

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor SOČ: 03. chemie

Chalkogenidová skla a vrstvy

**$\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{20}\text{S}_{65}:0,1\text{Ho}0,1\text{Er}$ s intenzívní luminiscencí
v IČ oblasti**

Jiří Etrych

Petra Kmoníčková

Pardubický kraj

Pardubice 2015

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor SOČ: 03. chemie

Chalkogenidová skla a vrstvy

$\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{20}\text{S}_{65}:0,1\text{Ho}0,1\text{Er}$ s intenzívní luminiscencí

v IČ oblasti

Chalcogenide glasses and films

$\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{20}\text{S}_{65}:0,1\text{Ho}0,1\text{Er}$ with intense luminescence

in IR spectral region

Autoři: Jiří Etrych

Petra Kmoníčková

Škola: Gymnázium, Pardubice, Dašická 1083

Kraj: Pardubický kraj

Vedoucí práce: Ing. Božena Frumarová, CSc.

Společná laboratoř chemie pevných látek UMCh AV ČR a UPce

Konzultant: Ing. Petr Kutálek, Ph. D.

Společná laboratoř chemie pevných látek UMCh AV ČR a UPce

Pardubice 2015

Prohlášení

Prohlašujeme, že jsme naši práci SOČ vypracovali samostatně a použili jsme pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v seznamu vloženém v práci SOČ.

Prohlašujeme, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemáme závažný důvod proti zpřístupňování této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Pardubicích dne.....podpisy:

.....

Poděkování

Děkujeme především Ing. Boženě Frumarové, CSc. za odborné vedení a Ing. Petru Kutálkovi, Ph. D. za odbornou pomoc.

Dále bychom chtěli poděkovat Ing. Janu Přikrylovi za pomoc při přípravě tenkých vrstev metodou PLD, Ing. Jiřímu Oswaldovi, CSc. za pomoc při měření luminiscence, doc. Ing. Evě Černoškové, CSc. za pomoc při měření termických vlastností a Ing. Milanu Vlčkovi, CSc. za pomoc při práci s elektronovým mikroskopem.

Anotace

Přímou syntézou z prvků v evakuovaných křemenných ampulích bylo připraveno chalkogenidové sklo o složení $99,8(\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65})\text{O}_{0,1}\text{Ho}_{0,1}\text{Er}$.

Připravený materiál byl charakterizován pomocí rentgenové difrakční analýzy, skenovací elektronové mikroskopie, energiově-disperzní rentgenové mikroanalýzy, Ramanovy spektroskopie, diferenciální termické analýzy, UV-VIS-NIR spektrofotometrie a fotoluminiscenční spektroskopie.

Z objemového skla byly připraveny tenké vrstvy metodou pulzní laserové depozice ve vysokém vakuu, nebo inertoní atmosféře argonu. Byl studován vliv podmínek přípravy na vlastnosti tenkých vrstev.

Klíčová slova: chalkogenidová skla, prvky vzácných zemin, luminiscence, pulzní laserová depozice, tenké vrstvy

Annotation

The rare-earth elements doped chalcogenide glass of stoichiometry $99,8(\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65})_0,1\text{Ho}_0,1\text{Er}$ was prepared by the melt-quenching technique from pure elements in evacuated silica glassy tubes.

Prepared material was characterized by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray microanalysis, Raman spectroscopy, differential thermal analysis, UV-VIS-NIR spectrophotometry and photoluminescence spectroscopy.

From the synthesized material were prepared thin films by pulsed laser deposition technique in high vacuum or in inert atmosphere of argon. The effects of preparation conditions on properties of thin films were studied.

Key words: chalcogenide glasses, rare-earth elements, luminescence, pulsed laser deposition, thin film

Obsah:

Úvod.....	8
1. Teoretická část	9
1.1. Chalkogenidová skla a jejich vlastnosti	9
1.2. Prvky vzácných zemin a jejich vlastnosti	10
1.3. Fotoluminiscence	10
1.3.1. Stimulovaná emise.....	11
1.3.2 Up-konverze	11
1.4. Pulzní laserová depozice	11
2. Experimentální část.....	13
2.1. Příprava chalkogenidových skel	13
2.2. Příprava tenkých vrstev	13
2.3. Charakterizační metody	13
2.3.1. Rentgenová difrakční analýza	13
2.3.2. Skenovací elektronová mikroskopie.....	14
2.3.3. Energiově-disperzní rentgenová mikroanalýza	14
2.3.4. Ramanova spektroskopie	14
2.3.5. Diferenciální termická analýza.....	15
2.3.6. UV-VIS-NIR spektrometrie	15
2.3.7. Fotoluminiscenční spektroskopie	16
3. Výsledky	17
3.1. Objemové sklo	17
3.1.1. Amorfní stav	17
3.1.2. Prvkové složení	18
3.1.3. Ramanova spektra	19
3.1.4. Termická analýza.....	19
3.1.5. Optická propustnost.....	20

3.1.6. Luminiscence.....	22
3.2. Tenké vrstvy.....	28
3.2.1. Prvkové složení	30
3.2.2. Optická propustnost.....	30
3.2.3. Luminiscence.....	31
4. Diskuze	34
4.1. Kvalita připraveného objemového skla.....	34
4.2. Optické vlastnosti objemového skla a luminiscence.....	34
4.3. Kvalita připravených tenkých vrstev	34
4.4. Optické vlastnosti tenkých vrstev a luminiscence	34
Závěr	36
Použitá literatura	37

Úvod

Chalkogenidovým sklům dotovaným ionty vzácných zemin je již řadu let věnována značná pozornost v souvislosti s jejich potenciálem pro využití v optoelektronice, konkrétně v blízkém a středním pásmu infračervené části elektromagnetického spektra. Tato skla některými svými vlastnostmi překonávají nedostatky konvenčně používaných materiálů na bázi oxidu křemičitého a poskytují tak prostor k jejich vylepšení.

Běžná optická vlákna na bázi SiO_2 pracují ve třech spektrálních oblastech tzv. oknech, kde je útlum signálu co možná nejmenší – takováto okna představují oblasti okolo vlnových délek 850 nm, 1310 nm a 1550 nm. Ani v těchto oblastech není ovšem úplně eliminován útlum vlivem absorpce záření nebo rozptylu, což při přenosu na delší vzdálenosti (např. pod mořskou hladinou) vyžaduje účinné zesilování signálu. Cestou, jak tohoto zesílení dosáhnout bez nutnosti technicky náročné přeměny elektromagnetického záření na elektrický signál a zpět, je právě stimulovaná emise 4f optických přechodů iontů vzácných zemin [1].

Další potenciální využití nalézají chalkogenidová skla dopovaná ionty vzácných zemin v tzv. „eyesafe“ laserech, neboť vlnové délky nad 1400 nm jsou silně pohlcovány tkání a nemohou tak pronikat do vnitřku oka, kde by způsobili poškození. Vzhledem k tomu, že velké množství plynných molekul má významné absorpční pásy ve střední oblasti infračervené části spektra, nabízí se i možnost využití chalkogenidových skel v senzorech detekujících přítomnost a obsah některých plynů (např. CH_4 nebo CO_2) v atmosféře nebo měřících míru znečištění. Další využití nalézají třeba při konstrukci optických radarů pro měření vzdálenosti nebo rychlosti apod. [2]

Při přípravě tenkých vrstev chalkogenidů se používá metoda pulzní laserové depozice, nicméně i ta má své nevýhody [3]. V naší práci se tedy kromě přípravy a charakterizace skel na bázi $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dopovaných ionty Er^{3+} a Ho^{3+} zabýváme i studiem vlivu podmínek přípravy na vlastnosti tenkých vrstev za účelem optimalizace těchto podmínek vzhledem k vlastnostem potřebným pro praktické využití.

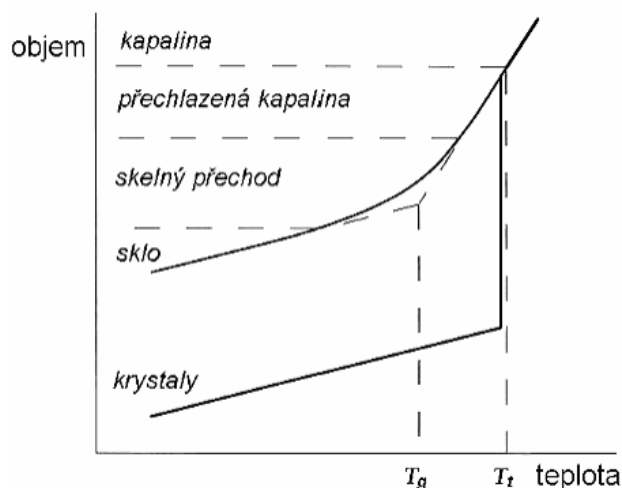
1. Teoretická část

1.1. Chalkogenidová skla a jejich vlastnosti

Skla patří mezi látky nekystalické, to znamená, že na rozdíl od látek krystalických nemají pravidelné uspořádání na dlouhou vzdálenost, ale zůstává u nich zachována uspořádanost na krátkou a střední vzdálenost[4]. Skla vznikají rychlým ochlazením taveniny, kdy toto chlazení je rychlejší než procesy nukleace a růstu krystalů [5]. Termodynamicky jsou méně stabilní než krystalické látky.

Zvláštním druhem skel jsou skla chalkogenidová, jejichž základní složkou jsou prvky XVI. skupiny s výjimkou kyslíku, konkrétně S, Se a Te buď samostatně, nebo ve sloučeninách s dalšími prvky, nejčastěji s As, Ge, Sb nebo Ga.

Chalkogenidová skla můžeme charakterizovat teplotou skelné transformace T_g a teplotou tání T_t . Na obrázku 1 je znázorněna závislost objemu na teplotě pro taveninu (kapalinu), která krystalizuje, i pro taveninu, která vytváří sklo. Při ochlazování taveniny její objem plynule klesá, dokud nedosáhne teploty T_t . Pokud je chlazení dostatečně pomalé, dojde ke krystalizaci a objem se najednou výrazně sníží. Pokud ochlazujeme taveninu rychle, pokračuje snižování jejího objemu plynule až po teplotu skelné transformace T_g , kdy se látka mění z podchlazené taveniny (kapaliny) na tuhou látku (obr. 1) [6].



Obr. 1 Závislost objemu na teplotě[7]

Na strukturu elektronového obalu chalkogenidových skel může být uplatněn pásový model a vzhledem k šířce zakázaného pásu mezi pásem valenčním a vodivostním mají obvykle polovodivé vlastnosti.[8,9]

Pro elektromagnetické záření jsou chalkogenidová skla dobře propustná v infračervené oblasti, krátkovlnná absorpční hrana je určena šířkou zakázaného pásu[10,11]. Poloha dlouhovlnné absorpční hrany závisí na složení skla, přičemž platí, že s rostoucí hmotností chalkogenu se posouvá k vyšším vlnovým délkám [12]. V oblasti mezi těmito hranami je jejich optická propustnost vysoká, nižší míra propustnosti v této oblasti může svědčit o nehomogenosti či kontaminaci skla nebo o výskytu mikrokryсталů.

1.2. Prvky vzácných zemin a jejich vlastnosti

Lanthanoidy jsou prvky s protonovými čísly 57 – 71, pod širším názvem prvky vzácných zemin se rozumí také Sc a Y. Všechny se řadí mezi kovy a jejich vlastnosti jsou si velmi podobné, mnohem podobnější, než jsou si navzájem kovy bloku d. Valenční sféra lanthanoidů obsahuje orbitaly 4f.

Z chemického hlediska se jedná o silně elektropozitivní a reaktivní kovy, jsou-li zapáleny, tak na vzduchu nebo v kyslíku hoří a reagují i s vodou. Typické je pro ně oxidační číslo +III, ačkoliv se mohou vyskytovat i jako +II nebo +IV [13].

