



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ NANOČÁSTIC
PEROVSKITŮ**

STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF PEROVSKITE NANOPARTICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jana Holečková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1586/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Jana Holečková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

Název bakalářské práce:

Studium optických vlastností nanočástic perovskitů

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte metody přípravy nanočástic. Seznamte se s metodami optické charakterizace roztoků perovskitů (UV VIS, fotoluminiscence).
2. Připravte roztoky nanočástic vybraných perovskitů a proměřte jejich optické vlastnosti (absorpci, fotoluminiscenci).
3. Porovnejte výsledky měření základních typů perovskitů.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Jana Holečková
student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá studiem optických vlastností nanočástic perovskitů. Byly připraveny dva hlavní druhy roztoků perovskitových nanočástic s anionty bromu a anionty chloru s využitím různých stabilizačních činidel. Následně byly charakterizovány pomocí UV-VIS spektrofotometrie, fluorescenční spektrometrie a dynamického rozptylu světla. Byla provedena diskuze naměřených výsledků.

Abstrackt

This bachelor's thesis examines optical properties of perovskite nanoparticles. Two main types of perovskite nanoparticle solutions with bromine anions and chlorine anions were prepared using various capping agents. Solutions were characterized by UV-VIS spectrophotometry, fluorescence spectrometry and dynamic light scattering. The measured results were discussed.

Klíčová slova

Perovskitové nanočástice, anionty bromu, anionty chloru, kvantové tečky, fotoluminiscence, exciton, LARP.

Key words

Perovskite nanoparticles, bromine anions, chlorine anions, quantum dots, photoluminiscence, exciton, LARP.

HOLEČKOVÁ, Jana. *Studium optických vlastností nanočástic perovskitů*. Brno, 2021. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych především poděkovat panu prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi CSc. za vedení, trpělivost a rady při zpracování mé práce. Dále bych chtěla poděkovat pánům Ing. Michalu Kalinovi Ph.D. a Ing. Matouši Kratochvílovi za jejich čas a pomoc s měřením a konzultací výsledků. Také děkuji panu Ing. Janu Pospíšilovi Ph.D. za rady a pomoc při práci v laboratoři.

Obsah

1 Úvod.....	7
2 Teoretická část.....	8
2.1 Struktura perovskitových nanočástic.....	8
2.1.1 Komponenty základní struktury	9
2.1.2 Povrchově stabilizační činidla.....	11
2.2 Optické vlastnosti.....	12
2.2.1 Fotoluminiscence	12
2.2.2 Excitony	14
2.2.3 Realizované studie.....	15
2.2.4 Doprovodné jevy	18
2.3 Úprava optických vlastností	19
2.3.1 Chemické úpravy.....	19
2.3.2 Úpravy změnou velikosti částic na základě kvantového omezení	20
2.4 Příprava perovskitových nanočástic.....	22
2.4.1 Prvotní příprava precipitací pomocí rozpouštědla.....	22
2.4.2 Precipitace pomocí ligandu (LARP)	23
2.4.3 Emulzní metoda.....	24
2.4.4 Metoda hot-injection	25
2.4.5 Ultrasonická metoda.....	25
2.5 Aplikace	27
2.5.1 Světlo emitující diody	28
2.5.2 Fotodetektory	28
2.5.3 Lasery	29
3 Experimentální část	30
3.1 Příprava roztoků	30
3.1.1 Použité přístroje.....	33
3.2 Charakterizace roztoků.....	33

3.2.1 UV-VIS spektrofotometrie	33
3.2.2 Fluorescenční spektrometrie	34
3.2.3 Dynamický rozptyl světla.....	35
4 Výsledky a diskuze.....	36
4.1 Základní charakteristika	36
4.2 Vliv délky míchání prekurzorů	37
4.3 Vliv použitých stabilizačních činidel	38
4.4 Vliv přítomného druhu halogenidového aniontu	40
4.5 Zhodnocení výsledků	43
5 Závěr.....	45
Seznam použitých zdrojů	46

1 Úvod

V posledních letech došlo k významnému pokroku v oblasti výzkumu zabývajícího se nanotechnologiemi. Tyto technologie přechází z roviny výzkumu do konkrétních aplikací a pronikají na trh. Druhové zastoupení v něm je 58 % materiály pro elektroniku, 14 % zdravotnictví a 4 % stavební materiály.

Perovskitové nanočástice zaujaly optoelektronickou komunitu především díky svým výjimečným optickým a elektronickým vlastnostem. Mezi tyto vlastnosti se například řadí ladění velikosti zakázaného pásu a nízká vazebná energie excitonu. Jejich příprava vyniká snadným provedením a nízkými náklady. Mezi skupinou perovskitových nanočástic vynikají kvantové tečky, jejichž kvantové výtěžky se blíží 100 % a mají výbornou laditelnost výsledné barvy emise.

Tato práce se zabývá v teoretické části strukturou a optickými vlastnostmi těchto nanočástic, se zaměřením na kvantové tečky, dále metodami přípravy a jejich aplikacemi v optoelektronice. V experimentální části jsou připraveny roztoky s perovskitovými nanočásticemi a následně charakterizovány a naměřené výsledky srovnány z pohledu složení a přípravy jednotlivých roztoků.

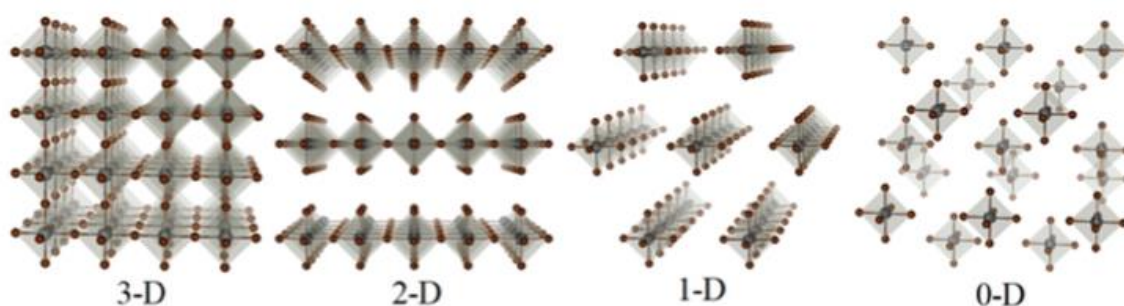
2 Teoretická část

2.1 Struktura perovskitových nanočástic

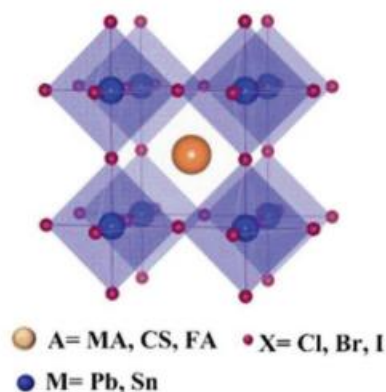
Organicko-anorganické, či čistě anorganické olověné perovskity jsou v posledních letech intenzivně studovány jako jedny z nejslibnějších polovodičových materiálů pro aplikace v optoelektronických zařízeních. Slovo perovskit bylo vytvořeno pro pojmenování minerálu CaTiO_3 , který byl objeven roku 1938 v pohoří Uralu německým mineralogem Gustavem Rosem a pojmenován na počest ruského hraběte, Lev A. Perovskiho. Nyní pojem perovskit označuje velkou skupinu materiálů, která má stejný typ krystalické struktury jako CaTiO_3 . [1, 2]

V závislosti na rozsahu ohraničení v různých prostorových dimenzích mohou být perovskity řazeny do různých kategorií od 3-D perovsitů (bez omezení v jakékoli dimenzi), až po 0-D perovskity (omezeno ve všech třech dimenzích). Dimenze jsou znázorněny v Obr. 1. Ve většině případů jsou používané perovskitové materiály typu 3-D. [3]

Obecný vzorec je ABX_3 . Písmeno A označuje monovazebný kation, kterým může být kation cesný (Cs^+), methylammonium (MA), formamidinium (FA), či jiné molekuly. Písmeno B označuje centrální atom. V této práci je jako centrální atom kation olovnatý (Pb^{2+}), ale kromě kationtu olova se vyskytují i kation cínatý (Sn^{2+}), či kation germanatý (Ge^{2+}). Písmeno X označuje halogenidový anion a většinou stojí za chloridový (Cl^-), jodidový (I^-), či bromidový (Br^-) anion. Dohromady tyto látky tvoří základní 3-D strukturu ABX_3 , jež je znázorněna v Obr. 2. Olověné kationty se nachází v šestinásobné koordinaci a jsou obklopeny oktaedrem halogenidových aniontů a amonnými kationty ve dvanáctinásobné kubo-oktaedrické koordinaci. [4, 5]



Obr. 1: Schématická ilustrace strukturální evoluce od 3-D perovsitů po 0-D perovskity [1]

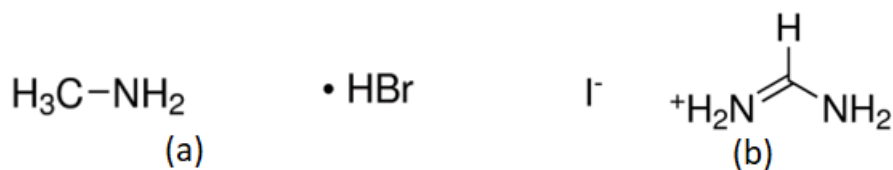


Obr. 2: Základní struktura perovskitové nanočástice [4]

2.1.1 Komponenty základní struktury

Methylammonium (MA)

Jedná se o methylammoniové halogenidy, což je skupina organických halogenidů. Obecný vzorec je $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$, kde X značí halogenid a to chlor, brom, či jod. Jsou to bílé, či lehce zbarvené prášky. Methylammonium bromid (MABr) může být použit jako prekurzor při přípravách olověných perovskitových materiálů. Tento materiál lze dále použít při výrobě alternativních energetických zařízení, jako jsou světelné diody (LED) a perovskitové solární články (PSC). Methylammonium jodid může být použit jako prekurzor v kombinaci s jodidem olovnatým ke změně morfologie výsledných perovskitových materiálů. Stejně jako methylammonium bromid může být použit při výrobě alternativních energetických zařízení. Methylammonium chlorid je využíván jako katalyzátor a prekurzor při přípravě materiálů pro perovskitové solární články. [6, 7, 8]



Obr. 3: Strukturální vzorce pro (a) MABr a pro (b) FAI. [6, 9]

Formamidinium (FA)

Jedná se o organickou sloučeninu s obecným vzorcem CH_5XN_2 . Za písmenem X stojí halogenid a to chlor, brom, či jod. Jedná se o bílý, či lehce zbarvený prášek. Aplikace má podobné jako MA. Formamidium bromid a jodid je využitelný jako prekurzor pro výrobu perovskitů využitelných ve fotovoltaických aplikacích. [9]

Kation cesný (Cs^+)

Cesium je alkalický prvek s vysokou reaktivitou. V přírodě se vyskytuje pouze ve sloučeninách ve formě Cs^+ , což je zapříčiněno jeho vysokou reaktivitou. Vysoká reaktivita a nestálost cesia jsou také důvody jeho minimálního praktického využití. Průmyslově je využito do zdrojů ultrafialového záření a na výrobu fotočlánků. [10, 11]

Centrální atom

Používané kovy se řadí do IV. A skupiny. Elektronová konfigurace jejich valenční elektronové slupky je ns^2np^2 . Toto má za následek preferenci tvorby sloučenin v oxidačním stavu II a IV. Germanium je polokov a cín s olovem jsou kovy. Nejrozšířenějším prvkem z těchto tří je olovo. Germanium se využívá mimo jiné jako polovodič v elektrotechnice. Cín a olovo jsou využívány k přípravě slitin. [11, 12]

Halogenidové anionty

V perovskitovém materiálu se mohou vyskytovat anionty jodu, chloru, či bromu. Tyto prvky se všechny řadí mezi nekovy a patří do skupiny halogenů. Halogenům chybí právě jediný elektron k dosažení elektronového oktetu a tento deficit způsobuje vysokou elektronegativitu. Tato vysoká elektronegativita má poté za následek zvýšenou reaktivitu a schopnost vytvářet lehce anionty. Halogeny se řadí mezi jedovaté látky. Chlor je možno využít například pro výrobu polykarbonátů, či PVC. Jod je hojně využíván jako dezinfekční přípravek v lékařství. Velmi významné využití bromu je ve formě bromidů, jež mají uplatnění ve fotografické chemii. [4, 13]

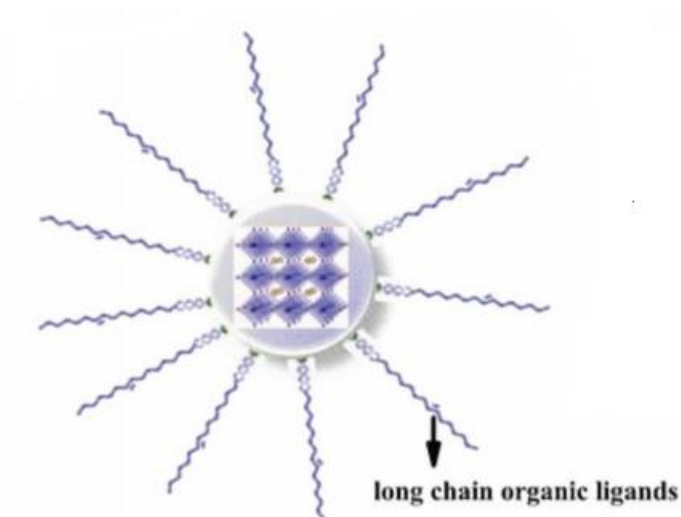
H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uns	Uuo

Obr. 4: V tabulce jsou vyznačeny potenciální prvky, jež by mohly nahradit olovo jako centrální atom. Oranžová barva zvýrazňuje prvky zkoumané Filipem a kolektivem, které již byly použity k náhradě olova. Využití zeleně zvýrazněných nepřechodných kovů a modře zvýrazněných přechodných kovů je zvažováno pouze výpočty. [14]

2.1.2 Povrchově stabilizační činidla

Velikost a tvar perovskitových nanočástic mohou být ovlivňovány při přípravě různými variacemi poměrů mezi přidávanými komponenty základní struktury a povrchově stabilizačními činidly (struktura v Obr. 5). Nanočástice jsou také ovlivněny druhem přidávaných povrchově stabilizačních činidel. Mohou to být primární amidy s dlouhým řetězcem, s rozvětveným řetězcem, či aminokyseliny. V této práci jsou používány ke stabilizaci jako povrchové ligandy kyselina hexanová, či olejová v kombinaci s hexylaminem nebo n-octylaminem, či 2-ethyl-1-hexylaminem. Všechny tyto látky pak určují, jaký druh nanočástic vznikne. Mohou vzniknout kvantové tečky, nanokrychle, nanotyčky, či nanodestičky. Tato práce se zaměřuje především na kvantové tečky. [4, 15]

Bylo prokázáno, že povrchové skupiny, jako jsou alifatické uhlovodíkové řetězce, aminy ($-NH_2$) a zbytky karboxylové kyseliny ($-COOH$) zastávají klíčovou roli při stabilizaci perovskitových kvantových teček v rozpouštědlech (např. toluen). Po čištění, jež bylo provedeno dvakrát a vícekrát bylo prokázáno, že povrchové skupiny postupně mizely a kvantové tečky měly tendence agregovat, což postupně vede ke ztrátě účinku kvantového omezování. Nejjednodušší a neúčinnější způsob, jak zvýšit stabilitu perovskitových nanočástic je povrchové zapouzdření, například do polymethylmethakrylátu. [1]



Obr. 5: Základní struktura perovskitové částice s navázaným organickým ligandem [4]

