

Středoškolská odborná činnost

**Chalkogenidové skelné luminofory
pro fotoniku**

Jan Hrabovský

Chrudim 2013

Středoškolská odborná činnost 2012/2013

Obor 03 - Chemie

Chalkogenidové skelné luminofory pro fotoniku

Chalcogenide glassy phosphors in photonics

Autor: Jan Hrabovský, 8.ročník

Gymnázium Josefa Ressela Chrudim, Olbrachtova 291, 537 01 Chrudim IV.

Vedoucí Práce: prof.Ing. Tomáš Wágner, Csc.

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, Studentská 95, 53210 Pardubice*

Konzultant: Ing. Lukáš Střížik

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, Studentská 95, 53210 Pardubice*

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci vypracoval samostatně, použil jsem pouze podklady (literaturu, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu a postup při zpracování a dalším nakládání s prací je 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 Chrudimi dne podpis:

Poděkování

Autor děkuje za finanční podporu projektům z ESF a MEYS (Czech Republic), projekt CZ.1.07/2.3.00/09.0104 a z MEYS, projekt LH11101.

Další poděkování patří Univerzitě Pardubice, jmenovitě panu prof. Tomáši Wágnerovi za odborné vedení a Lukáši Střížíkovi za odbornou pomoc při zpracování projektu.

Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Jiřímu Mrázkovi za odborné rady a pomoc.

Anotace

Chalkogenidová skla systému Ga-Ge-Sb-S dopovaná ionty vzácných zemin Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} a Tm^{3+} byla připravena standardní metodou prudkým ochlazením taveniny (melt-quenching) z vysoce čistých prvků přímou syntézou v ampulích z křemenného skla.

Amorfní stav připravených vzorků byl stanoven rentgenovou difrakční analýzou (XRD), chemické složení bylo určeno energiově-disperzní rentgenovou mikroanalýzou (EDX) a termické vlastnosti diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC). Disperze indexu lomu a optická šířka zakázaného pásu E_g byla vyhodnocena analýzou naměřených dat spektroskopické elipsometrie s proměnným úhlem (VASE). Fotoluminiscenční a up-konverzní spektra byla studována fotoluminiscenční (PL) spektroskopií.

Připravené luminofory se jeví jako potenciálně vhodné pro telekomunikační (optická vlákna) a laserové aplikace, senzory a ke zvyšování účinnosti křemíkových fotovoltaických článků. Výsledky práce byly konfrontovány s příslušnou literaturou.

Klíčová slova: luminiscence, fotonová up-konverze, amorfní chalkogenidy, vzácné zeminy, Ga-Ge-Sb-S

Annotation

The work deals with the preparation of phosphors based on amorphous chalcogenides of Ga-Ge-Sb-S system doped with rare earth ions such as Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} and Tm^{3+} . All materials were synthesized by the melt-quenching technique from high purity elements sealed in silica glassy tubes.

The amorphous state of the prepared samples was verified by X-ray diffraction analysis (XRD), thermal properties and the glassy state was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Chemical composition was determined by energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX). Dispersion of the refractive index as well as optical band gap energy E_g was calculated from variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) data. Photoluminescence and photon up-conversion were studied by photoluminescence (PL) spectroscopy.

This glassy material is potentially applicable in telecommunication, lasers, sensors or enhancement of silicon solar cell efficiency via up-conversion method.

Key words: photoluminescence, photon up-conversion, amorphous chalcogenides, rare-earths, Ga-Ge-Sb-S

Seznam použitých symbolů a zkratek

RE^{3+} - iont vzácné zeminy

ChG - chalkogenidové sklo

XRD - rentgenová difrakční analýza

EDX - energiově-disperzní rentgenová mikroanalýza

DSC - diferenciální skenovací kalorimetrie

VASE - spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem

PL - fotoluminiscenční spektroskopie

GSA/ESA - Ground state absorbing/excited state absorbing

ET - Energetický transfer

k - extinkční koeficient

n - index lomu

ρ - hustota

α - koeficient teplotní roztažnosti

T - teplota

T_g - teplota skelné transformace

T_c - teplota krystalizace

λ_{exc} - excitační vlnová délka

λ_{em} - emisní vlnová délka

Obsah:

Poděkování	4
Anotace	5
Seznam použitých symbolů a zkratk	7
1. Úvod	10
2. Teoretická část	12
2.1. Obecné vlastnosti chalkogenidových skel	12
2.1.1. Vlastnosti skel systému Ga-Ge-Sb-S	14
2.1.2. Aplikace chalkogenidových materiálů	15
2.2. Obecné vlastnosti iontů vzácných zemin (lanthanoidů)	15
2.3. Fotoluminiscence a fotonová up-konverze	16
2.3.1. Fotoluminiscence	16
2.3.2. Fotonová up-konverze	17
2.3.2.1. GSA/ESA mechanismus	17
2.3.2.2. ETU mechanismus	18
2.3.2.3. Kooperativní up-konverze	19
3. Experimentální část	20
3.1. Příprava amorfních chalkogenidů	20
3.2. Metody charakterizace materiálů	20
3.2.1. Rentgenová difrakční (XRD) analýza	20
3.2.2. Energiově-disperzní rentgenová (EDX) mikroanalýza	21
3.2.3. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	21
3.2.4. Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem (VASE)	22
3.2.5. Fotoluminiscenční (PL) spektroskopie	22

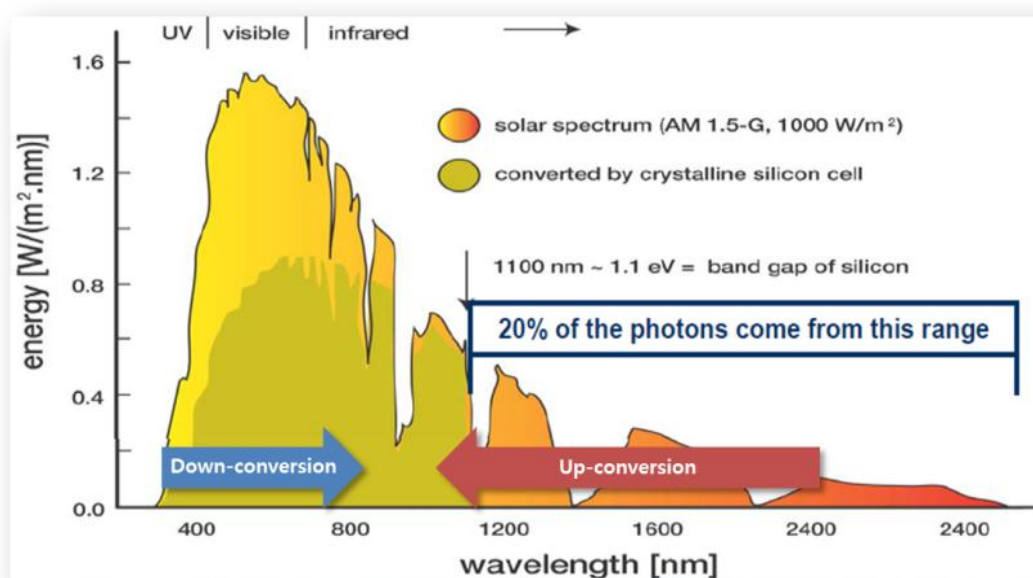
4. Výsledky	23
4.1. Rentgenová difrakční (XRD) analýza	23
4.2. Energiově-disperzní rentgenová (EDX) mikroanalýza	24
4.3. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	24
4.4. Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem (VASE)	25
4.5. UV-Vis-NIR spektroskopie	26
4.6. Fotoluminiscenční (PL) spektroskopie	28
5. Diskuze	35
5.1. Úvod	35
5.2. Rentgenová difrakční (XRD) analýza	35
5.3. Energiově-disperzní rentgenová (EDX) mikroanalýza	35
5.4. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	35
5.5. Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem (VASE)	36
5.6. UV-Vis-NIR spektroskopie	36
5.7. Fotoluminiscenční (PL) spektroskopie	36
6. Závěr	38
7. Seznam použité literatury	39

1. Úvod

V dnešní době můžeme sledovat zvyšující se poptávku po dodávkách energie z obnovitelných zdrojů. Jednou z možností je získávání energie ze slunečního záření fotovoltaickou přeměnou, která je z převážné míry uskutečňována pomocí křemíkových fotovoltaických článků, ať už pro aplikace na zemském povrchu nebo pro aplikace sloužící k napájení vesmírných sond, družic nebo ISS [1].

Princip fotovoltaické přeměny byl objeven již v roce 1839, ale prvního většího použití se dočkal až s nástupem kosmonautiky a průzkumem vesmíru v roce 1958, kdy byly fotovoltaické články poprvé použity k přímému napájení družice Vanguard 1. S dalším rozvojem a masifikací na přelomu tisíciletí došlo i k rozvoji technologií (Př. 1), které měly za úkol zvýšit teoretickou účinnost fotovoltaických článků určenou Shockleyho-Queisserovým limitem na 33.7% [2].

Jednou z možných metod zvýšení účinnosti je metoda fotonová up-konverze, kdy jsou nízko energetické fotony zpravidla z IR oblasti spektra "skládány" a transformovány na fotony o vyšších energiích ve viditelné až ultrafialové oblasti, které již mohou být využity k fotovoltaické přeměně. Tento princip je znázorněn na Obr.1.



Obr.1. Solární spektrum, přičemž zelená oblast slouží k fotovoltaické přeměně křemíkových fotovoltaických článků a šipkami je znázorněn proces down-konverze a up-konverze [3].

V mé práci se zabývám přípravou a studiem těchto up-konvertorů na bázi amorfních chalkogenidových systému $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$ ($x = 0.5, 2.5$ a 5.0) dopovaných ionty Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} a přípravou jejich tenkých vrstev metodou pulsní laserové depozice. Studiu byla podrobena i samotná hostitelská matrice, přičemž byl studován vliv substituce antimonu Sb za galium Ga na fyzikálně-chemické vlastnosti matrice a na fotonovou up-konverzi.

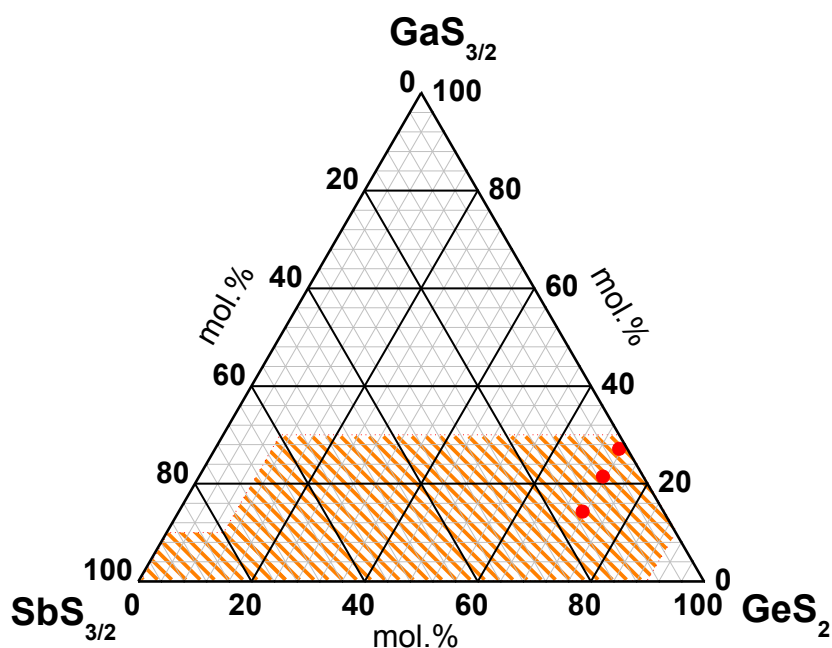
2. Teoretická část

2.1. Obecné vlastnosti chalkogenidových skel

Skla[4] jsou obecně amorfni pevné látky, které podléhají při vyšších teplotách transformačním přeměnám, tzn. že dochází ke změnám viskozity a přechází z pevné konzistence ve viskózně-plastickou.