Pro ionty RE^{3+} jsou typické absorpční pásy v infračervené oblasti odpovídající elektronovým přechodům 4f orbitalů [14]. Stav elektronů ve víceelektronových systémech, jakými jsou právě ionty prvků vzácných zemin, označujeme na základě Russelova-Saundersova interakčního schématu velkými písmeny S, P, D, F, G, H, ..., přičemž do vrchního indexu před písmenem uvádíme multiplicitu spinu a do spodního indexu za písmenem kvantové číslo celkového momentu hybnosti, které může nabývat i poločíselných hodnot [15].

1.3. Fotoluminiscence

Lanthanoidy (respektive především ionty +III) vykazují luminiscenční vlastnosti [16]. Je-li atom v excitovaném stavu, dochází k relaxaci, při které elektrony přechází na nižší energetickou hladinu a je uvolněna energie ve formě fotonu. Pokud zdrojem

energie pro excitaci je také elektromagnetické záření (budící záření), hovoříme o fotoluminiscenci.

1.3.1. Stimulovaná emise

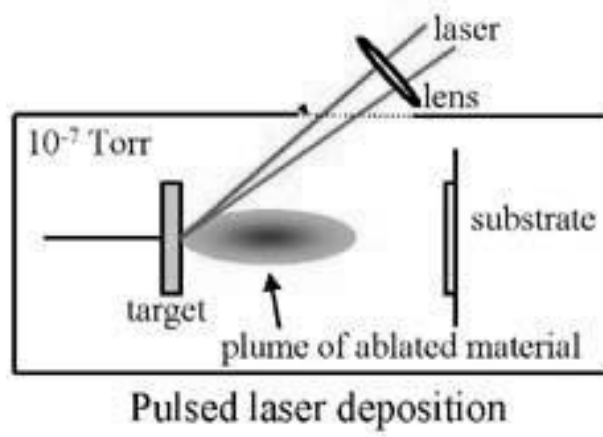
K emisi záření může dojít buď samovolně (hovoříme pak o spontánní emisi), kdy je vyzářen foton s náhodnou polarizací a fází, nebo v důsledku interakce s jiným fotonem o energii odpovídající rozdílu energetických hladin – pak se jedná o emisi stimulovanou. V tomto případě má vyzářený foton stejnou polarizaci, fází, energii i směr šíření jako stimulující foton [17]. Tohoto jevu lze využít k zesilování optického signálu – bude-li signál přiveden do prostředí, kde se bude většina atomů vyskytovat v excitovaném stavu, bude stimulovaná emise převažovat nad absorpcí a dojde k zesílení signálu [18].

1.3.2 Up-konverze

Podle Stokesova zákona platí, že vlnová délka emitovaného záření je větší než vlnová délka budícího záření. Výjimkou je ovšem takzvaná up-konverze, kdy je emitován foton o vyšší energii (kratší vlnové délce) než má budící záření. Je tedy pohlceno několik fotonů o nižší energii, aby byl emitován jeden foton o energii vyšší [19].

1.4. Pulzní laserová depozice

Pulzní laserová depozice je technika, která využívá plynné nebo plazmatické skupenství, a umožňuje tak přípravu tenkých vrstev různých materiálů [20]. Vzorek materiálu (target) je ostřelován pulzním laserovým paprskem, čímž dochází k jeho odpařování, popřípadě přeměně v plazmu (v závislosti na použité energii laseru). Vzniklý plyn (nebo plazma) následně kondenzuje na několik centimetrů vzdáleném substrátu, na kterém se tím tvoří tenká vrstva. Schéma je vyobrazeno na obr. 2. Pulzní laserovou depozici je možné provádět buď v prostředí vysokého vakua, nebo v inertním plynu.



Obr. 2 Pulzní laserová depozice

2. Experimentální část

2.1. Příprava chalkogenidových skel

Chalkogenidová skla byla připravena přímou syntézou z prvků. Do ampulí z křemenného skla (předem vymytých lučavkou královskou) byly naváženy čisté prvky odpovídající složení skla $99,8(\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65})_0,1\text{Ho}_0,1\text{Er}$. Ampule byly evakuovány na tlak 10^{-3} Pa a zataveny. Následně byly ohřívány v kývané peci, teplota byla postupně během tří dnů zvyšována až na 970°C .

Z této teploty byly ampule chlazeny na vzduchu a následně temperovány v blízkosti teploty sklené transformace za účelem odstranění vnitřního pnutí.

Následně byla skla broušena a leštěna, tak aby jejich povrchová úprava odpovídala požadavkům použitých charakterizačních metod.

2.2. Příprava tenkých vrstev

Tenké vrstvy byly připraveny metodou pulzní laserové depozice. Substráty byly umyty v lučavce královské, destilované vodě a izopropylalkoholu a pečlivě osušeny. Na ně byly deponovány tenké vrstvy připraveného chalkogenidového skla laserem o vlnové délce 248 nm o energii 5 J/cm^2 . Depozice byla provedena KrFexcimerovým laserem COMPLEX 100 Lambda Physik.

Jedna sada tenkých vrstev byla připravována ve vakuu o zbytkovém tlaku $3 \cdot 10^{-4}$ Pa (vakuový systém UP850), který je v této práci dále označován jako NP – tj. normální podmínky. Druhá sada byla připravována v inertní atmosféře Ar o tlaku 4,65 Pa a je označována jako Ar.

Jednotlivé tenké vrstvy byly označeny jako 20XX Ar nebo 20XX NP, kde číslo 20XX označuje pozici planety zařízení PLD.

2.3. Charakterizační metody

2.3.1. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je metoda sloužící k analýze struktury pevných látek. Dopadající rentgenové záření je vlivem interakce s atomy vzorku pružně rozptýleno. Je-li látka krystalická, tj. má pravidelnou strukturu, dochází k interferenci záření a vznikají difrakční maxima, na základě jejichž vlastností jsme schopni

identifikovat látku. Analogicky lze této metody využít i k potvrzení amorfního stavu studované látky.

Byl použit přístroj Bruker D8 v rozmezí úhlu 2θ od 5° do 65° .

2.3.2. Skenovací elektronová mikroskopie

Elektronový mikroskop využívá na rozdíl od světelného mikroskopu místo fotonů elektrony, čímž umožňuje pozorovat vzorek s větším zvětšením než by umožňoval světelný mikroskop. Po vzorku se pohybuje paprsek urychlených elektronů a jsou detekovány buď sekundární, nebo zpětně odražené elektrony a detekovaný signál je skládán do výsledné podoby černobílého obrazu.

Snímky byly pořízeny skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-5500LV.

2.3.3. Energiově-disperzní rentgenová mikroanalýza

Jedná se o doplňkovou metodu ke skenovací elektronové mikroskopii a umožňuje určení složení vzorku.

Svazkem elektronů z elektronového mikroskopu jsou vyraženy vnitřní elektrony atomů, jejichž místo následně zaujímají atomy z vyšších vrstev za současného vyzáření rentgenového záření. Energie tohoto záření je typická pro jednotlivé prvky (což umožňuje kvalitativní analýzu složení) a intenzita záření vypovídá o zastoupení prvku ve vzorku (kvantitativní analýza).

Měření bylo provedeno na stejném elektronovém mikroskopu jako v 3.3.2 s využitím rentgenově energiově disperzního mikroanalyzátoru IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10).

2.3.4. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metoda vibrační spektroskopie využívající interakce záření s látkou, kdy kromě elastického Rayleighova rozptylu vznikají i slabší Ramanovy linie – ty mají buď delší vlnovou délku než původní záření (Stokesův rozptyl), nebo kratší vlnovou délku (anti-Stokesův rozptyl), a charakterizují vibrační energetické stavy molekuly.

Naměřené intenzity jsou teplotně závislé, proto se provádí jejich korekce podle Gammon-Shukerovy rovnice:

$$I^{red}(\omega) = (\omega_L - \omega)^{-4} \cdot \omega \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT}\right) \cdot I(\omega)$$

kde I^{red} je redukovaná intenzita, ω frekvence rozptýleného záření, ω_L frekvence excitačního záření, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, k je Boltzmannova konstanta.

Ramanova spektra byla měřena na spektrofotometru FT IR Bruker IFS 55 vybaveném Ramanovským modulem FRA 106, jehož zdrojem je laser Nd:YAG o vlnové délce 1064 nm.

2.3.5. Diferenciální termická analýza

Diferenciální termická analýza je metodou termické analýzy. Vzorek je udržován ve stejné teplotě s referenčním vzorkem, který je konstantně ohříván, a je měřen tepelný tok potřebný k odpovídajícímu ohřívání vzorku. Změny tepelného toku odpovídají změnám struktury studovaného materiálu, lze tedy určit např. teplotu skelného přechodu T_g .

Byl použit analyzátor R.M.I. DTA-03 v rozmezí teplot od 26°C do 800°C při konstantní rychlosti ohřevu 10°C/min. Práškový vzorek o hmotnosti 50 mg byl umístěn ve křemenné ampuli, evakuován a zataven.

2.3.6. UV-VIS-NIR spektrometrie

Při UV-VIS-NIR spektrometrii prochází vzorkem paprsek monochromatického záření, přičemž je porovnávána původní intenzita paprsku s intenzitou záření po tom, co projde vzorkem.

Vzorek o tloušťce 1,84mm byl zkoumán na spektrofotometru Jasco V-570 v rozsahu vlnových délek od 600 nm do 2000 nm a spektrofotometr LAMBDA 12 (Perkin-Elmer) v rozsahu vlnových délek 300 nm až 1100 nm.

2.3.7. Fotoluminiscenční spektroskopie

Tato metoda spočívá v měření pro materiál charakteristických fotoluminiscencí. Bylo použito laserové buzení na $\lambda_{\text{ex}} = 905\text{nm}$ a 980 nm s využitím dvojitého monochromátoru SDL 1 (300 vrypů/mm), germaniový detektor s dvoustupňovým peltierovským chlazením a systém synchronní detekce PAR 5205. K buzení na $\lambda_{\text{ex}} = 1064\text{ nm}$ byl použit laser Nd:YAG (stejný jako v případě Ramanových spekter).

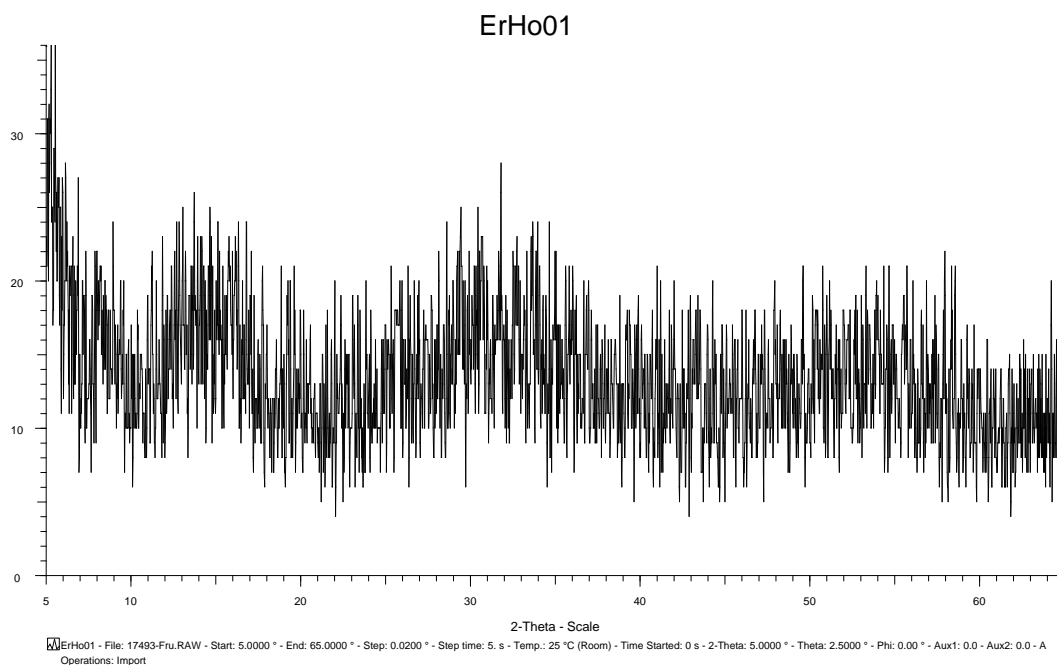
3. Výsledky

3.1. Objemové sklo

Bylo připraveno sklo z navážek odpovídajících teoretickému složení $99,8(\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{20}\text{S}_{65})_{0,1}\text{Ho}_{0,1}\text{Er}$. Sklo bylo červené, průhledné a mělo typický lasturovitý lom.

