

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2023

Ing. Tomáš Netolický

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra obecné a anorganické chemie  
Chemie a technologie anorganických materiálů

Fotoluminiscence v nanokrystalických oxidech granátové struktury dopovaných  
ionty vzácných zemin

Autor práce: Ing. Tomáš Netolický

Školitel: prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.

Disertační práce

2023

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of General and Inorganic Chemistry

Chemistry and technology of inorganic materials

Photoluminescence in rare-earth ion-doped nanocrystalline oxides with garnet  
structure

Author: Ing. Tomáš Netolický

Supervisor: prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.

Disertation thesis

2023

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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Ing. Tomáš Netolický

#### Poděkování:

Děkuji svému školiteli prof. Ing. Tomáši Wágnerovi, DrSc. za odborné vedení, ochotu a pomoc během celého doktorského studia a rovněž při zpracování této disertační práce. Za provedená měření a pomoc při interpretaci naměřených dat patří veliké poděkování doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. (Univerzita Pardubice), Ing. Kláře Melánové, Dr. (Univerzita Pardubice), Ing. Boženě Frumarové, CSc. (Univerzita Pardubice), Ing. Stanislavu Šlangovi, Ph.D. (Univerzita Pardubice), Ing. Lukáši Střížíkovi, Ph.D. (Univerzita Pardubice), Ing. Jiřímu Oswaldovi, CSc. (Fyzikální ústav AV ČR) a RNDr. Petru Bezdičkovi, Dr. (Ústav anorganické chemie AV ČR). Za odborné vedení během zahraniční stáže děkuji profesoru Anthony R. Westovi (The University of Sheffield) a celé jeho skupině.

Děkuji rovněž za finanční podporu z následujících projektů, díky nimž byla financována některá měření spojená s touto prací. Jedná se o projekt Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR LM2018103, projekt Evropského fondu pro regionální rozvoj NANOMAT CZ.02.1.01/0.0/0.0/17\_048/0007376, projekt Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice „Excelentní týmy“ 2020 a projekt Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR NanoEnviCz LM2018124 a LM2023037.

Veliké poděkování patří všem mým blízkým příbuzným za neustálou podporu během mého vzdělávání.

## ANOTACE

Předkládaná disertační práce je věnována studiu nanokrystalických oxidů granátové struktury obsahujících trojmocné kationty vzácných zemin. Zvoleným hostitelským materiálem je  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  s použitím dopantů  $\text{Er}^{3+}$ , či  $\text{Ho}^{3+}$  s cílem dosažení intenzivní fotoluminiscence od viditelné až po blízkou infračervenou oblast při excitaci laserem s vlnovou délkou 980 nm. Výsledky předkládané práce jsou rozděleny na tři hlavní části. První část je věnována studiu fázového složení, struktury, morfologie a chemického složení nanokrystalických oxidů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  kde  $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ . Jako výchozí metoda přípravy těchto potenciálních luminoforů je zvolena sol-gel spalovací metoda s použitím kyseliny citronové jako chelatačního činidla. Druhá část práce se zabývá optickými vlastnostmi nanokrystalických oxidů řady  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) se zaměřením na fotoluminiscenční vlastnosti. Dosažení intenzivní Stokesovy fotoluminiscence v blízké infračervené oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 1450\text{--}1650$  nm) a intenzivní anti-Stokesovy fotoluminiscence, která je dominantní v „červené“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 630\text{--}700$  nm), je diskutováno na základě přítomnosti účinných procesů energetického přenosu (ET)  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ , zpětného energetického přenosu (EBT)  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  a křížových relaxací (CR)  $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ . Třetí část práce se zabývá optickými vlastnostmi nanokrystalických oxidů řady  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) opět se zaměřením na fotoluminiscenční vlastnosti. V tomto případě je dosaženo dvou typů intenzivních Stokesových emisních spekter v blízké infračervené oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 1100\text{--}1300$  nm a  $\lambda_{\text{em}} \approx 1800\text{--}2200$  nm) a anti-Stokesovy fotoluminiscence, jejíž vnímaná barevná oblast se mění s měnící se koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$ . Jsou diskutovány procesy ET  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ , EBT  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  a CR  $\text{Ho}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}$ , zodpovědné za pozorované jevy. Interpretace těchto procesů u obou řad studovaných vzorků je možná díky využití fotoluminiscenční spektroskopie v ustáleném stavu, časově rozlišené a fotoluminiscenční spektroskopie s použitím různého excitačního výkonu. Součástí práce je dále i kapitola, jejíž cílem je odhalení širokospektrální emise, překvapivě pozorované v nedopovaném vzorku  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . Výsledky předkládané práce poukazují na vysoký vliv koncentrace dopantu  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  v nanokrystalickém  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  na výsledné fotoluminiscenční vlastnosti s ohledem na potenciální využití studovaných materiálů.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Granáty,  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ , nanokrystalické oxidy, optické vlastnosti, fotoluminiscence, upkonverzní fotoluminiscence.

## TITLE

Photoluminescence in rare-earth ion-doped nanocrystalline oxides with garnet structure

## ANNOTATION

Presented dissertation thesis is devoted to the study of nanocrystalline oxides with garnet-related structure containing trivalent cations of rare earths. The chosen host material is  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  with the use of  $\text{Er}^{3+}$  or  $\text{Ho}^{3+}$  dopants in order to achieve intense photoluminescence emission from the visible to the near-infrared region when excited by a 980nm laser. The results of the presented thesis are divided into three main parts. The first part is devoted to the study of the phase composition, structure, morphology and chemical composition of nanocrystalline oxides  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  and  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  with  $x = 0; 0.01; 0.1; 0.5; 1$  and  $2$ . The sol-gel combustion method using citric acid as a chelating agent is chosen as the starting method for the preparation of these potential phosphors. The second part of the thesis deals with the optical properties of nanocrystalline oxides of the  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  series ( $x = 0; 0.01; 0.1; 0.5; 1$  and  $2$ ) with a focus on photoluminescence properties. The achievement of intense Stokes photoluminescence in the near-infrared region ( $\lambda_{\text{em}} \approx 1450\text{--}1650$  nm) and intense anti-Stokes photoluminescence, which is dominant in the “red” region ( $\lambda_{\text{em}} \approx 630\text{--}700$  nm), is discussed based on the presence of efficient energy transfer (ET)  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ , energy back transfer (EBT)  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  and cross-relaxation (CR)  $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ . The third part of the thesis deals with the optical properties of nanocrystalline oxides of the  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  series ( $x = 0.01; 0.1; 0.5; 1$  and  $2$ ), again focusing on photoluminescence properties. In this case, two types of intense Stokes emission spectra in the near-infrared region are achieved ( $\lambda_{\text{em}} \approx 1100\text{--}1300$  nm and  $\lambda_{\text{em}} \approx 1800\text{--}2200$  nm) together with anti-Stokes photoluminescence, where the perceived color area changes with different  $\text{Ho}^{3+}$  concentration. The ET  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ , EBT  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  and CR  $\text{Ho}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}$  processes responsible for the observed phenomena are discussed. The interpretation of these processes in the both series of studied samples is possible thanks to the use of photoluminescence spectroscopy in the steady-state, time-dependent and power-dependent mode. The thesis also includes a chapter whose goal is to reveal the broadband emission surprisingly observed in the undoped  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  sample. The results of the presented thesis point to a high influence of the  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  dopant concentration in nanocrystalline  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  on the resulting photoluminescence properties with emphasis to the potential use of the studied materials.

## **KEYWORDS**

Garnets,  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ , nanocrystalline oxides, optical properties, photoluminescence, upconversion photoluminescence.