Chalkogenidová skla jsou materiály založené na bázi S, Se nebo Te, přičemž je můžeme dělit na jednosložková (a-Se), dvousložková (As_2S_3) i vícesložková ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) podle počtu prvků zastoupených v samotné matici. Mezi nejčastěji obsazované prvky můžeme zařadit As, Ge, Ga, Sb, Ag, a další.

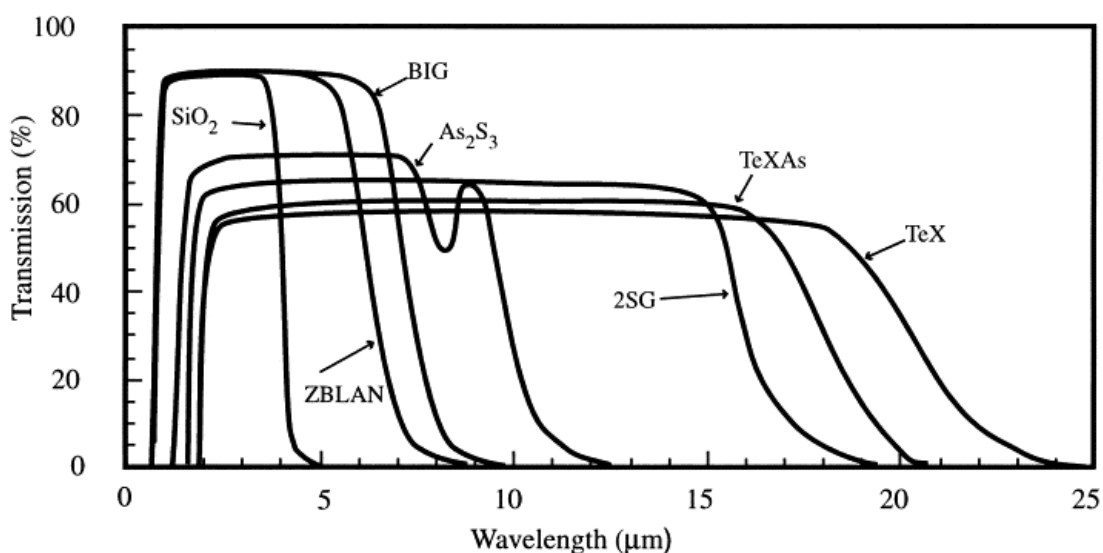
Pro snadnější orientaci při přípravě objemových amorfni chalkogenidů je nutné sestavovat tzv. ternární diagramy (Obr.2), které nám popisují oblasti sklotvornosti. Tyto diagramy popisují chemická složení objemových materiálů, které za běžných podmínek a dodržení metod syntézy a chlazení tvoří skla.



Obr.2. Ternární diagram sklotvornosti systému Ga-Ge-Sb-S s červeně vyznačenými body skel $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$ pro ($x = 0.5, 2.5, 5.0$)

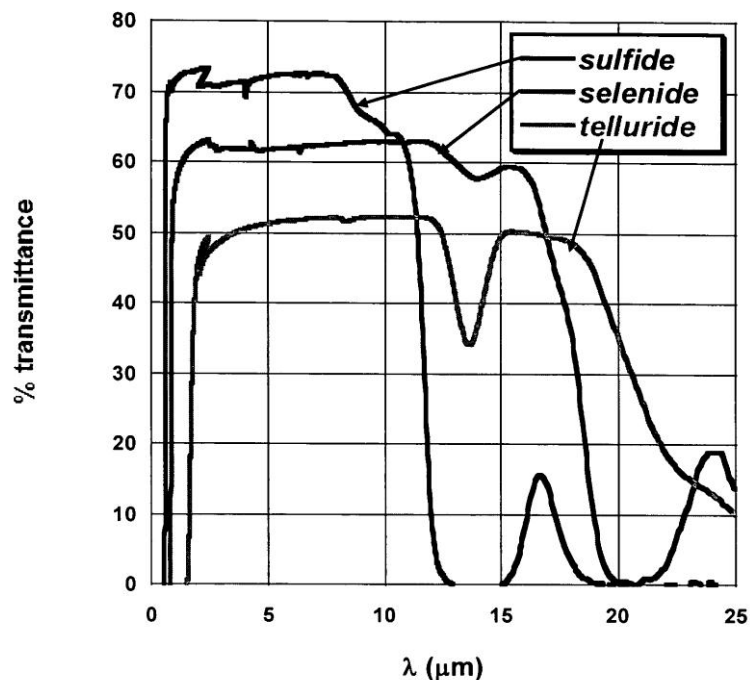
Některá objemová složení, ležící mimo oblast sklotvornosti, mohou být připravovány v amorfní nebo sklené fázi v podobě tenkých vrstev metodami vakuového napařování, magnetronového napařování nebo pulzní laserové depozice (PLD). Obecně sklotvornost chalkogenidových systémů klesá s rostoucí molární hmotností chalkogenidu tvořícího sklo ($S \rightarrow Se \rightarrow Te$) [5].

Vzhledem k malým rozdílům v elektronegativitách jednotlivých prvků tvořících sklo je velká míra pravděpodobnosti tvorby kovalentních vazeb a také možnost vzniku kromě vazeb heteropolárních (As-S) i vazeb homopolárního charakteru (např. vazby typu S-S, As-As ve skle As_2S_3) [6].



Obr.3. Porovnání spekter propustnosti různých druhů skel. Skla typu ZBLAN nebo BIG jsou vícekomponentní skla na bázi ZrF_4 a BaF_2 nebo BaF_2 , InF_3 a GaF_3 . 2SG jsou selenidová Ga-Ge-Sb-Se skla. TeX jsou telluridová skla obsahující také Se a I_2 a skla typu TeXAs obsahují navíc As [6].

Chalkogenidová skla řadíme až na výjimky mezi polovodiče s děrovou vodivostí. Jsou transparentní pro infračervenou oblast elektromagnetického spektra. Krátkovlnná absorpční hrana leží v oblasti $0,5 - 2 \mu m$ a dlouhovlnná v oblasti $10 - 20 \mu m$ (Obr.3). S rostoucí molární hmotností chalkogenidu dochází k posuvu absorpční hrany do infračervené oblasti spektra (Obr.4). Další unikátní vlastností chalkogenidových skel je vysoký nelineární index lomu [7-10].



Obr.4. Posun krátkovlnných absorpčních hran amorfních chalkogenidů v závislosti na zvyšující se molární hmotnosti přítomného chalkogenidu [11].

2.1.1. Vlastnosti skel systému Ga-Ge-Sb-S

Amorfni chalkogenidy systému Ga-Ge-Sb-S se vyznačují vysokou rozpustností iontů vzácných zemin RE^{3+} , širokým optickým oknem, vysokou termickou stabilitou a chemickou odolností vůči vlhkosti [12,13]. Jednotlivé elementy skla plní svoji specifickou roli a změnou jejich poměrů lze definovaně nastavit fyzikálně-chemické vlastnosti potřebné pro danou aplikaci.

Obecně lze uvést, že se zvyšující se koncentrací Sb_2S_3 nebo při nahrazování GeS_2 za Ga_2S_3 roste měrná hmotnost skla (hustota) ρ [$g \cdot cm^{-3}$], koeficient teplotní roztažnosti α [$10^{-6} \cdot K^{-1}$] a index lomu n . Naopak dochází ke snížení optické šířky zakázaného pásu E_g [eV] a teploty skelné transformace T_g [K]. S rostoucí koncentrací Ga dochází ke zvýšení rozpustnosti RE^{3+} iontů [14-16].

2.1.2. Aplikace chalkogenidových materiálů

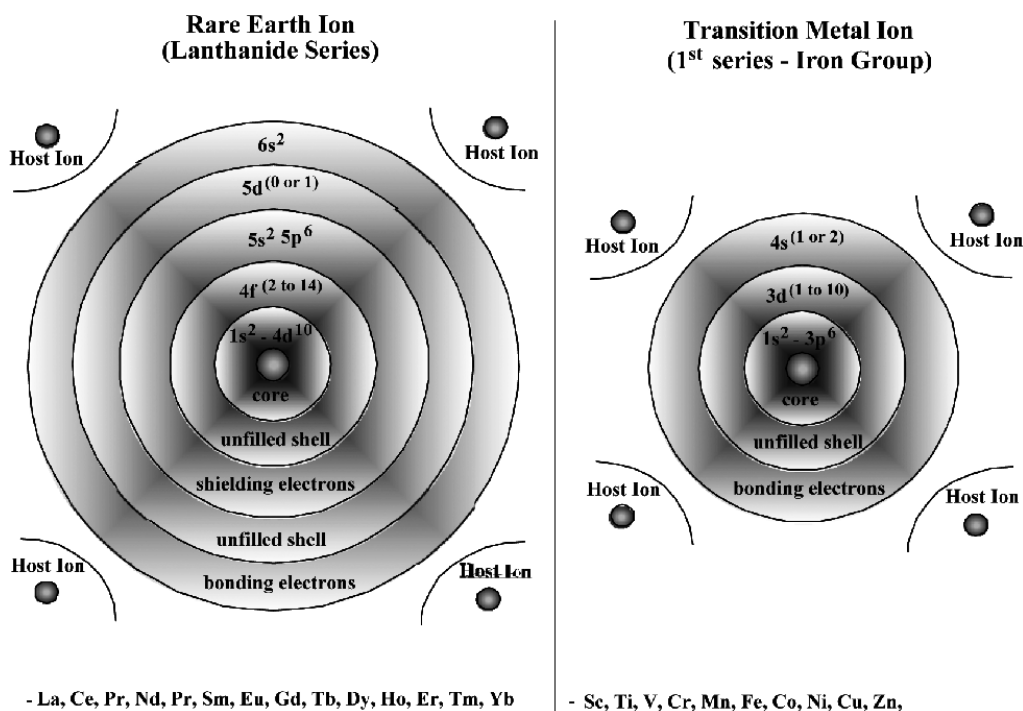
Vzhledem k uvedeným vlastnostem jsou amorfní chalkogenidy vhodnými materiály pro aplikace v blízké a střední infračervené oblasti spektra např. pro telekomunikace, vláknovou a laserovou optiku nebo fotoniku.