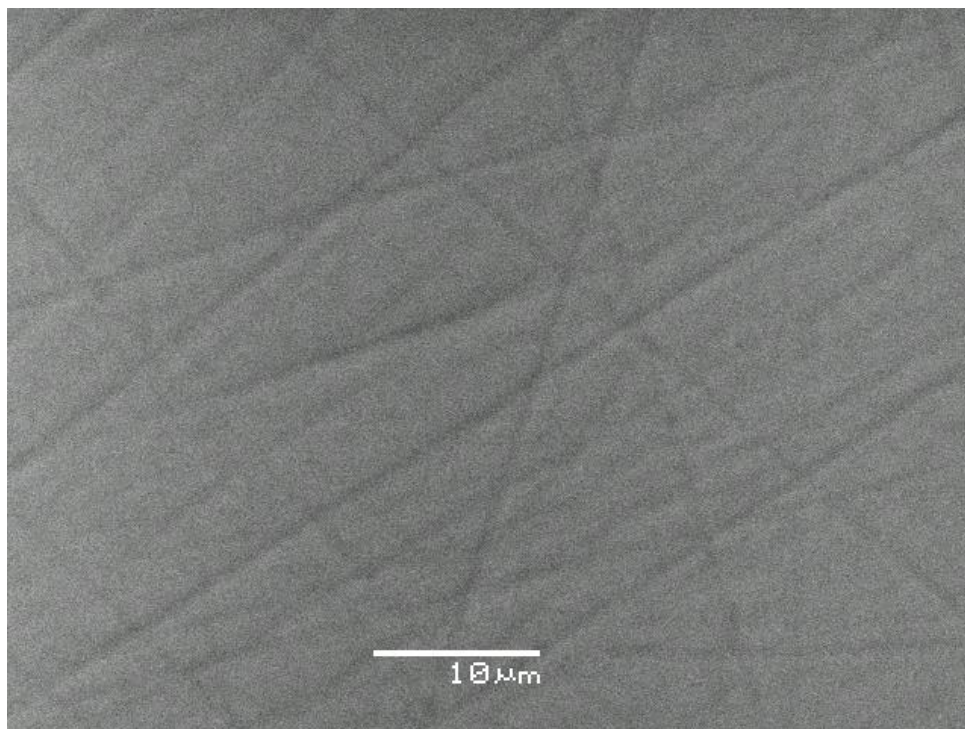
3.1.1. Amorfní stav

Amorfní stav připraveného skla byl ověřen několika metodami. Předně to byla rentgenová difrakční analýza, přičemž na difraktogramu (obr. 3) nejsou patrné intenzivní ostré píky.



Obr. 3 Difraktogram vzorku objemového skla

Dále byl vzorek podroben pozorování elektronovým mikroskopem a ani zde nebyl pozorován výskyt krystalických struktur (obr. 4).



Obr. 4 Snímek povrchu objemového skla pořízený elektronovým mikroskopem

Definitivně je amorfnní stav skla potvrzen tím, že není patrný výrazný rozptyl na křivkách optické propustnosti.

3.1.2. Prvkové složení

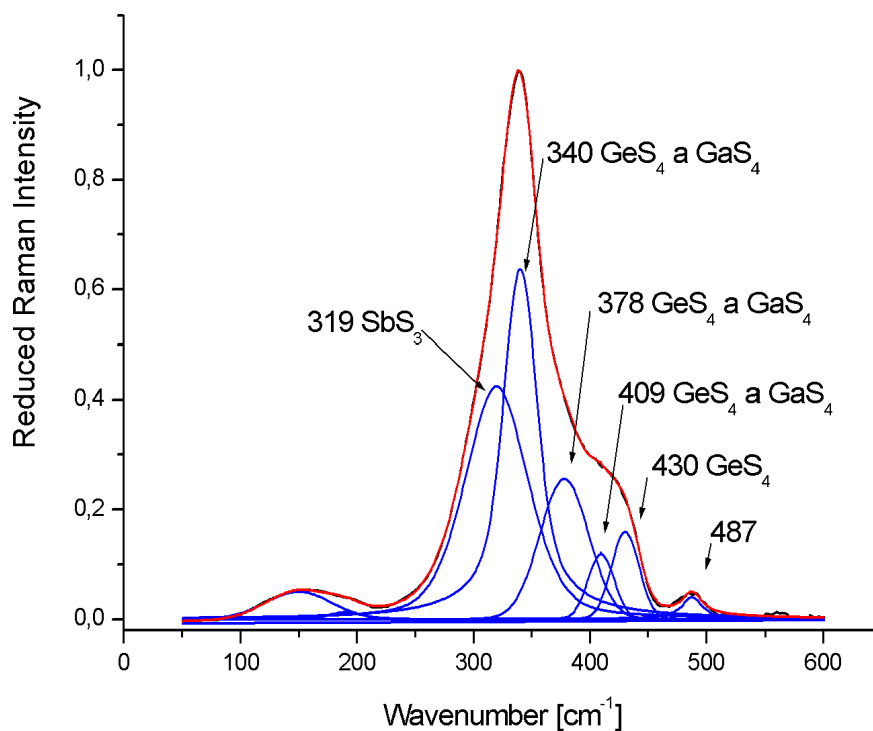
Složení bylo měřeno energiově-disperzní rentgenovou mikroanalýzou. Stanovené složení poměrně dobře odpovídá teoretickému složení (tab. 1).

Tab. 1 Prvkové složení objemového skla

Prvek	Atomová % teoretická	Atomová % naměřená
S	64,87	64,98
Ga	4,99	4,68
Ge	19,96	19,89
Sb	9,98	10,13
Ho	0,1	0,14
Er	0,1	0,1

3.1.3. Ramanova spektra

Na Ramanových spektrech není patrný vliv Ho a Er kvůli jejich nízké koncentraci. Jak je vidět na obr. 5, byly naměřeny vibrace v oblastech 319 cm^{-1} (odpovídající pyramidám SbS_3), 340 cm^{-1} (vrcholem spojené tetraedry GaS_4 a GeS_4), 378 cm^{-1} (hranou spojené tetraedry GaS_4 a GeS_4), 409 cm^{-1} (vrcholem spojené tetraedry GaS_4 a GeS_4), 430 cm^{-1} (hranou spojené tetraedry GeS_4) a 487 cm^{-1} (odpovídající nadbytku síry). Uvedené molekuly byly jednotlivým vibračním přiřazeny na základě údajů z literatury.



Obr. 5 Ramanovo spektrum vzorku objemového skla

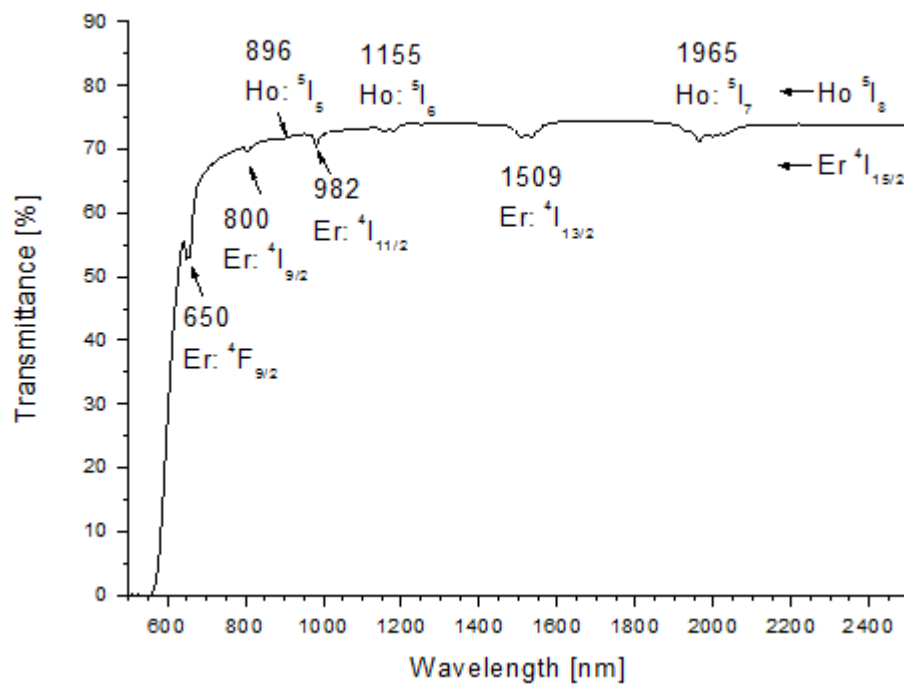
3.1.4. Termická analýza

Za pomoci diferenciální skenovací kalorimetrie byla určena teplota skelného přechodu $T_g=310\text{ °C}$. Byla pozorována pouze nevýrazná krystalizace, což svědčí o dobré kvalitě připravených vzorků.

3.1.5. Optická propustnost

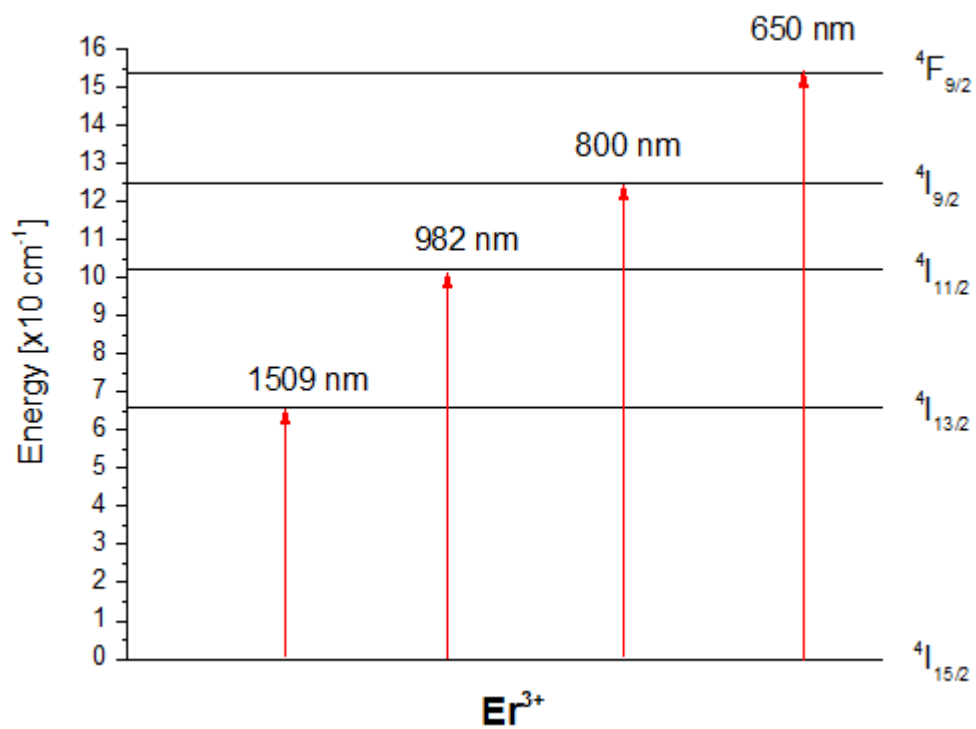
Skla jsou dobře propustná od 700 nm, maximální propustnost je 74 %.