# OBSAH

1	ÚVOD.....	22
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	23
2.1	Materiály s granátovou strukturou .....	23
2.1.1	Yb <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> .....	25
2.2	Nanokrystalické oxidy dopované lanthanoidy .....	26
2.2.1	Metody syntéz nanokrystalických oxidů vycházejí z roztoku.....	27
2.2.1.1	Sol-gel spalovací metody .....	27
2.2.1.2	Srážení a spolusrážení .....	28
2.2.1.3	Hydrotermální a solvotermální metody.....	29
2.3	Lanthanoidy .....	30
2.3.1	Lanthanoidová kontrakce .....	30
2.3.2	Spektroskopické vlastnosti Ln <sup>3+</sup> .....	31
2.4	Fotoluminiscence .....	32
2.4.1	Zářivá a nezářivá rekombinace .....	34
2.4.2	Kinetika dozívání fotoluminiscence.....	36
2.5	Upkonverzní fotoluminiscence .....	37
2.5.1	Mechanismy upkonverzní fotoluminiscence .....	40
2.5.1.1	Absorpce ze základního stavu/absorpce z excitovaného stavu.....	40
2.5.1.2	Upkonverze energetickým přenosem.....	41
2.5.1.3	Kooperativní upkonverze .....	43
2.5.1.4	Lavinová upkonverze .....	44
2.5.2	Hlavní mechanismy limitující upkonverzní fotoluminiscenci.....	45
2.5.2.1	Křížové relaxace .....	45
2.5.2.2	Zpětný energetický přenos .....	47
2.5.2.3	Zářivé procesy do nižších hladin .....	49
2.5.2.4	Koncentrační zhášení .....	51

2.5.2.5	Zhášení upkonverzní fotoluminiscence dané přítomností nečistot .....	51
2.6	Fotoluminiscenční spektroskopie .....	52
3	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE .....	54
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	55
4.1	Příprava nanokrystalických granátů $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ dopovaných ionty $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ .....	55
4.2	Charakterizace připravených materiálů .....	56
5	VÝSLEDKY A DISKuze .....	60
5.1	Struktura, morfologie a chemické složení nanokrystalických granátů $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ dopovaných ionty $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ .....	60
5.2	Optické vlastnosti nanokrystalických granátů $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ dopovaných ionty $\text{Er}^{3+}$ a nedopovaného $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .....	69
5.2.1	Difúzní reflektivita .....	69
5.2.2	Fotoluminiscenční vlastnosti .....	70
5.2.3	Mechanismus fotoluminiscence .....	80
5.3	Optické vlastnosti nanokrystalických granátů $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ dopovaných ionty $\text{Ho}^{3+}$ ..	86
5.3.1	Difúzní reflektivita .....	86
5.3.2	Fotoluminiscenční vlastnosti .....	87
5.3.3	Mechanismus fotoluminiscence .....	98
6	ZÁVĚR .....	101
7	POUŽITÁ LITERATURA .....	104
8	PŘÍLOHA A – CHARAKTERIZACE NEDOPOVANÉHO VZORKU IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPÍÍ .....	117
9	PŘÍLOHA B – SEZNAM PUBLIKOVANÝCH PRACÍ A PŘÍSPĚVKŮ NA KONFERENCÍCH .....	120

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1. Fragment granátové struktury s kationty obsaženými v dodekaedrické pozici (červený kruh), v oktaedrické pozici (modrý kruh) a v tetraedrické pozici (zelený kruh). Bílé kruhy značí anionty $O^{2-}$ .....	24
Obr. 2. Závislost podílu disociovaných forem kyseliny citronové na pH. $H_3A$ značí kyselinu citronovou, jejíž struktura je zobrazena vpravo dole. ....	28
Obr. 3. Lanthanoidová kontrakce v řadě $Ln^{3+}$ při $Z = 8$ . ....	31
Obr. 4. Schéma intrinsické fotoluminiscence (vlevo) a extrinsické fotoluminiscence se zobrazenou donorovou a akceptorovou hladinou uvnitř pásu zakázaných energií (vpravo). ..	34
Obr. 5. Zjednodušené schéma principu UCPL pro obecný tříhladinový systém. ....	38
Obr. 6. Schéma populace jednotlivých energetických hladin při UCPL. Přerušované šipky znázorňují nezářivé procesy, plné šipky znázorňují zářivé procesy. ....	39
Obr. 7. Princip mechanismu GSA/ESA UCPL pro ion $Er^{3+}$ s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{exc} = 980$ nm. ....	41
Obr. 8. Princip mechanismu ETU UCPL pro dvojici iontů $Er^{3+}$ s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{exc} = 980$ nm. ....	42
Obr. 9. Princip mechanismu ETU UCPL pro ionty $Er^{3+}$ a $Yb^{3+}$ s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{exc} = 980$ nm. ....	43
Obr. 10. Princip mechanismu kooperativní senzibilizace (a) a kooperativní luminiscence (b) pro případ trojice (a) a dvojice (b) iontů $Er^{3+}$ s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{exc} = 1550$ nm. ....	44
Obr. 11. Princip možného dosažení mechanismu lavinové upkonverze pro dvojici iontů $Er^{3+}$ s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{exc} = 980$ nm. ....	45
Obr. 12. Princip mechanismu procesů CR pro dvojici iontů $Er^{3+}$ s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{exc} = 980$ nm. ....	46
Obr. 13. Princip mechanismu procesu CR pro ionty $Ho^{3+}$ a $Ce^{3+}$ s přítomností iontu senzibilizátoru $Yb^{3+}$ s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{exc} = 980$ nm. ....	47
Obr. 14. Princip mechanismu procesu EBT pro ionty $Er^{3+}$ a $Yb^{3+}$ s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{exc} = 980$ nm. ....	48
Obr. 15. Princip mechanismu procesu EBT pro ionty $Ho^{3+}$ a $Yb^{3+}$ s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{exc} = 980$ nm. ....	49

Obr. 16. Princip mechanismu zářivé rekombinace do nižší hladiny pro ion $\text{Er}^{3+}$ (a) a pro dvojici iontů $\text{Ho}^{3+}$ a $\text{Yb}^{3+}$ (b) s použitím zdroje excitačního záření o $\lambda_{\text{exc}} = 1550 \text{ nm}$ (a) a $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ (b).	50
Obr. 17. Princip mechanismu depopulace hladin $\text{Er}^{3+}$ : $^4\text{S}_{3/2}$ a $^4\text{I}_{11/2}$ energetickým přenosem na $\text{OH}^-$ při použití zdroje excitačního záření o $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .	52
Obr. 18. Schéma fotoluminiscenčního spektroskopu.	53
Obr. 19. Difraktogramy nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (a) a $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (b). Spodní linie odpovídá standardu kubického $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ č. 01-073-1373 z databáze PDF-4+.	60
Obr. 20. Závislost velikosti mřížkového parametru (a) na koncentraci dopantu (x) v nanokrystalických granátech $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ a $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$ a 2).	62
Obr. 21. ATR spektra nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (a) a $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (b). Spektra jsou pro přehled normalizována na nejintenzivnější pás při $\approx 365 \text{ cm}^{-1}$ .	64
Obr. 22. Snímky ze SEM vzorků $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (a), $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (b), $\text{Yb}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (c), $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (d), $\text{Yb}_{14}\text{Er}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (e) a $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (f). Měřítka je 1000 nm. ..	66
Obr. 23. Snímky ze SEM vzorků $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (a), $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (b), $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (c), $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (d) a $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (e). Měřítka je 1000 nm. ....	67
Obr. 24. Spektrum difúzní reflektivity nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Vložený graf zobrazuje detail spektra v oblasti 340–700 nm.	69
Obr. 25. Transformované spektrum difúzní reflektivity podle Kubelkovy-Munkovy teorie pro nanokrystalický $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ a stanovení <i>Egopt</i> .	70
Obr. 26. Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ odpovídající elektronovému přechodu $\text{Er}^{3+}$ : $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977 \text{ nm}$ a při $P = 100 \text{ mW}$ ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje širokospektrální emisní spektrum nedopovaného $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .	71
Obr. 27. Závislost integrované PL intenzity emisního spektra pocházejícího z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}$ : $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ .	72
Obr. 28. Stokesovo emisní spektrum nanokrystalického granátu $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ odpovídající elektronovému přechodu $\text{Yb}^{3+}$ : $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977 \text{ nm}$ a při $P = 100 \text{ mW}$ ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).	72
Obr. 29. Anti-Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977 \text{ nm}$ a při $P = 100 \text{ mW}$ ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje detail spekter v oblasti 375–575 nm.	74