2.2. Obecné vlastnosti iontů vzácných zemin (lanthanoidů)

Jako prvky vzácných zemin označujeme chemické prvky z řady lanthanoidů s protonovým číslem 57 – 71 a k nim přiřazené prvky skandium Sc a yttrium Y. Všechny lanthanoidy mají velmi podobné chemické a fyzikální vlastnosti a jsou řazeny mezi kovy. Se zvyšujícím protonovým číslem klesá i jejich reaktivita, avšak běžně reagují se vzdušným kyslíkem a vodou.

V případě sloučenin se vyskytují většinou ve stabilním mocenství +III s výjimkou ceru Ce s oxidačním číslem +IV a europia Eu s oxidačním číslem +II, jiná oxidační čísla jsou často nestabilní, a proto jsou snadno oxidovány na svoji stabilnější formu [17].

Pokud je opticky transparentní materiál dopován RE^{3+} ionty, budou tyto ionty vzhledem ke svým luminiscenčním vlastnostem vystupovat v hostitelské matici jako opticky aktivní centra. Jedná se především o elektronové přechody v 4f orbitalech. Vzhledem k zaplnění s, p orbitalů jsou 4f orbitály odstíněny od vlivu elektrického pole hostitelské matrice a jejich spektrální linie jsou dobře tvarované, blízké volným iontům [18]. Schematické porovnání RE^{3+} s iontem přechodného kovu je zobrazeno na Obr. 5.



Obr.5. Atomární struktura iontu vzácné zeminy a přechodného kovu [18].

2.3. Fotoluminiscence a fotonová up-konverze

2.3.1. Fotoluminiscence

Luminiscence pevných látek je proces vyzařování elektromagnetického (světelného) záření v nadbytku odpovídající termodynamické rovnováze, kterou popisuje Planckův vyzařovací zákon. Další nutnou podmínkou je, že doba dohasínání musí být podstatně delší, než je perioda světelných oscilací (10^{-14} - 10^{-15} s).

Látce je tedy zapotřebí dodat energii, kterou bude nadále schopna vyzářit v podobě světla. Tato excitační či budící energie se v případě fotoluminiscence dodává v podobě přichodící elektromagnetického záření - světla. Budící laserový svazek o vlnové délce λ_{exc} je obvykle kratší než vlnová délka emisního záření λ_{em} ($\lambda_{exc} \leq \lambda_{em}$). Tento posun mezi excitační a emisní vlnovou délkou se označuje jako Stokesův zákon [19].

2.3.2. Fotonová up-konverze

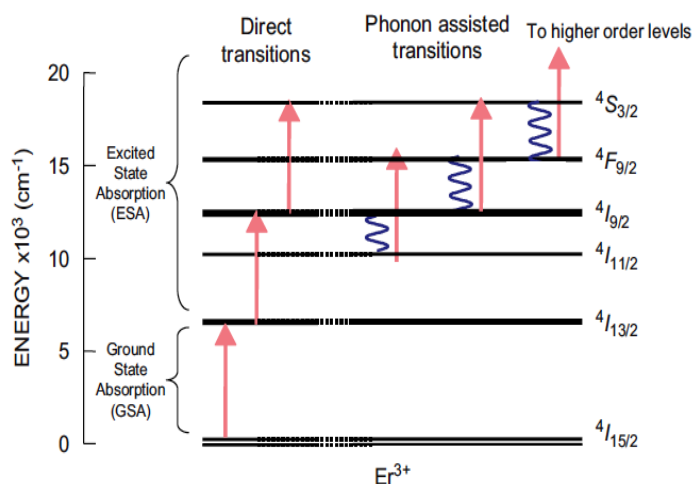
V případě že označíme světlo jako uspořádaný tok fotonů o různých vlnových délkách neboli energiích a budeme brát v potaz jeho korpuskulárně-vlnový charakter, můžeme rozdělit sluneční spektrum na několik základních oblastí od ultrafialové (UV), přes viditelnou (VIS) až po infračervenou (IR).

Za up-konverzní proces se považuje taková energetická přeměna, při které dochází k absorpci několika nízko energetických fotonů, načež dojde k zářivé emisi fotonu o energii vyšší, než byla excitační energie. Tento proces může probíhat několika různými mechanismy současně, přičemž se liší v počtu a druhu zastoupených iontů RE^{3+} nebo počtu absorbovaných fotonů využitých při energetické přeměně. Proces, který je během procesu dominantní, lze experimentálně stanovit velmi obtížně. V dalších kapitolách jsou uvedeny tři základní mechanismy, přičemž v těchto úvahách nejsou zahrnuty ztráty vlivem nezářivých rekombinací, které se v běžných materiálech vyskytují. Dále je zde uveden proces dvou-fotonové absorpce, ačkoliv za reálných podmínek může být podmínkou up-konverze i více-fotonová absorpce [20,21].

V mém případě byly použity excitační energie z IR oblasti spektra (802 nm, 900 nm a 1,55 μ m) k excitaci 4f elektronů RE^{3+} iontů přičemž byla studována jejich fotoluminiscence.

2.3.2.1. GSA/ESA mechanismus

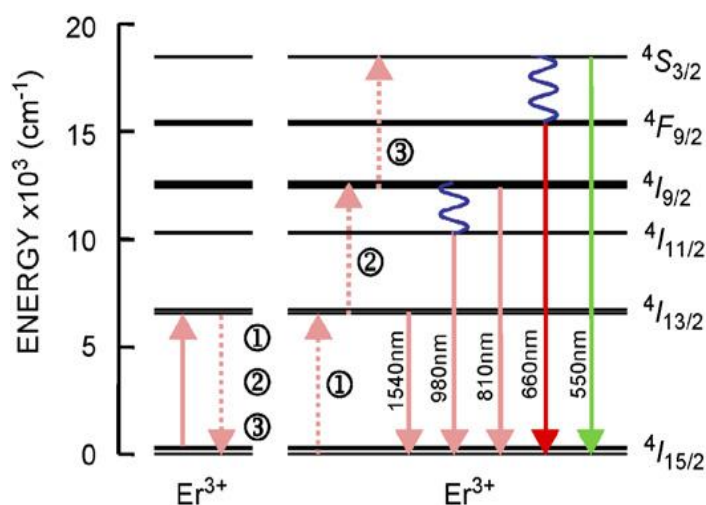
Jedná se o principiálně nejjednodušší proces fotonové up-konverze, který se odehrává na energetických hladinách jediného iontu. Elektron na základní energetické hladině tohoto iontu je excitován příchozím fotonem o energii $\hbar\omega_1$ na hladinu vyšší. Excitovaný elektron je i nadále excitován fotonem o stejné energii na další energetickou hladinu. Z této energetické hladiny se následně elektron vrací (deexcituje) do základního stavu a vyzáří foton o energii $\hbar\omega_2$ ($\hbar\omega_1 < \hbar\omega_2$) [20]. Uvedené procesy popisuje Obr.6.



Obr.6. Schematické znázornění procesu GSA/ESA na iontu vzácné zeminy Er³⁺ [20].

2.3.2.2. ETU mechanismus

Při tomto up-konverzním procesu se do energetické přeměny zapojují alespoň dva ionty, které se nacházejí v těsné blízkosti u sebe. První z nich označujeme za aktivátor (activator) a druhý jako snímač (sensitizer). Proces je iniciován přichozím fotonem o energii $\hbar\omega_1$, který uvede elektron snímače ze základního stavu do stavu excitovaného. Pokud se v těsné blízkosti nachází i další excitovaný iont (aktivátor), může dojít u snímače k deexcitaci, kdy vyzářený foton o energii $\hbar\omega_2$ ($\hbar\omega_1 > \hbar\omega_2$) je použit k další excitaci již jednou excitovaného elektronu aktivátoru. Tento alespoň dvakrát excitovaný elektron následně deexcituje zpět do základního stavu, přičemž vyzáří foton o energii $\hbar\omega_3$ ($\hbar\omega_2 < \hbar\omega_1 < \hbar\omega_3$) [20]. Obecné schéma procesu je znázorněno na Obr. 7.

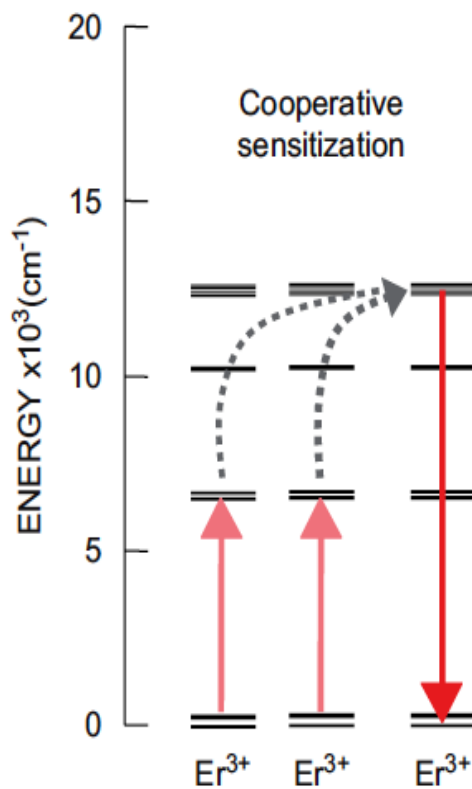


Obr.7. Proces energetického transferu (ET) probíhající na dvou iontech vzácné zeminy Er³⁺ [20]

2.3.2.3 Kooperativní up-konverze

Podmínkou tohoto procesu je přítomnost alespoň třech iontů v dostatečné blízkosti, aby mohlo docházet k energetickým přenosům mezi elektrony jednotlivých iontů. Dva z těchto iontů přitom figurují v procesu jako snímače.

Pokud se již dva sousední snímače nacházejí vlivem absorpce fotonů o energiích $\hbar\omega_1$ v excitovaném stavu může dojít k deexcitaci, vyzáření dvou fotonů o energiích $\hbar\omega_2$ ($\hbar\omega_2 < \hbar\omega_1$) a přenosu této energie na elektron třetího iontu. Tento elektron je tedy příchozí energií $2\hbar\omega_2$ excitován až na druhou excitační hladinu, odkud následně klesne do základního stavu za emise fotonu o energii $\hbar\omega_3$. Proces je pro ilustraci znázorněn na Obr.8 [20].



Obr.8. Proces kooperativní up-konverze zahrnují tři ionty Er^{3+} [20]

3. Experimentální část

3.1. Příprava amorfních chalcogenidů

Uvedené materiály byly připravovány v laboratorních podmínkách přímou syntézou z vysoce čistých prvků (5N: Ge, Ga, Sb, S; 3N: Er, Ho, Nd, Tm) metodou "melt-quenching".

V prvním kroku byly jednotlivé prvky naváženy do křemenných ampulí (~ 100 mL) které byly následně zataveny při vnitřním tlaku 10^{-3} Pa. Ampule byly posléze vloženy do kývaných pecí s regulací ohřevu a zahřívány na teplotu $t = 970$ °C ($T = 1243$ K) při rychlosti ohřevu 1 K/min, aby se předešlo explozi. Směs byla při teplotě 970 °C syntetizována po dobu 24 hodin.

Ampule byly po vyjmutí chlazeny do vody a temperovány blízko teploty skelné transformace k odstranění vnitřního pnutí.