Byly pozorovány slabé absorpční pásy způsobené přítomností iontů vzácných zemin v materiálu. Tyto absorpční pásy odpovídají přechodům iontu Ho^{3+} z výchozí energetické hladiny $^5\text{I}_8$ na hladiny $^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_5$, $^5\text{I}_4$ a $^5\text{F}_5$ a přechodům iontu Er^{3+} z výchozí hladiny $^4\text{I}_{15/2}$ na hladiny $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ a $^4\text{F}_{9/2}$.

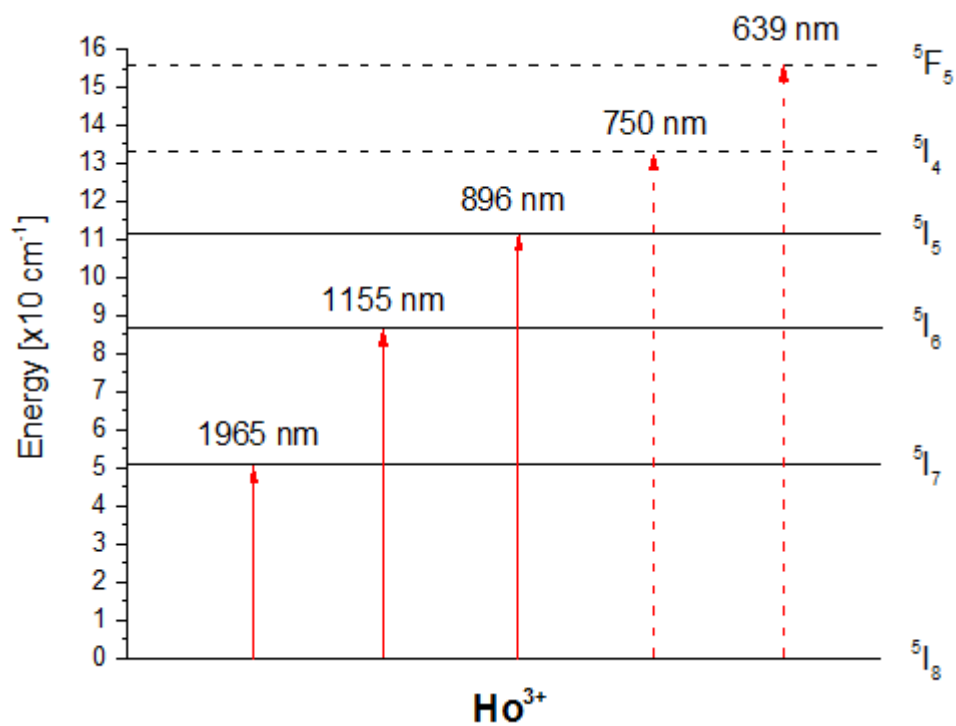


Obr. 6 Optická propustnost objemového skla o tloušťce 1,84 mm

Elektronové přechody mezi jednotlivými energetickými hladinami jsou schematicky znázorněny na obr. 7 pro ionty Er^{3+} a obr. 8 pro ionty Ho^{3+} . Přechody, které by se měly v zkoumané oblasti teoreticky vyskytovat, ale nebyly pozorovány (byly příliš slabé nebo skryté v krátkovlnné absorpční hraně) jsou zobrazeny čárkovaně.



Obr. 7 Schematické znázornění elektronových přechodů iontu Er^{3+}

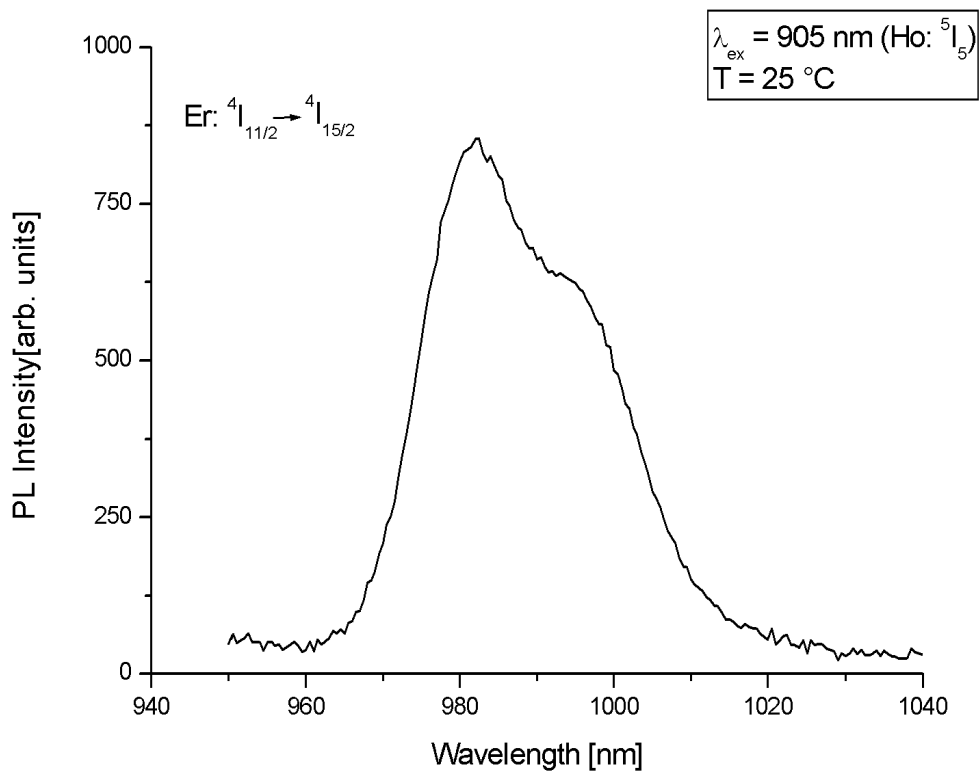


Obr. 8 Schematické znázornění elektronových přechodů iontu Ho^{3+}

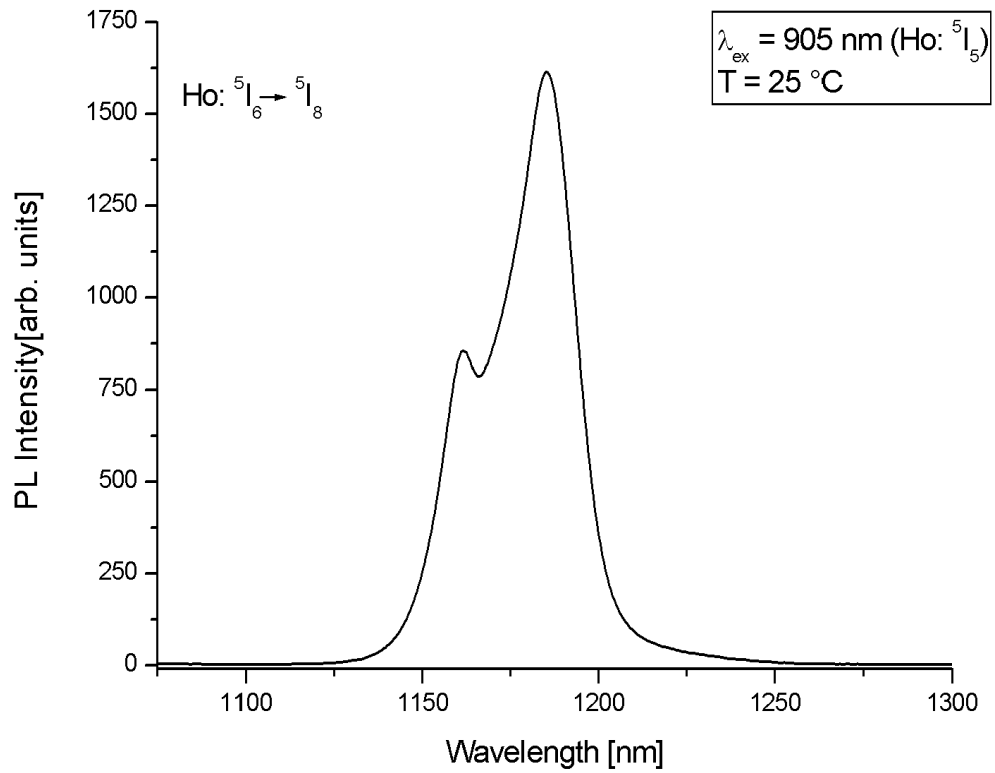
3.1.6. Luminiscence

V prvním případě bylo použito excitační záření o vlnové délce 905 nm, která odpovídá excitaci iontu Ho^{3+} z výchozí hladiny $^5\text{I}_8$ na hladinu $^5\text{I}_5$. Naměřen byl úzký, silný pás s maximem v 982 nm odpovídající přechodu $\text{Er}: ^4\text{I}_{11/2}$ na $^4\text{I}_{15/2}$ (obr. 9), velmi úzký, silný luminiscenční pás s maximem o vlnové délce 1185 nm odpovídající přechodu $\text{Ho}: ^5\text{I}_6$ na $^5\text{I}_8$ (obr. 10), širší pás o vlnové délce 1535 nm odpovídající přechodu $\text{Er}: ^4\text{I}_{13/2}$ na $^4\text{I}_{15/2}$ a velmi silný, širší pás při 1658 nm, který byl přiřazen přechodu $\text{Ho}: ^5\text{I}_5$ na $^5\text{I}_7$ (obr. 11), a slabší, široký pás s maximem o vlnové délce 1995 nm, což odpovídá přechodu $\text{Ho}: ^5\text{I}_7$ na $^5\text{I}_8$ (obr. 12).

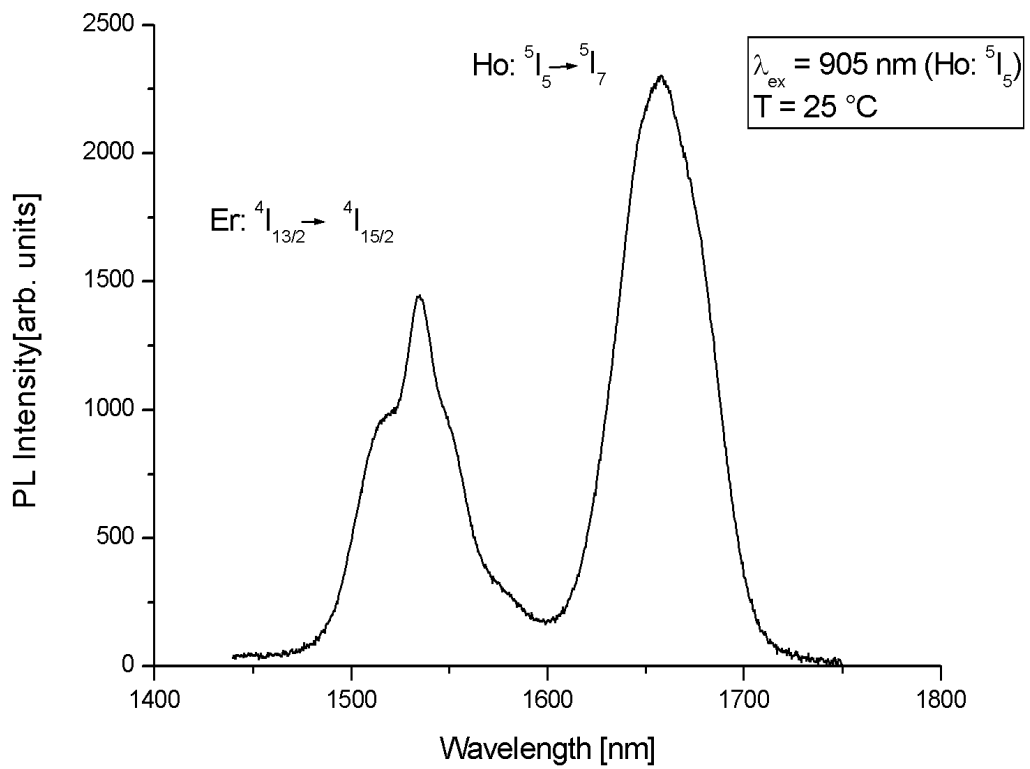
V druhém případě mělo excitační záření vlnovou délku 980 nm, ta odpovídá excitaci iontu Er^{3+} do stavu $^4\text{I}_{11/2}$. Byla naměřena jedna slabá, úzká up-konverze o vlnové délce 660 nm (přechod $\text{Er}: ^4\text{F}_{9/2}$ na $^4\text{I}_{15/2}$, obr. 13), silný, úzký pás při 1185 nm (přechod $\text{Ho}: ^5\text{I}_6$ na $^5\text{I}_8$, obr. 14), široký, silný pás při 1535 nm (přechod $\text{Er}: ^4\text{I}_{13/2}$ na $^4\text{I}_{15/2}$, obr. 15) a slabší, široký pás s maximem při 1995 nm (přechod $\text{Ho}: ^5\text{I}_7$ na $^5\text{I}_8$, obr. 16).