Obr. 30. Závislost poměru „červené“ vůči „zelené“ integrované UCPL intenzitě UCPL emisního spektra pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Vložený graf zobrazuje závislost celkové integrované UCPL intenzity. ....	74
Obr. 31. Diagram chromatičnosti CIE 1931 pro UCPL emisi nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ .....	75
Obr. 32. Normalizované křivky dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$ nm a při $P = 100$ mW ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot $\tau_1({}^4I_{13/2})$ a $\tau_2({}^4I_{13/2})$ na atomární koncentraci dopantu. ....	77
Obr. 33. Normalizované křivky dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$ nm a při $P = 100$ mW ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot $\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})$ na atomární koncentraci dopantu. ....	78
Obr. 34. Normalizované křivky dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$ nm a při $P = 100$ mW ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot $\tau_3({}^4F_{9/2})$ , $\tau_4({}^4F_{9/2})$ a $\langle\tau\rangle({}^4F_{9/2})$ na atomární koncentraci dopantu. ....	79
Obr. 35. Dvojitá logaritmická závislost „zelené“ ( $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) a „červené“ ( $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) intenzity UCPL na excitačním výkonu $P$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$ a $2$ ). Počet absorbovaných fotonů $n$ je dán jako směrnice lineární části podle vztahu (18).....	80
Obr. 36. Navržený mechanismus fotoluminiscence pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$ a $2$ ) při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$ nm. ....	82
Obr. 37. Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ a $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ve viditelné a blízké infračervené oblasti s uvedenými elektronovými přechody. Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 488$ nm.....	83
Obr. 38. Normalizované křivky dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , $\text{Gd}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ a $\text{Gd}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 488$ nm. Hodnoty $\tau_{\text{R}}$ a $\tau_{\text{D}}$ byly získány fitováním experimentálních dat s použitím rovnice (28).....	84
Obr. 39. Difraktogramy nanokrystalických granátů $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , $\text{Gd}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ a $\text{Gd}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Spodní linie odpovídá standardu kubického $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ č. 00-013-0493 z databáze PDF-4+.....	85

Obr. 40. Spektrum difúzní reflektivity nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Vložený graf zobrazuje detail spektra v oblasti 340–700 nm.....	86
Obr. 41. Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ odpovídající elektronovému přechodu $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 980$ nm a při $P = 19,6$ mW ( $I_{\text{exc}} = 10$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost integrované PL intenzity na koncentraci $\text{Ho}^{3+}$ ....	87
Obr. 42. Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ odpovídající elektronovému přechodu $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 980$ nm a při $P = 19,6$ mW ( $I_{\text{exc}} = 10$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost integrované PL intenzity na koncentraci $\text{Ho}^{3+}$ ....	88
Obr. 43. Anti-Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$ nm a při $P = 955$ mW ( $I_{\text{exc}} = 2,39$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje detail spekter v oblasti 740–770 nm. ....	89
Obr. 44. Závislost poměru „červené“ vůči „zelené“ integrované UCPL intenzitě UCPL emisního spektra pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Vložený graf zobrazuje závislost celkové integrované UCPL intenzity. ....	90
Obr. 45. Diagram chromatičnosti CIE 1931 pro UCPL emisi nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ .....	91
Obr. 46. Normalizované křivky dozínání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 980$ nm a při $P = 23,6$ mW ( $I_{\text{exc}} = 12$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot $\tau({}^5I_6)$ na atomární koncentraci dopantu. ....	92
Obr. 47. Normalizované křivky dozínání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 980$ nm a při $P = 23,6$ mW ( $I_{\text{exc}} = 12$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot $\tau_1({}^5I_7)$ , $\tau_2({}^5I_7)$ a $\langle\tau\rangle({}^5I_7)$ na atomární koncentraci dopantu. ....	93
Obr. 48. Normalizované křivky dozínání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ a $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$ nm a při $P = 100$ mW ( $I_{\text{exc}} = 0,25$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot $\tau({}^2F_{5/2})$ na atomární koncentraci dopantu. ....	94
Obr. 49. Normalizované křivky dozínání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$ nm a při $P = 955$ mW ( $I_{\text{exc}} = 2,39$ $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot $\tau_3({}^5F_4/{}^5S_2)$ a $\tau_4({}^5F_4/{}^5S_2)$ na atomární koncentraci dopantu. ....	95
Obr. 50. Dvojitá logaritmická závislost „zelené“ ( $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ), „červené“ ( $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ) a „755 nm“ ( $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$ ) intenzity UCPL na excitačním výkonu $P$ pro	

nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$ a $2$ ). Počet absorbovaných fotonů $n$ je dán jako směrnice lineární části podle vztahu (18). .....	97
Obr. 51. Stokesova emisní spektra nanokrystalického granátu $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ odpovídající elektronovému přechodu $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ při různé excitační intenzitě ( $I_{exc}$ ). Měřeno při $\lambda_{exc} \approx 980$ nm. Vložený graf zobrazuje závislost integrované PL intenzity na $I_{exc}$ . .....	97
Obr. 52. Normalizované křivky doznívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ pro nanokrystalický granát $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ při různé excitační intenzitě ( $I_{exc}$ ). Měřeno při $\lambda_{exc} \approx 980$ nm. Hodnoty $\tau({}^5I_6)$ činí: $274 \pm 1$ $\mu\text{s}$ při $I_{exc} = 0,7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a), $272 \pm 1$ $\mu\text{s}$ při $I_{exc} = 1,5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b), $271 \pm 1$ $\mu\text{s}$ při $I_{exc} = 4,7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (c), $270 \pm 1$ $\mu\text{s}$ při $I_{exc} = 15,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (d), $268 \pm 1$ $\mu\text{s}$ při $I_{exc} = 31,6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (e), $267 \pm 1$ $\mu\text{s}$ při $I_{exc} = 46,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (f) a $267 \pm 1$ $\mu\text{s}$ při $I_{exc} = 67,2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (g).....	98
Obr. 53. Navržený mechanismus fotoluminiscence pro nanokrystalické granáty $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$ a $2$ ) při $\lambda_{exc} \approx 980$ nm. ....	100
Obr. 54. Difraktogram slinuté tablety $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (a) a snímek ze SEM povrchu tablety $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (po leštění) s měřítkem 5000 nm (b). ....	117
Obr. 55. Frekvenční průběh kapacitance tablety $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ při různé teplotě. ....	118
Obr. 56. Frekvenční průběh admitance tablety $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ při různé teplotě.....	118
Obr. 57. Závislost imaginární složky impedance na reálné složce impedance tablety $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ při různé teplotě.....	119
Obr. 58. Závislost výrazu $\log \sigma$ na $1000/T$ a určení aktivační energie iontové vodivosti ( $E_A$ ) na základě vztahu (27). ....	119
Tab. 1. Vybrané geometrické charakteristiky tetraedru, oktaedru a trojúhelníkového dodekaedru.....	23
Tab. 2. Značení základních energetických hladin pro $\text{Ln}^{3+}$ s aktivními $4f \leftrightarrow 4f$ elektronovými přechody. ....	32
Tab. 3. Střední velikost krystalitů ( $D$ ) a mřížkový parametr ( $a$ ) nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$ a $2$ ).....	61
Tab. 4. Střední velikost krystalitů ( $D$ ) a mřížkový parametr ( $a$ ) nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$ a $2$ ). ....	61
Tab. 5. Průměrné meziiontové vzdálenosti iontů $\text{Er}^{3+}$ ( $R\text{Er}3+ \leftrightarrow \text{Er}3+$ ) v $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ a $\text{Ho}^{3+}$ ( $R\text{Ho}3+ \leftrightarrow \text{Ho}3+$ ) v $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ nanokrystalických granátech. ....	62

Tab. 6. Teoretické a experimentálně stanovené chemické složení nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$ a $2$ ). Chyba ve stanoveném složení je $\approx \pm 1$ at. %..68	
Tab. 7. Teoretické a experimentálně stanovené chemické složení nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$ a $2$ ). Chyba ve stanoveném složení je $\approx \pm 1$ at. %....68	
Tab. 8. Parametry diagramu chromatičnosti CIE 1931 ( $x; y$ ) a vypočtené hodnoty kolorimetrické čistoty ( $CP$ ) pro UCPL emisi nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ...76	
Tab. 9. Hodnoty dob života fotoluminiscence pocházející z elektronových přechodů $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ $\{\tau_1({}^4I_{13/2})$ a $\tau_2({}^4I_{13/2})\}$ , $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ $\{\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})\}$ a $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ $\{\tau_3({}^4F_{9/2})$ a $\tau_4({}^4F_{9/2})\}$ . $\langle\tau\rangle({}^4F_{9/2})$ značí průměrnou dobu života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ vypočtenou z hodnot $\tau_3({}^4F_{9/2})$ a $\tau_4({}^4F_{9/2})$ podle vztahu (13). ....79	
Tab. 10. Parametry diagramu chromatičnosti CIE 1931 ( $x; y$ ) a vypočtené hodnoty kolorimetrické čistoty ( $CP$ ) pro UCPL emisi nanokrystalických granátů $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ..91	
Tab. 11. Hodnoty dob života fotoluminiscence pocházející z elektronových přechodů $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ $\{\tau({}^5I_6)\}$ , $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ $\{\tau_1({}^5I_7)$ a $\tau_2({}^5I_7)\}$ , $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ $\{\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})\}$ a $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ $\{\tau_3({}^5F_4/{}^5S_2)$ a $\tau_4({}^5F_4/{}^5S_2)\}$ . $\langle\tau\rangle({}^5I_7)$ značí průměrnou dobu života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ vypočtenou z hodnot $\tau_1({}^5I_7)$ a $\tau_2({}^5I_7)$ podle vztahu (13). ....96	



## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

$a$	Mřížkový parametr, $(a) = \text{Å}$
$A$	Absorpční konstanta
$A$	Aktivátor luminiscence v základním energetickém stavu
$A^*$	Aktivátor luminiscence v excitovaném energetickém stavu
$A_i$	Amplituda
$A_{MPR}$	Celková pravděpodobnost multifononové relaxace, $(A_{MPR}) = \text{s}^{-1}$
$A_{MPR}(0)$	Materiálová konstanta závislá na hostitelském materiálu, $(A_{MPR}(0)) = \text{s}^{-1}$
$A_{pr}$	Preexponenciální faktor
$A_T$	Celková pravděpodobnost přechodu excitovaného centra z vyšší energetické hladiny na základní energetickou hladinu, $(A_T) = \text{s}^{-1}$
ATR	Technika zeslabené totální reflexe v infračervené spektroskopii
a.u.	Libovolná jednotka
$C_{DA}$	Mikroparametr energetického přenosu, $(C_{DA}) = \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
$c_{Ln^{3+}}$	Procentuální obsah trojmocných kationtů lanthanoidů, $(c_{Ln^{3+}}) = \%$
$CP$	Kolorimetrická čistota, $(CP) = \%$
CR	Křížové relaxace
$D$	Střední velikost krystalitů $(D) = \text{nm}$
$d_{hkl}$	Meziovinná vzdálenost $(d_{hkl}) = \text{Å}$
$e$	Elementární náboj elektronu, $e = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$E$	Rychlostní konstanta procesu absorpce z excitovaného stavu, $(E) = \text{s}^{-1}$
$E_A$	Aktivační energie iontové vodivosti, $(E_A) = \text{eV}$
EBT	Zpětný energetický přenos
EDX	Energiově-disperzní rentgenová spektroskopie
$E_{em}$	Energie emitovaného záření, $(E_{em}) = \text{eV}$
$E_{exc}$	Energie excitačního záření, $(E_{exc}) = \text{eV}$
$E_g^{opt}$	Optická šířka zakázaného pásu, $(E_g^{opt}) = \text{eV}$
ESA	Absorpce z excitovaného stavu
ET	Energetický přenos

ETU	Upkonverze energetickým přenosem
$F(R)$	Kubelkova-Munkova funkce
$G$	Rychlostní konstanta procesu absorpce ze základního stavu, $(G) = s^{-1}$
$G_{exc}$	Generační člen excitace luminiscenčního záření, $(G_{exc}) = cm^{-3} \cdot s^{-1}$
GSA	Absorpce ze základního stavu
$h$	Planckova konstanta, $h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
$h, k, l$	Indexy osnovy rovin, na kterých dochází k difrakci rentgenového záření
$H_F$	Hamiltonián volného iontu
$h\nu$	Energie fotonu, $(h\nu) = eV$
$\hbar\omega_{max}$	Maximální fononová energie, $(\hbar\omega_{max}) = cm^{-1}$
$I_{exc}$	Excitační intenzita, $(I_{exc}) = W \cdot cm^{-2}$
$I_{PL}(0)$	Intenzita luminiscence v čase $t = 0$ , $(I_{PL}(0)) = cm^{-3} \cdot s^{-1}$
$I_{PL}(t)$	Intenzita luminiscence v čase $t$ , $(I_{PL}(t)) = cm^{-3} \cdot s^{-1}$
IRF	Funkce odezvy přístroje při fotoluminiscenční spektroskopii
$I_{UCPL}$	Intenzita upkonverzní fotoluminiscence, $(I_{UCPL}) = a.u.$
$J$	Russell-Saundersovo kvantové číslo
$K$	Scherrerova konstanta
$k_1$	Rychlostní konstanta zářivého procesu z hladiny „1“ na hladinu „0“, $(k_1) = s^{-1}$
$k_{2a}$	Rychlostní konstanta zářivého procesu z hladiny „2“ na hladinu „0“, $(k_{2a}) = s^{-1}$
$k_{2b}$	Rychlostní konstanta zářivého procesu z hladiny „2“ na hladinu „1“, $(k_{2b}) = s^{-1}$
$l$	Vedlejší kvantové číslo
$L$	Celkový orbitální moment hybnosti
$Ln^{3+}$	Trojmocné kationty lanthanoidů
$m$	Hmotnost, $(m) = g$
MPR	Multifononová relaxace
$n$	Počet absorbovaných fotonů
$N$	Počet procesů luminiscenčního doznívání

$N$	Počet elektronů obsažených ve 4f atomových orbitalech
$N_0$	Hustota populace energetické hladiny „0“
$N_1$	Hustota populace energetické hladiny „1“
$N_{1,Er}$	Aktuální hustota populace energetické hladiny $Er^{3+}: 4I_{13/2}$
$N_2$	Hustota populace energetické hladiny „2“
$N_{2,Er}$	Zvyšování hustoty populace energetické hladiny $Er^{3+}: 4I_{13/2}$ z vyšších energetických hladin
$N_A$	Koncentrace opticky aktivních center, $(N_A) = \text{cm}^{-3}$
$N_{A0}$	Koncentrace opticky aktivních center v čase $t = 0$ , $(N_{A0}) = \text{cm}^{-3}$
$N_A(t)$	Koncentrace opticky aktivních center v čase $t$ , $(N_A(t)) = \text{cm}^{-3}$
$n_D$	Index lomu
$N_{Ln^{3+}}$	Počet dostupných míst, která mohou trojmocné kationty lanthanoidů v základní buňce obsazovat
$P$	Excitační výkon, $(P) = W$
$r$	Iontový poloměr, $(r) = \text{Å}$
$R$	Difúzní reflektivita
$R$	Plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$R_0$	Kritická vzdálenost trojmocných kationtů lanthanoidů pro luminiscenční zhášení, $(R_0) = \text{Å}$
$R^2$	Koeficient determinace
$r_A$	Iontový poloměr kationtu $A$ , $(r_A) = \text{Å}$
$r_B$	Iontový poloměr kationtu $B$ , $(r_B) = \text{Å}$
$r_C$	Iontový poloměr kationtu $C$ , $(r_C) = \text{Å}$
$r_D$	Iontový poloměr aniontu $O^{2-}$ , $(r_D) = \text{Å}$
$R_{Er^{3+} \leftrightarrow Er^{3+}}$	Průměrná meziiontová vzdálenost kationtů $Er^{3+}$ , $(R_{Er^{3+} \leftrightarrow Er^{3+}}) = \text{Å}$
$R_{Ho^{3+} \leftrightarrow Ho^{3+}}$	Průměrná meziiontová vzdálenost kationtů $Ho^{3+}$ , $(R_{Ho^{3+} \leftrightarrow Ho^{3+}}) = \text{Å}$
$R_{Ln^{3+} \leftrightarrow Ln^{3+}}$	Průměrná meziiontová vzdálenost trojmocných kationtů lanthanoidů, $(R_{Ln^{3+} \leftrightarrow Ln^{3+}}) = \text{Å}$
$s$	Spinové kvantové číslo

