

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko – technologická

**Příprava a studium chalkogenidových skel dotovaných
prvky vzácných zemin – materiálů pro aktivní aplikace
v blízké a střední IČ oblasti**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. Martin Kašpar

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

Katedra obecné a anorganické chemie

**Příprava a studium chalkogenidových skel dotovaných prvky vzácných
zemí – materiálů pro aktivní aplikace v blízké a střední IČ oblasti**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Martin Kašpar

VEDOUcí PRÁCE: prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.

KONZULTANT PRÁCE: Ing. Božena Frumarová, CSc.

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Department of General and Inorganic Chemistry

Preparation and study of chalcogenide glasses doped with rare earth elements – materials for the active applications in the near and middle infrared area

MASTER'S THESIS

AUTHOR: Bc. Martin Kašpar

SUPERVISOR: prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.

CONSULTANT: Ing. Božena Frumarová, CSc.

Zadání

zadání

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 12.5.2017

Bc. Martin Kašpar

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval pracovníkům Univerzity Pardubice, a to jmenovitě své konzultantce paní Ing. Boženě Frumarové, CSc a také vedoucímu diplomové práce panu prof. Ing. Tomáši Wágnerovi, DrSc. za všestrannou spolupráci a důsledné vedení při tvorbě mé práce, především pak za předané odborné znalosti a zkušenosti, za pomoc s přípravou vzorků a s vyhodnocením naměřených výsledků.

Děkuji za pomoc při měření experimentálních dat Ing. Jiřímu Oswaldovi, CSc. (Fyzikální Ústav AV ČR, v.v.i.), Ing. Petru Kutálkovi, Ph.D. a Ing. Milanu Vlčkovi, CSc..

Poděkování patří taktéž celé mé rodině, včetně prarodičů, za projevenou podporu a trpělivost.

Souhrn

Předkládaná diplomová práce je zaměřená na studium chalkogenidových skel systému $80\text{GeS}_2 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3$ dopovaných prvky vzácných zemin (Er, Dy, Nd), bizmutem a přechodnými kovy (Cu, Cr, Mn, Pb a Ag). Úvodní teoretická část seznamuje s vlastnostmi těchto skel a přináší rešerše odborné literatury na toto téma. Tato teoretická část je pak následně využita v experimentální části práce pro přípravu objemových vzorků skel a vyhodnocení jejich struktury pomocí rentgenové difrakční analýzy, elektronového mikroskopu, EDX mikroanalýzy a Ramanovy spektroskopie. Dále pak k vyhodnocení jejich vlastností měřeníem luminiscenčních spekter, optické propustnosti a reflektivity.

Na základě vyhodnocených výsledků objemových vzorků skel byly následně vybrány a připraveny tenké vrstvy s nejvhodnějším složením pro aktivní aplikace v blízké a střední infračervené oblasti.

Klíčová slova

Luminiscence, amorfni chalkogenidy, vzácné zeminy, přechodné kovy

Summary

This master's thesis is focused on the study of the chalcogenide glasses with glassy system $80\text{GeS}_2 - 20\text{Ga}_2\text{S}_3$ doped with rare earths elements (Er, Dy, Nd), bismuth and transition metals (Cu, Cr, Mn, Pb and Ag). The introductory theoretical part describes the properties of these glasses and it provides a research of the scientific literatures on this topic. This theoretical part is then used in the experimental part of this work to prepare the bulk samples of the chalcogenide glasses and to evaluate their structure by X-ray diffraction analysis, electron microscope, EDX microanalysis and Raman spectroscopy. In addition to evaluate their properties by measuring the luminescence spectra, optical permeability and reflectivity.

The thin films samples with the most suitable composition for the active applications in the near and medium infrared region were subsequently selected and prepared according to the evaluation of the measured results of the bulk glass samples.

Keywords

Luminescence, amorphous chalcogenides, rare-earths, transition metal

1	Úvod	12
2	Teoretická část	13
2.1	Amorfní materiály a jejich vlastnosti.....	13
2.1.1	Sklo.....	13
2.1.2	Sklotvornost	14
2.2	Chalkogenidová skla	15
2.2.1	Dopování prvky vzácných zemin	16
2.2.2	Dopování prvky přechodných kovů a bismutem.....	16
2.2.2.1	Dopování bismutem.....	17
2.2.2.2	Dopování prvky přechodných kovů	22
2.3	Optické vlastnosti chalkogenidových skel	26
2.3.1	Fotoluminiscence	26
2.3.2	Průběh luminiscence a zákon zachování energie	28
2.3.3	Fotonová up-konverze.....	28
2.3.4	Optická propustnost.....	28
2.3.5	Ramanova spektroskopie.....	31
3	Experimentální část	34
3.1	Příprava studovaných materiálů.....	34
3.1.1	Výchozí suroviny	34
3.1.2	Čištění křemenných ampulí.....	34
3.1.3	Úprava substrátu pro přípravu tenkých vrstev	34
3.1.4	Syntéza skel a prekurzorů pro přípravu tenkých vrstev	34
3.1.5	Příprava tenkých vrstev	34
3.2	Použité experimentální metody.....	35
3.2.1	Rentgenová difrakční analýza	35
3.2.2	Elektronová mikroskopie a EDX mikroanalýza.....	35
3.2.3	Ramanova spektroskopie.....	35