2.2 Optické vlastnosti

2.2.1 Fotoluminiscence

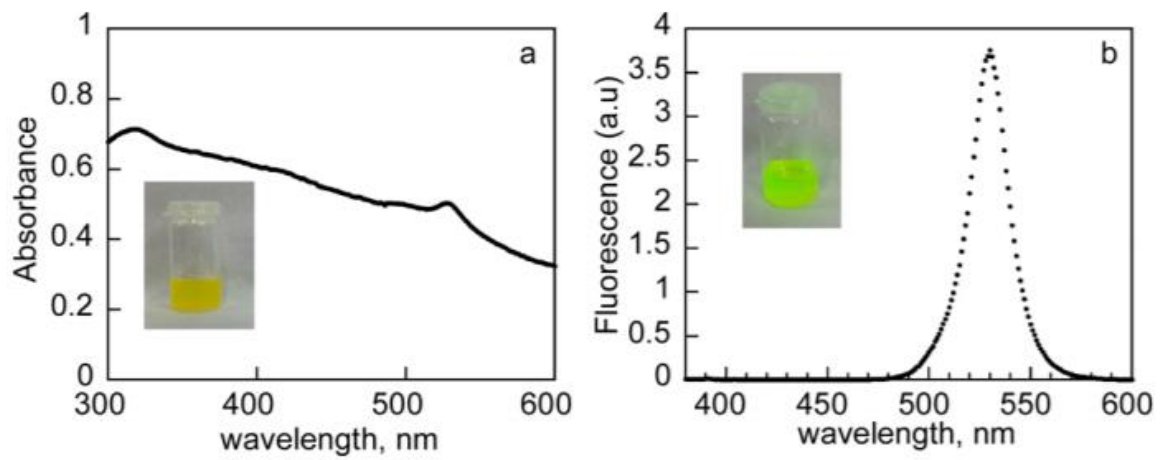
Slovo fotoluminiscence pochází od slova luminiscence, což je odvozené od latinského lumen neboli světlo. Poprvé byl tento pojem použit fyzikem Eilhardem Wiedemannem v r. 1888. Označil jím tehdy všechny světelné jevy, u nichž vyzáření světla nemělo souvislost s růstem teploty. Pojem luminiscence je tedy protikladem k inkandescenci (tepelnému záření). Luminiscence jako taková se dá rozdělit do několika druhů, podle druhu buzení například sonoluminiscence, radioluminiscence, či kryoluminiscence. Tato práce se zabývá druhem luminiscence nesoucím název fotoluminiscence. [16, 17]

Fotoluminiscence je vyvolána absorpcí nejčastěji elektromagnetického záření. Vnější zdroj záření způsobuje excitaci atomu, který se poté vrací zpět na původní energetickou úroveň. Částice světla jsou vyzařovány v okamžiku, kdy se atom vrací na původní úroveň. Fotoluminiscenci je pak dále možno rozdělit na dva druhy: fluorescenci a fosforescenci. [18, 19]

Při fluorescenci dochází k vyzáření světla o nižší energii. To je způsobeno tím, že poloha jader atomů po absorpci energie, nemusí odpovídat minimální energii molekuly v excitovaném stavu vlivem preference vibračních stavů vyžadujících minimální prostorové změny. V důsledku toho dochází k relaxaci, to je jev, kdy jádra atomů zaujmou energeticky nejvýhodnější pozici až dodatečně po přechodu elektronu. [20, 21]

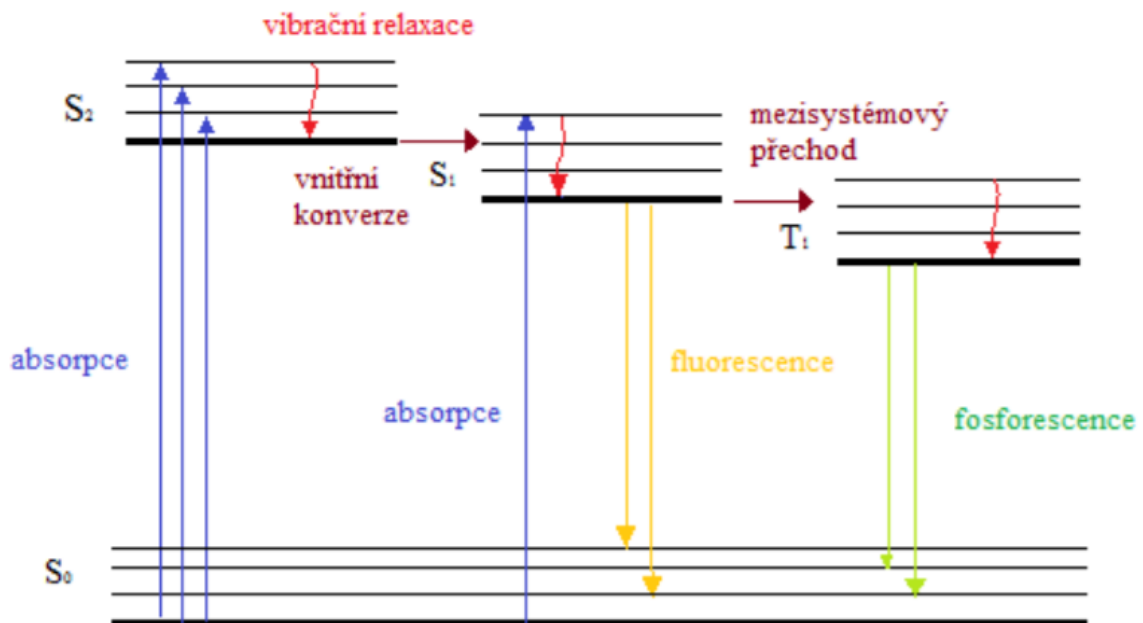
Rozdíl mezi fluorescenčním a fosforescenčním zářením je možné sledovat pouhým okem a tímto rozdílem je doba dohasínání po vypnutí zdroje světla. Fluorescence budí dojem, že

dohasíná téměř okamžitě, zatímco u fosforescence může záření vytrvat i v jednotkách až stovkách sekund. [20, 21]



Obr. 6: Demonstrace absorpčního a emisního fluorescenčního spektra dle výzkumu [5]

Přechody obecně znázorňujeme v tzv. Jablonského diagramu, který zobrazuje jednotlivé energetické hladiny a přechody mezi nimi v Obr. 7. [22]



Obr. 7: Jablonského diagram [23]

2.2.2 Excitony

Při pohlcování energie v izolátorech a polovodičích není nutným výsledkem vždy vznik samostatného elektronu a díry. Pohlcovaná energie se nejčastěji vyskytuje ve formě fotonu a někdy může vznikat takzvaný exciton. Exciton je kvazičástice, kde se jedná o vázaný stav elektronu a kladně nabitě díry. Jde o podobný princip, kdy je elektron vázaný v atomu vodíku, ale zde je elektron vázán k díře. Elektron zastává funkci částice se záporným nábojem a díra pak funkci částice s kladným nábojem. Následně jsou pak tyto částice vzájemně přitahovány elektrostatickou silou. Důsledkem takto vázané dvojice, jež se pohybuje prostorem, je šíření energie bez šíření náboje. [24, 25]

Excitony se dají rozlišit na tři druhy, jež jsou popsány níže. Všechny druhy excitonů jsou charakteristické luminiscenčními projevy, jež jsou odvozeny od vlastností příslušného excitonu. Pro excitony je typická velice krátká doba života, často se pohybující v řádech nanosekund. Po uplynutí tohoto času dochází ke vzniku charakteristického záření, luminiscence, což je důsledek rekombinace elektronu s dírou. Pojmem rekombinace je myšlen stav, kdy se elektron, jenž byl vypuzen z valenčního pásu, vrací právě do tohoto pásu z pásu vodivostního a je tak zaplněno místo po díře. Excitony se vyskytují v izolantech, některých kapalinách, ovšem nejčastěji se vyskytují v polovodičích. [24, 25]

Druhy excitonů

Excitony, jež mají malou vzdálenost mezi elektronem a dírou se označují jako Frenkelovy excitony. Rozměr excitonu je zde srovnatelný s mřížkovou konstantou. Excitační energie tohoto druhu je vždy vázána na jeden konkrétní iont nebo atom krystalu. Proto se také někdy označují jako lokalizované excitony. Tento druh excitonů je typickým pro alkalické halogenidy (izolátory). [24, 25]

Excitony rozměrově významně větší, než je mřížková konstanta se označují jako Wannier-Mottovy excitony. Excitační energie tohoto druhu náleží většímu množství atomů a iontů a není lokalizována ke konkrétnímu krystalu či molekule. Excitony se pak mohou poměrně volně přesouvat prostorem. Proto se také někdy označují jako volné excitony. Tento druh je typickým například pro germánium (polovodiče). [24, 25]

Posledním druhem jsou excitony s přenosem náboje. Tento druh se nejčastěji vyskytuje v iontových krystalech, jelikož je nutná přítomnost aniontů a kationtů v mřížce. Jsou potřebné z toho důvodu, že před vznikem samotného excitonu dochází k odtržení elektronu od mřížkového aniontu. [24, 25]

2.2.3 Realizované studie

V následujících podkapitolách jsou uváděny výzkumy, ve kterých byly připraveny materiály, na kterých byly demonstrovány fotoluminiscenční a excitonické vlastnosti kvantových teček.

Excitonické vlastnosti

Specifickým rysem koloidních kvantových teček jsou jejich excitonické vlastnosti, které jsou značně propojeny s fotoluminiscenčními vlastnostmi. Vazebná energie excitonu je důležitý parametr pro charakterizaci excitonických rysů. [26]

Podle provedeného měření dle výzkumu [26] se pohybovala extrahovaná vazebná energie objemového $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ okolo 65 MeV, což je dostatečně velké množství k tomu, aby vykazovalo excitonické efekty. Oproti tomu se pohybuje extrahovaná vazebná energie $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ kvantových teček okolo 365 MeV, což je téměř šestinásobná hodnota energie objemových materiálů. Předšlé výzkumy [27] naznačují, že fotoluminiscence $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ kvantových teček pochází z excitonové rekombinace. [26]

Dynamika excitonů v perovskitových kvantových tečkách byla zkoumána pomocí absorpční spektroskopie. Scholesova výzkumná skupina [28] v závěru ustanovila, že hybridní perovskitové kvantové tečky (kombinující organické a anorganické materiály) prokazují podobnou excitonickou dynamiku jako perovskitové vrstvy. Z výsledků analýzy skupina připisovala druhy s krátkou životností fotoluminiscence elektroabsorpci nebo Starkovu jevu vyvolanému nábojem. Druhy s dlouhou životností fotoluminiscence skupina přisuzovala excitonové rekombinaci. Zhangova skupina [29] studovala excitonovou dynamiku perovskitových kvantových teček při použití dvou různých povrchově stabilizačních činidel. Ve výsledku zjistili, že výběr stabilizačního činidla velmi význačně ovlivňuje excitonickou dynamiku a výtěžky kvantového pole. Na základě těchto výsledků bylo shrnuto, že excitonová vazebná energie v kvantových tečkách vzrůstá se snižující se velikostí. [5, 26]

Na rozdíl od objemových materiálů, perovskitové kvantové tečky spíše inklinují k vytváření stabilních excitonů při pokojové teplotě, což přispívá k vysokým kvantovým výtěžkům. Tyto výtěžky jsou přibližně 80 %. Zhangem a kolektivem [29] prováděná měření prokázala, že v dynamice kvantových teček dominuje režim excitonové rekombinace. [26, 30]

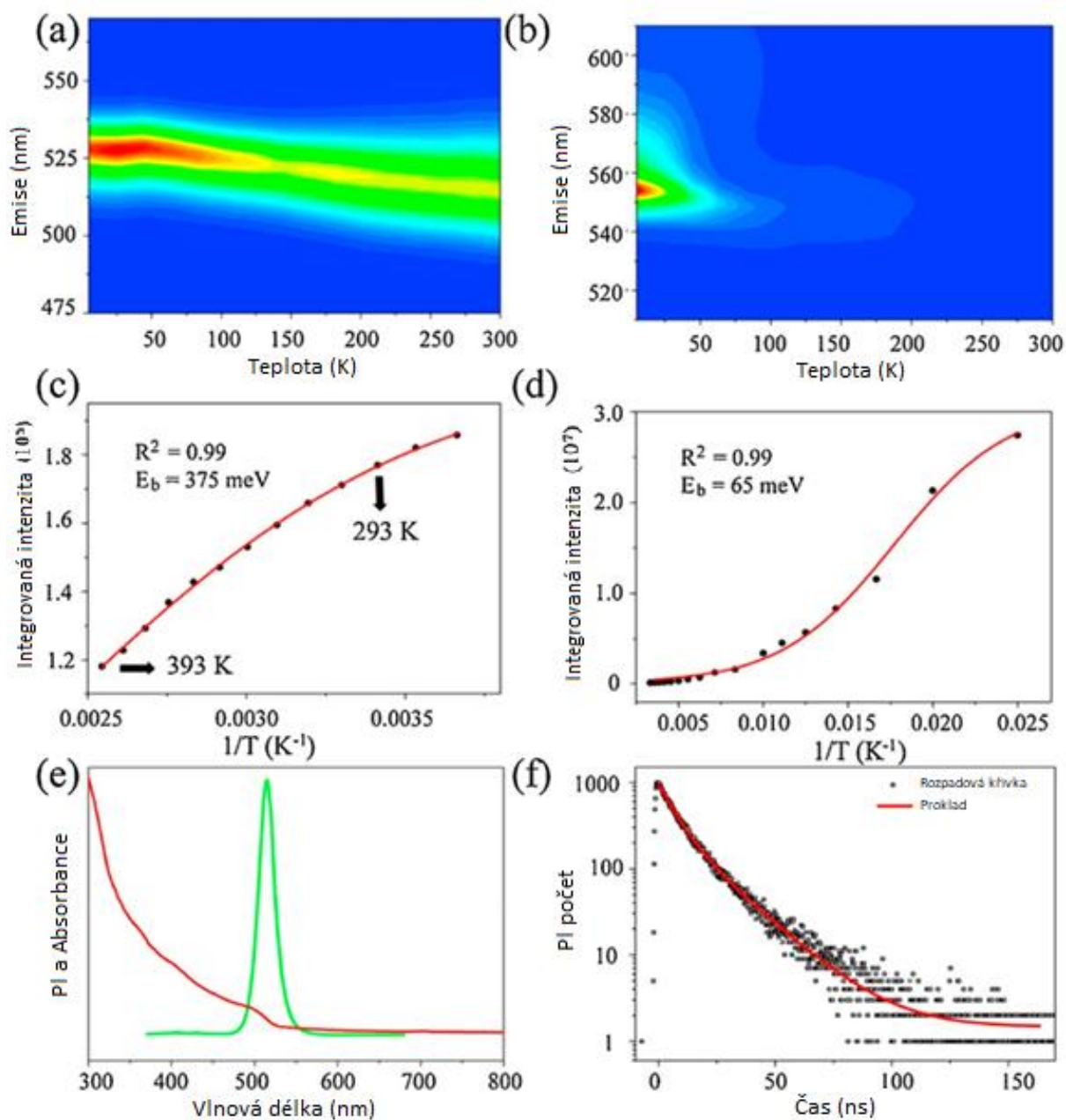
Fotoluminiscenční vlastnosti

Ve výzkumu [26] bylo zkoumáno fotoluminiscenční a optické absorpční spektrum $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ kvantových teček. V absorpčním spektru byl pozorován zřetelný excitonický absorpční vrchol při vlnové délce 505 nm. Fotoluminiscenční emise dosáhla vrcholu při vlnové délce 515 nm. Pozorovaný Stokesův posun byl malý (přibližně 49 nm) a značil, že fotoluminiscenční emise kvantových teček pocházela přímo z excitonové rekombinace. Fotoluminiscenční křivka rozpadu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ kvantových teček může být popsána pomocí nelineární regrese. Tento popis přiřadil čas fotoluminiscenci s dlouhou životností 18 ns (36,4 %) a fotoluminiscenci s krátkou životností 6,6 ns (63,6 %). [26]

Podle studie vysoce luminiscenčních CdSe kvantových teček, byla dlouhá životnost přičítána excitonové rekombinaci se zapojenými povrchovými stavy, což bylo způsobeno stabilitou excitonů při pokojové teplotě. Oproti tomu krátká životnost byla připisována rekombinaci původně generovaných excitonů při absorpci světla. [31]

Běžná fotoluminiscenční rozpadová životnost $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ kvantových teček byla mnohem menší než u tenkého filmu (přibližně 100 ns), což potvrzuje, že fotoluminiscenční rozpad těchto teček primárně pochází z excitonové radiativní rekombinace. [26]