$S$	Celkový spinový moment hybnosti
$S$	Senzibilizátor v základním energetickém stavu
$S^*$	Senzibilizátor v excitovaném energetickém stavu
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
$t$	Čas, ( $t$ ) = s
$T$	Teplota, ( $T$ ) = K
UCPL	Upkonverzní fotoluminiscence
$V$	Objem základní buňky, ( $V$ ) = Å <sup>3</sup>
$w_{ETU}$	Rychlostní konstanta upkonverze energetickým přenosem, ( $w_{ETU}$ ) = s <sup>-2</sup>
$x, y$	Parametry vzorků z diagramu chromatičnosti CIE 1931
$x_d, y_d$	Parametry dominantní vlnové délky vzorků z diagramu chromatičnosti CIE 1931
$x_i, y_i$	Parametry bílého světla z diagramu chromatičnosti CIE 1391
XRD	Rentgenová difrakční analýza
$Z$	Koordinační číslo centrálního atomu
$Z'$	Reálná složka impedance, ( $Z'$ ) = Ω·cm
$Z''$	Imaginární složka impedance, ( $Z''$ ) = Ω·cm
$\alpha$	Materiálová konstanta závislá na hostitelském materiálu, ( $\alpha$ ) = cm
$\beta$	Materiálový parametr funkce napnuté exponenciály
$\beta_{hkl}$	Rozšíření difrakční čáry
$\Delta E$	Rozdíl energetických hladin, ( $\Delta E$ ) = cm <sup>-1</sup>
$\eta$	Kvantová účinnost fotoluminiscence
$\eta_v$	Výkonová účinnost fotoluminiscence
$\theta_{hkl}$	Difrakční úhel, ( $\theta_{hkl}$ ) = °
$\lambda$	Vlnová délka elektromagnetického záření obecně, ( $\lambda$ ) = nm
$\lambda_{em}$	Vlnová délka emitovaného záření, ( $\lambda_{em}$ ) = nm
$\lambda_{exc}$	Vlnová délka excitačního záření, ( $\lambda_{exc}$ ) = nm
$\sigma$	Objemová elektrická vodivost, ( $\sigma$ ) = S·cm <sup>-1</sup>
$\tau$	Celková doba života luminiscence, ( $\tau$ ) = s

$\tau(^5I_6)$	Celková doba života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: ^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ , $\{\tau(^5I_6)\} = \mu\text{s}$
$\tau_1(^4I_{13/2})$	Krátká složka doby života fotoluminiscence daná přítomností neznámých opticky aktivních center, $\{\tau_1(^4I_{13/2})\} = \text{ms}$
$\tau_1(^5I_7)$	Krátká složka doby života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ , $\{\tau_1(^5I_7)\} = \text{ms}$
$\tau_2(^4I_{13/2})$	Dlouhá složka doby života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , $\{\tau_2(^4I_{13/2})\} = \text{ms}$
$\tau_2(^5I_7)$	Dlouhá složka doby života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ , $\{\tau_2(^5I_7)\} = \text{ms}$
$\tau_3(^4F_{9/2})$	Krátká složka doby života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , $\{\tau_3(^4F_{9/2})\} = \mu\text{s}$
$\tau_3(^5F_4/^5S_2)$	Krátká složka doby života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ , $\{\tau_3(^5F_4/^5S_2)\} = \mu\text{s}$
$\tau_4(^4F_{9/2})$	Dlouhá složka doby života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , $\{\tau_4(^4F_{9/2})\} = \mu\text{s}$
$\tau_4(^5F_4/^5S_2)$	Dlouhá složka doby života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ , $\{\tau_4(^5F_4/^5S_2)\} = \mu\text{s}$
$\tau_{\text{Yb}}(^2F_{5/2})$	Celková doba života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Yb}^{3+}: ^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ , $\{\tau_{\text{Yb}}(^2F_{5/2})\} = \mu\text{s}$
$\langle \tau \rangle$	Průměrná doba života luminiscence, $(\langle \tau \rangle) = \text{s}$
$\langle \tau \rangle(^4F_{9/2})$	Průměrná doba života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , $\{\langle \tau \rangle(^4F_{9/2})\} = \mu\text{s}$
$\langle \tau \rangle(^5I_7)$	Průměrná doba života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ , $\{\langle \tau \rangle(^5I_7)\} = \text{ms}$
$\tau_D$	Doba života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ při použití $\lambda_{\text{exc}} \approx 488 \text{ nm}$ , $(\tau_D) = \text{ms}$
$\tau_f$	Toleranční faktor pro vznik granátové struktury

$\tau_{nr}$	Nezářivá doba života luminiscence, ( $\tau_{nr}$ ) = s
$\tau_r$	Zářivá doba života luminiscence, ( $\tau_r$ ) = s
$\tau_R$	Doba „náběhu“ populace hladiny $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2}$ z vyšších hladin daná zejména procesy MPR při použití $\lambda_{\text{exc}} \approx 488 \text{ nm}$ , ( $t_R$ ) = ms

# 1 ÚVOD

Studium nízkodimenzionálních anorganických materiálů prochází v posledních několika desetiletích obrovským rozvojem. Je to dáno jednak rozvojem metod jejich přípravy a charakterizace, tak i širokou škálou aplikací např. v medicíně, katalýze, elektronice, optoelektronice, fotonice aj. Pro aplikace založené na konverzi, generování, či detekci elektromagnetického záření mají významnou roli nanokrystalické oxidy dopované trojmocnými kationty lanthanoidů [1, 2].

Jako vhodné hostitelské matrice pro trojmocné kationty lanthanoidů se jeví oxidy se strukturou odvozenou od minerálu granátu, ve kterých je v dodekaedrických polohách obsažen trojmocný kation vzácných zemin. Zájem o tyto materiály začal vzrůstat objevením laserových oscilací roku 1964 v dnes již komerčně dostupném granátu  $Y_3Al_5O_{12}$  dopovaném  $Nd^{3+}$  v monokrystalické formě. Důvodem neustálého zájmu o tuto skupinu materiálů v monokrystalické i práškové formě jsou některé jejich ojedinělé vlastnosti. Jedná se zejména o vynikající mechanickou, tepelnou a chemickou odolnost a relativně nízké fononové energie [3–7].

Předkládaná disertační práce se zabývá nanokrystalickým granátem  $Yb_3Ga_5O_{12}$  dopovaným ionty  $Er^{3+}$ , či  $Ho^{3+}$ . Teoretická část práce je věnována základním fyzikálním, strukturním a chemickým vlastnostem materiálů s granátovou strukturou, nanokrystalickým oxidům a základním metodám jejich syntézy z roztoku. Stěžejní část je věnována trojmocným kationtům lanthanoidů,  $4f \leftrightarrow 4f$  elektronovým přechodům u těchto iontů a tedy fotoluminiscenčním vlastnostem. Podrobněji jsou rozebrány aspekty tzv. anti-Stokesovy fotoluminiscence, tedy upkonverzní fotoluminiscence. Experimentální a navazující část je zaměřena na studium struktury, morfologie, chemického složení a optických vlastností připravených nanokrystalických granátů. Důraz je kladen na vysvětlení fotoluminiscenčních vlastností připravených materiálů studiem ustálených a časově závislých emisních spekter a emisních spekter s různým excitačním výkonem. Připravené materiály se jeví jako vhodné k potenciálnímu použití například pro zobrazování biologických struktur, senzory plynů, či pro detektory infračerveného záření.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

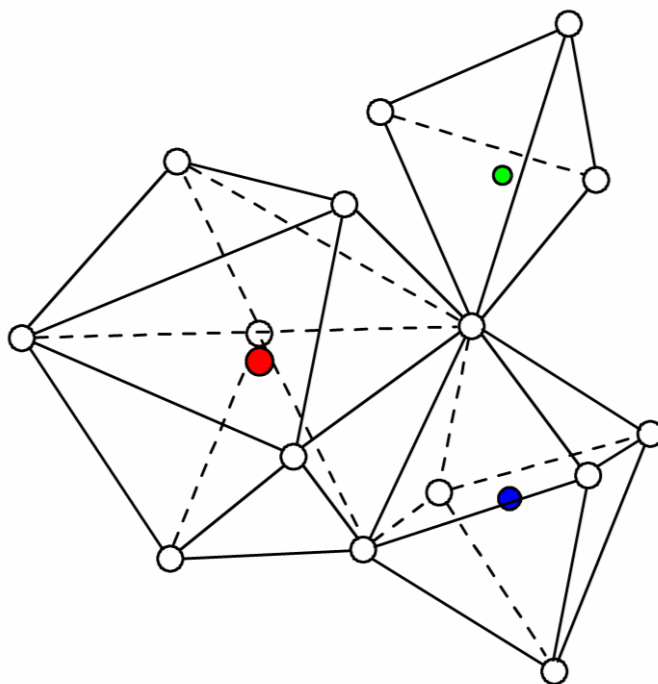
### 2.1 Materiály s granátovou strukturou