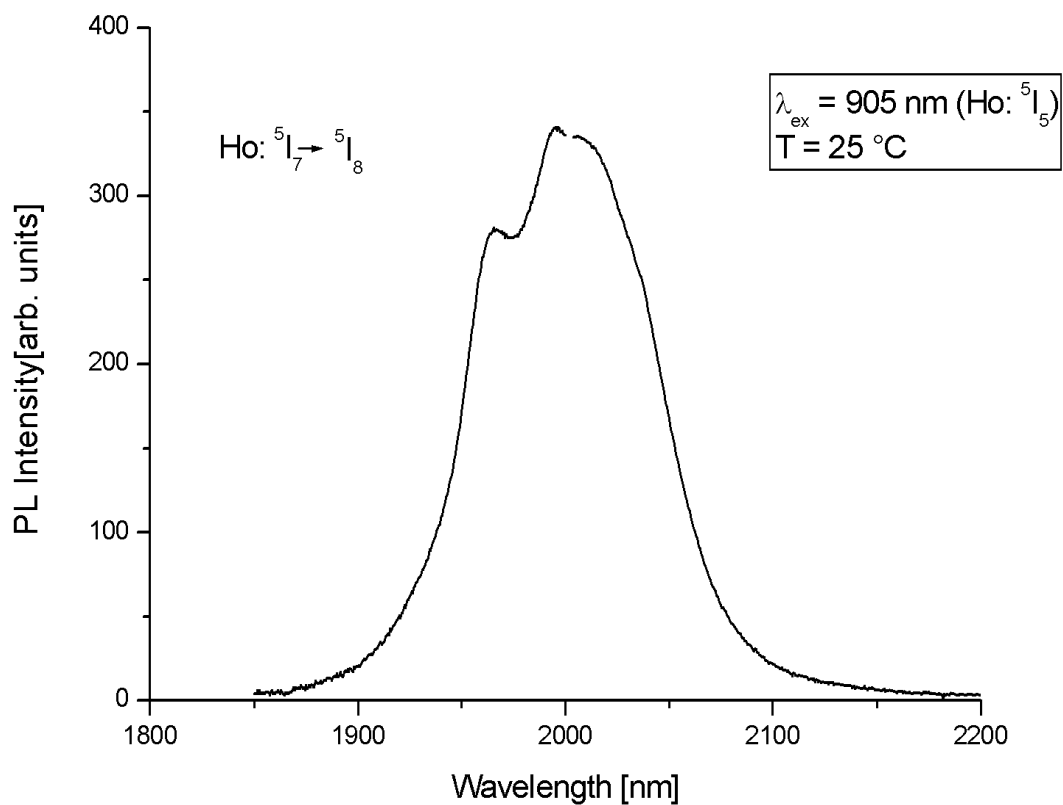
Obr. 9 Luminiscence vzorku objemového skla v oblasti 982 nm



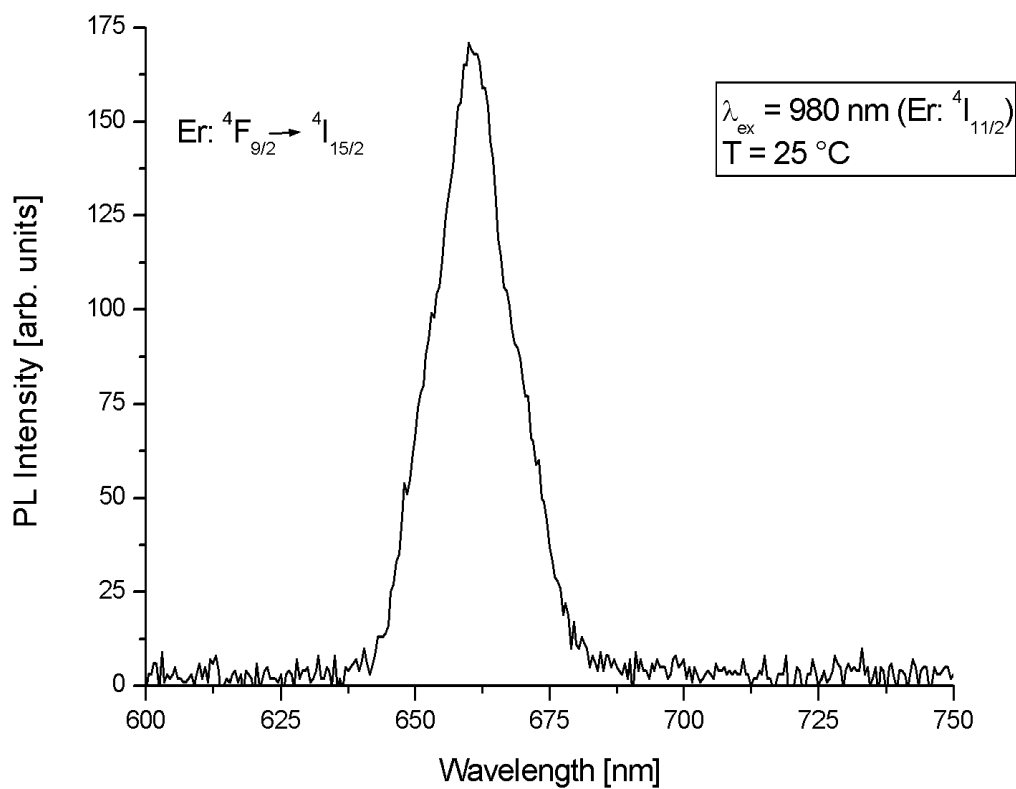
Obr. 10 Luminiscence vzorku objemového skla v oblasti 1185nm



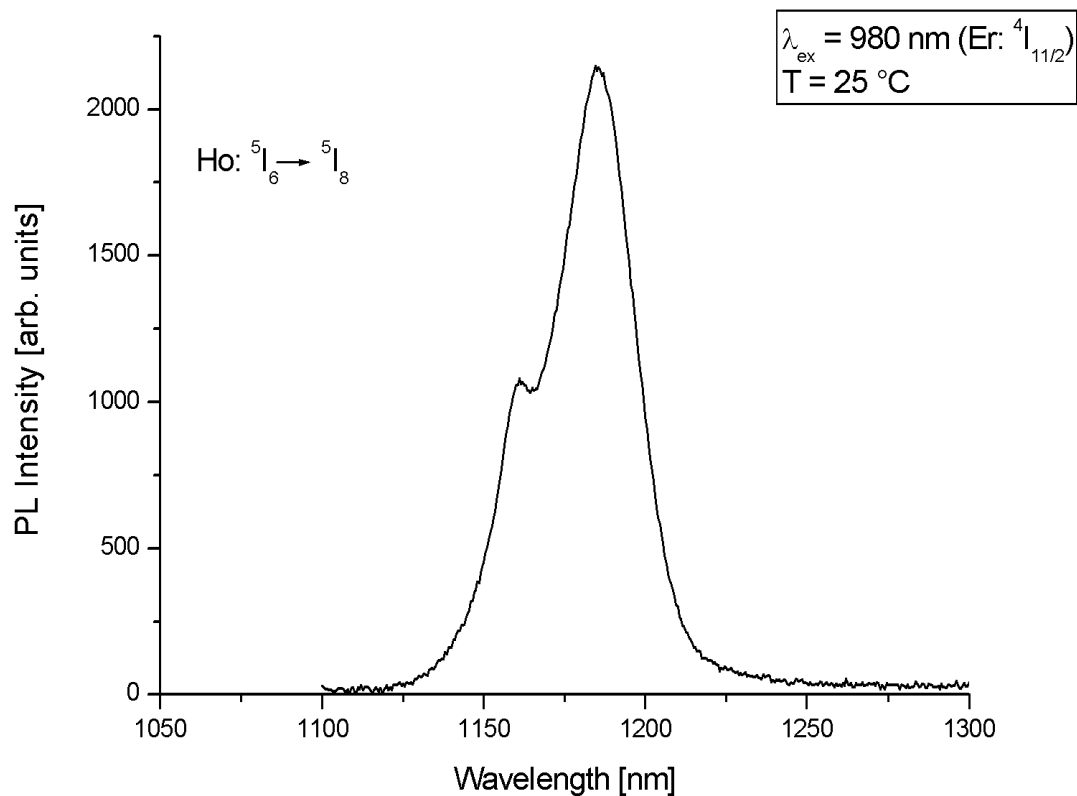
Obr. 11 Luminiscence vzorku objemového skla v oblastiach 1535nm a 1658 nm



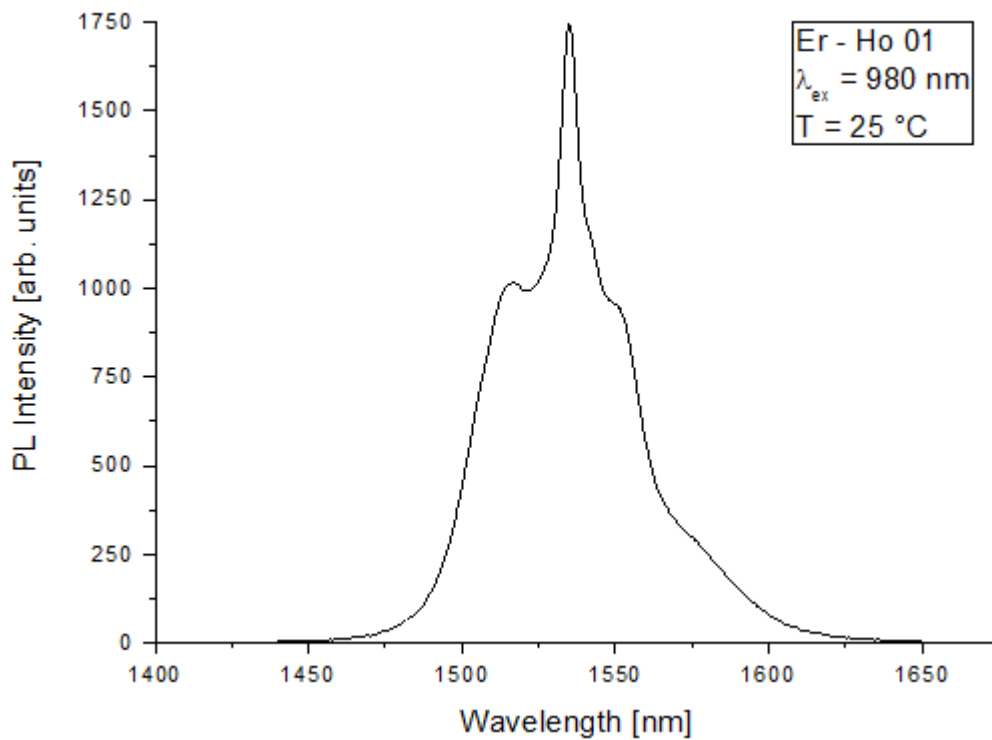
Obr. 12 Luminiscence vzorku objemového skla v oblasti 1995nm