Pro získání vysoce luminiscenčních kvantových teček jsou, kromě excitonové vazebné energie, také velmi důležité povrchové vlastnosti. Ve studii [26] bylo zjištěno, že povrch $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ kvantových teček byl bohatý na halogeny. Povrchové defekty jsou tak dobře uzavřeny a halogeny (bromidy, chloridy) inhibují excitované elektrony, které pak nejsou ihned zachyceny povrchovými defekty, což vede ke zlepšení výtěžků kvantového pole. [26]



Obr. 8: Teplotní závislost PL spektra pro (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ QDs a (b) objemového $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Integrovaná intenzita fotoluminiscence jako funkce teploty (c) QDs (273 – 393 K) a (d) objemné látky (50 – 300 K). (e) PL a optické absorpční spektrum $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ QDs. (f) Časově rozlišený rozpad PL a odpovídající křivka $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ QDs. Upraveno z [30]

2.2.4 Doprovodné jevy

Starkův jev

V případě, že jsou vyzařující atomy, ionty nebo molekuly vystaveny silnému elektrickému poli dochází k rozdělení spektrálních čar. Tento jev se nazývá Starkův jev a byl objeven německým fyzikem Johannesem Starkem v roce 1913. [32]

Stokesův posun

Je pozorován rozdíl mezi energiemi absorpce a emise. Emisní vyzářená energie je typicky menší oproti energii, jež je pohlcena při absorpci. Tento rozdíl v energiích je zapříčiněn tím, že látka je vybudena na vyšších energetických hladinách, než odkud vychází emise záření. Fluorescence je pak pozorována na vyšších vlnových délkách, než kterými byla látka schopná fluorescence (fluorofor) excitována. Stokesův posun je pak označení rozdílu energií mezi maximy emisního a absorpčního pásu. [19]

Potenciálová jáma

Ve fyzice potenciálová jáma ohraničuje oblast prostoru, ve které je potenciální energie částice menší než mimo tuto oblast. Mezi charakteristiky potenciálové jámy se řadí šířka, neboli vzdálenost, ve které se projevuje působení přitažlivých sil a hloubka, která se rovná rozdílu v potenciálních energiích částic na „hraně“ a „dně jámy“. Dno jámy odpovídá minimální potenciální energii. Hlavní vlastnost potenciálové jámy je její schopnost omezit částice, jejichž celková energie je menší než hloubka studny. Taková částice se pak bude v potenciálové jámě vyskytovat ve vázaném stavu. [33]

Kvantové vězení

Zvýšení energetického rozdílu mezi energetickými stavy a zakázaným pásem je vyvoláno kvantovým vězením. Jedná se o jev, který je pevně spjatý s vlastnostmi materiálu, konkrétně optickými a elektrickými. Kvantové zadržování probíhá u materiálů, jejichž velikost je většinou 10 nanometrů a méně. Zakázaný pás se zvětšuje se zmenšováním velikosti nanostruktury. Tento konkrétní jev vyplývá z toho, že elektrony a díry jsou stlačeny do dimenze, která se blíží kritickému kvantovému rozměru, jež se nazývá excitonový Bohrov poloměr – jedná se o vzdálenost díry a elektronu v základním stavu. [24, 34]

Hranice zrna

Jedná se o rozhraní mezi dvěma zrny nebo krystaly v polykrystalickém materiálu. Hranice zrn jsou defekty v krystalové struktuře a mají tendenci snižovat elektrickou a tepelnou vodivost materiálu. Hranice zrna jsou obvykle výsledkem nerovnoměrného růstu, když pevná látka krystalizuje. Velikost zrna se pohybuje od 1 μm do 1 mm. [35]

2.3 Úprava optických vlastností

Univerzálnost perovskitových nanočástic spočívá ve velkém množství parametrů, které ovlivňují jejich optické a elektronické vlastnosti. Patří mezi ně velikost částic, dimenzionalita a chemické složení. Obecně platí, že halogenidové perovskity vykazují vynikající emise barev v rozmezí vlnových délek (390 – 1 050) nm. Tato emise je snadno laditelná, jeví vysokou barevnou čistotu a má vysoké fotoluminiscenční kvantové výtěžky, jež dosahují téměř 100 %, což poté záleží na druhu perovskitových nanočástic. Perovskity mají také vysoký absorpční koeficient. Úpravy optických vlastností můžeme dosáhnout chemickou cestou, či změnou velikosti nanočástic. Dále popisované lazení se týká většinou 3-D hybridních perovskitů, ale laditelná emise světla byla prováděna kontrolovanou změnou velikosti a tvaru i u 2-D vrstvených perovskitů a perovskitových nanočástic. [1, 4]

2.3.1 Chemické úpravy

Dá se zde aplikovat ladění (band-gap tuning) pásové mezery, čímž je myšlena změna chování zakázaného pásu. Jedním ze způsobů, jak toho dosáhnout, je chemickou cestou, kdy je upravováno složení halogenidového substituentu X v perovskitech typu ABX_3 , jejichž složení bylo popsáno již výše. [4]

Může být použita směs halogenidů a schopnost ladit pásovou mezeru poté vychází ze změny halogenidových poměrů (Br:Cl nebo Br:I), to poté umožňuje syntézu smíšených halogenidových perovskitů, u kterých můžeme řídit absorpce a emise v celém viditelném spektru. Může však dojít k fázové segregaci v přítomnosti světla. Tento jev pak nepříznivě ovlivňuje provoz a spolehlivost optoelektronických zařízení. Tato nestabilita vyplývá z halogenidové migrace pod nepřetržitým osvětlením, která má za následek fázovou segregaci. Další problém může nastat, pokud je potřeba použít dva nebo více druhů perovskitových částic pro jakékoliv praktické aplikace. Zde se poté halogenidová migrace stává problematickou. Při celkové nebo částečné záměně kationtu kovu dochází též k ladění mezery v pásu, podobě jako u halogenidů. [4, 14]

Změna v „A“ kationtu (například z MA na FA) také mění šířku zakázaného pásu, díky zesílenému účinku vodíkové vazby mezi kationtem a anorganickou oktaedrickou sítí, což má za následek modifikaci iontového/kovalentního charakteru Pb/X vazby. [4]

2.3.2 Úpravy změnou velikosti částic na základě kvantového omezování

Kvantové tečky jsou třídou materiálů, ve kterých lze prokázat účinky kvantové mechaniky. Jsou to velmi malé polovodičové krystaly řádově velikosti nanometrů, které obsahují jen sto až tisíc atomů. Výsledkem je, že pevně omezují elektrony nebo páry elektron-díra zvané excitony ve všech třech rozměrech. Účinky kvantového omezování začínají být pozorovány, když se jedna dimenze nanočástic blíží de Broglieho vlnové délce elektronů a děr v objemovém polovodiči. Respektive jsou pozorovány, když je velikost částice příliš malá na to, aby byla srovnatelná s vlnovou délkou elektronu. [4, 36, 37]

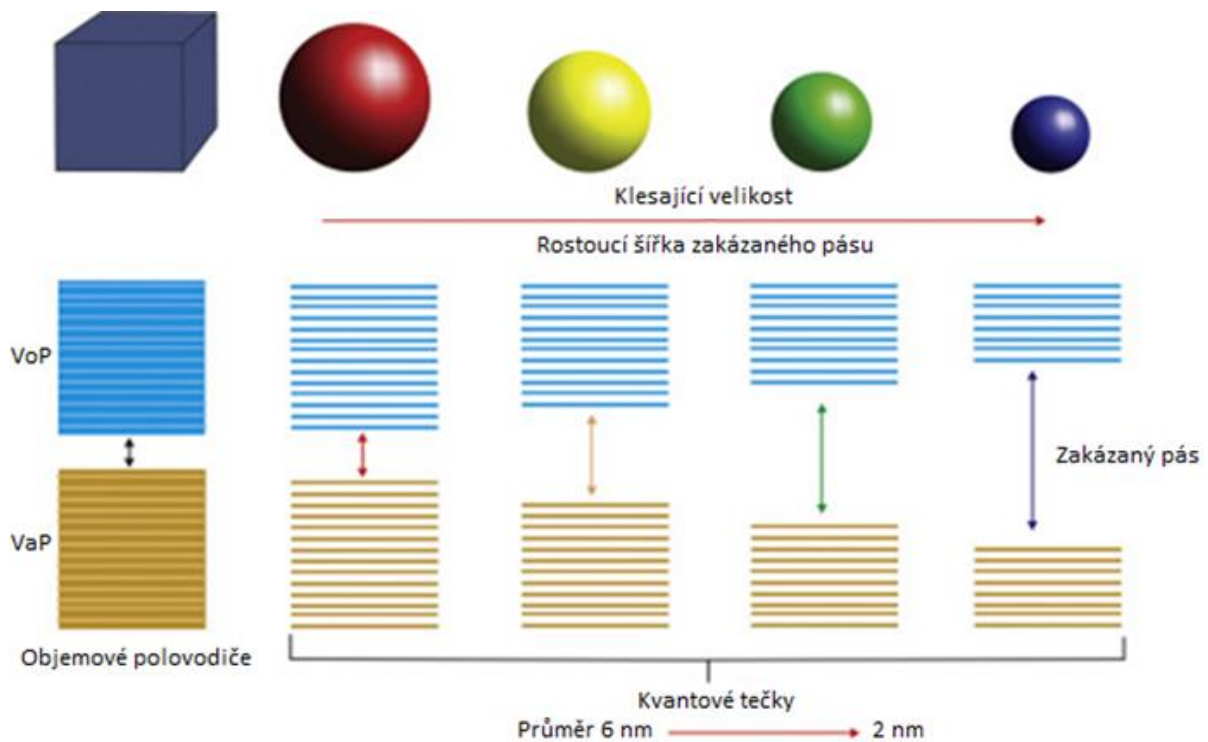
Kromě „klasických“ bariér způsobených elektrickými silami existují i bariéry v hmotě způsobené účinkem kvantového omezování. Kvantové omezování vede k diskrétním energetickým hladinám v jednotlivých atomech oddělených „zakázanými“ energetickými mezerami. Jako příklad je uveden nejjednodušší systém materiálu, kterým je atom vodíku. Skládá se pouze z jednoho protonu a jednoho elektronu. V atomu vodíku jsou přítomny klasické i kvantové bariéry. Elektron je uzavřen v úzké jamce obklopené klasickou bariérou kvůli elektrostatické síle mezi pozitivně nabitým protonem a negativně nabitým elektronem. Vzhledem k velmi malé šířce jamky mohou elektrony zabírat pouze určité diskrétní energetické úrovně oddělené energetickými mezerami. Tyto energetické mezery pak tvoří kvantové bariéry. [38]

Účinky kvantového omezení popisují elektrony z hlediska energetických hladin, potenciálových jam, valenčního pásu, vodivého pásu a pásové mezery a dle elektronových energií. Existuje obecné pravidlo, že zakázaný pás polovodičů skupiny II-VI se zužuje s tím, jak se atomy stávají těžšími. V případě nanočástic o průměru (2 – 10) nm se zakázaný pás zvětšuje v důsledku vlivu kvantové velikosti ve srovnání s objemovými polovodiči a vede k různým fluorescenčním barvám odrážejícím malé rozdíly ve velikosti částic. [36]

Optoelektronické vlastnosti kvantových teček jsou určovány jejich velikostí a tvarem a mění se v závislosti na těchto proměnných. Například, když jsou kvantové tečky excitovány fotonem energie $h\nu$ (kde ν je frekvence dopadajícího fotonu a h Planckova konstanta), ty s relativně větší

velikostí kolem (5 – 6) nm emitují energii ve vlnové délce oranžové nebo červené. Menší kvantové tečky emitují kratší vlnové délky v modrém nebo zeleném rozsahu. [37]

V důsledku toho lze tyto vlastnosti specificky vyladit tak, aby měly požadovaný výstup, změnou velikosti a tvaru tečky. Obr. 9 ilustruje změnu zakázaného pásu kvantové tečky v závislosti na změně velikosti. [38] Účinek kvantového omezení mění vlastnosti polovodiče tak, že fotony jsou absorbovány v jedné vlnové délce a přenášeny na jinou. Z tohoto důvodu jsou tyto materiály velmi zajímavé kvůli jejich aplikacím jako zařízení emitující světlo. [39]



Obr. 9: Změna zakázaného pásu kvantové tečky v závislosti na změně velikosti. Upraveno z [37]

2.4 Příprava perovskitových nanočástic

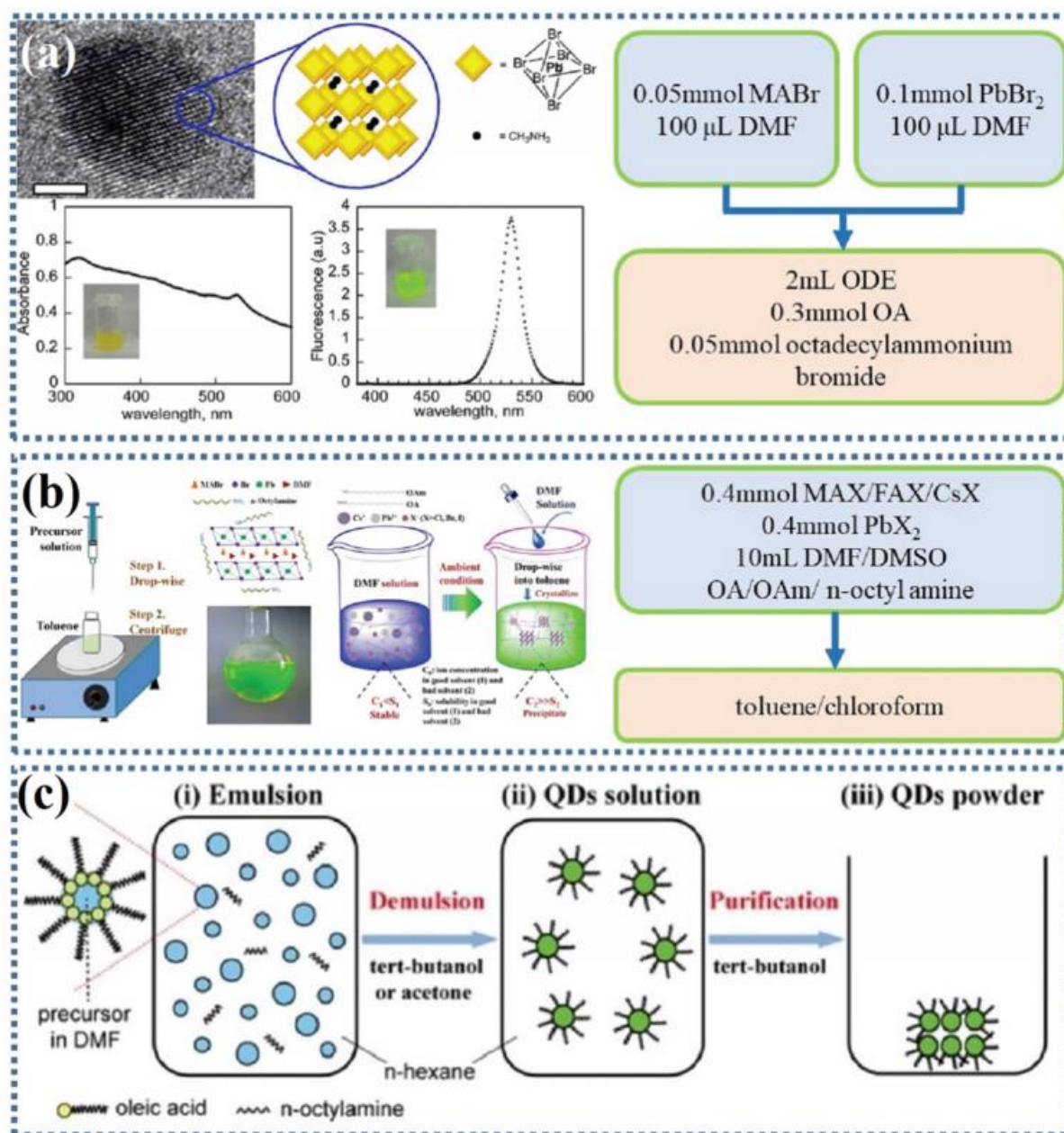
V posledních letech byla připravena celá řada monodisperzních luminiscentních perovskitových nanomateriálů. Byly syntetizovány pomocí reakčních procesů v roztoku. Úprav morfologie, optických a elektronických vlastností perovskitových nanočástic lze snadno dosáhnout přesným nastavením experimentálních podmínek, za jakých jsou částice připravovány. Řadí se mezi ně chemické složení prekursoru, koncentrace, reakční teplota a čas. [1, 4]