V dalších krocích bylo procesem leštění dosaženo požadované úpravy povrchu a tvaru, přičemž byly vzorky připravovány pro jednotlivé charakterizační metody.

3.2. Metody charakterizace materiálů

3.2.1. Rentgenová difrakční (XRD) analýza

XRD je jedna ze základních metod k určování struktury pevných látek. Pro každou krystalickou látku je specifický difraktogram, podle kterého jsme ji schopni identifikovat nebo určit její stupeň krystalizace.

Tato metoda je založená na interakci dopadajícího rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném rozptylu. Vzhledem k uspořádání jednotlivých atomů v mřížce dochází k interferenci rentgenového záření a ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, tvar a intenzita závisí na druhu atomů a způsobu jejich uspořádání. Z difraktogramu je v mém případě verifikován amorfní stav studovaných vzorků.

Pro studium byl použit difraktometr D8-Advance (Bruker AXE, Německo) s Cu K α zářením se sekundárním grafitovým monochromátorem. Geometrie uspořádání je Bragg-Brentano.

3.2.2. Energiově-disperzní rentgenová (EDX) mikroanalýza

EDX se používá jako doplňkové zařízení ke skenovacímu elektronovému mikroskopu a slouží k rychlému kvalitativnímu i kvantitativnímu určení chemického složení.

Způsob měření spočívá ve vyražení vnitřních elektronů atomů primárním elektronovým svazkem a detekci následně emitovaného rentgenového záření, jehož energie odpovídá jednotlivým druhům prvků a intenzita kvantitativnímu zastoupení. Jako výstup EDX analýzy je tedy považováno spektrum četnosti rentgenového signálu v jednotlivých energetických oblastech.

Vzorky byly zkoumány energiově-disperzní rentgenovou mikroanalýzou IXRF Systems s detektorem GRESHAM Sirius 10. Urychlující napětí primárního elektronového svazku bylo 20 kV). EDX mikroanalýza je součástí rastrovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-550LV.

3.2.3. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Jedná se o termoanalytickou metodu, která je založena na principu dodávání tepelné energie, přičemž se měřený i referenční vzorek udržují ve stálé teplotě. Z takto zjištěných změn v tepelném toku se získávají informace o změně struktury nebo skupenství zkoumaného materiálu.

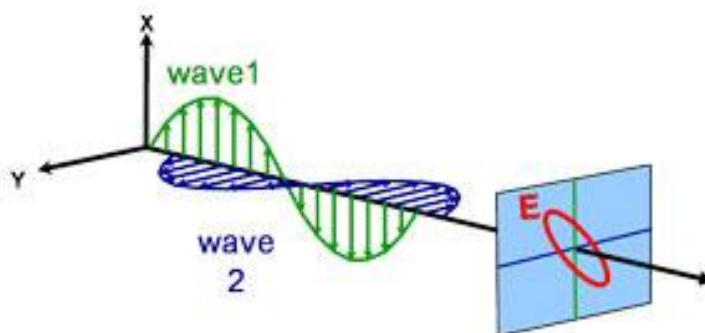
Měřením byla zjištěna teplota skelné transformace T_g a teplota krystalizace T_c uvedených materiálů. Z těchto dvou teplot lze usuzovat na termickou stabilitu připravených skel.

Vzorky byly měřeny na kalorimetru Perkin-Elmer Pyris I facility v intervalu teplot cca 50 – 550 °C rychlostí 3 K/min.

3.2.4. Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem (VASE)

Základní optické vlastnosti, kterými jsou spektrální závislost složek komplexního indexu lomu a optická šířka zakázaného pásu E_g byly studovány metodou spektroskopické elipsometrie s proměnným úhlem (VASE[®] J.A. Woollam Co., USA) ve spektrálním rozsahu 500 – 2300 nm (2.48 – 0.54 eV) pro úhly dopadu 60°, 65° a 70° s krokem měření 10 nm. Schéma eliptické polarizace je znázorněno na Obr.9.

Data byla vyhodnocena metodou fitování elipsometrických parametrů ψ , Δ Cauchyho vztahem.



Obr. 9. Znázornění eliptické polarizace světla [22].

3.2.5. Fotoluminiscenční (PL) spektroskopie

Emisní spektra byla měřena za běžné pokojové teploty metodou fotoluminiscenční spektroskopie.

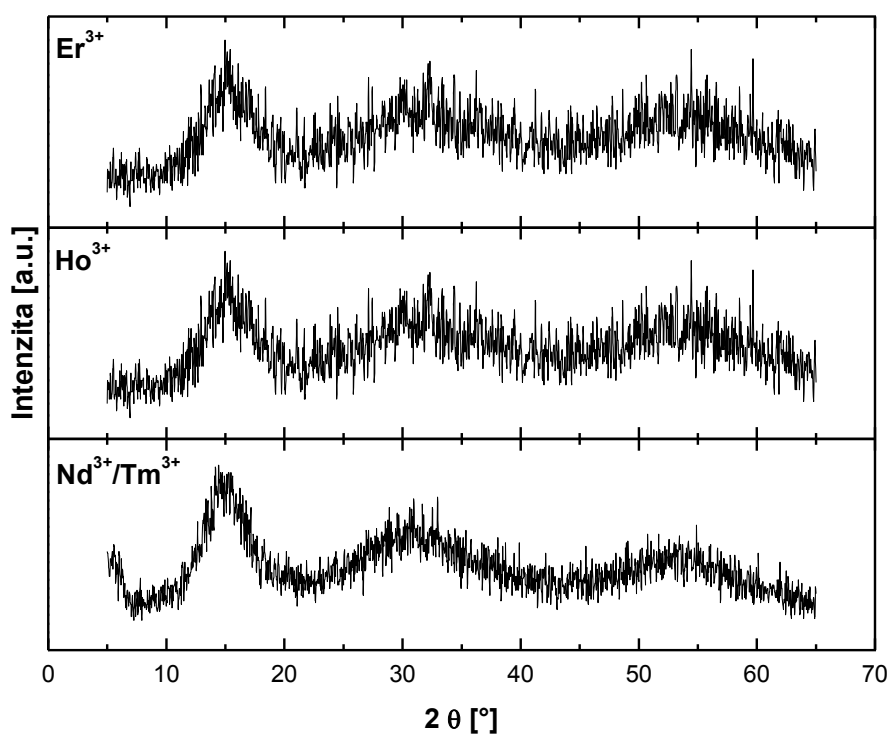
K měření byl použit Ti-safírový laditelný laser pumpovaný Nd:YVO₄ laserem nebo 1.55 μm diodovým laserem. Dále zařízení obsahovalo 1/4 double monochromátor. Detektory byly voleny podle měřené spektrální oblasti, např. fotonásobič, InGaAs. Excitační vlnová délka pro měření fotoluminiscenčních spekter byla 800 nm, 900 nm, 980 a 1.55 μm .

4. Výsledky

Připravené materiály byly charakterizovány pomocí analytických metod k určení jejich základních fyzikálně-chemických vlastností.

4.1. Rentgenová difrakční (XRD) analýza

U připravených materiálů systému Ga-Ge-Sb-S dopovaných ionty vzácných zemin Er^{3+} , Ho^{3+} a $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ byl potvrzen pomocí XRD analýzy jejich amorfní stav, což je dokumentuje Obr.10.



Obr. 10. XRD analýza vzorku $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$ dopovaného ionty vzácných zemin Er^{3+} , Ho^{3+} , $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.

4.2. Energiově-disperzní rentgenová (EDX) mikroanalýza

Reálné složení připravených vzorků bylo stanoveno energiově-disperzní rentgenovou mikroanalýzou (EDX). RE^{3+} ionty nejsou ve výsledcích zahrnuty, jelikož jejich koncentrace (0.5 mol %) je pod hranicí citlivosti přístroje, který pracuje přibližně s chybou měření ± 1 at.%. Rozdíly v zastoupení jednotlivých prvků jsou způsobeny ztrátami síry během syntézního procesu (Tab.1.).

Tab.1. Změna koncentrace jednotlivých prvků po syntéze

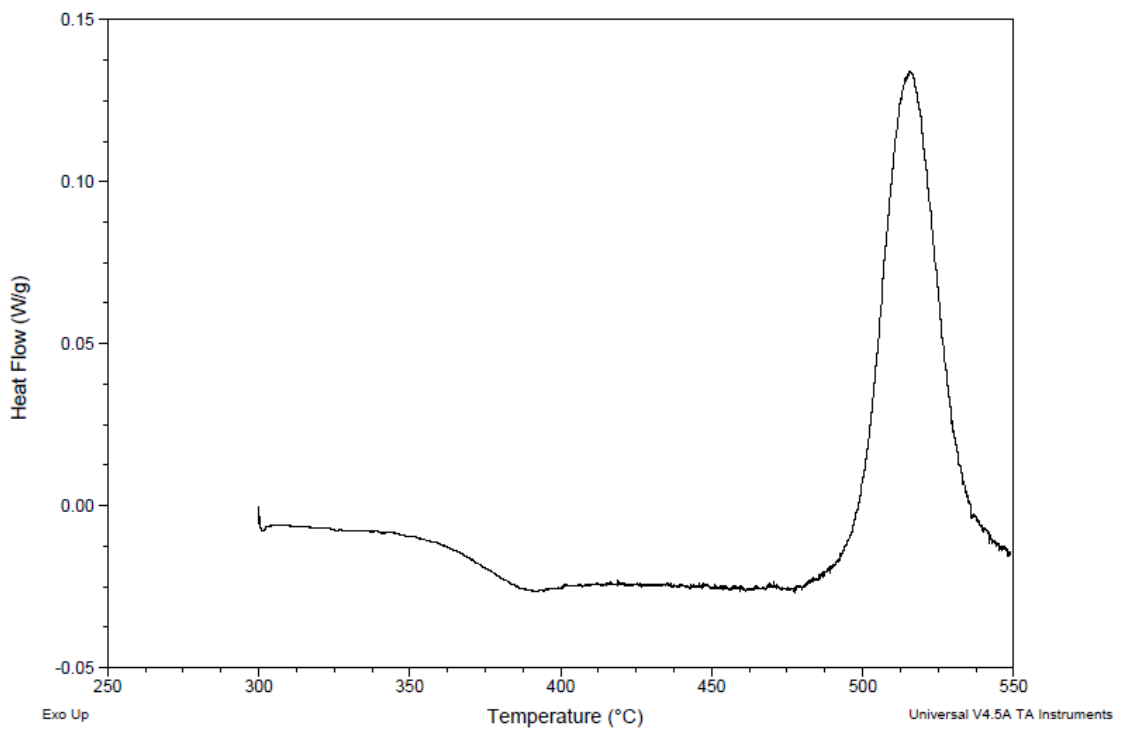
	Teoretické složení	Reálné složení
Ge	25 at.%	26.9 at.%
Ga	5 at.%	4.1 at.%
Sb	5 at.%	4.2 at.%
S	65 at.%	64.8 at.%

4.3. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byla studována termická stabilita skelné matrice $Ge_{25}Ga_{10-x}Sb_xS_{65}$ pro $x = 5.0, 2.5, 0.5$, přičemž byla zjištěna teplota skelné transformace (T_g) a teplota krystalizace (T_c) pro jednotlivá složení. Zobrazený průběh měření lze sledovat na Obr.11., přičemž stanovené hodnoty jsou zapsány v Tab.2.