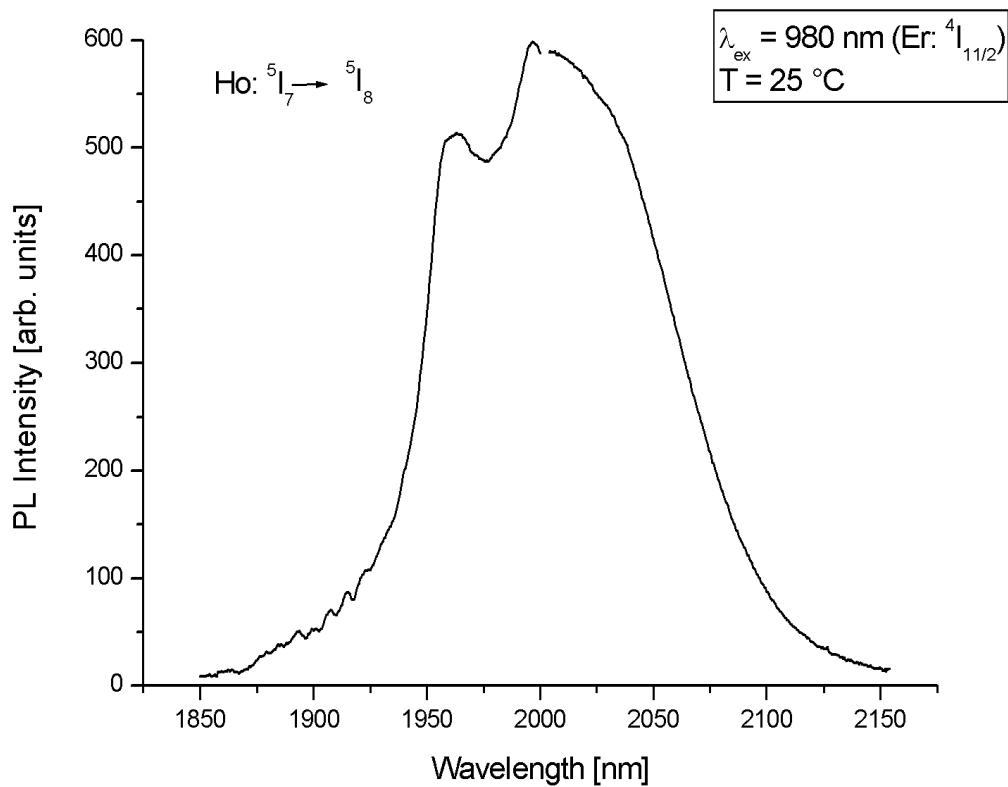
Obr. 13 Luminiscence vzorku objemového skla v oblasti 660 nm



Obr. 14 Luminiscence vzorku objemového skla v oblasti 1185 nm

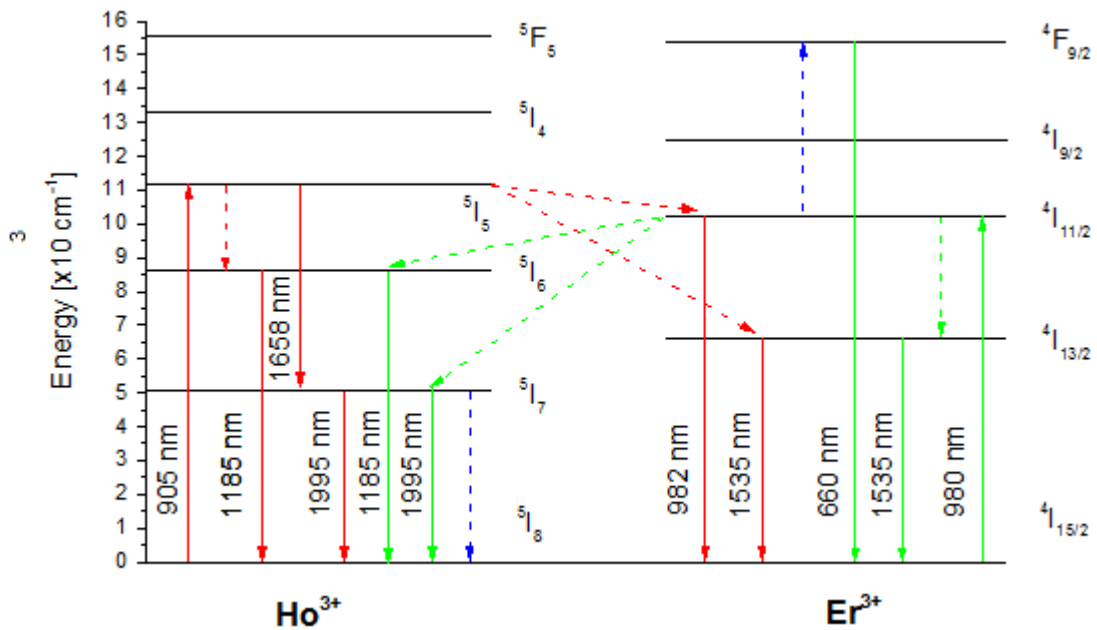


Obr. 15 Luminiscence vzorku objemového skla v oblasti 1535 nm



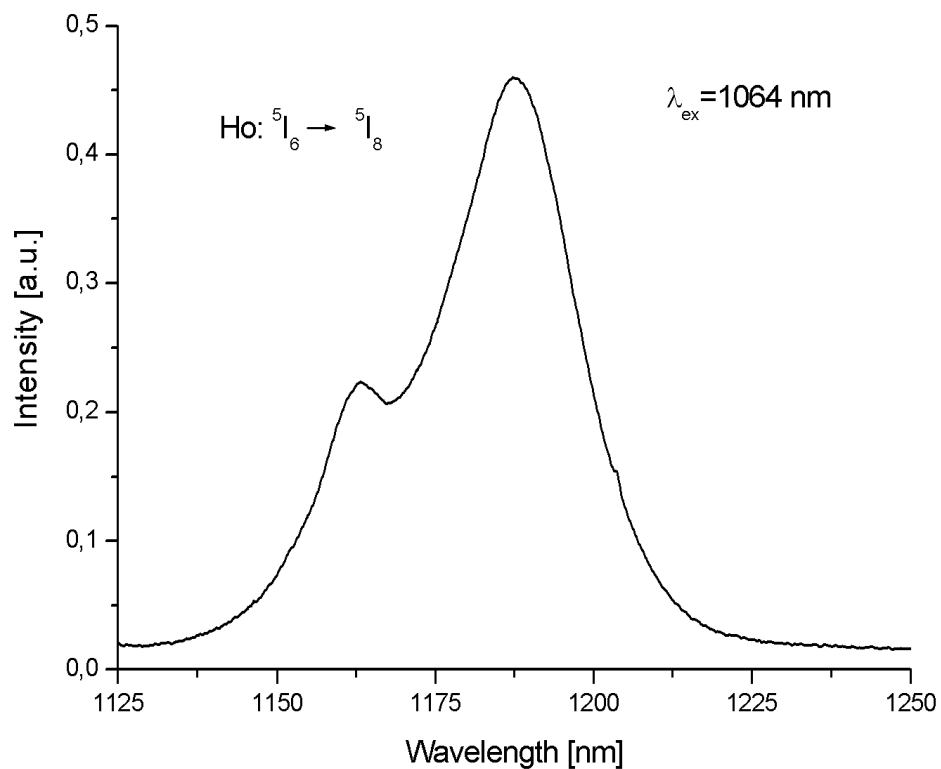
Obr. 16 Luminiscence vzorku objemového skla v oblasti 1995 nm

Odovídající elektronové přechody jsou schematicky znázorněny na obr. 17. Červeně jsou značeny přechody při použitém budícím záření o vlnové délce 905 nm, zeleně o budícím záření 980 nm. Čárkovaně jsou znázorněny nezářivé přechody. Modrou čárkovanou čarou je vyjádřena up-konverze, kdy energetický přechod Ho: 5I_7 na 5I_8 excituje již jednou excitované Er³⁺ z $^4I_{11/2}$ na $^4F_{9/2}$.

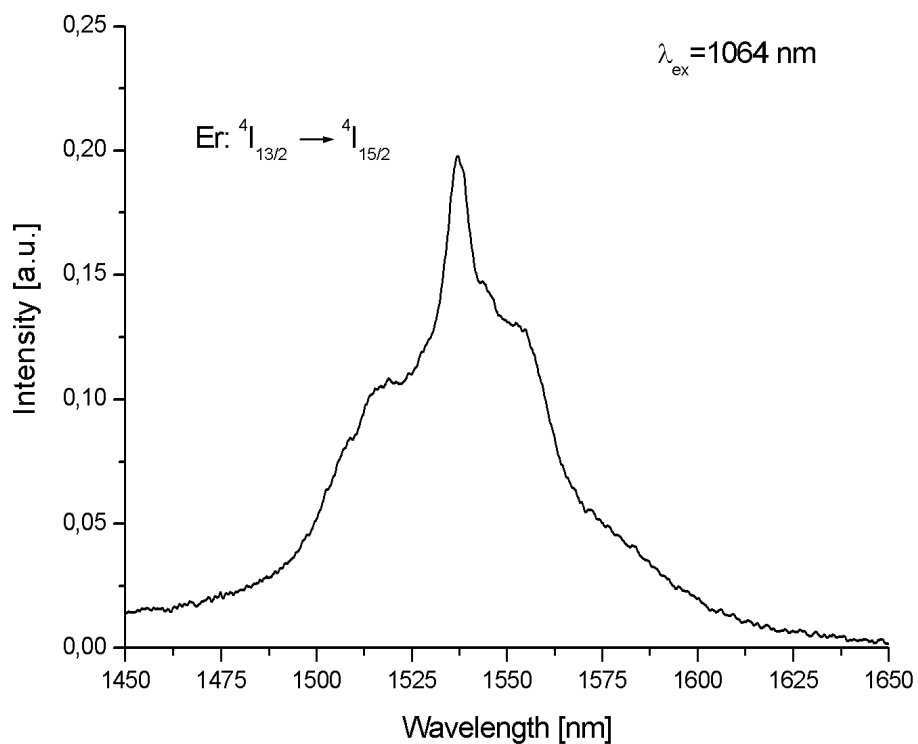


Obr. 17 Schematicky znázorněné přechody elektronů iontů Ho^{3+} a Er^{3+} při luminiscencích

Při použití budícího záření o vlnové délce 1064 nm byly pozorovány široké emisní pásy při vlnových délkách 1187 nm (odpovídá přechodu $\text{Ho}: {}^5\text{I}_6$ na ${}^5\text{I}_8$ (obr. 18) a 1537 nm (přechod $\text{Er}: {}^4\text{I}_{13/2}$ na ${}^4\text{I}_{15/2}$, obr 19).