Bylo již provedeno značné množství postupů příprav koloidních perovskitových nanočástic. V zásadě rozlišujeme dva základní druhy přípravy nanočástic. První druh nevyžaduje dodání energie navíc. Patří zde příprava pomocí ligandu (ligand-assisted reprecipitation = LARP), a emulzní metoda. Druhý druh vyžaduje dodání energie a přísluší zde precipitace pomocí rozpouštědla, solvotermální syntéza, využití ultrazvuku, či metoda hot-injection. Detailnějšímu popisu se věnují následující kapitoly. [1, 4]

2.4.1 Prvotní příprava precipitací pomocí rozpouštědla

Pe'rez-Prieto a spolupracovníci [5] uvedli jednoduchou strategii pro přípravu koloidních MAPbBr₃ nanočástic s kubickou strukturou krystalu perovskitu. Počáteční snahy o přípravu koloidních MAPbBr₃ nanočástic zahrnovaly přidání perovskitových prekursorů do precipitačního činidla. Velikost vzniklých nanočástic může být ovlivněna amidovým ligandem s dlouhým řetězcem. Kyselina olejová poté potlačuje agregaci a zajišťuje stabilitu koloidu. Těmito počátečními prekuzory byly bromid olovnatý (PbBr₂) a methylammoniumbromid (MABr) a byly zároveň smíchány s kyselinou olejovou a octylaminem. Všechny tyto látky poté byly rozpuštěny v nekoordinačním rozpouštědle oktadecylenu (ODE). Poté byla pro zahájení precipitace směs prekursorů precipitována v acetonu při 80 °C. [1, 4]

Získané nanočástice byly v koloidním roztoku stabilní po dobu tří měsíců a jejich kvantový výtěžek byl 20 %. Absorpční vrchol zde byl při 527 nm a emisní vrchol při 530 nm. Zisku vyššího kvantového výtěžku (až 83%) bylo dosaženo optimalizací molárního poměru OABr:MABr:PbBr₂ (8:12:5), ale zároveň byl zachován původní molární poměr 1-oktadecanu:PbBr₂ na 62,6:1. Podrobný experimentální postup je uveden na Obr. 10a. Tato metoda byla následně rozvinuta do LARP metody a emulzní syntézy. [1, 4]



Obr. 10: Znárodné prípravy kvantových teček precipitací pomocí rozpouštědla (a), precipitací pomocí ligandu (b) a emulzní metodou (c). [1]

2.4.2 Precipitace pomocí ligandu (LARP)

Jak je uvedeno na Obr. 10b, lze LARP realizovat jednoduchým nalitím dvou roztoků prekurzorů do nádoby, aby došlo k vyvolání precipitace při pokojové teplotě. Pro tuto metodu je typický vznik kvantových teček. Běžné pro syntézu MAPbBr₃ kvantových teček je, že směs PbBr₂, MABr, n-oktylaminu (OM) a kyseliny olejové (KO) jsou rozpouštěny v DMF, aby byl získán čirý roztok prekurzorů. Poté je určité pevné množství prekurzorového roztoku za intenzivního míchání nakapáno do toluenu. Po tomto kroku vzniká žluto-zelený koloidní roztok, jenž indikuje proces agregace prekurzorů na nanočástice. Tuto metodu poprvé uvedli Zhong

a spolupracovníci [40] a může být rozšířena na přípravu MAPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Cl}/\text{Br}, \text{Br}, \text{Br}/\text{I}, \text{I}$) nanočástic. Tyto nanočástice poskytují laditelné emise v rozmezí od 407 do 734 nm v závislosti na použité variaci halogenů. [1]

Využitím této metody je získání MAPbX_3 kvantových teček s průměrným průměrem $3,3 \pm 0,7$ nm a absolutním kvantovým výtěžkem (KV) v rozmezí 50-70 %. Z měření fotoluminiscence v závislosti na teplotě je patrné, že zlepšení kvantového výtěžku, v porovnání s mikrometrickými objemovými částicemi (2 až 8 μm , KV <0,1 %) je přičítáno zvýšení vazebné energie (z ≈ 65 meV na ≈ 375 meV) v důsledku zmenšení velikosti a vhodné chemické pasivace povrchu bohatého na brom (Br:Pb poměr 3,55 oproti 3,0). Také redukce doby fotoluminiscence kvantových teček oproti objemovým materiálům (≈ 6 oproti ≈ 100 ns) podporuje zářivou excitonovou rekombinaci. [4]

Způsob přípravy metodou LARP je jednoduchý a snadno proveditelný. Metoda vede k produkci kvantových teček s jasnou luminiscencí a vysokými kvantovými výtěžky při pokojové teplotě. Nicméně takto připravené tečky je obtížné oddělit od reakčního roztoku, především kvůli nestabilitě mnoha polárních rozpouštědel, jako je DMF, methanol a ethanol. To pak znesnadňuje jejich použití ve vysoko výkonových fotoelektrických zařízeních. Zajímavostí je, že u emulzní syntézy (jež je popsána níže) bylo prokázáno, že takto získané kvantové tečky mají kvantový výtěžek pohybující se okolo 80-92 % pro všechny koloidní roztoky různých šarží. Což bylo vyšší číslo než u vzorků vyrobených technikou LARP. [1]

2.4.3 Emulzní metoda

Emulzní metoda využívá především kapalinu k oddělení obou roztoků v mikroskopickém měřítku. Toho je dosaženo ve dvou krocích, jak je naznačeno na Obr. 10c.: tvorba emulze a demulsifikace. Konkrétně byla smíchána nemísitelná polární a nepolární rozpouštědla, společně s povrchově aktivními látkami za vzniku emulze. Následně byl přidán demulgátor (jako je terc-butanol nebo aceton), který vyvolal promíchání roztoku a následnou krystalizaci kvantových teček. V praxi se tedy reaktanty MABr a PbBr_2 dispergují v DMF a je přidán hexan, který působí jako nemísitelné rozpouštědlo, za účelem vzniku emulzního systému. Následně se přidáním demulgátoru vytvoří roztok kvantových teček. Kvantové tečky mohou být následně vysráženy přidáním fixního množství terc-butanolu. [1]

Zajímavé je srovnávání principů emulzní metody s LARP metodou. U LARP metody je tento proces syntézy realizován přidáním dobrého roztoku do špatného rozpouštědla. Roztoky jsou čiré a ionty krystalizují v přesyceném prostředí. U emulzní metody je prekurzorový roztok

připraven pomocí přikapávání roztoku ABr-DMF a PbBr₂-DMF do směsného roztoku hexanu, KO a n-oktylaminu. Zajímavé je, že roztok DMF obsahující ionty A, Pb a Br je zapouzdřený povrchově aktivními látkami za vzniku emulze a poté je přidáván demulgátor na podporu růstu kvantových teček. Principy krystalizace jsou podobné, ale liší se procesy, kterými se dosahuje přesyceného prostředí. Byl učiněn závěr, že změna rozpustnosti vyvolaná mícháním rozpouštědla je zásadní proces řízení nukleace/růstu kvantových teček pro LARP metodu. Zatímco mikroreaktory vyrobené mícháním rozpouštědla jsou předpoklad k vyvolání krystalizace kvantových teček pro emulzní metodu. [1]

Metoda emulze poskytuje lepší kontrolu nad perovskitovou krystalizací a tvoří se monodisperzní MAPbBr₃ kvantové tečky s laditelnou velikostí od 2 do 8 nm a absolutním kvantovým výtěžkem 80-92 %. Ačkoli tento druh syntézy koloidních nanočástic může vytvářet materiály s vysokým kvantovým výtěžkem ($\approx 100\%$), je tato metoda velice citlivá na reakční podmínky. Navíc výsledné nanočástice jsou často směsí různých tvarů, velikostí a morfologie což nepříznivě ovlivňuje jejich další případné aplikace. [4]

2.4.4 Metoda hot-injection

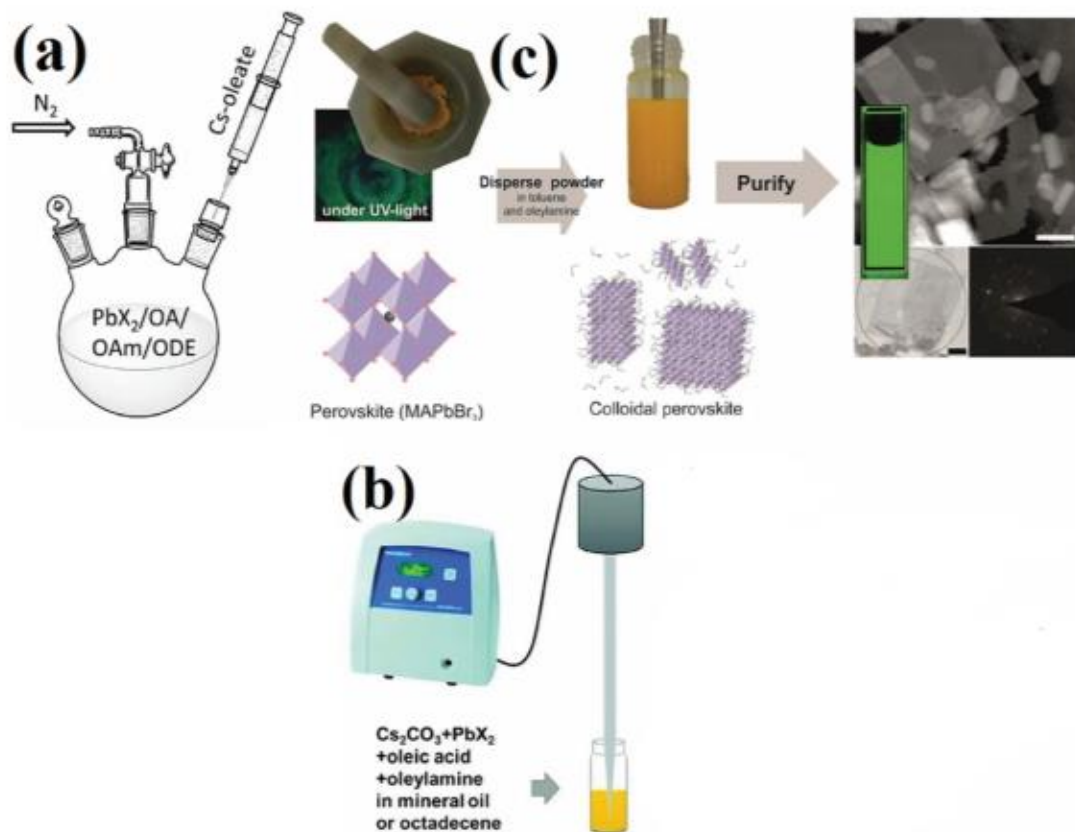
Protesce a kolektiv [41] poprvé syntetizovali perovskitové kvantové tečky za využití této metody, která se běžně využívá při syntéze tradičních polovodičových nanočástic. Roztok Cs-oleátového prekurzoru byl injektován do roztoku PbX₂ za určité teploty a ochrany inertních plynů. Koloidní roztok anorganických perovskitových teček CsPbX₃ byl vytvořen po několika sekundách ochlazením v ledové koupeli. Velikost a emisní barvu kvantových teček lze vyladit řízením reakční teploty a volbou halogenidových prvků. Tyto kvantové tečky vykazují vysoký kvantový výtěžek až 50-90 %. Tato metoda byla později rozšířena o úpravu souvisejících experimentálních kroků a byly připraveny hybridní kvantové tečky FAPbX₃. Při použití jódu získané FAPbI₃ kvantové tečky mohou překonat takzvanou „červenou perovskitovou zeď“, což je obvykle velká výzva, při zisku stabilních perovskitových nanočástic obsahujících jód, jež vykazují účinné emise v červené a blízké IR spektrální oblasti. [1]

2.4.5 Ultrasonická metoda

Jedná se o jednoduchou metodu bez použití polárních rozpouštědel. Ultrasonická metoda začíná jednoduchým smícháním oktadecenu, kyseliny olejové a oleylaminu společně s uhličitánem cesným a halogenidem olovnatým v práškové podobě. Následně probíhá sonifikace špičkou po dobu několika minut. Během reakčního procesu může být pozorována barevná změna roztoku a pod UV-světlem může být pozorována intenzivní fotoluminiscence pouhým okem.

Tento jev indikuje vznik perovskitových teček. Připravené kvantové tečky jsou následně purifikovány centrifugací při 9 000 ot/min po dobu 10 minut z důvodu eliminace nezreagovaných prekurzorů. Poté byly vzniklé sraženiny redispergovány v hexanu a dále centrifugovány při 2 000 ot/min až do odstranění velkých částic. [1, 4]

Syntéza se používá k přípravě CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br a I) perovskitových kvantových teček. Získané kvantové tečky vykazují jasnou fotoluminiscenci s kvantovým výtěžkem 75-92 %. [1, 4]



Obr. 11: Schématické znázornění syntézy metodou hot-injection (a) a ultrasonickou metodou (b a c).

Upraveno z [1]

2.5 Aplikace

Již několik let je v podvědomí vědecké společnosti zařazen koncept světelných diod, založený na kvantových tečkách (quantum dot light-emitting diodes QD-LEDs) a jejich fotoluminiscenčních a nebo elektroluminiscenčních schopnostech. Tento koncept vzbuzuje velké naděje především díky jejich barevné laditelnosti a emisnímu vrcholu s úzkým pásem. Použití systému QD-LED v podsvícení displeje z tekutých krystalů (LCD), může výrazně rozšířit barevnou škálu displeje a poskytovat zářivé barevné obrázky. [42]

Přestože již jsou kvantové tečky (na bázi CdSe) komerčně využívány v systému podsvícení, je to inovativní technika, která stále trpí komplikovaným přípravným procesem, nedostatečnou úpravou kvality povrchu a nepříjemně vysokou cenou přípravy vysoce kvalitních CdSe kvantových teček. Navíc vývoj vysoce výkonných (jasných, efektivních a stabilních) elektronických zařízení silně závisí na povrchových úpravách a laditelnosti zakázaného pásu, což se u těchto teček provádí ztěžka. [42]

Pro vyřešení těchto problémů začaly být zkoumány alternativní materiály s jednoduchým procesem přípravy. Halogenidové perovskity vykazují velkou laditelnost jejich vlnové délky od 400 do 800 nm a úzký pás emise, a právě tyto vlastnosti je činí potenciálními kandidáty na aplikace pro světlo vyzařující přístroje. Tyto materiály jsou zkoumány posledních 20 let, nicméně jejich použití v diodách emitujících světlo trpělo omezenými kvantovými výtěžky při nízké excitaci a pokojové teplotě, až do roku 2015. [42]

Od roku 2009 jsou tyto materiály studovány mnoha výzkumnými skupinami a byl učiněn velký pokrok, který znamenal z velké míry odstranění výše zmíněných nedostatků. U objemových perovskitových materiálů šlo dosáhnout vysokých kvantových výtěžků a jasné elektroluminiscence pouze při vysokých excitačních frekvencích nebo při vysoké hodnotě proudu, což byla překážka pro jejich aplikaci v zařízeních. Naopak anorganické polovodičové perovskitové kvantové tečky vykazují vylepšené fotoluminiscenční vlastnosti, což je důsledkem malého rozměru částic (srovnatelné s velikostí Bohrova poloměru excitonu) a také díky pasivaci povrchových defektů. [42]

V roce 2014 uvedli vědci [5] výrobu MAPbBr_3 a CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kvantových teček metodou hot-injection. Takto vyrobené tečky mají vysoké kvantové výtěžky, ale jejich komplikovaný výrobní proces znemožňuje spuštění hromadné výroby. V roce 2015 pak Zhongova skupina dosáhla průlomu [40]. Podařilo se jim syntetizovat MAPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kvantové tečky pomocí metody LARP při pokojové teplotě. Metoda je popsána

výše a je vhodná pro hromadnou výrobu. Potenciální aplikace nejen kvantových teček je ve světlo-emitujících diodách, fotodetektorech a laserech. [42]

