6315–6322. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b02436.
12. ZHOU, H.; YUAN, S.; WANG, X. et al. Vapor Growth and Tunable Lasing of Band Gap Engineered Cesium Lead Halide Perovskite Micro/Nanorods with Triangular Cross Section. *ACS Nano*. 2017-02-28, **11**(2), 1189–1195. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: 10.1021/acsnano.6b07374.
13. MANSER, J. S.; CHRISTIANS, J. A.; KAMAT, P. V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chemical Reviews*. 2016-11-09, **116**(21), 12956–13008. ISSN 0009-2665. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00136.
14. LIU, W.; ZHENG, J.; CAO, S. et al. General Strategy for Rapid Production of Low-Dimensional All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals with Controlled Dimensionalities and Sizes. *Inorganic Chemistry*. 2018-02-05, **57**(3), 1598–1603. ISSN 0020-1669. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02941.
15. LI, Y.; HUANG, H.; XIONG, Y. et al. Using Polar Alcohols for the Direct Synthesis of Cesium Lead Halide Perovskite Nanorods with Anisotropic Emission. *ACS Nano*. 2019-07-23, **13**(7), 8237–8245. ISSN 1936-0851. Dostupné z DOI: 10.1021/acsnano.9b03508.
16. AMGAR, D.; STERN, A.; ROTEM, D. et al. Tunable Length and Optical Properties of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Nanowires with a Few Unit Cells. *Nano Letters*. 2017-02-08, **17**(2), 1007–1013. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04381.
17. GARAI, A.; VISHNU, E. K.; BANERJEE, S. et al. Vertex-Oriented Cube-Connected Pattern in CsPbBr₃ Perovskite Nanorods and Their Optical Properties: An Ensemble to Single-Particle Study. *Journal of the American Chemical Society*. 2023-06-28, **145**(25), 13989–13999. ISSN 0002-7863. Dostupné z DOI: 10.1021/jacs.3c03759.
18. HE, J.; TOWERS, A.; WANG, Y. et al. In situ synthesis and macroscale alignment of CsPbBr₃ perovskite nanorods in a polymer matrix. *Nanoscale*. 2018, **10**(33), 15436–15441. ISSN 2040-3364. Dostupné z DOI: 10.1039/C8NR04895A.
19. WANG, Y.; HE, J.; CHEN, H. et al. Ultrastable, Highly Luminescent Organic–Inorganic Perovskite–Polymer Composite Films. *Advanced Materials*. 2016, **28**(48), 10710–10717. ISSN 0935-9648. Dostupné z DOI: 10.1002/adma.201603964.

20. WONG, A. B.; LAI, M.; EATON, S. W. et al. Growth and Anion Exchange Conversion of CH₃NH₃PbX₃ Nanorod Arrays for Light-Emitting Diodes. *Nano Letters*. 2015-08-12, **15**(8), 5519–5524. ISSN 1530-6984. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02082.
21. *Fotoluminiscenční spektroskopie nanomateriálů*. Olomouc, 2021.
22. PRAMANIK, A.; KUNDU, S.; KOLAWOLE, O. P. et al. Aspect ratio and quantum confinement tunable giant Two-Photon absorption from 1D CsPbI₃ perovskite nanorods. *Chemical Physics Letters*. 2024, **835**(140952), 6. ISSN 00092614. Dostupné z DOI: 10.1016/j.cplett.2023.140952.
23. LI, Z.-J.; HOFMAN, E.; DAVIS, A. H. et al. General Strategy for the Growth of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Perovskite Nanosheets from the Assembly of Nanorods. *Chemistry of Materials*. 2018-06-12, **30**(11), 3854–3860. ISSN 0897-4756. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01283.

Seznam zkratek

CVD	Depozice pomocí chemických par
DCM	Dichlormethan
EDX	Energiově-disperzní spektroskopie
EYE	Externí kvantová efektivita
FA	Formamidin
FWHM	Pološířka
HAADF	Vysokoúhlé temné pole v kruhovém uspořádání
HRTEM	Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
ITO	Oxid india a cínu
LARP	Ligandy asistovaná reprecipitace
LED	Světlo emitující dioda
MHP	Olovnaté halidové perovskity
NC	Nanokrystal
NCs	Nanokostky
OA	Kyselina olejová
OAm	Oleyamin
ODE	1-Oktadekan
PEDOTPSS ...	Poly(3,4ethylendioxythiphen):poly(styrenulfonát)
PLQY	Fotoluminiscenční výnos
QCP	Parametr kvantového uvěznění
SAED	Vybraná oblast elektronové difrakce
SDM	Mikroinkapsulace nabobtnáním a smršťováním
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie/Transmisní elektronový mikroskop
TPA	Dvoufotonová absorpce
WCM	Mokré chemické metody
XRD	Difrakce rentgenového záření