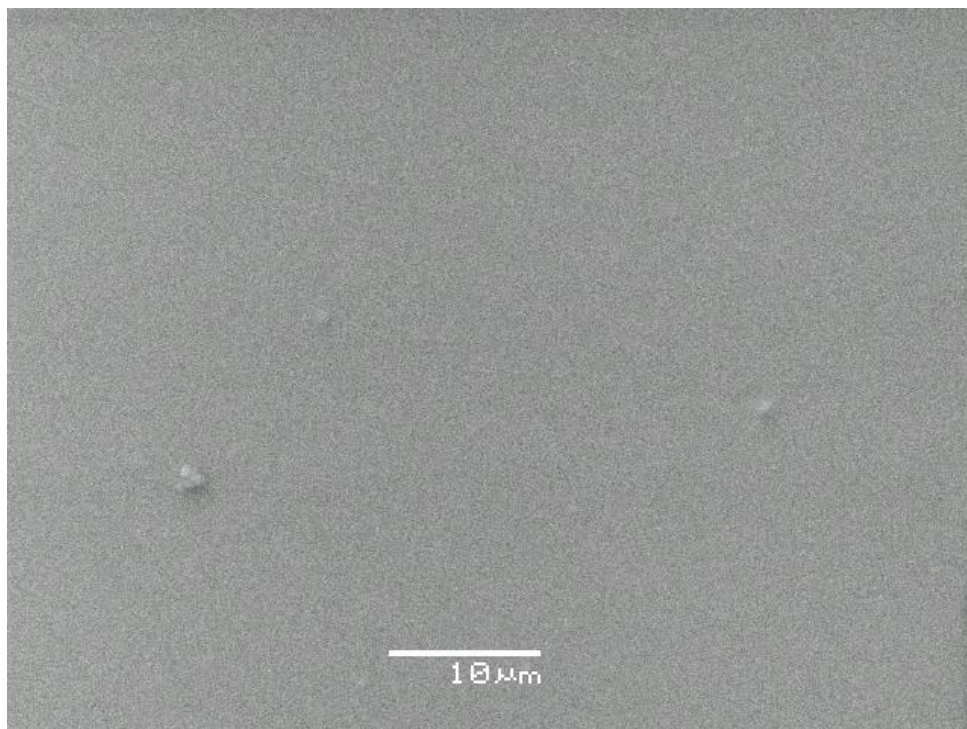
Obr. 18 Luminiscence vzorku objemového skla v oblasti 1187 nm



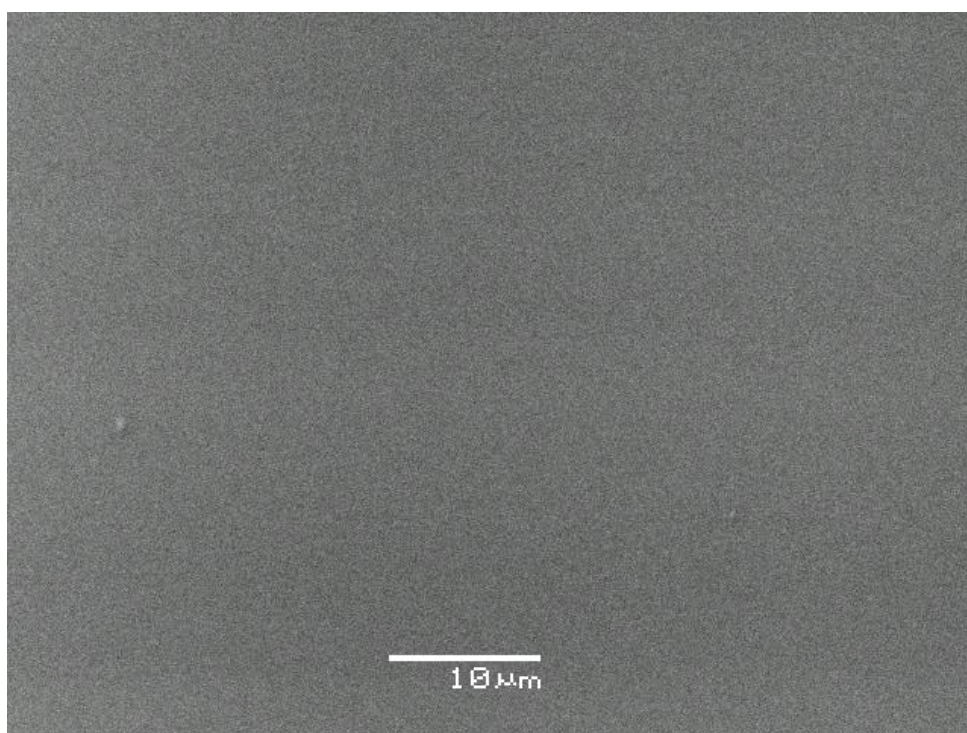
Obr. 19 Luminescence vzorku objemového skla v oblasti 1537 nm

3.2. Tenké vrstvy

Vrstvy připravené metodou pulzní laserové depozice byly červené, průsvitné a na pohled homogenní, to potvrdilo i pozorování elektronovým mikroskopem (obr. 20, 21).



Obr. 20 Snímek povrchu tenké vrstvy 2097NP pořízený elektronovým mikroskopem



Obr. 21 Snímek povrchu tenké vrstvy 2099Ar pořízený elektronovým mikroskopem

3.2.1. Prvkové složení

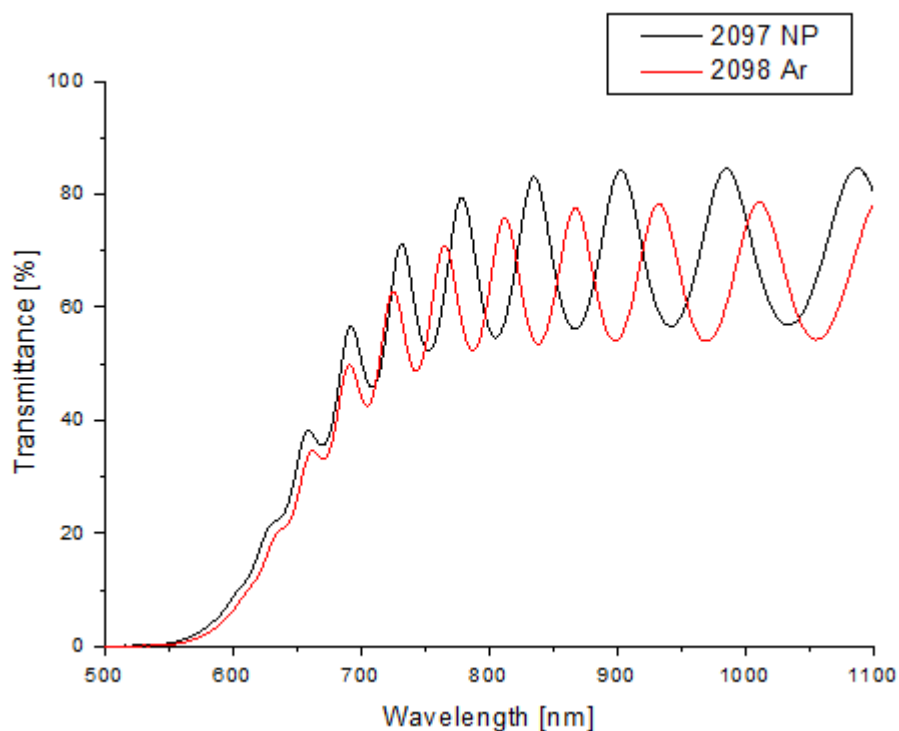
Složení vrstev bylo určeno EDX mikroanalýzou a byla zjištěna výrazná podstechiometrie síry, větší obsah síry mají skla připravovaná v atmosféře argonu (tab. 2).

Tab. 2 Prvkové složení tenkých vrstev

Prvek	Atomová % teoretická	Atomová % 2097 NP	Atomová % 2098 Ar
S	64,87	57,96	58,39
Ga	4,99	5,99	5,31
Ge	19,96	22,23	23,11
Sb	9,98	13,56	12,96
Ho	0,1	0,15	0,14
Er	0,1	0,12	0,09

3.2.2. Optická propustnost

Krátkovlnná absorpční hrana u NP vrstev je mírně posunutá směrem ke kratším vlnovým délkám oproti Ar vrstvám, to je pravděpodobně způsobeno tím, že jsou Ar vrstvy silnější – NP vrstvy měly tloušťku 1960 nm a Ar vrstvy 2130 nm.

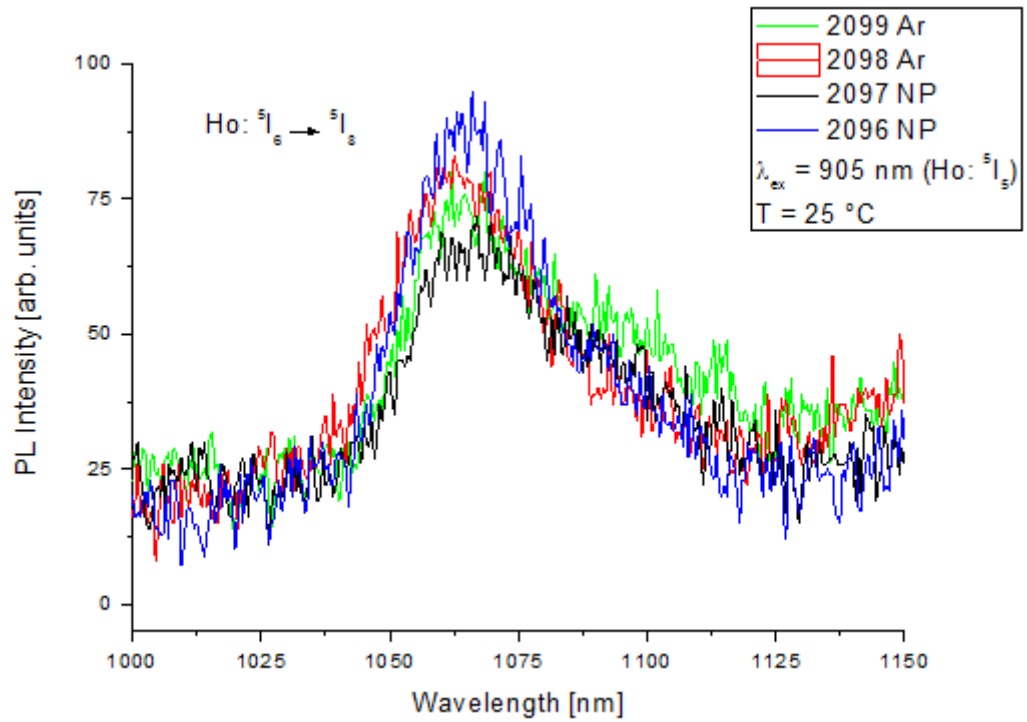


Obr. 22 Optická propustnost tenkých vrstev

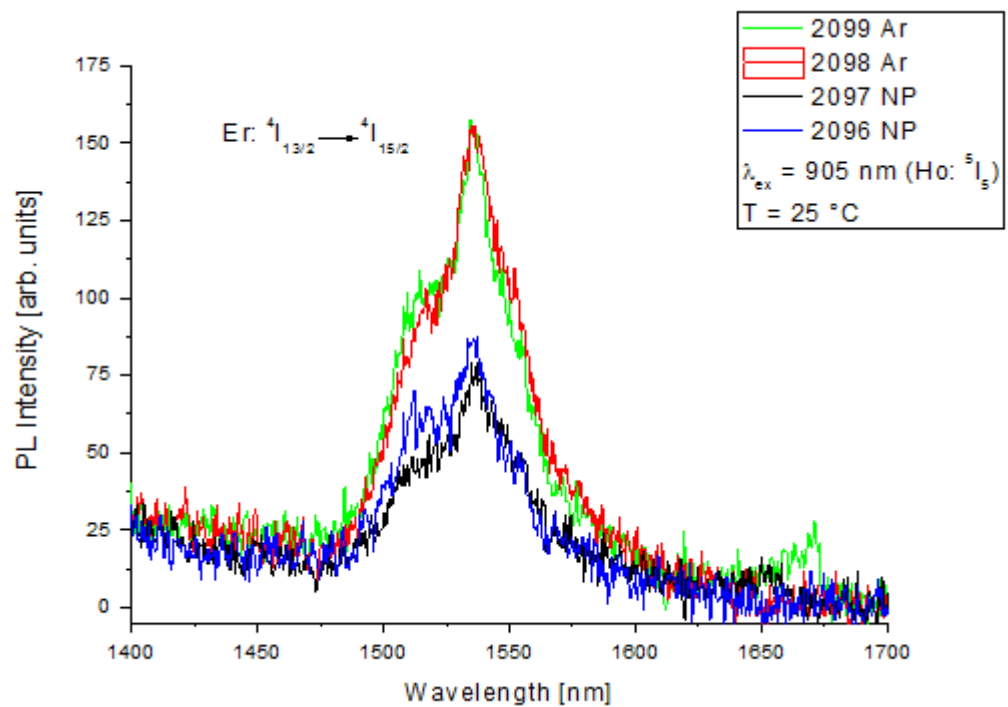
Spektrum má typický vzhled s interferencemi, takže nejsou patrné slabé absorpční pásy.