2.5.1 Světlo emitující diody

Široká barevně laditelná emise halogenidových perovskitových kvantových teček umožňuje získat vysoký index podání barev. Úzké emisní pásmo halogenidových perovskitových kvantových teček umožňuje dosáhnout širokého barevného gamutu. [26]

Fosforem konvertované bílé světlo emitující diody (pc-wLED) se staly nejpoužívanějším zdrojem osvětlení, protože mají řadu výhod, mezi které se řadí vysoký jas, účinnost, energetická úspora, snadná výroba a dlouhá životnost. [1]

Pro příjemné vnitřní bílé osvětlení je vyžadováno, aby zdroje světla měly laditelnou korelovanou teplotu chromatičnosti (KTC) a vysoký index vykreslování barev. V současné době jsou hlavní pc-wLED konstruovány spojením čipu InGaN (s modrou emisí) s $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG: Ce^{3+}) žlutými fosfory a nebo červenými fosfory jako Eu^{2+} nebo Ce^{3+} dopujících nitridy a Mn^{4+} dopujících fluoridy. Perovskitové kvantové tečky se díky svým vlastnostem mohou chovat jako převaděče barev v pc-wLEDkách. Zhangova skupina [31] navrhla širokobarevné gamutové prototypy wLEDek, získaných kombinací MAPbBr_3 nanočástic se zelenou emisí a $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ fosforů s červenou emisí s modrým čipem. Tato kombinace zapříčinila bílou luminiscenci s barevnými souřadnicemi 0,33 a 0,27 a KTC 5 772 K. [1]

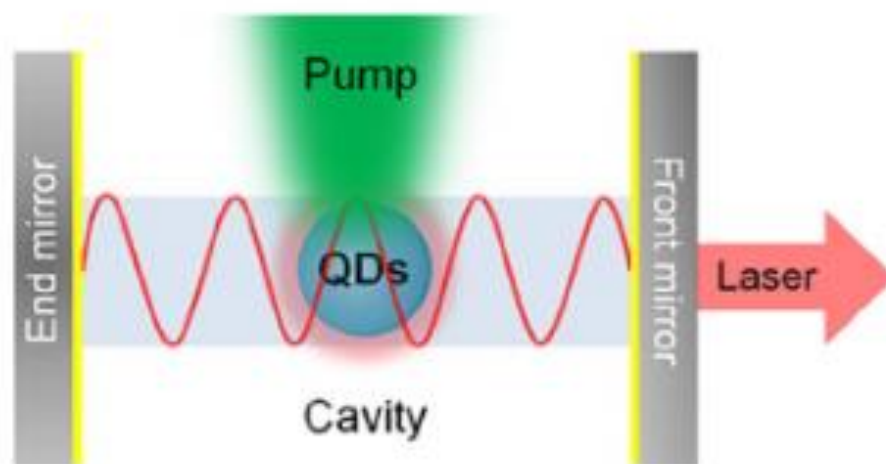
2.5.2 Fotodetektory

Fotodetektory jsou přístroje, které detekují a měří vlastnosti světla skrze fotoelektrický efekt. Perovskity s efektivní absorpcí, vysokým kvantovým výtěžkem a vysokou mobilitou nosiče náboje poskytují slibný potenciál pro aplikaci v citlivých a rychlých fotodetektorech. Většina výzkumů fotodetektorů se zaměřovala na perovskitové tenké vrstvy a monokrystaly. V současné době již byly vyvinuty fotodetektory založené na perovskitových nanočásticích. Jenomže s jejich použitím se objevuje úskalí, vycházející z vnitřních vlastností těchto nanočástic, a to velké množství hranic zrn. Tyto hranice zrn obsahovaly alarmující množství nábojových pastí, které způsobovaly nízkou mobilitu nosiče náboje ve vyrobených tenkých vrstvách s nanočásticemi. Vhodnou optimalizací postupu bylo následně dosaženo vzniku vysoce kvalitních perovskitových tenkých vrstev s nanočásticemi pro aplikaci ve fotodetektorech. Pro rozšíření potenciální aplikace těchto perovskitových nanočástic

v optoelektronice, doktor Ramasamy a kolektiv [43] poprvé vyrobili fotodetektorové zařízení s tenkou vrstvou s obsahem CsPbI₃ nanočástic. [1]

2.5.3 Lasery

Pokud laser pracuje, říká se, že dochází k lasingu. Prahová hodnota lasingu je nejnižší hodnota excitace, při které u výstupu laseru dominuje spíše stimulovaná než spontánní emise. Lasing pomocí kvantových teček byl poprvé zaznamenán v roce 1991 za použití CdSe nanočástic. Bylo prokázáno, že olověné halogenidové perovskity mají potenciální použití v laserech, jako materiály optického zisku. Profesor Zeng a kolektiv [44] poprvé použili koloidní anorganické CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) kvantové tečky v laserech jako ziskové médium. Obr. 12 zobrazuje schématické znázornění laserového zařízení, v němž jsou zakomponovány kvantové tečky. Zařízení se skládá z čerpacího zdroje (dutiny složené ze dvou zrcadel) a z kvantových teček jako ziskového média. [1, 45, 46]



Obr.12: Schématické znázornění laserového zařízení s kvantovými tečkami. [46]

3 Experimentální část

3.1 Příprava roztoků

Jako metoda přípravy byla použita LARP metoda, jež je popsána v rešeršní části práce. Byly připraveny dva typy perovskitových koloidních roztoků s nanočásticemi, a to bromidy (vzorky 1 až 7) a chloridy (vzorky 8, 9). Komponenty základní struktury:

- Methylammonium bromid $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich (DEU)
- Bromid olovnatý $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich (DEU)



- Methylammonium chlorid $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich (DEU)
- Chlorid olovnatý 98%, Sigma-Aldrich (DEU)



Pro dotvoření základní směsi prekurzorů pak byla použita stabilizační povrchová činidla:

- 2-Ethyl-1-hexylamine 98%, Sigma-Aldrich (DEU)
- Hexylamine 99%, Sigma-Aldrich (DEU)
- N-Octylamin 99%, Sigma-Aldrich (DEU)
- Kyselina hexanová $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich (DEU)
- Kyselina olejová $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich (DEU)

Jako rozpouštědlo byl použit dimethylformamid:

- N,N-Dimethylformamid $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich (DEU)

Jako precipitační činidlo byl použit toluen:

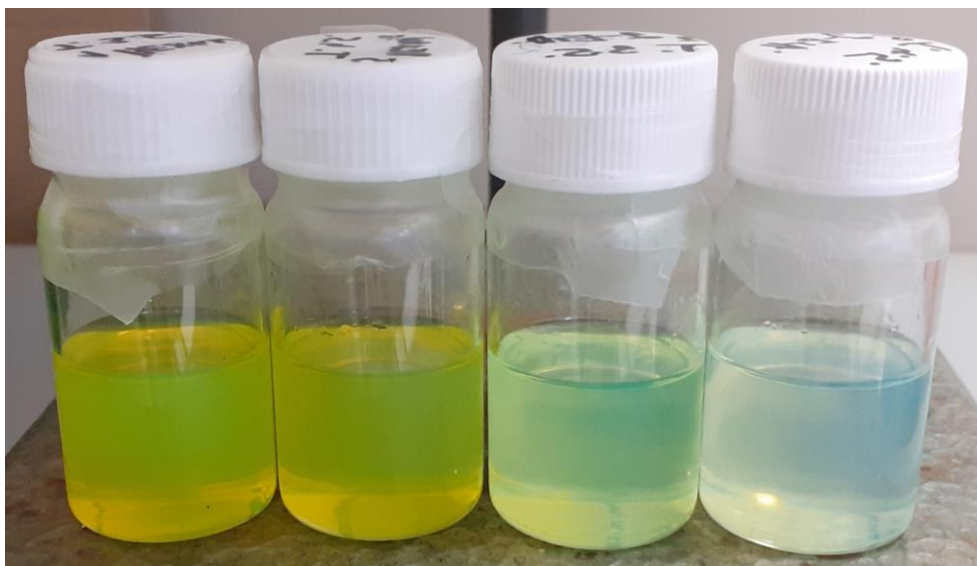
- Toluén 99%, Sigma-Aldrich (DEU)

Pro přípravu roztoku prekurzorů byly nejprve naváženy příslušné základní sloučeniny na analytických vahách. Látky byly vsypány do vialky. Následně byla přikapána stabilizační povrchová činidla. Poté bylo napipetováno 2,5 ml DMF (v případě chloridů 5 ml). Do vialky bylo přidáno míchadlo, byla zavřena víčkem a zapečetěna parafilmem. Následně byla vialka umístěna na magnetické míchadlo při 220 otáčkách. Přesné hmotnosti základních sloučenin a množství stabilizačních činidel jsou zapsány v tabulce (Tabulka 1).

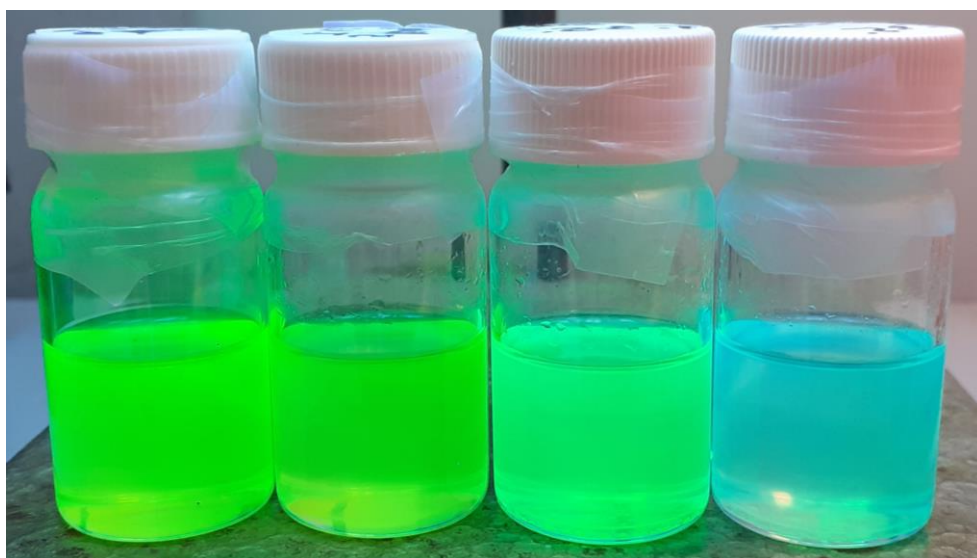
V digestoři byla mezitím připravena aparatura se studenou vodou, která byla položena na magnetické míchadlo. Bylo odměřeno 10 ml toluenu, který byl napipetován do vialky, která byla umístěna do studené vody (v případě chloridů pouze pokojová teplota). Následně bylo přidáno míchadlo a zapnuto míchání. Z vialky s roztokem prekurzorů bylo odměřeno přibližně 20 μl , v případě chloridů byly odměřeny 2 ml prekurzorového roztoku a tento obsah byl následně natáhnut do injekční stříkačky. Poté byl roztok přikapáván do toluenu, který je používán jako precipitační činidlo a docházelo k precipitaci a tvorbě perovskitových nanočástic. Již během přikapávání docházelo k změně barevnosti roztoku a to z čirého do světle zeleného, či lehce mléčně bílého v případě chloridů. Následně byla vialka uzavřena a opět zapečetěna parafilmem. Byl tak získán roztok perovskitových nanočástic. Roztoky byly připravovány při pokojové teplotě 25 °C.

Tabulka 1: Hmotnosti základních sloučenin a množství stabilizačních činidel

Vzorek 1, 2, 3		Vzorek 4, 5	
MABr	PbBr ₂	MABr	PbBr ₂
Hexylamin	Hexanová kys.	2-Ethyl-1-hexylamin	Hexanová kys.
16,4 mg	49,6 mg	16,6 mg	51,9 mg
15 μl	162 μl	18 μl	162 μl
Vzorek 6, 7		Vzorek 8, 9	
MABr	PbBr ₂	MACl	PbCl ₂
n-Octylamin	Olejobá kys.	n-Octylamin	Olejobá kys.
17,5 mg	85,6 mg	16,5 mg	74,2 mg
20 μl	500 μl	20 μl	500 μl



Obr. 13: Připravené roztoky s nanočásticemi před odstředováním. Vzorky zleva doprava: 1, 2, 3, 4.



Obr. 14: Roztoky s nanočásticemi pod UV lampou. Vzorky zleva doprava: 1, 2, 3, 4.

3.1.1 Použité přístroje

Pro přípravu roztoků byly využity následující přístroje:

- Magnetická míchačka, IKA® C-MAG HS hotplate stirrers
- Magnetická míchačka, Witeg SMHS-3 Premium Hotplate Stirrer
- Analytické váhy, Scaltec SPB 32
- Laboratorní ultrazvuková vana, Kraintek K-2LE nerezová, elektronické ovládání
- Centrifuga, Hettich EBA 30

3.2 Charakterizace roztoků

Připravené roztoky byly následně charakterizovány za pomoci UV-VIS spektrofotometrie, fluorescenční spektrometrie a dynamického rozptylu světla.

3.2.1 UV-VIS spektrofotometrie

Principem UV-VIS spektrofotometrie je absorpce elektromagnetického záření hmotou. Na vlnové délce procházejícího záření je závislá absorbance zkoumané látky. Výstupem z měření je poté tato závislost. [47]

Přístroj používaný k měření byl Varian Cary 50 Probe UV-Visible spectrophotometer (Obr. 15). Vzorky byly měřeny v kyvetách z křemenného skla s optickou dráhou 1 cm. Získaná data byla následně zpracována v tabulkovém procesoru Microsoft Excel.



Obr. 15: Varian Cary 50Probe UV-Visible spectrophotometer

3.2.2 Fluorescenční spektrometrie

Byla zde měřena emisní spektra vzorků. Používaný excitační monochromátor byl nastaven na pevnou vlnovou délku budícího záření. Získané emisní spektrum je poté závislost intenzity fluorescence na vlnové délce budícího záření. Výstupem je poté tato závislost. [47, 48]

Přístroj používaný k měření byl Horiba Fluorog FL32 (Obr. 16). Vzorky byly měřeny v kyvetách z křemenného skla s optickou dráhou 1 cm. Získaná data byla následně zpracována v programu Origin 2018b a upravena v tabulkovém procesoru Microsoft Excel.



Obr. 16: Horiba Fluorog FL32

3.2.3 Dynamický rozptyl světla

Pomocí této metody byla zjišťována velikost částic. Velikost částic je uváděna do vztahu s Brownovým pohybem, který je zde měřen. Základním principem je osvětlování částic laserem a následně je zjišťována fluktuace intenzity v rozptýleném světle. [49]

Přístroj používaný k měření byl Malvern Pananalytical Zetasizer Nano ZS (Obr. 17). Vzorky byly měřeny v kyvetách z křemenného skla s optickou dráhou 1 cm. Všechny vzorky byly proměřeny minimálně třikrát, z měření byl pak pro každý vzorek určen průměr. Výstupem měření je poté závislost intenzity rozptýleného světla k velikosti částic. Získaná data byla následně zpracována v tabulkovém procesoru Microsoft Excel.