Tab.2. Teploty skelné transformace (T_g) a teploty krystalizace (T_c) systému $Ge_{25}Ga_{10-x}Sb_xS_{65}$

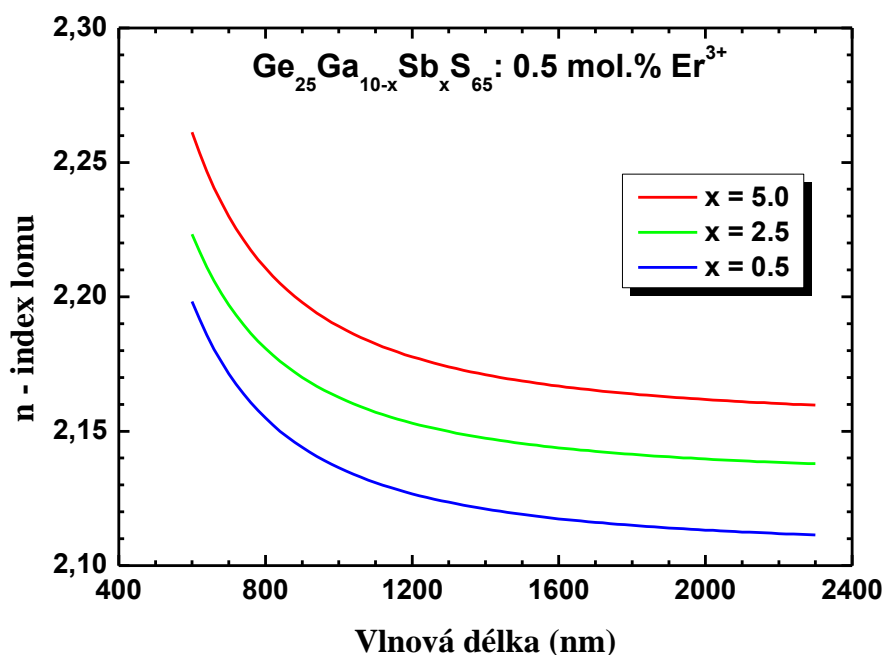
x [at.%]	0.5	2.5	5
T_g [°C]	417	383	370
T_c [°C]	532	514	516
$ T_c - T_g $ [°C]	115	131	146



Obr. 11. DSC vzorku skla $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$ dopovaného Er^{3+} ionty

4.4. Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem (VASE)

Metodou spektroskopické elipsometrie s proměnným úhlem VASE byly stanoveny základní optické vlastnosti, jako je například index lomu (n), extinkční koeficient (k) nebo optická šířka zakázaného pásu (E_g). Optická šířka zakázané pásu u materiálů na bázi $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$ je 2.23 eV. Závislost indexu lomu na vlnové délce je znázorněna na Obr. 12. V této spektrální oblasti jsou materiály transparentní, tzn. extinkční koeficient $k = 0$.



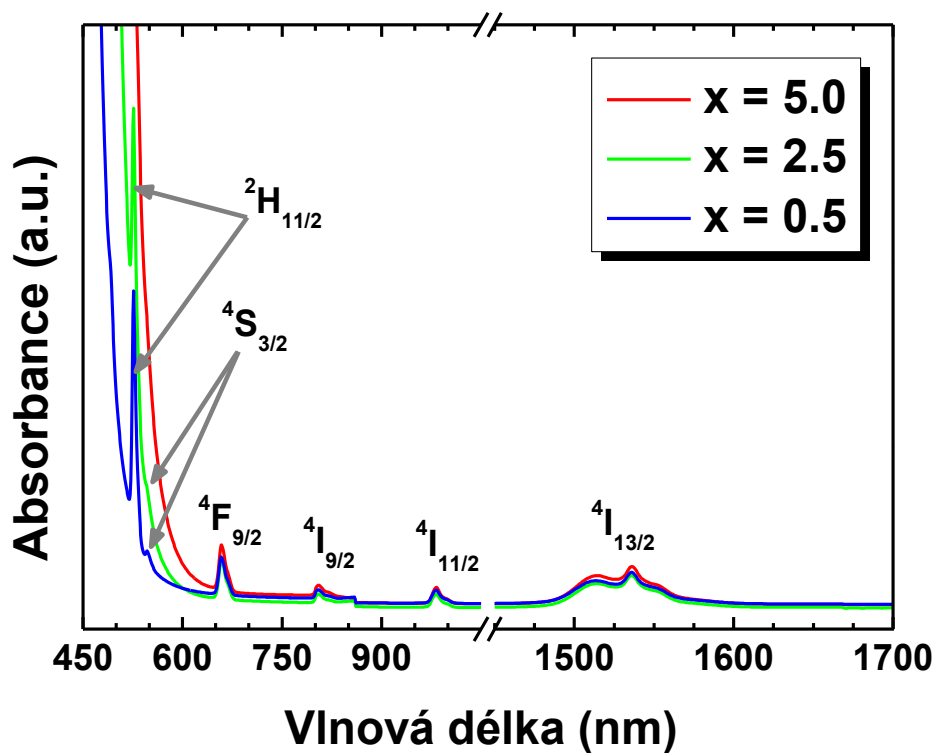
Obr.12. Závislost indexu lomu na vlnové délce Ga-Ge-Sb-S: Er³⁺ skel.

4.5. UV-Vis-NIR spektroskopie

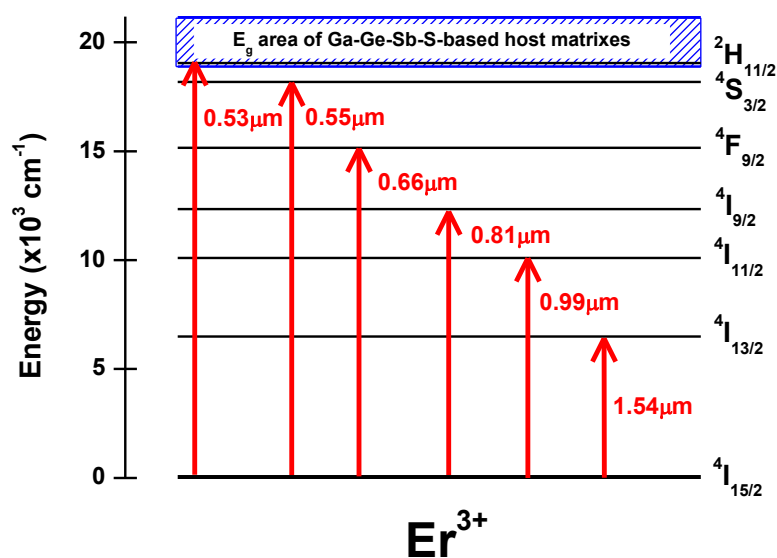
Pozorování posunu optické hrany u jednotlivých materiálů systému Ge₂₅Ga_{10-x}Sb_xS₆₅: Er³⁺ bylo provedeno metodou UV-Vis-NIR spektroskopie. V absorpčních spektrech byly pozorovány absorpční pásy odpovídající 4f-4f elektronovým přechodům iontů Er³⁺ při 1.54 μm (⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2}), 990 nm (⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2}), 810 nm (⁴I_{15/2} → ⁴I_{9/2}) a 660 nm (⁴I_{15/2} → ⁴F_{9/2}), přičemž u materiálů s koncentrací antimonu x = 2.5 a 0.5 byly pozorovány i absorpční pásy v oblasti 530 nm (⁴I_{15/2} → ²H_{11/2}). Absorpční spektrum uvedených materiálů je zobrazeno na Obr.14 a příslušné 4f-4f elektronové přechody příslušející těmto absorpčním pásům jsou uvedeny na Obr.15. Jednotlivé vzorky jsou pro ilustraci zobrazeny na Obr.13.



Obr.13. Měřené vzorky systému Ge₂₅Ga_{10-x}Sb_xS₆₅: 0.5 mol.% Er³⁺



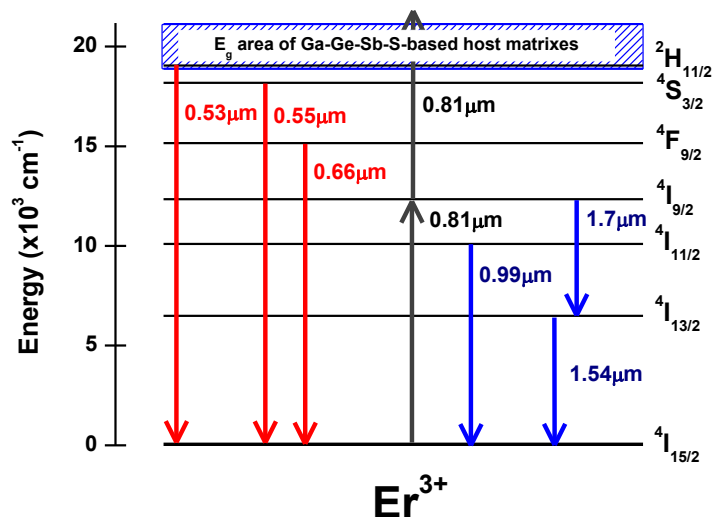
Obr.14. Absorpční spektra skel $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$: 0.5mol.% Er^{3+} .



Obr.15. Schematické znázornění 4f-4f elektronových přechodů iontů Er^{3+} .

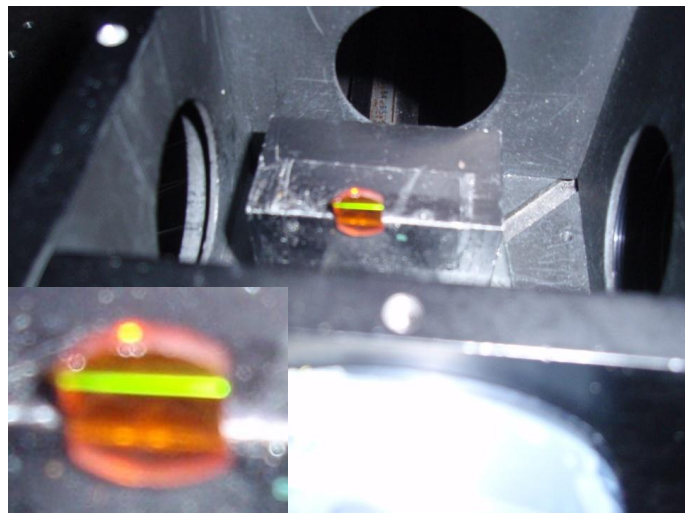
4.6. Fotoluminiscenční (PL) spektroskopie

Z fotoluminiscenčního spektra vzorku $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{9.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_{65} : 0.5 \text{ mol.}\% \text{Er}^{3+}$ (Obr.18) byly při excitaci $\lambda_{\text{exc}} = 810 \text{ nm}$ pozorovány fotoluminiscenční pásy odpovídající 4f-4f přechodům podle Obr.16.