3.2.3. Luminiscence

Při použití budícího záření o vlnové délce 905 nm odpovídající excitace iontu Ho^{3+} do stavu $^5\text{I}_5$ byl naměřen úzký emisní pás při vlnové délce 1066 nm odpovídající přechodu $\text{Ho}: ^5\text{I}_6$ na $^5\text{I}_8$ (obr. 23). Druhý pás byl naměřen při 1535 nm (odpovídá přechodu $\text{Er}: ^4\text{I}_{13/2}$ na $^4\text{I}_{15/2}$, obr 24). V případě tohoto pásu je emise výrazně silnější v případě vrstev připravovaných v Ar než u vrstev připravovaných za normálních podmínek.

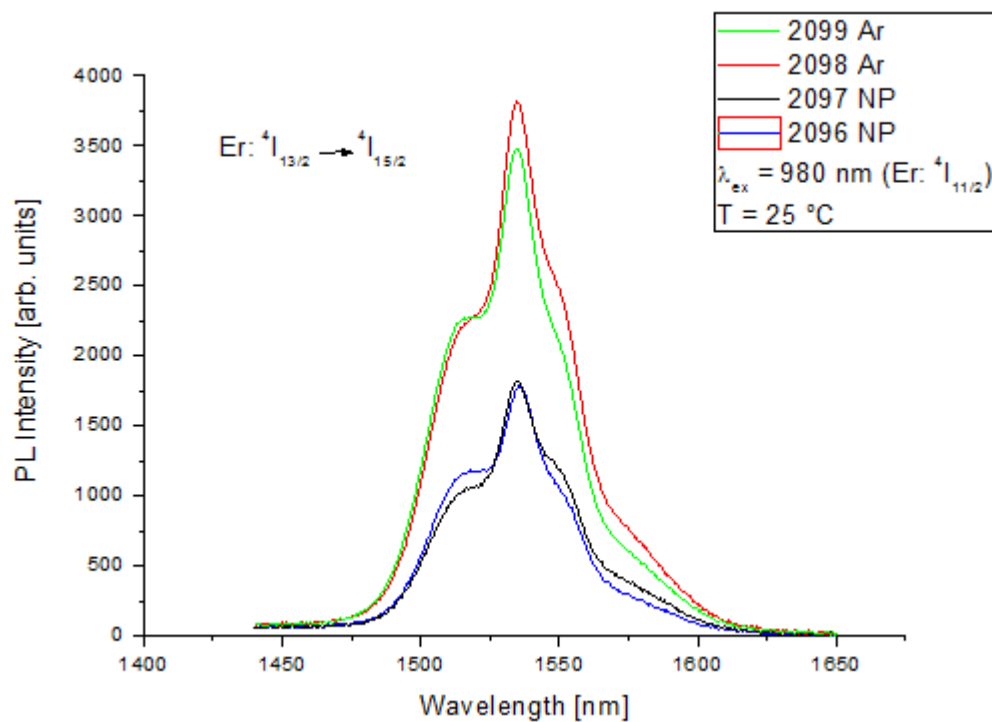


Obr. 23 Luminiscence tenkých vrstev v oblasti 1066 nm



Obr. 24 Luminiscence tenkých vrstev v oblasti 1535 nm

Při excitaci na $\text{Er: } ^4\text{I}_{11/2}$ (vlnová délka 980 nm) byl pozorován silný emisní pás o vlnové délce 1535 nm (obr. 25), přičemž opět byla intenzita (uvažovaná jako plocha emisního pásu) výrazně vyšší u vzorků připravovaných v atmosféře argonu.



Obr. 25 Luminiscence tenkých vrstev v oblasti 1535 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$)

4. Diskuze

4.1. Kvalita připraveného objemového skla

Připravený vzorek objemového skla byl amorfni povahy – tento fakt byl potvrzen rentgenovou difrakční analýzou, elektronovou mikroskopií i analýzou křivky optické propustnosti. Ani při diferenciální termické analýze nebyla naměřena výrazná krystalizace, což tento závěr jen potvrzuje. Byla naměřena teplota skelné transformace $T_g=310\text{ }^\circ\text{C}$.

Složení objemového skla poměrně dobře odpovídalo teoretickému složení $99,8(\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65})_0,1\text{Ho}_0,1\text{Er}$. Struktura materiálu byla zkoumána Ramanovou spektroskopií, která prokázala přítomnost tetraedrů GaS_4 a GeS_4 a pyramid SbS_3 .

4.2. Optické vlastnosti objemového skla a luminiscence

Objemové sklo bylo dobře propustné v infračervené oblasti s krátkovlnnou absorpční hranou v oblasti vlnové délky 600 nm. Byly prokázány slabé absorpční pásy dobře odpovídající elektronovým přechodům iontů Ho^{3+} a Er^{3+} , kterými bylo sklo dotováno.

Těmto přechodům odpovídaly i naměřené luminiscence. Velmi silné luminiscence se vyskytovaly v oblasti vlnových délek 1185 nm a 1535 nm. Z nich hlavně ta při 1535 nm velmi dobře odpovídá jednomu z telekomunikačních oken, připravený materiál se tedy jeví vhodným pro použití do optických zesilovačů.

Naměřena byla i jedna up-konverze při vlnové délce 660 nm (budící záření $\lambda_{\text{ex}} = 980\text{ nm}$).

4.3. Kvalita připravených tenkých vrstev

Tenké vrstvy připravené v atmosféře argonu byly tlustší než vrstvy připravené za normálních podmínek a jeví mírně větší obsah síry. Přesto všechny vrstvy vykazovali podstechiometrii síry. Vrstvy byly homogenní, jak bylo prokázáno pozorováním elektronovým mikroskopem i jak bylo patrné na pohled.

4.4. Optické vlastnosti tenkých vrstev a luminiscence

Ve spektru všech tenkých vrstev se vyskytovaly typické interference a nebyly patrné slabé absorpční pásy. Krátkovlnná absorpční hrana vrstev připravovaných v Ar

byla mírně posunuta směrem k vyšším vlnovým délkám, nicméně to bylo způsobeno jejich větší tloušťkou.

Naměřena byla, stejně jako v případě objemového skla, výrazná luminiscence o vlnové délce 1535 nm. Při obou použitých budících zářeních (vlnové délky $\lambda_{\text{ex}} = 905\text{nm}$ a 980 nm) však měla tato luminiscence výrazně – tzn. víc jak dvojnásobně vyšší intenzitu u vrstev připravovaných v Ar oproti vrstvám připravovaným za normálních podmínek, ačkoliv vrstvy v Ar jsou jen 1,1x silnější než NP vrstvy. Vrstvy připravované v Ar mají tedy pro fotoluminiscence výrazně lepší vlastnosti než NP vrstvy.

Závěr

Bylo připraveno sklo o složení $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ dopované ionty Er^{3+} a Ho^{3+} . Zjištěné vlastnosti splnily očekávání a potvrdily vhodnou volbu složení i přípravy.

Naměřené hodnoty absorpce i luminiscence dobře odpovídaly teoretickým elektronovým přechodům přítomných iontů Ho^{3+} a Er^{3+} . Zvláště silná emise v oblasti 1535 nm se jeví jako velmi vhodná pro potenciální využití připravených skel dopovaných ionty vzácných zemin jako optických zesilovačů.

Luminiscence v oblasti 1535 nm byla zjištěna i v tenkých vrstvách – zde byla poměrně intenzivní, mnohem intenzivnější byla v případě tenkých vrstev připravovaných v Ar. Vrstvy připravované v Ar měly také menší podstechiometrii síry než NP vrstvy.

Prokázalo se tedy, že při přípravě tenkých vrstev metodou pulzní laserové depozice je výhodnější používat inertní atmosféru argonu. I takto připravené tenké vrstvy mají však podstechiometrický obsah síry. V dalším výzkumu se proto budeme při přípravě tenkých vrstev zabývat způsoby dosažení co nejlepší stechiometrie.

Použitá literatura

- [1] S. Sudo, Optical fiber amplifier: materials, devices and applications, Norwood MA: Artech House, ISBN 0 – 89006 – 8097 (1997)
- [2] M.T. de Araujo, J.A. Medeiros Neto, A.S.B. Sombra, A.S. Oliveira, A.S. Gouveia-Neto, Optical Materials 7 (1997) 1.
- [3] Ohring, M. The Material Science of Thin Films. San Diego : Academic Press, 1992. ISBN 978-0125249751
- [4] Volf, M.B., Chemie skla, SNTL, Praha (1978)
- [5] Frumar, M. Chemie pevných látek I., VŠCHT Pardubice, (1992) ISBN 80-85113-41-4
- [6] Ležal, D., Macko, P., Nekryštalické polovodiče, Alfa, Bratislava (1988)
- [7] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.: Úvod do studia materiálů. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. ISBN 80-7080-568-4
- [8] Baranovski, S.D., Sov. Phys.:Semicond. 18, 633 (1984)
- [9] Kolobov, A.V., J. Non-Cryst. Solids 198/900, 728 (1996)
- [10] Jenkins, F. A. a White, H. E. Fundamentals of Optics, 4th Ed. New York : McGraw-Hill, 2001. ISBN 978-0072561913.
- [11] Frumar M., Frumarová B., Wagner T.: Amorphous and Glassy Semiconducting Chalcogenides. In: Bhattacharya P. Fornari R., Kamihura H. (eds.): Comprehensive Semiconductor Science and Technology, volume 4, pp. 206-261. Elsevier, Amsterdam 2011.
- [12] Singh, J. Optical Properties of Condensed Matter. Chichester : John Wiley & Sons Ltd., 2006. ISBN-13 978-0-470-02192-7.
- [13] Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků. Informatorium, Praha 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [14] G.H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals (1968) New York.
- [15] Housecroft C. E., Sharp A. G.: Anorganická chemie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2013. ISBN 978-80-7080-872-6
- [16] Digonnet M. J. F.: Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers. Marcel Dekker, Inc., New York 1993. ISBN 0-8247-0458-4
- [17] A. Yariv, Optoelectronics, London: Saunders Collage, ISBN 0-03-047444-2 (1991)
- [18] L. Mandel, E. Wolf, Optical coherence and quantum optics, Cambridge: Cambridge University Press, ISBN 0-521-41711-2 (1995).
- [19] Francois Auzel: Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d ions in Solid. Chem. Rev. 2004, 104, 139-173
- [20] Němec, P., Frumar, M.: Chalcogenide-based amorphous thin films prepared by pulsed laser deposition J. Optoelectron. Adv. Mater., vol. 5, no. 5, pp. 1047–1058, 2003.