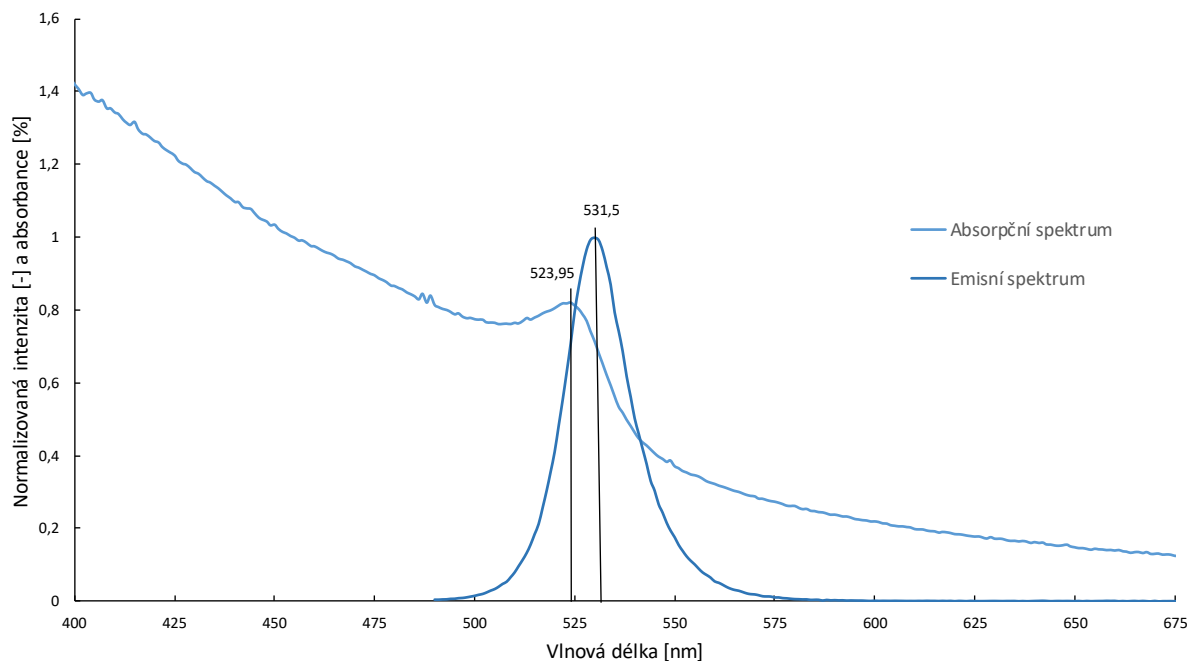
Obr. 17: Malvern Pananalytical Zetasizer Nano ZS

4 Výsledky a diskuze

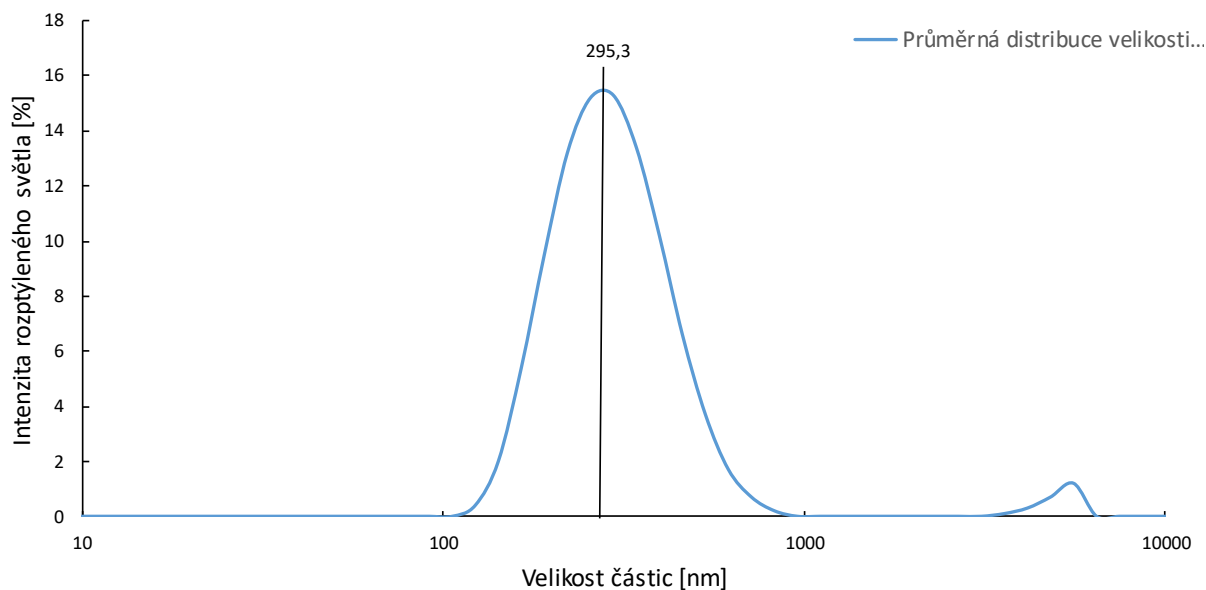
4.1 Základní charakteristika

Na vzorku 1 byla demonstrována základní charakteristika připravených roztoků perovskitových nanočástic. Vzorek 1 byl připraven z roztoku prekurzorů, jež byly míchány po dobu tří hodin. Vzorek 1 byl proměřen pomocí výše zmíněných metod.

Z Obr. 18 je patrné, že absorpční spektrum dosahovalo maxima při 523,95 nm a emisní spektrum dosahovalo maxima při 531,5 nm. Excitační vlnová délka byla 480 nm. Z Obr. 19 je patrné, že průměrná velikost částic byla 295,3 nm.



Obr. 18: Absorpční a emisní spektrum pro vzorek 1.

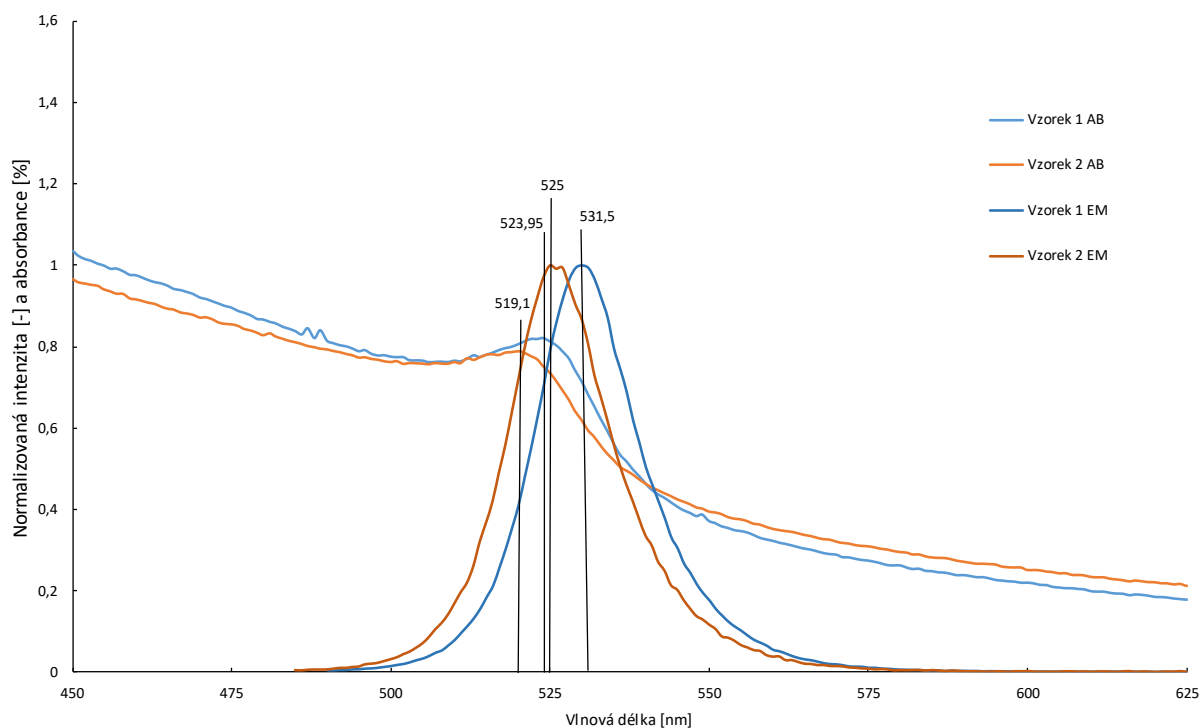


Obr. 19: Průměrná intenzitní distribuce velikosti částic pro vzorek 1.

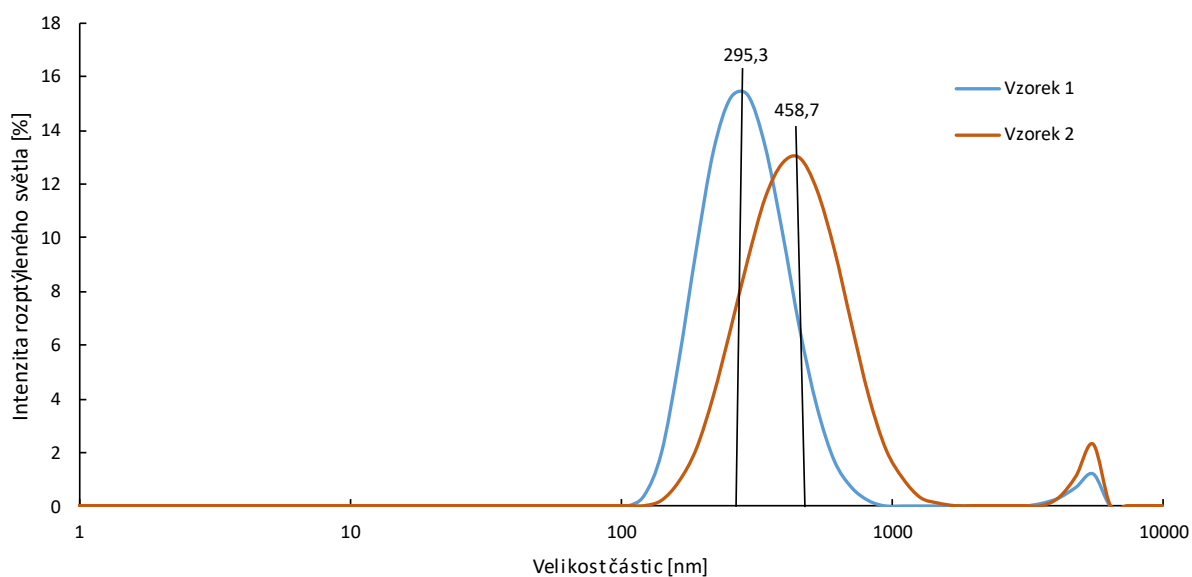
4.2 Vliv délky míchání prekurzorů

V následujícím měření byl zkoumán vliv na vlastnosti připravených roztoků z pohledu délky míchání roztoku prekurzorů. Pro tento účel byly připraveny vzorky 1 a 2. Roztok prekurzorů pro vzorek 1 byl míchán po dobu tří hodin a roztok prekurzorů pro vzorek 2 po dobu patnácti hodin. Vzorky byly porovnávány dle absorpčních a emisních spekter. Z Obr. 20 je patrné, že pro vzorek 1 bylo absorpční maximum 531,5 nm a pro vzorek 2 525 nm. Emisní maximum bylo poté pro vzorek 1 523,95 nm a pro vzorek 2 519,1 nm. Excitační vlnová délka pro vzorek 1 byla 480 nm, pro vzorek 2 450 nm. Je tedy patrné, že delší míchání roztoku prekurzorů má vliv na snížení vlnové délky emise a absorpce.

Dále byly vzorky porovnávány podle průměrné velikosti částic. Pro vzorek 1 byla průměrná velikost 295,3 nm, zatímco pro vzorek 2 458,7 nm. Vliv délky míchání prekurzorů na emisní a absorpční maxima je minimální, zatímco průměrná velikost částic vzrostla.



Obr. 20: Porovnání absorpčních a emisních spekter pro vzorek 1 a 2.



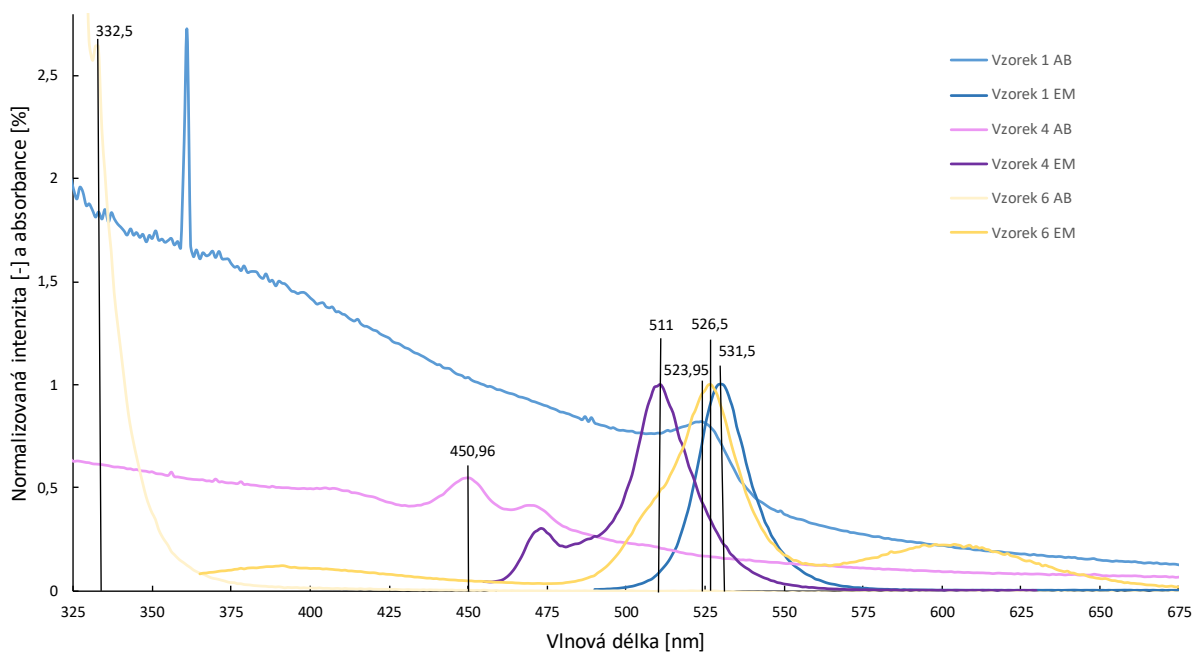
Obr. 21: Porovnání intenzitní distribuce velikosti částic pro vzorek 1 a 2.

4.3 Vliv použitých stabilizačních činidel

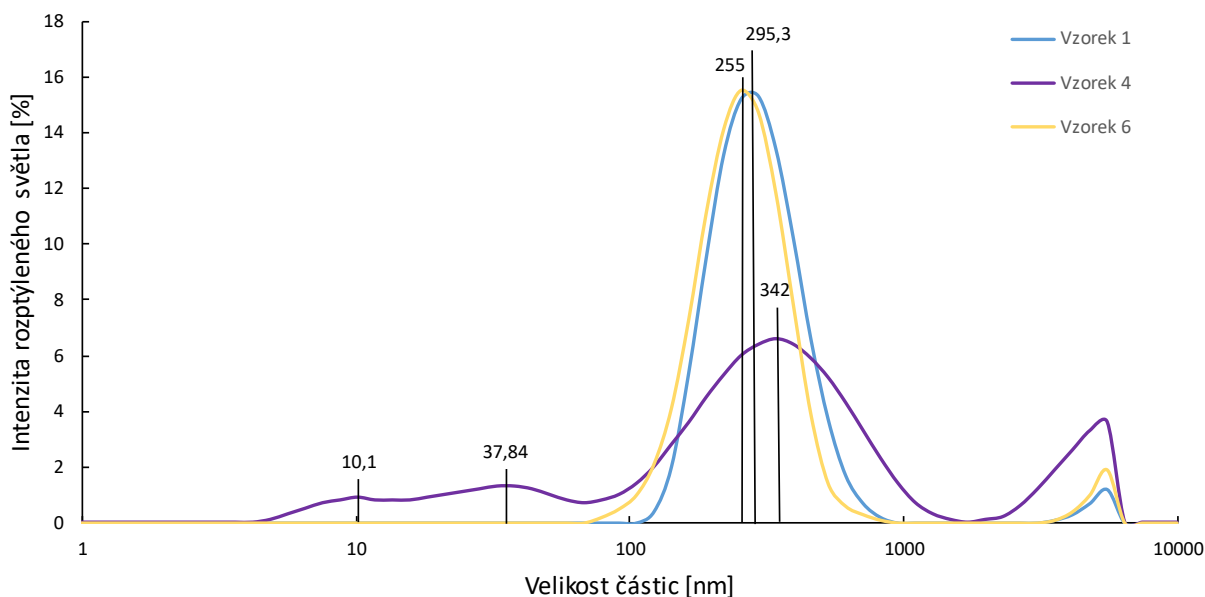
V následujícím měření byl zkoumán vliv použití různých stabilizačních činidel na vlastnosti připravených roztoků. Pro porovnání byly vybrány vzorky 1, 4 a 6. U všech vzorků se roztok prekurzorů míchal po dobu tří hodin. Pro vzorek 1 byl použit hexylamin a kyselina hexanová. Pro vzorek 4 2-ethyl-1-hexylamin a kyselina hexanová. Pro vzorek 6 byl použit n-octylamin a kyselina olejová. Z Obr. 22 vyplývá, že nejvyšší emisní maximum při 531,5 nm měl vzorek 1.