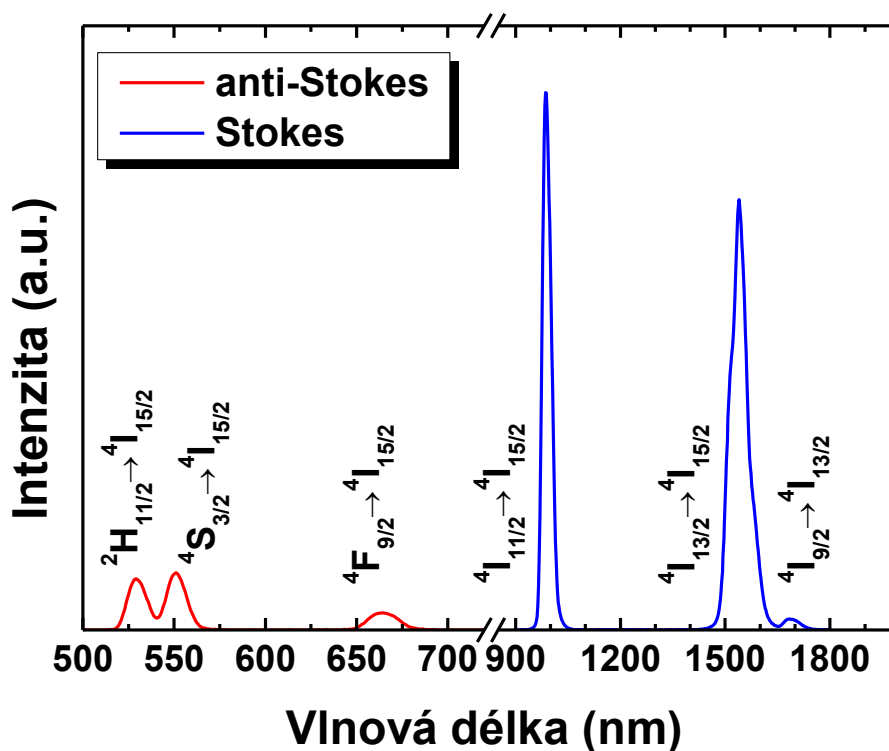
Obr.16. Znárodně Stokesovy (modré šipky) a anti-Stokesovy procesy (červené šipky) v luminoforu $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{9.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_{65} : 0.5 \text{ mol.}\% \text{Er}^{3+}$ při $\lambda_{\text{exc}} = 810 \text{ nm}$ (šedé šipky)

Pozorované luminiscenční pásy v IR oblasti spektra lze přiřadit k tzv. Stokesovým procesům, protože pro jejich vznik je nutná pouze excitace jedním fotonem. Jsou centrovány při vlnových délkách 990 nm (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 1.54 μm (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) a 1.7 μm (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$).



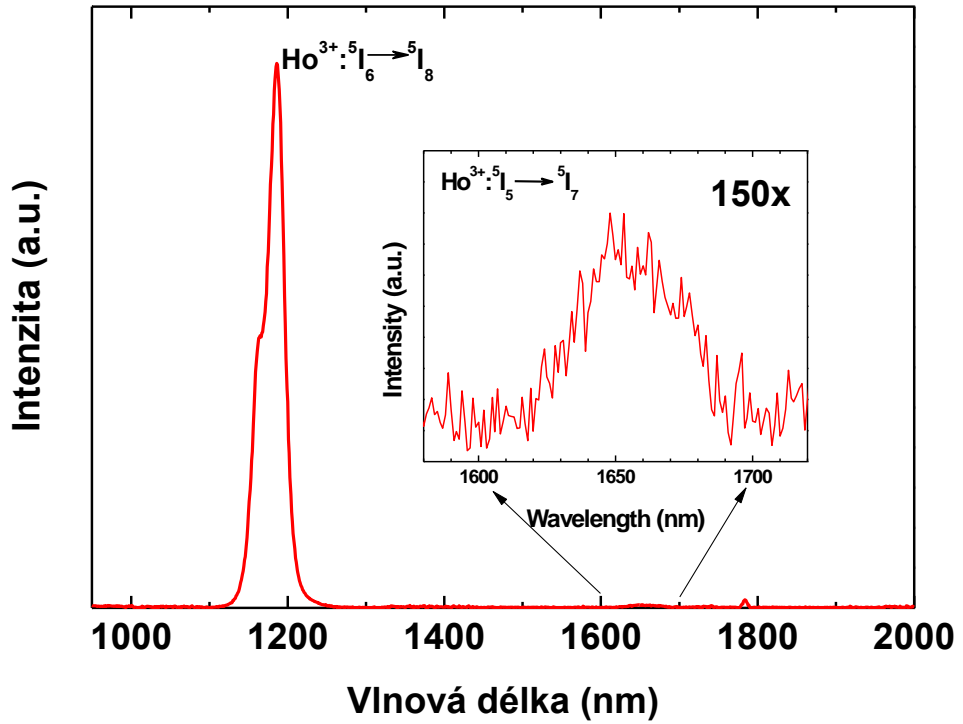
Obr.17. Zelená up-konverzní emise vzorku $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{9.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_{65} : 0.5 \text{ mol.}\% \text{Er}^{3+}$

Fotoluminiscenční up-konverzní pásy v zelené (Obr.17) a červené viditelné oblasti elektromagnetického spektra jsou centrovány při 530 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 550 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) a 660 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Tyto up-konverzní pásy pocházejí z anti-Stokesových procesů, což znamená, že k jejich vzniku je nutná dvou- a více fotonová absorpce a obecně je pravděpodobnost jejich vzniku o několik řádů menší než v případě Stokesových procesů.

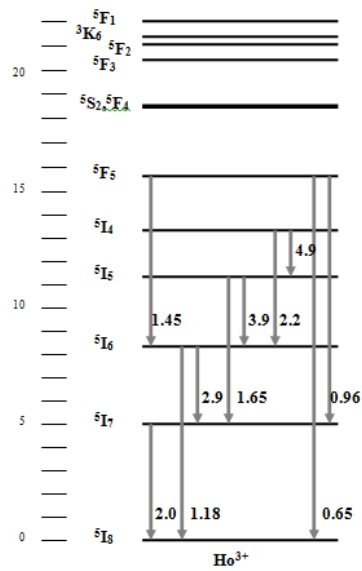


Obr.18. Fotoluminiscenční spektrum systému $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{9.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_{65} : 0.5 \text{ mol.}\% \text{Er}^{3+}$, $\lambda_{\text{exc}}=810 \text{ nm}$

V případě vzorku $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$ dopovaného 0.5 mol.% Ho^{3+} byly při excitaci 900nm laserem pozorovány 4f-4f přechody ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ a ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ centrované při 1.18 μm a 1.65 μm (Obr.19). Energetické hladiny pro iont Ho^{3+} jsou zobrazeny na Obr.20.

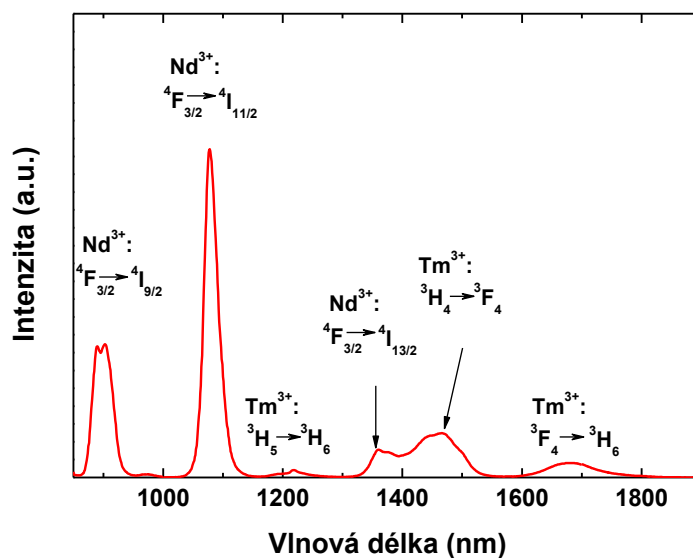


Obr.19. Fotoluminiscenční spektrum skla $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$: 0,5 mol.% Ho^{3+} .

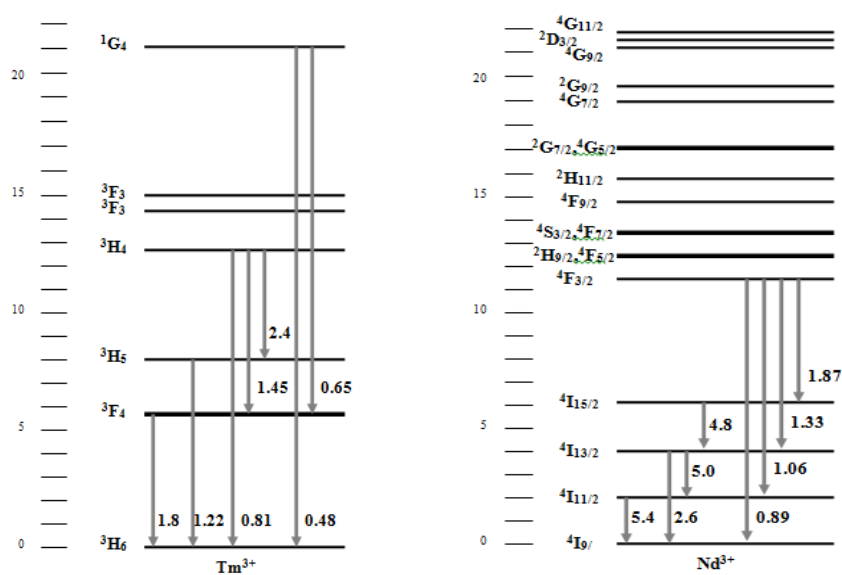


Obr.20. Znázornění energetických hladin iontu Ho^{3+} .

U vzorku $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$: 0.1 mol.% Nd^{3+} /0.2 mol.% Tm^{3+} excitovaného při $\lambda_{\text{exc}} = 802 \text{ nm}$ bylo pozorováno několik fotoluminiscenčních pásů v blízké infračervené oblasti spektra, které byly centrovány při 980 nm ($\text{Nd}^{3+}: 4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{9/2}$), 1.06 μm ($\text{Nd}^{3+}: 4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{11/2}$), 1.22 μm ($\text{Tm}^{3+}: 3\text{H}_5 \rightarrow 3\text{H}_6$), 1.33 μm ($\text{Nd}^{3+}: 4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{13/2}$), 1.45 μm ($\text{Tm}^{3+}: 3\text{H}_4 \rightarrow 3\text{F}_4$) a 1.8 μm ($\text{Tm}^{3+}: 3\text{F}_4 \rightarrow 3\text{H}_6$). Fotoluminiscenční spektrum je zobrazeno na Obr.21. Energetické hladiny pro ionty Nd^{3+} a Tm^{3+} jsou ukázány na Obr.22.