3.2.4	Optická propustnost.....	36
3.2.5	Měření fotoluminiscence.....	36
3.2.6	Spektrální elipsometrie.....	36
4	Cíl práce.....	37
5	Výsledky.....	37
5.1	Objemová skla	37
5.1.1	Studované vzorky	37
5.1.2	Elektronová mikroskopie a EDX mikroanalýza.....	40
5.1.3	Ramanova spektroskopie.....	43
5.1.4	Optická propustnost.....	46
5.1.4.1	Skla dotovaná prvky vzácných zemin	46
5.1.4.2	Skla dotovaná bismutem.....	50
5.1.4.3	Skla dotovaná prvky vzácných zemin a chromem	51
5.1.4.4	Skla dotovaná erbiem a přechodnými kovy	52
5.1.5	Luminiscence	54
5.1.5.1	Luminescence skel dotovaných Er ³⁺ ionty	54
5.1.5.2	Skla dotovaná Nd ³⁺ ionty.....	64
5.2	Tenké vrstvy.....	67
5.2.1	Studované vzorky	67
5.2.2	Elektronová mikroskopie a EDX mikroanalýza.....	67
5.2.3	Spektrální elipsometrie.....	69
5.2.4	Optická propustnost.....	71
5.2.5	Luminiscence	73
6	Závěr.....	76
7	Literární zdroje	78

1 Úvod

Amorfní chalkogenidové materiály jsou předmětem pozornosti materiálového výzkumu už více než padesát let. Hlavní výzkum je zaměřen na studium chemických a fyzikálních vlastností amorfních chalkogenidů, na technologie jejich přípravy a na jejich praktické aplikace. Řada fyzikálních a chemických vlastností těchto materiálů (struktura, index lomu, optická propustnost, šířka zakázaného pásu, termické vlastnosti) může být ovlivněna změnou složení skel, dotací kovy a prvky vzácných zemin a také ozářením světlem vhodné vlnové délky a vhodné intenzity.

Díky možnostem úpravy jejich vlastností nacházejí amorfní chalkogenidy uplatnění v mnoha oborech:

- v optice (aktivní i pasivní optické prvky jako např. lasery, zesilovače optického signálu, optická vlákna, hranoly, difrakční mřížky, čočky pro zobrazování v infračervené oblasti, materiály pro holografické zobrazení),
- v optoelektronice (xerox, optické paměti, DVD a Blue-ray disky, PC-RAM), kde výhodou chalkogenidů v této oblasti je, že pro udržení informace není nutné udržovat paměti pod napětím,
- v elektronice (spínací a paměťové prvky, fotovoltaické panely, iontově selektivní elektrody, elektrolyty pro pevnolátkové baterie, citlivé iontově selektivní elektrody a detektory rentgenového záření).

Tyto aplikace právě využívají mimořádné vlastnosti těchto materiálů jako např. polovodivý charakter, optickou propustnost v infračervené oblasti spektra elektromagnetického záření, optickou nelinearitu, reverzibilní či ireverzibilní fotoindukované jevy.