Nejvyšší absorpční maximum měl také vzorek 1 při 523,95 nm. Naopak nejnižší emisní maximum měl vzorek 4 při 511 nm. Nejnižší absorpční maximum měl vzorek 6 při 332,5 nm. Excitační vlnové délky byly pro vzorek 1 480 nm, pro vzorek 4 480 nm a pro vzorek 6 350 nm.

Nejvyšší průměrná velikost částic byla naměřena u vzorku 4 (342 nm), ale zároveň u tohoto vzorku při měření vzorku vznikly další dva vrcholy poukazující pravděpodobně na přítomnost nezanedbatelného množství částic s velikostí 10,1 nm a 37,84 nm. Nejnižší průměrnou velikost částic, jež byla jasně čitelná z měření, měl vzorek 6 a to 255 nm.



Obr. 22: Porovnání emisních a absorpčních spekter pro vzorky 1, 4 a 6.

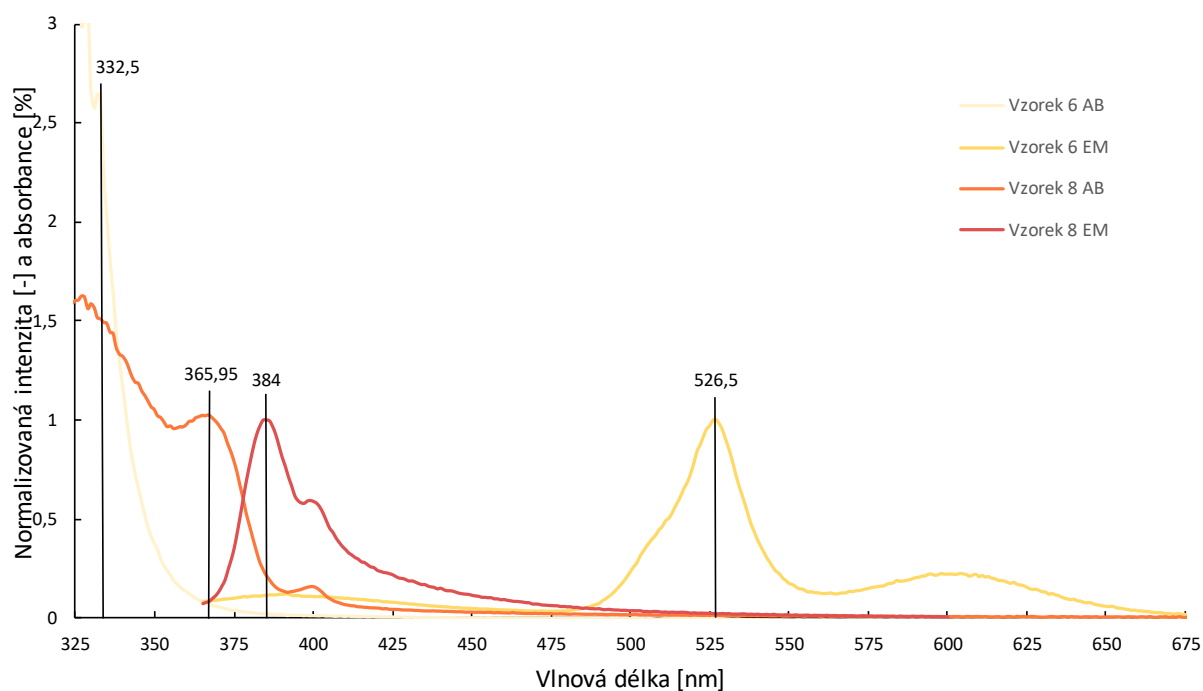


Obr. 23: Porovnání intenzitní distribuce velikosti částic pro vzorek 1, 4 a 6.

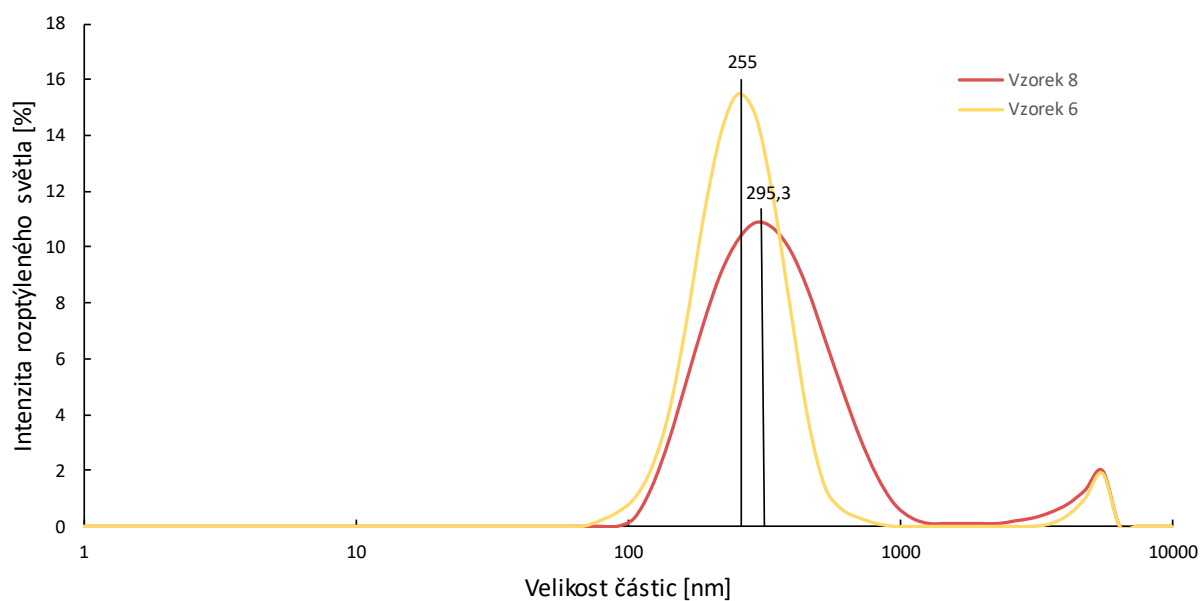
4.4 Vliv přítomného druhu halogenidového aniontu

V následujícím měření byl zkoumán vliv přítomného druhu halogenidového aniontu na vlastnosti vzniklých perovskitových nanočástic. Připravené roztoky byly porovnávány z hlediska přítomného druhu halogenidového aniontu, ale také dle doby míchání prekursorového roztoku. Byly použity vzorky 6 a 7, u kterých byl přítomen brom. Roztok prekursorů pro vzorek 6 byl míchán po dobu tří hodin, zatímco pro vzorek 7 byl míchán po dobu patnácti hodin. Dále byly použity vzorky 8 a 9, u kterých byl přítomen jod. Roztok prekursorů pro vzorek 8 byl míchán po dobu tří hodin, zatímco pro vzorek 9 byl míchán po dobu patnácti hodin.

Při porovnávání vzorků 6 a 8 z Obr. 24 vyplývá, že vyšší emisní maximum měl vzorek 6 při 526,5 nm. Excitační vlnová délka byla pro oba vzorky 350 nm. Vyšší absorpční maximum měl vzorek 8 při 365,95 nm. Vyšší průměrná velikost částic byla naměřena pro vzorek 8 a to 295,3 nm.

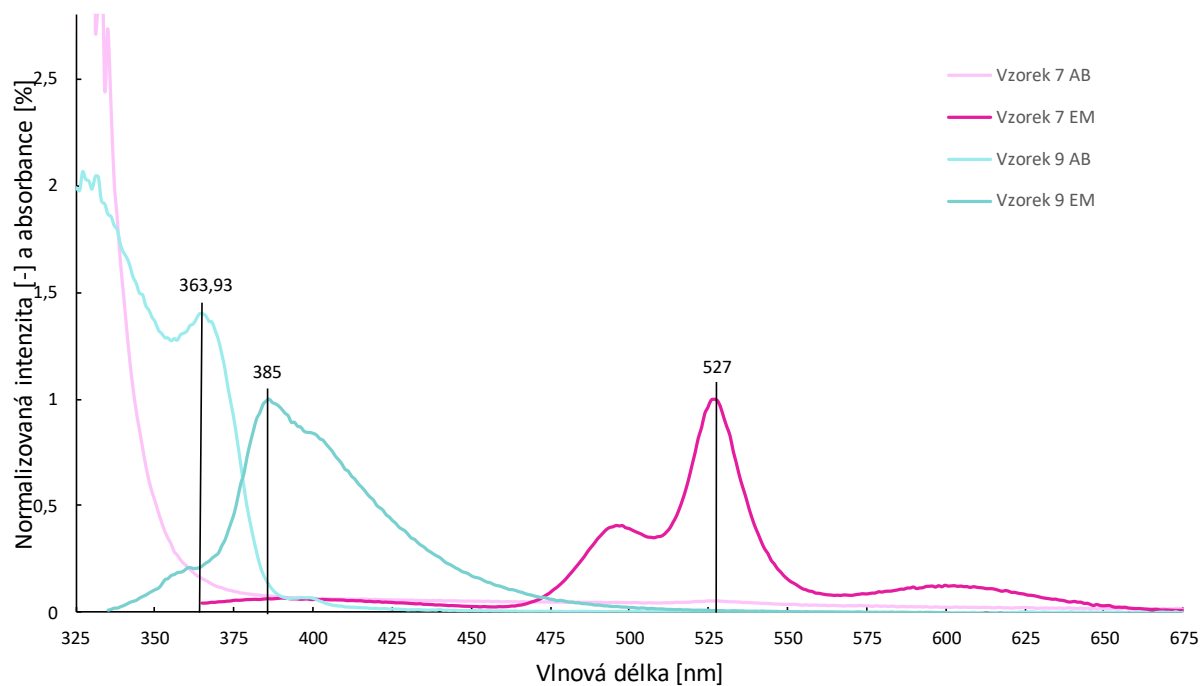


Obr. 24: Porovnání emisních a absorpčních spekter pro vzorky 6 a 8.

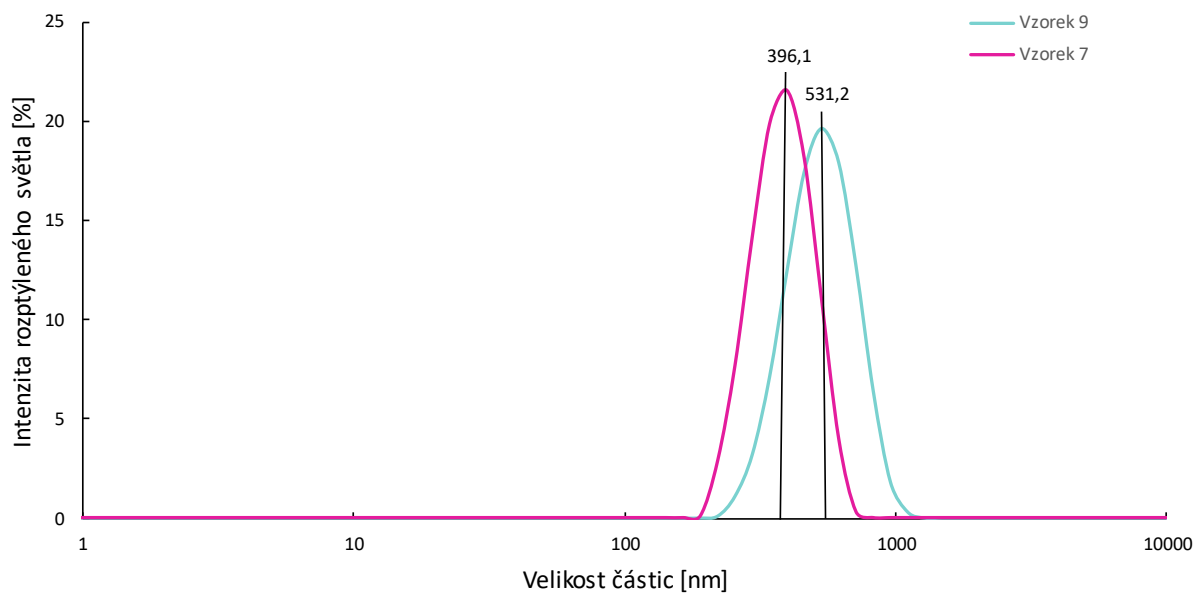


Obr. 25: Porovnání intenzitní distribuce velikosti částic pro vzorky 6 a 8.

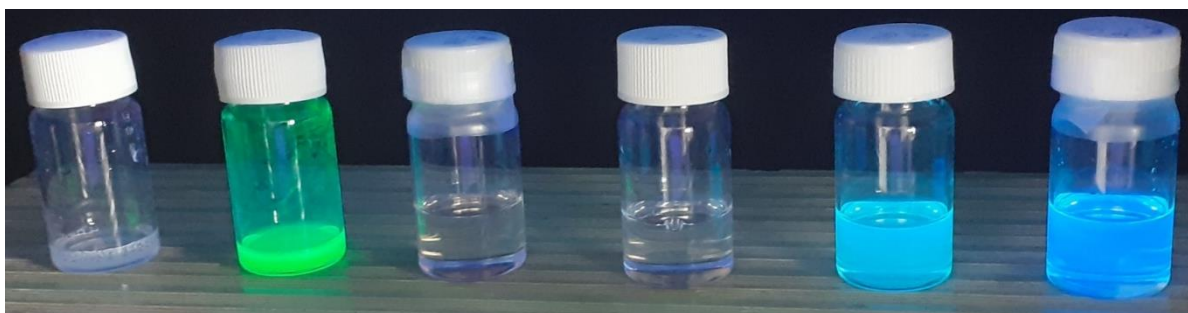
Při porovnávání vzorků 7 a 9 z Obr. 26 vyplývá, že vyšší emisní maximum má vzorek 7, při 527 nm. Excitační vlnová délka byla pro oba vzorky 350 nm. Vyšší absorpční maximum má vzorek 9 při 363,93 nm. U vzorku 7 nelze absorpční maximum jednoznačně určit. Průměrná velikost částic byla naměřena vyšší pro vzorek 9. Průměrná velikost zde byla 531,2 nm.



Obr. 26: Porovnání emisních a absorpčních spekter pro vzorky 7 a 9.



Obr. 27: Porovnání intenzitní distribuce velikosti částic pro vzorky 7 a 9.



Obr. 28: Připravené roztoky perovskitových nanočástic pod UV lampou. Zleva doprava: Vzorek 8, 6 před centrifugací, dále vzorky 8, 9, 6, 7 po centrifugaci.

4.5 Zhodnocení výsledků

Tabulka 2: Porovnání výsledků studovaných vzorků (viz. Tabulka 1)

Vzorek	Perovskit	Emisní maximum [nm]	Průměrná velikost [nm]
8	MAPbCl ₃	384	295,3
9		385	531,2
3	MAPbBr ₃	474	531,5
5		507	712,4
4		511	342
2		525	458,7
6		526,5	255
7		527	396,1
1		531,5	295,3

Z tabulky (Tabulka 2) lze vyčíst, že emisní maxima se pohybovala mezi (385,0 – 531,5) nm, což odpovídá hodnotám, které jsou zmiňovány v kapitole 2.3. Průměrná velikost částic se pohybovala mezi (255,0 – 712,4) nm, což neodpovídá velikosti částic v kapitole 2.4, a kde se velikost připravených částic, konkrétně LARP metodou, pohybuje okolo 3 nm. Tuto velikost zmiňují i oba články [40] a [50], z kterých byly postupy vyčteny a z kterých vyplýval vznik perovskitových kvantových teček.

Nicméně článek [51] pojednává o sloučeninách se strukturním vzorcem (RNH₃)₂PbX₄, jež krystalizují s perovskitovou strukturou. Vznikají nanočástice, jež mají emisní maxima pohybující se okolo 450 nm. Velikost těchto částic je poté (50 – 500) nm. Článek také udává, že emise nezávisí na velikosti částic. Oproti tomu v kapitole 2.3 je zmíněno, že výsledná emise závisí na velikosti částic, kdy se zvyšující se vlnovou délkou roste velikost

částic. V tomto případě jsou částicemi myšleny kvantové tečky. Výsledky v tabulce (Tabulka 2) však ukazují, že s rostoucí emisní vlnovou délkou neroste velikost částic.