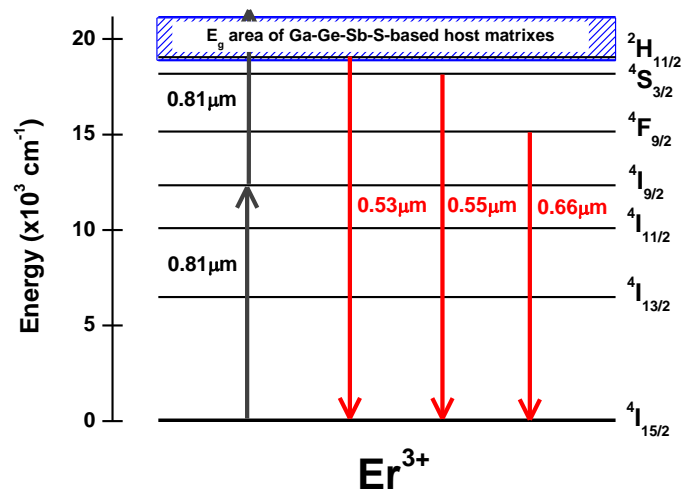


Obr.21. Fotoluminiscenční spektrum skla $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$: 0.1 mol.% Nd^{3+} /0.2 mol.% Tm^{3+} .

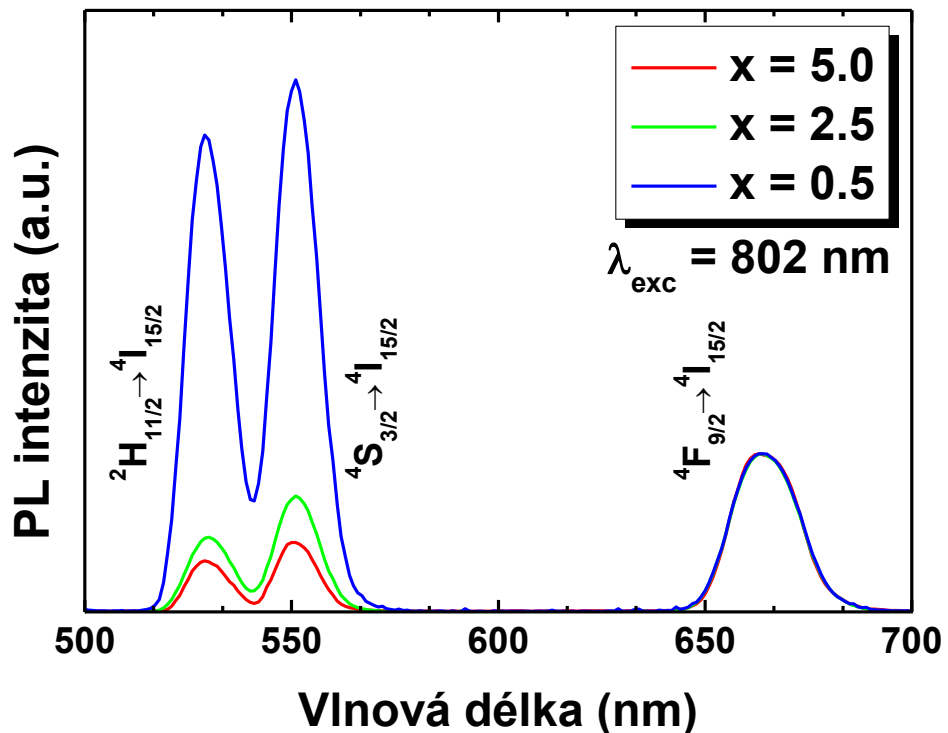


Obr.22. Energetické hladiny 4f-4f přechodů iontů Nd^{3+} a Tm^{3+} .

Pozorovaná up-konverzní emise pro materiál $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$: 0.5 mol.% Er^{3+} pro $x = 5.0, 2.5, 0.5$ zjištěné při excitaci $\lambda_{\text{exc}} = 802 \text{ nm}$ laserem jsou zobrazeny na Obr.24 a byly přiřazeny 4f-4f přechodům (Obr.23) $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ a příslušným vlnovým délkám 530 nm, 550 nm a 660 nm. Změna intenzity up-konverzní emise v závislosti na koncentraci antimonu Sb v hostitelské matici byla pozorována vzhledem k normalizovanému píku 660nm emise pro všechna složení.



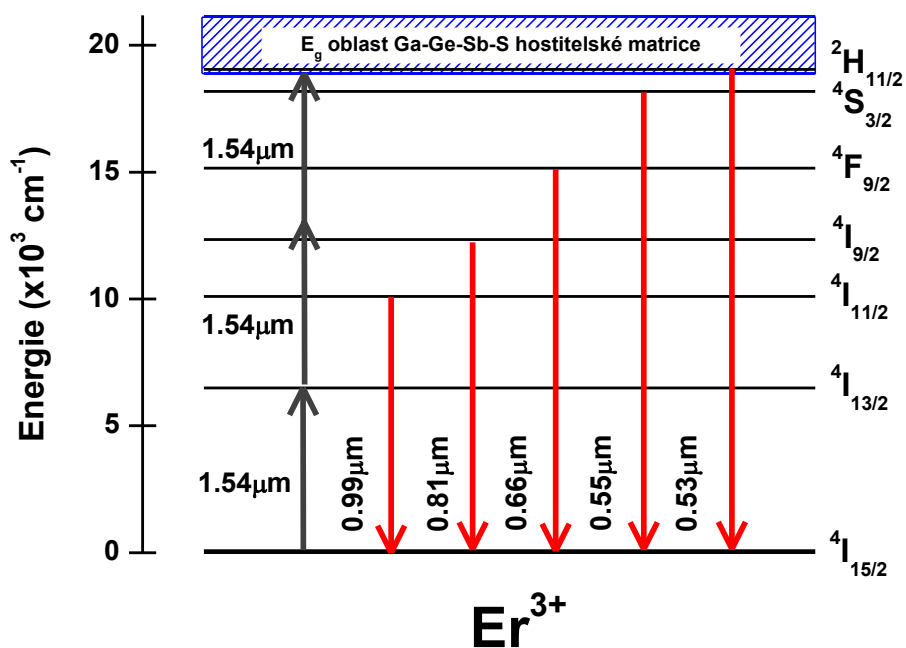
Obr.23. Zobrazené up-konverzní pásy (červené šipky) skel $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$: Er^{3+} při $\lambda_{\text{exc}} = 802$.



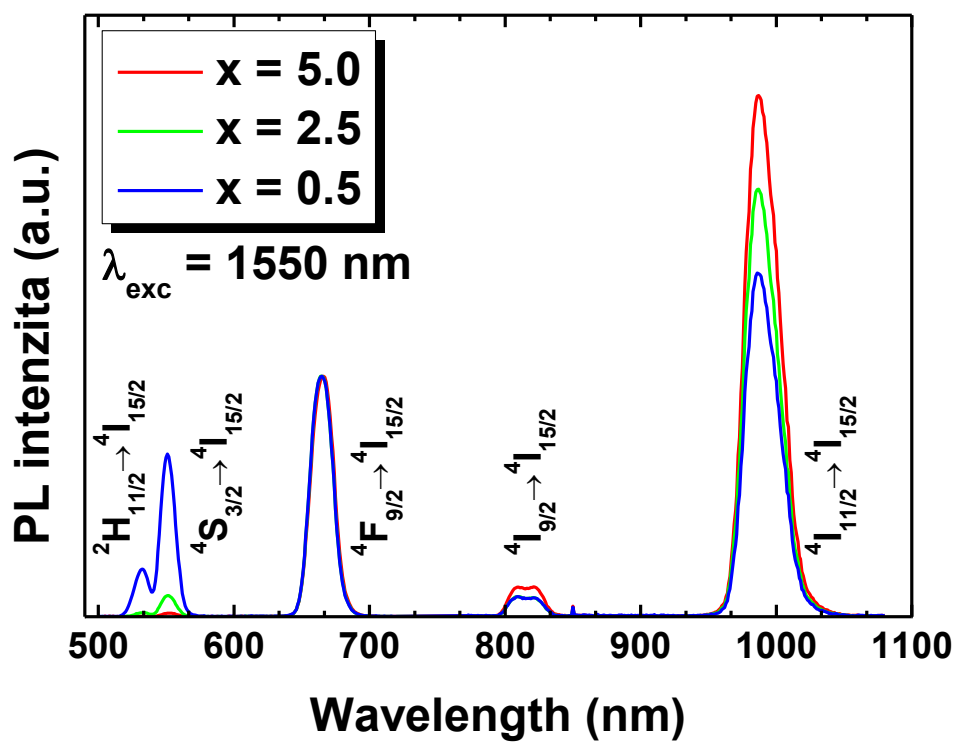
Obr.24. Up-konverzní spektra skel $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$: Er^{3+} při $\lambda_{\text{exc}} = 802 \text{ nm}$.

Očekávána up-konverzní emise (Obr.25) při excitaci 1.55 μm luminoforů $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65} : 0.5 \text{ mol.}\% \text{Er}^{3+}$ ($x = 5.0, 2.5, 0.5$) jsou zobrazena na Obr. 26. Zelené up-konverzní pásy byly pozorovány při 530 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) a 550 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), červený pás při 660 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) a infračervené up-konverzní emise při vlnových délkách 810 nm (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) a 990 nm (${}^4\text{I}_{1/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$).

Změna intenzity zelené up-konverzní emise je viditelná vzhledem k normalizovanému píku soustředěnému při 660 nm pro všechna tři složení.



Obr.25. Zobrazené anti-stokesovy procesy (červené šipky) luminoforů $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65} : \text{Er}^{3+}$ při excitaci $\lambda_{\text{exc}} = 1550 \text{ nm}$ (šedé šipky).



Obr.26 Up-konverzní spektra luminoforů $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}:\text{Er}^{3+}$ při excitaci $\lambda_{\text{exc}} = 1550 \text{ nm}$

5. Diskuse

5.1. Úvod

Obsahem předložené práce je studium amorfních chalkogenidů Ga-Ge-Sb-S systému dopovaných ionty vzácných zemin RE^{3+} připravených technikou chlazení z teveniny (melt-quenching). Tyto materiály nachází své uplatnění v oblastech telekomunikací, laserů, nebo pro zvyšování účinnosti křemíkových fotovoltaických článků.

5.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD analýzou byl verifikován amorfní stav vzorků $Ge_{25}Ga_{10-x}Sb_xS_{65}$, jak je patrné z difraktogramu na Obr.10.

5.3. Energiově-disperzní rentgenová (EDX) mikroanalýza

Reálná složení studovaných prvků byla stanovena EDX mikroanalýzou (Tab.1), přičemž hlavním objektem zájmu bylo zjištění kvantitativního zastoupení jednotlivých elementů v matici po syntéze a jejich porovnání s teoretickým chemickým složením.

U všech zkoumaných složení došlo k poklesu koncentrace síry S, díky čemuž docházelo u připravených skel ke zvýšení zastoupení ostatních elementů. Příčinou úbytku síry je nejspíše způsobeno kondenzací par síry na stěny ampulí křemenných skel během procesu chlazení. Přesto je možné uvedené luminofory připravovat reprodukovatelně.

5.4. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Pro zjištění termické stability jednotlivých vzorků byla zvolena DSC analýza, ze které byly zjištěny teploty skelné transformace T_g a teploty krystalizace T_c . U studovaných vzorků bylo dle předpokladů sledováno snížení teplot T_g a T_c s rostoucí substitucí antimonu za galium [14-16].