Skupina materiálů s granátovou strukturou označuje všechny materiály s obecným chemickým vzorcem  $A_3B_2C_3X_{12}$ , vyskytujících se s převážnou většinou v kubické (krychlové) mřížce. „A“ značí kation obsažený v dodekaedrické pozici, „B“ kation obsažený v oktaedrické pozici, „C“ kation obsažený v tetraedrické pozici a „X“ označuje jeden z aniontů:  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ , nebo jejich kombinaci. Většina granátů, ať už vyskytujících se v přírodě ve formě minerálů, či syntetických, však obsahuje pouze anion  $O^{2-}$ . Hovoříme pak o oxidových granátech s obecným vzorcem  $A_3B_2C_3O_{12}$ . Kubická mřížka oxidových granátů je tělesově centrovaná, s prostorovou grupou  $Ia\bar{3}d$ , přičemž obsahuje 160 atomů (8 vzorcových jednotek). Uspořádání atomů v základní buňce je relativně těsné a granátová struktura je také charakteristická vysokým podílem sdílených hran jednotlivých polyedrů. Granátovou strukturu si lze představit jako souvislou trojrozměrnou síť, ve které každý tetraedr sdílí dvě nesousední hrany s trojúhelníkovými dodekaedry, každý oktaedr sdílí šest hran s trojúhelníkovými dodekaedry a zároveň každý trojúhelníkový dodekaedr sdílí čtyři hrany s okolními trojúhelníkovými dodekaedry. Tetraedry zároveň sdílejí vrcholy s oktaedry. Všechny tři typy polyedrů mohou mít určitou míru deformace, podle toho, jaké kationty jsou v jednotlivých polyedrech obsaženy. Obecně platí, že iontový poloměr kationtu přítomného v trojúhelníkovém dodekaedru je vyšší než iontový poloměr kationtu přítomného v oktaedru a iontový poloměr kationtu přítomného v oktaedru je vyšší než iontový poloměr kationtu přítomného v tetraedru; tedy:  $r_A > r_B > r_C$ . Některé geometrické charakteristiky tetraedru, oktaedru a trojúhelníkového dodekaedru uvádí pro přehled Tab. 1. Obr. 1 zobrazuje fragment granátové struktury s kationty obsaženými v jednotlivých polyedrech [3, 8–10].

Tab. 1. Vybrané geometrické charakteristiky tetraedru, oktaedru a trojúhelníkového dodekaedru.

	Koordinační číslo centrálního atomu $Z$	Počet stěn	Počet hran
Tetraedr	4	4	6
Oktaedr	6	8	12
Trojúhelníkový dodekaedr	8	12	18





Obr. 1. Fragment granátové struktury s kationty obsaženými v dodekaedrické pozici (červený kruh), v oktaedrické pozici (modrý kruh) a v tetraedrické pozici (zelený kruh). Bílé kruhy značí aniony  $O^{2-}$ .

Pro předpovídání a popis fázové stability materiálu určité struktury na základě chemického složení daného materiálu se využívá určení tolerančního faktoru, navrženého poprvé roku 1926 V.M. Goldschmidtem [11] pro perovskity. Toleranční faktor pro materiály s granátovou strukturou byl navržen teprve roku 2019 Z. Songem a spoluautory [12] a je definován vztahem (1):

$$\tau_f = \frac{3\sqrt{(r_B + r_D)^2 - \frac{4}{9}(r_A + r_D)^2}}{2(r_C + r_D)} \quad (1)$$

kde  $r_A$  značí iontový poloměr kationtu  $A$ ,  $r_B$  značí iontový poloměr kationtu  $B$ ,  $r_C$  značí iontový poloměr kationtu  $C$  a  $r_D$  značí iontový poloměr aniontu  $O^{2-}$ . Ideální hodnota tolerančního faktoru  $\tau_f$  pro vznik stabilní granátové struktury je 1.

Výše popsaná komplikovaná struktura granátů s vysokým podílem sdílených hran polyedrů bývá vysvětlována jako příčina některých ojedinělých vlastností granátů, zejména relativně vysoké tvrdosti, hustoty a indexu lomu ( $n_D \approx 1.70-1.94$ ). Maximální fononové energie oxidových granátů jsou relativně nízké, nižší než u většiny běžných oxidových skel, avšak vyšší ve srovnání s chalkogenidovými skly. Například pro  $Y_3Al_5O_{12}$  je hodnota maximální fononové energie  $\hbar\omega_{max} \approx 860 \text{ cm}^{-1}$ , pro  $Gd_3Ga_5O_{12}$  je  $\hbar\omega_{max} \approx 580 \text{ cm}^{-1}$ . Pro porovnání, fosfátová skla

mají  $\hbar\omega_{max} \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ , silikátová skla mají  $\hbar\omega_{max} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$  a pro chalkogenidová skla bývá  $\hbar\omega_{max} \approx 400 \text{ cm}^{-1}$  [7, 8, 13].

Další výhodou relativně komplikované struktury oxidových granátů je možnost zabudování dalších příměsí (dopantů) do této struktury za účelem řízení a optimalizace výsledných vlastností. Dopanty mohou být ionty vzácných zemin, alkalických kovů, kovů alkalických zemin, přechodných i nepřechodných kovů. Syntetické oxidové granáty mají široké spektrum aplikací, například jako pevné elektrolyty, magneto-optické senzory, scintilátory, lasery, elektroluminiscenční diody, luminofoxy pro zobrazování biologických struktur atd. V závislosti na cílených aplikacích se připravují vzorky monokrystalické, polykrystalické, či tenké vrstvy [4–6, 14–17].

### 2.1.1 $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

Ytterbito-gallitý granát ( $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) je středem pozornosti této práce jakožto potenciálně vhodná hostitelská matrice pro trojmocné kationty lanthanoidů. Kationty  $\text{Yb}^{3+}$  jsou zde přítomny v dodekaedrických pozicích, zatímco kationty  $\text{Ga}^{3+}$  se nachází v oktaedrických a tetraedrických pozicích. Pro tento materiál je předpovězena vysoká fázová stabilita, s hodnotou  $\tau_f = 0.998$  [12].

Rešerše dosavadních poznatků týkající se  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  zmiňuje mnoho aspektů o tomto materiálu. M. Guillot a spoluautoři [18] studovali Faradayovu rotaci v monokrystalech  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . Studium paramagnetických vlastností  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  zmiňuje např. literatura [19–23]. Studium spinové dynamiky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  se zabývají práce [24, 25]. O dielektrických vlastnostech  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  pojednává práce [26]. Práce [27, 28] se zabývají aplikací  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  pro termofotovoltaické zářiče. Studium luminiscenčních vlastností dopovaného  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  však byla doposud věnována malá pozornost. V. Singh a spoluautoři [29] připravili  $\text{Cr}^{3+}$ -dopované  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  nanokrystaly spalovací metodou z roztoku s použitím glycinu s výslednou střední velikostí krystalitů  $\approx 29 \text{ nm}$  a zaznamenali emisní spektrum ve viditelné oblasti po excitaci zářením o vlnové délce  $\lambda_{exc} = 371 \text{ nm}$ . A. Dulda [30] připravil  $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ -dopované  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  nanokrystaly srážecí metodou z roztoku s výslednou střední velikostí krystalitů do  $10 \text{ nm}$  a zaznamenal emisní spektrum ve viditelné a blízké infračervené oblasti po excitaci zářením s  $\lambda_{exc} = 805 \text{ nm}$  a  $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ .

## 2.2 Nanokrystalické oxidy dopované lanthanoidy

Tato kapitola s jednotlivými podkapitolami pojednává o nanokrystalických oxidech nejen granátové struktury, kde jako dopanty vystupují trojmocné kationty lanthanoidů. Nanokrystalické oxidy lze definovat jako materiály s velikostí částic menší než 100 nm, kde jako anionty vystupují pouze ionty  $O^{2-}$ . Oproti objemovým materiálům se liší zejména vysokým poměrem povrchu vůči objemu, avšak zachovávají si stále vysokou chemickou stabilitu. Vysoký poměr povrchu vůči objemu však vede k adsorpci některých látek, zejména hydroxylových ( $-OH$ ) skupin, na povrchu nanokrystalů. To vede ke snížení luminiscenčního kvantového výtěžku ve srovnání s objemovými oxidy dopovanými lanthanoidy, avšak rovněž dochází k rozšíření luminiscenčních spekter vlivem vyššího podílu strukturních defektů. Ve srovnání s hojně studovanými polovodičovými kvantovými tečkami (např. CdSe) však u nanokrystalických oxidů dopovaných lanthanoidy nedochází se snižující se velikostí částic k jevům daným kvantovým omezením. Nanokrystalické binární či multikomponentní oxidy dopované ionty lanthanoidů jsou studovány zejména pro své luminiscenční vlastnosti a mohou nalézt konkrétní aplikace. Jedná se například o optické vlnovody, plynové senzory, či citlivé termometry. Další významnou aplikací je zobrazování biologických struktur, které je založené na excitaci luminoforů nanosených v živých tkáních a detekci emitovaného záření, přičemž vlnová délka excitačního i emitovaného záření spadá do oblasti vysoké propustnosti tkání (650–1000 nm). Z hlediska chemické stability zde mohou například nanokrystal Er<sup>3+</sup>-dopovaného Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konkurovat komerčně dostupným nanočásticím  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> dopovaným Er<sup>3+</sup> a Yb<sup>3+</sup> [1, 2, 31–36].