Tato diskuze by nasvědčovala tomu, že vznikly perovskitové nanočástice srovnatelné s těmi z článku [51]. Nicméně se jedná pouze o teoretický dohad. V praxi by byl před měřením velikosti použit filtr s póry o velikosti 10 nm, pro vyloučení možnosti, že byly detekovány pouze větší částice. Poté by byly upravovány poměry stabilizačních činidel, u kterých se všechny tři články [40], [50] a [51] shodují, že mají vysoký vliv na výslednou velikost částic. V neposlední řadě by byla provedena rentgenová prášková difrakce (XRD). Výsledné difraktogramy by byly srovnány s difraktogramy z článků a poté by byl potvrzen nebo vyvrácen tento teoretický dohad.

5 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala přípravou roztoků nanočástic perovskitů a studiem jejich optických vlastností. V teoretické části práce bylo pojednáváno o struktuře a optických vlastnostech perovskitových nanočástic. Dále byly studovány možnosti úprav těchto vlastností. V práci byly studovány způsoby příprav perovskitových nanočástic a jejich možné aplikaci v optoelektronických zařízeních. Práce se často zaměřovala na perovskitové kvantové tečky, z toho důvodu, že v experimentální práci byl předpoklad vzniku tohoto druhu částic a tento druh nanočástic je v posledních letech nejvíce studován.

V experimentální části práce bylo připraveno devět roztoků perovskitových nanočástic. Roztoky byly následně charakterizovány pomocí UV-VIS spektrofotometrie, fluorescenční spektrometrie a dynamického rozptylu světla. Následně byly vybrané roztoky porovnávány. Bylo zjištěno, že délka míchání prekurzorů má vliv na velikost částic, kdy při delším míchání byly větší. Emisní maxima jsou ale skoro stejné, či pouze mírně nižší. Tento trend byl zjištěn u všech dvojic (trojic) vzorků, jež jsou uvedeny v tabulce 1. Pro navazující práci by bylo vhodné tento trend potvrdit frekventovanějším proměřením vzorků s kratšími časovými rozestupy.

Dále byl zkoumán vliv použitých stabilizačních činidel v připravených vzorcích. U vzorků 1 a 6 byly použity nerozvětvené aminy jako stabilizační činidla. Emisní maxima zde byla vyšší než u vzorku 4, kde byl použit rozvětvený amin. Pro navazující práci by bylo vhodné zjistit vliv použité kyseliny na vzorky, při použití pouze jednoho druhu aminu.

Vzorky byly porovnávány i s ohledem na iont, který obsahují. Byl splněn teoretický předpoklad, že pomocí druhu použitého halogenu se ladí barevná emise. Použití bromového iontu mělo za následek vyšší emisní maxima než použití iontu chlorového. Velikost částic byla vyšší při použití iontu chloru. Pro navazující práci by bylo vhodné připravit i částice s iontem jodu a vyzkoušet další metody přípravy rozebírané v teoretické části práce.

V závěrečné části experimentální práce byly naměřená emisní maxima a příslušné průměrné velikosti částic zpracovány do tabulky 2, z níž po provedené diskuzi vyplývá, že byly připraveny nanočástice, ale nejspíše ne kvantové tečky. Pro navazující práci je proto tedy důležité udělat rentgenovou práškovou difrakci a určit připravené částice. Následně by bylo vhodné zjistit kvantové výtěžky připravených materiálů. Z uvedených výsledků je tedy patrné, že práce poskytuje výsledky, které je třeba rozvinout v navazujících experimentech.

Seznam použitých zdrojů

- [1] CHEN, Daqin, Xiao CHEN, Maryna I. BODNARCHUK, et al. Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2019, **7**(6), 1413-1446 [cit. 2021-7-17]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C8TC05545A
- [2] SHARMA, Dharmendar Kumar, Shuzo HIRATA, Martin VACHA, et al. Single-particle electroluminescence of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals reveals particle-selective recombination and blinking as key efficiency factors: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Nature Communications* [online]. 2019, **10**(1), 1103-1106 [cit. 2021-7-17]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-019-12512-y
- [3] SETH, Sudipta, Anunay SAMANTA, Martin VACHA, et al. Photoluminescence of Zero-Dimensional Perovskites and Perovskite-Related Materials: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2017, **9**(1), 176-183 [cit. 2021-7-17]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcllett.7b02931
- [4] KULKARNI, Sneha A., Subodh G. MHAISALKAR, Nripan MATHEWS a Pablo P. BOIX. Perovskite Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Novel Applications in Photovoltaics and LEDs. *Small Methods* [online]. 2019, **3**(1) [cit. 2021-7-17]. ISSN 23669608. Dostupné z: doi:10.1002/smt.201800231
- [5] SCHMIDT, Luciana C., Antonio PERTEGÁS, Soranyel GONZÁLEZ-CARRERO, et al. Nontemplate Synthesis of CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Nanoparticles: synthesis, optical properties, and display applications. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2014, **136**(3), 1124-1130 [cit. 2021-7-17]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja4109209
- [6] Methylammonium bromide. *Merck* [online]. [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/806498?lang=en&ion=CZ>
- [7] Methylammonium jodide. *Merck* [online]. [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/806498?lang=en&ion=CZ>
- [8] Methylammonium chloride. *American elements: The advanced materials manufacturer* [online]. [cit.2020-10-28]. Dostupné z: <https://www.americanelements.com/methylammonium-chloride-593-51-1>

- [9] Formaminidinium iodide. *Merck* [online]. [cit. 2020-10-28]. Dostupné z:
https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/806048?lang=en@ion=CZ&clid=Cj0KCQjwreT8BRDTARIsAJLI0KKY1eqUAiEEAqCaj3GBwbaOgsbfZ3FJQyJaWPIHqpjK5hEzZ794gYQaApkaEALw_wcB
- [10] Cesium. *Krejcio* [online]. [cit. 2020-10-28]. Dostupné z:
<http://krejcio.wz.cz/55Cesium.htm>
- [11] JURŠÍK, František. *Anorganická chemie kovů* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002 [cit. 2020-10-29]. ISBN 80-708-0504-8. Dostupné také z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-504-8/pages-pdf/001.html
- [12] Periodická tabulka prvků. *Prvky* [online]. [cit. 2021-03-27]. Dostupné z:
<http://www.prvky.com/periodicka-tabulka.html>
- [13] Halogeny. *E-ChemBook: Multimediální učebnice chemie pro gymnázia* [online]. [cit. 2020-10-29]. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/halogeny>
- [14] WANG, Minghao, Wei WANG, Ben MA, et al. Lead-Free Perovskite Materials for Solar Cells: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics. *Nano-Micro Letters* [online]. 2021, **13**(1), 7101-7108 [cit. 2021-7-17]. ISSN 2311-6706. Dostupné z: doi:10.1007/s40820-020-00578-z
- [15] XING, Jun, Fei YAN, Yawen ZHAO, et al. High-Efficiency Light-Emitting Diodes of Organometal Halide Perovskite Amorphous Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Novel Applications in Photovoltaics and LEDs. *ACS Nano* [online]. 2016, **10**(7), 6623-6630 [cit. 2021-7-17]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.6b01540
- [16] Luminiscence [online prezentace]. Univerzita Palackého-Katedra biofyziky [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <http://biofyzika.upol.cz/userfiles/file/OSP1-5Web.pdf>
- [17] Wiedemann. *Enzyklopädie des Islam* [online]. [cit. 2021-03-29]. Dostupné z:
http://www.eslam.de/begriffe/w/wiedemann_eilhard.htm
- [18] Fotoluminiscence. *Photoluminescent Europe* [online]. [cit. 2021-03-29]. Dostupné z:
<https://www.photoluminescenteurope.cz/fotoluminiscence-co-to-je/>
- [19] PAVLÍK, D. *Měření spektrálních charakteristik fluorescenčních napětověcitlivých barviv* [online]. Brno, 2009 [cit. 2021-06-7]. Dostupné z:
<https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/22295>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.

- [20] HERMAN, Brian, Victoria E. CENTONZE FROHLICH, Joseph R. LAKOWICZ, Douglas B. MURPHY, Kenneth R. SPRING a Michael W. DAVIDSON. Fluorescence Microscopy: Basic Concepts in Fluorescence. *Molecular Expressions* [online]. [cit. 2021-7-18]. Dostupné z: <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorescenceintro.html>
- [21] OCKENGA, Wymke. An Introduction to Fluorescence. *Leica Microsystems* [online]. [cit. 2021-7-18]. Dostupné z: <https://www.leica-microsystems.com/science-lab/an-introduction-to-fluorescence/>
- [22] Luminiscence [online prezentace]. Masarykova Univerzita-Přírodovědecká fakulta, 2012 [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/jaro2012/F9600/Taborsky_luminiscence.pdf
- [23] VALENTOVÁ, Lucie. *Charakterizace jednotlivých fází kultivace karotenogenních kvasinek* [online]. Brno, 2017 [cit. 2021-06-10]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/99313>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. RNDr. Ivana Márová, CSc..
- [24] KULHÁNEK, Petr. Podivné vlastnosti excitonů. *Aldebaran Bulletin* [online]. 2011, 2.9., 9(33) [cit. 2021-02-11]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2011_33_kva.php
- [25] KUBA, Jakub. *Studium fotoluminiscence tenkých vrstev MoS₂* [online]. Brno, 2016 [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/92120>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Miroslav Bartoš, Ph.D.
- [26] YANG, Gao-Ling, Hai-Zheng ZHONG, Yawen ZHAO, et al. Organometal halide perovskite quantum dots: synthesis, optical properties, and display applications. *Chinese Chemical Letters* [online]. 2016, **27**(8), 1124-1130 [cit. 2021-7-17]. ISSN 10018417. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccl.2016.06.047
- [27] STRANKS, Samuel D., Victor M. BURLAKOV, Tomas LEIJTENS, et al. Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Physical Review Applied* [online]. 2014, **2**(3), 3648-3657 [cit. 2021-7-17]. ISSN 2331-7019. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevApplied.2.034007
- [28] HASSAN, Yasser, Yin SONG, Ryan D. PENSACK, et al. Structure-Tuned Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Advanced Materials* [online]. 2016, **28**(3), 566-573 [cit. 2021-7-17]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201503461

- [29] LUO, Binbin, Ying-Chih PU, Yi YANG, et al. Synthesis, Optical Properties, and Exciton Dynamics of Organolead Bromide Perovskite Nanocrystals: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2015, **119**(47), 26672-26682 [cit. 2021-7-17]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.5b08537
- [30] SUN, Shibin, Dan YUAN, Yuan XU, et al. Ligand-Mediated Synthesis of Shape-Controlled Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals via Reprecipitation Process at Room Temperature: synthesis, optical properties, and display applications. *ACS Nano* [online]. 2016, **10**(3), 3648-3657 [cit. 2021-7-17]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.5b08193
- [31] WANG, Xiaoyong, Lianhua QU, Jiayu ZHANG, et al. Surface-Related Emission in Highly Luminescent CdSe Quantum Dots: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Nano Letters* [online]. 2003, **3**(8), 1103-1106 [cit. 2021-7-17]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl0342491
- [32] Stark Effect. *Encyclopaedia Britannica* [online]. [cit. 2021-03-30]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/Stark-effect>
- [33] Potential Well. *The Free Dictionary* [online]. [cit. 2021-03-30]. Dostupné z: <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Potential+Well>
- [34] Quantum confinement. *Computational Physics Group* [online]. [cit. 2021-03-30]. Dostupné z: <http://phycomp.technion.ac.il/~anastasy/thesis/node10.html>
- [35] Grain Boundary. *Corrossionpedia* [online]. 2020 [cit. 2021-6-8]. Dostupné z: <https://www.corrosionpedia.com/definition/599/grain-boundary-gb>
- [36] NEIKOV, Oleg D., Stanislav S. NABOYCHENKO a Nikolay A. YEFIMOV. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications* [online]. Second Edition. Elsevier, 2019 [cit. 2021-7-18]. ISBN 9780081005477. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780081005439/handbook-of-non-ferrous-metal-powders#book-info>
- [37] BHAGYARAJ, Sneha M., Oluwatobi S. OLUWAFEMI, Nandakumar KALARIKKAL a Sabu THOMAS. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* [online]. Woodhead Publishing, 2018 [cit. 2021-7-18]. ISBN 978-0-08-101975-7. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780081019757/synthesis-of-inorganic-nanomaterials>

- [38] ZHIRNOV, Victor V. a Ralph K. CAVIN. *Microsystems for Bioelectronics: Scaling and Performance Limits* [online]. Second Edition. William Andrew, 2015 [cit. 2021-7-18]. ISBN 978-0-323-31302-5. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780323313025/microsystems-for-bioelectronics>
- [39] MATYJASZEWSKI, Krzysztof. *Polymer Science: A Comprehensive Reference* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2012 [cit. 2021-7-18]. ISBN 978-0-08-087862-1. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780080878621/polymer-science-a-comprehensive-reference>
- [40] ZHANG, Feng, Haizheng ZHONG, Cheng CHEN, et al. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{Cl}$) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano* [online]. 2015, **9**(4), 4533-4542 [cit. 2021-7-17]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.5b01154
- [41] PROTESESCU, Loredana, Sergii YAKUNIN, Maryna I. BODNARCHUK, et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters* [online]. 2015, **15**(6), 3692-3696 [cit. 2021-7-17]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl5048779
- [42] BAI, Zelong, Haizheng ZHONG, Maryna I. BODNARCHUK, et al. Halide perovskite quantum dots: potential candidates for display technology. *Science Bulletin* [online]. 2015, **60**(18), 1622-1624 [cit. 2021-7-17]. ISSN 20959273. Dostupné z: doi:10.1007/s11434-015-0884-y
- [43] RAMASAMY, Parthiban, Da-Hye LIM, Bumjin KIM, et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications: synthesis, microstructures, optical properties and applications. *Chemical Communications* [online]. 2016, **52**(10), 2067-2070 [cit. 2021-7-17]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/C5CC08643D
- [44] WANG, Yue, Xiaoming LI, Jizhong SONG, et al. All-Inorganic Colloidal Perovskite Quantum Dots: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics. *Advanced Materials* [online]. 2015, **27**(44), 7101-7108 [cit. 2021-7-17]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201503573

- [45] WEI, Wei, Xin YAN a Xia ZHANG. Ultrahigh Purcell factor in low-threshold nanolaser based on asymmetric hybrid plasmonic cavity. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1) [cit. 2021-7-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep33063
- [46] CHEN, Jie, Wenna DU, Jianwei SHI, et al. Perovskite quantum dot lasers: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics. *InfoMat* [online]. 2019, **2**(1), 170-183 [cit. 2021-7-17]. ISSN 2567-3165. Dostupné z: doi:10.1002/inf2.12051
- [47] ZVĚŘINA, Libor. *Pokročilé materiály pro organickou fotoniku* [online]. Brno, 2015 [cit. 2021-7-18]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/81927>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
- [48] FIŠAR, Zdeněk. Principy fluorescenční spektroskopie. *Univerzita Karlova 1. Lékařská fakulta* [online]. [cit. 2021-7-18]. Dostupné z: <http://www1.lf1.cuni.cz/~zfishar/fluorescence/Default.htm>
- [49] Dynamický rozptyl světla. *Krystalografická společnost* [online]. [cit. 2021-6-23]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/dls.htm>
- [50] JANCIK PROCHAZKOVA, Anna, Markus Clark SCHARBER, Cigdem YUMUSAK, et al. Synthesis conditions influencing formation of MAPbBr₃ perovskite nanoparticles prepared by the ligand-assisted precipitation method: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics. *Scientific Reports* [online]. 2020, **10**(1), 170-183 [cit. 2021-7-17]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-72826-6
- [51] AUDEBERT, Pierre, Gilles CLAVIER, Valérie ALAIN-RIZZO, et al. Synthesis of New Perovskite Luminescent Nanoparticles in the Visible Range: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics. *Chemistry of Materials* [online]. 2009, **21**(2), 210-214 [cit. 2021-7-17]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm8020462