Z rozdílů teplot skelné transformace T_g a teploty krystalizace T_c u jednotlivých složení z Tab.1 byla vyvozena vysoká termická stabilita připravených skelných chalkogenidů. Skla s vysokou termickou stabilitou se vyznačují velkým rozdílem mezi

teplotou skelné transformace T_g a teplotou krystalizace T_c řádově uvedenou jako 100-300 K, což studované vzorky splňují [12].

Bylo pozorováno zvyšování termické stability s rostoucí koncentrací antimonu.

5.5. Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem (VASE)

Spektroskopickou elipsometrií byl stanoven index lomu n , přičemž byla sledována jeho závislost na koncentraci antimonu Sb (substituce antimonu za galium). Z naměřených údajů je patrné, že se snižující se koncentrací antimonu docházelo ke snižování indexu lomu., jelikož docházelo k nahrazování těžšího prvku prvkem lehčím, čímž klesala polarizovatelnost. Závislost indexu lomu na vlnové délce je zaznamenána na Obr.12.

5.6. UV-Vis-NIR spektroskopie

UV-Vis-NIR spektroskopii byla u připravených vzorků $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$ pro $x = 5.0, 2.5, 0.5$ měřena spektrální závislost absorpance na vlnové délce. Z naměřených dat byly zjištěny trendy v posuvu optické šířky zakázaného pásu E_g a stanovena rozpustnost iontů vzácných zemin ve smyslu přítomnosti Er^{3+} iontů (oxidace $\text{Er}^0 \rightarrow \text{Er}^{3+}$), u nichž jsou pozorovány charakteristické a přesně definovatelné absorpční pásy. Dále byl pozorován posun optické hrany studovaných materiálů směrem do UV oblasti při snižování koncentrace antimonu. Pro složení o koncentraci antimonu Sb = 2.5 mol.% a 0.5 mol.% byl pozorován i absorpční pás ${}^2\text{H}_{11/2}$, který nebyl při složení o koncentraci antimonu Sb = 5.0 mol.% vzhledem ke krátkovlnné absorpční hraně pozorován. Pozorované pásy a posun absorpční hrany je zaznamenán na Obr.14 a Obr.15.

5.7 Fotoluminiscenční (PL) spektroskopie

Z fotoluminiscenčních spekter materiálu $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{9.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_{65}$: 0.5mol.% Er^{3+} byly při excitaci $\lambda_{\text{exc}} = 810$ nm pozorovány předpokládané anti-stokesovy emise při 530 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 550 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) a 660 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Další anti-stokesovy emise již nebyly pozorovány, protože materiál není již pro kratší vlnové délky transparentní (Obr.18).

U materiálu $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$ dopovaného 0.5 mol.% Ho^{3+} byly při excitaci 900 nm pozorovány dva stokesovy emisní přechody $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ a $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ centrované při 1,18 μm a 1,65 μm (Obr.19). Tyto stokesovy emise byly

U vzorku $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$: 0.1 mol.% Nd^{3+} / 0.2mol.% Tm^{3+} excitovaného při $\lambda_{\text{exc}} = 802$ nm bylo pozorováno několik stokesových emisí (Obr.21) v blízké infračervené oblasti spektra (Nd^{3+} : 980 nm, 1.06 μm , 1.33 μm ; Tm^{3+} : 1.22 μm , 1.45 μm 1.8 μm).

Z fotoluminiscenčních spekter materiálu $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$: 0.5mol.% Er^{3+} ($x = 5.0, 2.5, 0.5$) byly pozorovány tři anti-stokesovy emise centrované při 530 nm ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) a 660 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), přičemž byla sledována změna poměrů jejich intenzit pro jednotlivá složení. U luminoforů s vyšší koncentrací antimonu byla pozorována vyšší intenzita červené ku zelené up-konverzní emisi (Př.2), což je přisuzováno posuvu krátkovlnné absorpční hrany hostitelské matrice. Absorpční spektra potvrzují toto tvrzení.

6. Závěr

Metodou "melt-quenching" byly připraveny objemové amorfni chalcogenidy na bázi $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$ pro $x = 5.0, 2.5, 0.5$ dopované ionty vzácných zemin Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} a Tm^{3+} . Tyto materiály se vzhledem ke svým fyzikálně-chemickým vlastnostem ukázaly býti vhodnými materiály hostitelské matrice pro dopování RE^{3+} ionty.

Při studiu vlivu substituce antimonu Sb za galium Ga hostitelské matrice bylo zjištěno, že se snižující se koncentrací Sb roste intenzita up-konverzní zelené emise ku červené up-konverzní emisi. Tento efekt je přisuzován zvyšující se optické šířce zakázaného pásu E_g s klesáním koncentrace Sb, tedy posunu krátkovlnné optické hrany směrem ke kratším vlnovým délkám. Jak bylo předpokládáno, s rostoucí koncentrací antimonu dochází také ke zvyšování indexu lomu a ke zlepšení termické stability studovaných skel v daném rozsahu složení.

Studované luminofory $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$: 0.5 mol.% Ho^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 900 \text{ nm}$) a $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{65}$: 0.1 mol.% Nd^{3+} /0.2 mol.% Tm^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 802 \text{ nm}$), u kterých byla pozorována luminiscence v infračervené oblasti elektromagnetického spektra jsou potenciálně vhodnými kandidáty pro lasery operující v infračervené oblasti.

U materiálů na bázi $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{10-x}\text{Sb}_x\text{S}_{65}$ pro $x = 5.0, 2.5$ a 0.5 dopované 0.5 mol.% Er^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 800 \text{ nm}$ nebo $=1550 \text{ nm}$) byly pozorovány Stokesovy a anti-Stokesovy emise od viditelné po blízkou infračervenou oblast, a proto se tyto materiály jeví slibnými pro aplikace ve vláknové optice, laserech a ke zvyšování účinnosti solárních křemíkových článků.

Další studium je zaměřeno na dopování více druhů iontů vzácných zemin a přípravu tenkých vrstev metodou pulzní laserové depozice.

7.Literatura

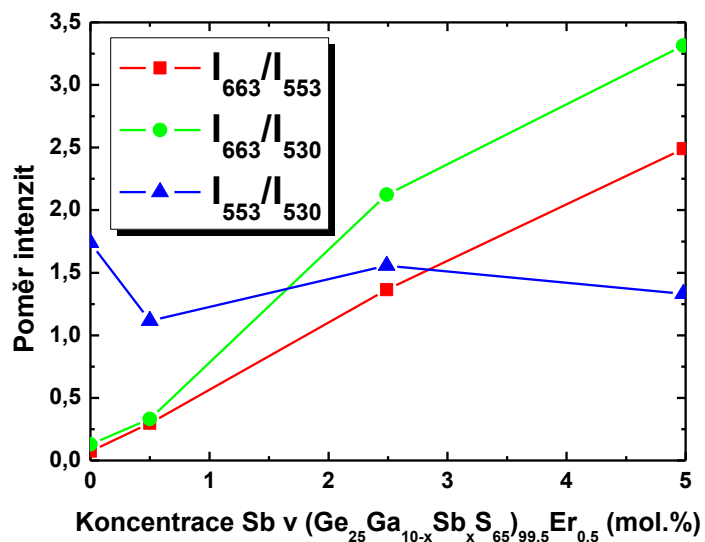
- [1] *National Aeronautics and Space Administration, NASA, Editor stránek: Jim Wilson [online], Datum poslední autorizace: Duben 22, 2013 [cit. 2013-3-27], Dostupné z <<http://www.nasa.gov/>>*
- [2] *Matthew C. Beard, Joseph M. Luther, Octavi E. Semonin, Arthur J. Nozik, Third Generation Photovoltaics based on Multiple Exciton Generation in Quantum Confined Semiconductors, received on JULY 2, 2012*
- [3] *Jong Heo, Photonic Glasses Lab., Solar Cell Efficiency enhancement [online]. Vystaveno 2001 [cit. 2012-12-15]. Dostupné z <<http://pglab.nolda.co.kr/>>*
- [4] *A. Feltz, Amorphous inorganic materials and glasses. Berlin, Německo, 1993.*
- [5] *R. Fairman a B. Ushkov, Semiconducting chalcogenide glass I: Glass Formation, Structure, And Stimulated Transformations In Chalcogenide Glasses vol.78. Berkeley, USA, 2004.*
- [6] *Jacques Lucas, Infrared glasses, Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 181–187, France*
- [7] *A. V. Kolobov, Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors, Weinheim, Německo, 2003.*
- [8] *M. A. Popescu, Non-crystalline chalcogenides. Dordrecht, Nizozemí, 2000.*
- [9] *A. Zakery a S. R. Elliot, J. Non-Cryst. Solids 330 (2003) 1-12.*
- [10] *X. H. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel, J. Lucas, Chem.-Eur. J. 14 (2007) 432-442.*
- [11] *Aitken, Bruce Gardiner (Corning, NY, US), Currie, Stephen Charles (Corning, NY, US), Monahan, Beth Costello (Painted Post, NY, US), Wu, Lung-ming (Horseheads, NY, US), Coonan, Everett William (Painted Post, NY, US) 2006 Chalcogenide glass for low viscosity extrusion and injection molding United States Corning, Incorporated (Corning, NY, US) 7116888*
- [12] *M. Ichikawa, T. Wakasugi, K. Kadono, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 2235-2240.*
- [13] *J. Troles, Y. Niu, C. Duverger-Arfulso, F. Smektala, L. Brilland, V. Nazabal, V. Moizan, F. Desevedavy, P. Houizot, Materials Research Bulletin 43 (2008) 976-982.*
- [14] *Y. G. Choi a J. H. Song, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 2396-2399.*
- [15] *J. Heo, J. M. Yoon, S.-Y. Ryou, J. Non-Cryst. Solids 238 (1998) 115-123.*
- [16] *B. G. Aitken, C. W. Ponader, R. S. Quimby, C. R. Chimie 5 (2002) 865-872.*
- [17] *Wikipedia contributors. "Lanthanide." Wikipedia, The Free Encyclopedia. Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2 Mar. 2013. Web. 26 Mar. 2013*
- [18] *B. Walsh, Judd-Ofelt theory: Principles and Practices v Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, vol. I, B. Di Bartolo a O. Forte, Ed. Springer Netherlands, 2006, 403-433.*
- [19] *Ivan Pelant, Jan Valenta, Luminiscenční spektroskopie I. Objemově krystalické polovodiče*
- [20] *A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 829-842.*
- [21] *François Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solid, Chem. Rev. 2004, 104, 139-173*
- [22] *© 2013 J.A. WOOLLAM CO. INC. [online](cit:2013--3-27) dostupné: <<http://www.jawoollam.com/>>*

Přílohy

TABLE 1. Common Approaches To Exceed the SQ Limit

approach	ideal PCE (%) at one-sun intensity
single junction ¹	33
tandem junctions ³⁶	
bilayer junction	42
triple	48
quadruple	53
5	55
infinite	68
intermediate band	47
up conversion ³⁹	48
down conversion ⁴⁰	40
MEG ⁴¹	45
hot carrier ⁴²	67

Př. 1. Tabulka teoretických účinností jednotlivých aplikačních metod využitelných při zvýšení účinnosti fotovoltaických křemíkových článků [2].



Př.2. Poměr up-konverzních emisních intenzit v závislosti na koncentraci Sb v Ga-Ge-Sb-S: Er³⁺ luminiforech