Syntézy nanostrukturovaných materiálů lze rozdělit podle principu na dva přístupy označované jako „top-down“ (odshora dolů) a „bottom-up“ (odspoda nahoru). Přístup „top-down“ je založen na transformaci objemných materiálů na nanostrukturované částice. Zahrnuje zejména metody založené na mletí sypkých materiálů, dále například laserovou ablaci, či naprašování. Ačkoliv se jedná o relativně jednoduché metody, jejich nevýhodou je obtížné řízení výsledného tvaru a velikosti produktů. Přístup „bottom-up“ vychází z jednotlivých atomů či molekul, které jsou řízeně shlukovány a uspořádány za účelem vzniku nanostrukturovaných částic. Výhodou oproti přístupu „top-down“ je zde možnost významněji ovlivnit výsledné chemické složení, společně s tvarem a velikostí částic produktů syntetickými podmínkami. Přístup „bottom-up“ zahrnuje metodu chemické depozice z plynné fáze a metody vycházející z roztoku, které budou následně detailněji rozebrány [1, 2, 31, 37].

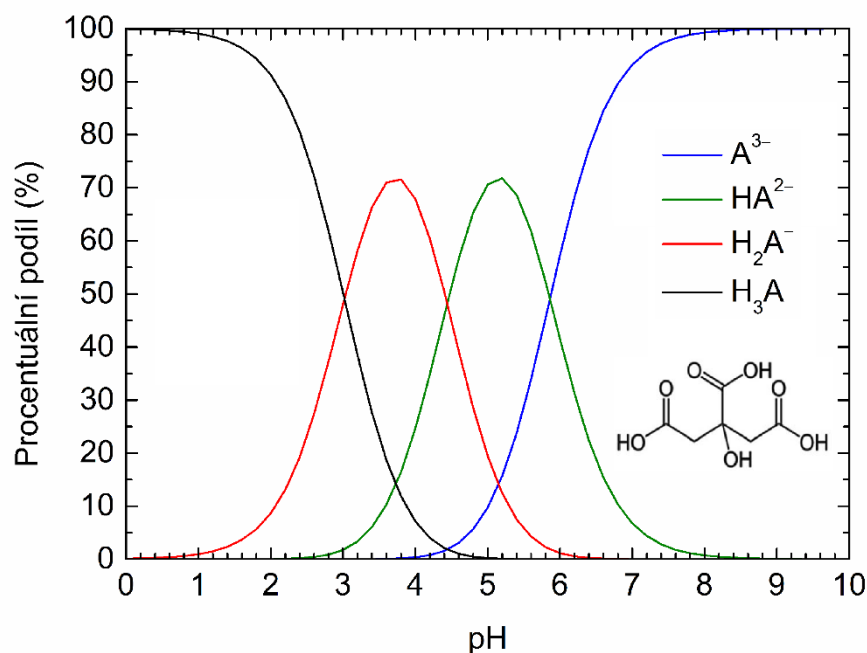
## 2.2.1 Metody syntéz nanokrystalických oxidů vycházejí z roztoku

Následující podkapitoly pojednávají o nejrozšířenějších metodách syntéz práškových nanokrystalických oxidů vycházejících z roztoku.

### 2.2.1.1 Sol-gel spalovací metody

Jako sol-gel spalovací metody lze označit soubor metod syntézy anorganických materiálů, při kterých dochází k přeměně kapalných prekurzorů na sol a následně na gel, který se kalcinuje. Jako sol lze označit koloidní suspenzi, která je za daných podmínek stabilní a vzniká hydrolytickými a kondenzačními reakcemi v roztocích kovových alkoxidů, či ve vodných roztocích solí kovů. Gel vzniká polykondenzací a lze ho chápat jako tuhou makromolekulární 3D síť, která zachycuje určité množství kapaliny. Gel je obvykle před kalcinací sušen, přičemž odstranění uzavřené kapaliny sušením při běžných podmínkách vede ke smrštění porézní sítě a vzniku xerogelu. Při následné kalcinaci v atmosféře vzduchu dochází k odstranění organické složky, povrchových –OH skupin a ke kontrolované tvorbě oxidů kovů [38].

Pokud se zaměříme pouze na sol-gel spalovací metody vycházející z vodného prostředí, tak se k modifikaci vodných roztoků obsahujících kovové kationty využívá chelatačních činidel z řad malých organických molekul. K tvorbě stabilních kovových komplexů se využívá kyselina citronová, kyselina ethylendiamintetraoctová, glycin, kyselina vinná, kyselina šťavelová aj. Kyselina citronová jakožto snadno dostupná sloučenina zde patří k nejrozšířenějším chelatačním činidlům. Kyselina citronová je slabá trikarboxylová kyselina, která disociuje ve třech stupních. Disociace je silně závislá na pH, jak uvádí závislost podílu jednotlivých disociovaných forem kyseliny citronové na pH na Obr. 2. pH solu se tedy obvykle zvyšuje přidávkem roztoku amoniaku, či ethylendiaminu za účelem zvýšení podílu citrátových aniontů navázaných na kovové kationty. Zvyšování pH se provádí i při použití jiných chelatačních činidel a vede k tvorbě stabilních kovových komplexů. Po odpaření vody a vzniku gelu zabraňují organické molekuly shlukování jednotlivých kovových kationtů (i různých druhů) a následná kalcinace pak vede ke vzniku malých krystalitů binárních či multikomponentních oxidů. Pokud se vychází z roztoků dusičnanů kovů a pH chelatačního činidla se modifikuje pomocí roztoku amoniaku, dochází rovněž ke vzniku  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , což vede k uvolnění velkého množství plynů při kalcinaci a produkty jsou charakteristické vysokou porozitou [38].



Obr. 2. Závislost podílu disociovaných forem kyseliny citronové na pH. H<sub>3</sub>A značí kyselinu citronovou, jejíž struktura je zobrazena vpravo dole.

Kromě malých organických molekul lze k tvorbě gelu využít i (bio)polymery, například polyvinylalkohol, či škrob. Další významnou alternativní metodou, bez nutnosti regulace pH, je Pechiniho metoda. Ta vychází z výše popsaného přidavku kyseliny citronové k vodným roztokům kovových kationtů, zahrnuje však ještě přídavek ethylenglykolu. Zahřátím této směsi dochází k transesterifikaci citrátů kovů (a případně nedisociované kyseliny citronové) a ethylenglykolu za vzniku gelu tvořeného kovalentní sítí se zachycenými kovovými kationty. Oproti sol-gel spalovací metodě s použitím pouze kyseliny citronové, kde gel tvoří komplexní sloučeniny vzájemně vázané slabými intermolekulárními vazbami, je výhodou Pechiniho metody vznik kovalentní vazby v polymerní síti. K rozkladu organické složky během kalcinace tak dochází u Pechiniho metody při vyšší teplotě a lze tak lépe kontrolovat růst krystalitů výsledných oxidů [38].