7 Literární zdroje

- [1] Tanaka K., Shimakawa K., *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials* (2011), New York: Springer.
- [2] Feltz A., *Amorphous inorganic materials and glasses* (1993), Weinheim: VCH.
- [3] Fairman R., Ushkov B., *Semiconducting chalcogenide glass I: Glass formation, structure, and stimulated transformations in chalcogenide glasses vol. 78.* (2004), San Diego: Elsevier Inc.
- [4] Sun J.H., *J. Am. Ceram. Soc.* 30 (1947) 277
- [5] Střížik L., *Chalkogenidová skla pro fotoniku* (2014), Pardubice. Disertační práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko technologická.
- [6] Oswald J., Kuldová J., Frumarová B., Frumar. M, *Near and mid-infrared luminescence of new chalcogenide glasses doped with Pr³⁺ ions*, Materials Science and Engineering B146 (2008), str.107-109.
- [7] Jianrong Qiu, *Bi-Doped Glass for Photonic Devices*, International Journal of Applied Glass Science, Vol.6, No.3, (2015), str.275–286
- [8] DONG Guo-Ping, XIAO Xiu-Di, *Broadband Infrared Luminescence from Bismuth-Doped GeS₂-Ga₂S₃ Chalcogenide Glasses* Chin.Phys.Lett. Vol.25, No.5 (2008), str.1891 - 1894
- [9] Zhenhua Bai, Minoru Fujii, *Efficient near-infrared emission from neodymium by broadband sensitization of bismuth in zeolites*, Optics Letters, Vol.36, No.6, (2011), str.1017-1019
- [10] Rongping Wangkap, *Amorphous chalcogenides*, kap.6.3. Bi^x-Doped and Bi^x-D³⁺ Ions Codoped ChH glasses, str.182-186
- [11] Rongping Wangkap, *Amorphous chalcogenides*, kap.6.4. Bi^x-Tm³⁺ Codoped and Bi^x-Tm³⁺-Dy³⁺ triply Doped ChH Glasses, str. 187-192
- [12] Turnbull D.A., Bishop S.G., *Effect of transition metal co-doping on broad band luminescence excitation mechanism in rare earth-doped chalcogenide glasses*, J. Non-Cryst. Solids 213&214 (1997), str. 288-294
- [13] W.J. Zhang, *Mn²⁺-sensitized near-IR emission from Nd³⁺-activated Sr, Mn-metaphosphate glasses* J. Non-Cryst. Solids 380 (2013) 60–64
- [14] Shu Fen Wang, *Effect of Pb₂ on the photoluminescence characteristics of ZrO₂: Mn₂ nanocrystals*, Inorganic Chemistry Communications 6 (2003), str.1275–1277

- [15] Ping Yang, Mengkai L., *ZnS nanocrystals co-activated by transition metals and rare-earth metals a new class of luminescent materials*, J. of Luminescence 93 (2001), str. 101–105
- [16] Li X.B., Ma S.Y., Li F.M., Yang F.C., *Blue-green and red luminescence from non-polar ZnO:Pb films*, Applied Surface Science 270 (2013), str.467– 472
- [17] Jiménez J.A., Sendova M., *Enhanced 1.53 μm emission of Er^{3+} ions in phosphate glass via energy transfer from Cu^+ ions*, J. Appl. Physics 116 (2014), str. 033518-1 - 033518-6
- [18] Jing Ren, Bo Li, Guang Yang, Weina Xu, Zhihuan Zhang, Mihail Secu, Vasile Bercu, Huidan Zeng Guorong Chen., *Broadband near-infrared emission of chromium-doped sulfide glass-ceramics containing Ga_2S_3 nanocrystals*, Optics Letters (2012), str.5043-5045
- [19] Calas G., Majérus O., Galois L., Cormier L., Chem. Geol. 229, (2006), str.218
- [20] Aronson J. E., Haythorthwaite C.R., *Optical spectroscopy of Cr^{4+} doped chalcogenide glasses*, dostupné na <https://eprints.soton.ac.uk/41737/>
- [21] Fox M., *Optical properties of solids* (2010), New York: Oxford University Press Inc.
- [22] Ivanova Z.G., Aneva Z., *Low-temperature Er^{3+} emission in Ge–S–Ga glasses excited by host absorption*, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007), str. 1418-1221
- [23] Ivanova Z.G., Zavadil J., Rao K.S.R.K., *Compositional trends in low-temperature photoluminescence of heavily Er-doped GeS_2 – Ga_2S_3 glasses*, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011), str. 2443-2446.
- [24] Pelant I., Valenta J., *Luminiscenční spektroskopie, Objemové a krystalické polovodiče* (2006), Academia, Praha
- [25] Ivanova Z.G., Aneva Z., *On the optical absorption and photoluminescence of Er-doped Ge-S-Ga glasses*, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007), str. 1330-1332.
- [26] Koughia K., Saitou D., Aoki T., Munzar M., Kasap S.O., *Photoluminescence lifetime spectrum in erbium doped Ge–Ga–S glasses* J. Non-Cryst. Solids 352 (2006), str. 2420-2424.
- [27] Wei Wang, Jing Rena, *Upconversion luminescence of Nd^{3+} – Pr^{3+} codoped CsCl modified Ge–Ga–S glasses and the relevant energy transfer mechanism*, J. Alloys and Compounds, Vol.516, (2012), str. 1-4
- [28] Jong Heo, *Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La^{3+} in GeS_2 – Ga_2S_3 glasses*, J. Non-Cryst. Solids 238 (1998), str.115-123

- [29] Marečková J., *Chalkogenidová skla dotovaná prvky vzácných zemin a bismutem* (2016), Pardubice. Středoškolská odborná činnost, Univerzita Pardubice, SPŠCH Pardubice
- [30] Taktak O., Souissi H., Souha K., *Electronic structure and Fano antiresonance of chromium Cr(III) ions in alkali silicate glasses*, J. of Luminescence 161 (2015), str.368-373
- [31] Shuker R., Gammon R.W., *Physical Review Letters* 25 (1970) 222.