### 2.2.1.2 Srážení a spolusrážení

Metoda syntézy nanokrystalických oxidů srážením, či spolusrážením je založena na řízené produkci málo rozpustných látek jednoho, či více druhů kationtů. Málo rozpustné látky jsou vysráženy z vodných, či nevodných roztoků s použitím zásady jako srážedla. Nejčastěji se

používá hydroxid sodný jakožto silná zásada, nebo roztok amoniaku jako slabá zásada, která je vhodnější pro přípravu částic s menší velikostí krystalitů. Kapalné prekurzory obsahují obvykle rozpuštěné dusičnany, chloridy, či octany příslušných kovových kationtů. Během srážení, či spolusrážení dochází nejprve k procesu nukleace, kdy dosažením přesycení roztoku vzniká velké množství malých krystalických zárodků. Následně dochází k agregaci krystalických zárodků a k růstu větších částic. Zvětšování střední velikosti částic je rovněž způsobeno Ostwaldovým zráním, při kterém větší částice rostou na úkor částic menších. Nakonec dochází v roztoku k aglomeraci částic z důvodu snahy částic zmenšit svůj povrch. Velikost částic v roztoku a jejich morfologii lze ovlivnit zejména volbou srážedla (jeho koncentrací a výsledným pH), teplotou a dobou zrání částic. Výsledné práškové nanokrystalické oxidy se získávají vysušením vysrážených částic a jejich kalcinací v atmosféře vzduchu. Příkladem může být syntéza jednofázového nanokrystalického oxidu  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spolusrážením vodného roztoku  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  pomocí  $\text{NaOH}$  do dosažení hodnoty  $\text{pH} = 11$ , s následnou kalcinací při  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [39, 40].

### 2.2.1.3 Hydrotermální a solvotermální metody

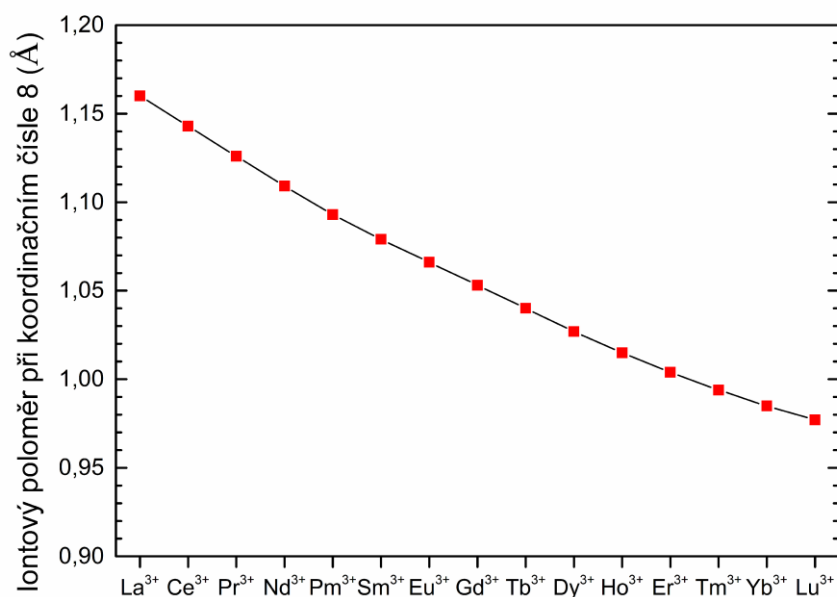
Hydrotermální a solvotermální metody jsou založeny na syntéze nanokrystalických oxidů chemickými reakcemi anebo změnami rozpustnosti látek za podmínek vysoké teploty a tlaku. Syntézy se provádí v uzavřených autoklávech ve vodném prostředí (hydrotermální metody), či v prostředí organického rozpouštědla (solvotermální metody). Zvyšování teploty v autoklávu vede i ke zvyšování tlaku a dochází ke vzniku superkritické tekutiny, která má oproti kapalině výrazně odlišnou hustotu, viskozitu, povrchové napětí, dielektrickou konstantu a rozpouštěcí schopnost. To umožňuje realizovat reakce, které za normálních podmínek nejsou uskutečnitelné. Je také možné rozpustit látky, které jsou za normálních podmínek nerozpustné a následně je řízeně srážet. Podmínkami syntézy, jako je zejména teplota, tlak, doba reakce, koncentrace reaktantů a  $\text{pH}$  lze řídit danou reakci. Hydrotermální a solvotermální metody umožňují precizní řízení morfologie částic a velikosti krystalitů a vznik i velmi komplikovaných sloučenin. Příkladem může být hydrotermální syntéza jednofázových nanokrystalických oxidů  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0,1; 0,2$  a  $0,3$ ) vycházející z  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a  $\text{TiO}_2$  při teplotě  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $30\text{ MPa}$  s výslednou velikostí částic  $\approx 20\text{ nm}$ . Určitou nevýhodu ve srovnání s předešlými dvěma metodami zde však představuje cenově nákladné vybavení [39, 41].

## 2.3 Lanthanoidy

Lanthanoidy jsou skupinou patnácti prvků z 6. periody periodické soustavy s protonovými čísly 57 až 71 a zahrnují prvky La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb a Lu. Pokud se k lanthanoidům přidá ještě Sc ze 4. periody a Y z 5. periody, jedná se o skupinu prvků vzácných zemin. Lanthanoidy jsou vnitřně přechodné kovy se vzájemně velice podobnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Nacházejí významné uplatnění v optice, metalurgii, či v magnetických materiálech. Nejběžnější oxidační stav lanthanoidů v pevných látkách je 3+, avšak existují i látky s lanthanoidy v oxidačním stavu 2+ ( $\text{Nd}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$  a  $\text{Yb}^{2+}$ ), či 4+ ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Nd}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$  a  $\text{Dy}^{4+}$ ). Elektronová konfigurace trojmocných kationtů lanthanoidů ( $\text{Ln}^{3+}$ ) je obecně  $[\text{Xe}]4f^N$ , kde N značí počet elektronů obsažených ve 4f orbitalech  $\text{Ln}^{3+}$  [42–45].

### 2.3.1 Lanthanoidová kontrakce

Lanthanoidová kontrakce je jev, kdy s rostoucím protonovým číslem dochází u lanthanoidů k výraznému poklesu atomového (či iontového) poloměru. K obdobnému, avšak méně výraznému jevu dochází i u některých řad přechodných kovů. Pokles iontového poloměru v řadě  $\text{Ln}^{3+}$  (při  $Z = 8$ ) s rostoucím protonovým číslem je zobrazen na Obr. 3. Při této koordinaci má kation  $\text{La}^{3+}$  iontový poloměr 1.160 Å, zatímco  $\text{Lu}^{3+}$  jen 0.977 Å. Lanthanoidová kontrakce bývá vysvětlována méně účinným stíněním kladného náboje jádra s rostoucím počtem elektronů ve 4f orbitalech (a současně s rostoucím počtem protonů v jádře). Jádro tak působí přitažlivou silou na elektrony [46–48].



Obr. 3. Lanthanoidová kontrakce v řadě  $\text{Ln}^{3+}$  při  $Z = 8$ .

### 2.3.2 Spektroskopické vlastnosti $\text{Ln}^{3+}$

Elektronové přechody v rámci  $\text{Ln}^{3+}$  mohou být trojího druhu:  $4f \leftrightarrow 4f$ ,  $4f \leftrightarrow 5d$ , nebo přechody na bázi přenosu náboje mezi ligandem a  $\text{Ln}^{3+}$  (anglicky označované jako „charge-transfer“).  $4f \leftrightarrow 4f$  elektronové přechody patří mezi nejvýznamnější u  $\text{Ln}^{3+}$ , jelikož poskytují snadno rozpoznatelné úzké spektrální pásy a nejsou příliš ovlivňovány ligandovým polem obklopujícím  $\text{Ln}^{3+}$ . Vyskytují se u všech  $\text{Ln}^{3+}$  kromě  $\text{La}^{3+}$  (kvůli prázdnému  $4f$  orbitalu,  $N = 0$ ) a  $\text{Lu}^{3+}$  (kvůli zcela zaplněnému  $4f$  orbitalu,  $N = 14$ ).  $4f \leftrightarrow 5d$  elektronové přechody poskytují širší spektrální pásy než  $4f \leftrightarrow 4f$  přechody a jejich energie silně závisí na prostředí obklopujícím  $\text{Ln}^{3+}$ , jelikož vnější  $5d$  orbitály přímo interagují s okolním ligandovým polem.  $4f \leftrightarrow 5d$  elektronové přechody se vyskytují pouze u  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  a  $\text{Tb}^{3+}$  a ve spektrálních pásech se vyskytují obecně při vyšších energiích než přechody  $4f \leftrightarrow 4f$ . Elektronové přechody spojené s přenosem náboje mezi ligandem a  $\text{Ln}^{3+}$  jsou nejméně významné, jelikož se běžně vyskytují pouze u  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$ . Jejich pozice ve spektrálních pásech se nachází při energiích srovnatelných s  $4f \leftrightarrow 5d$  přechody [43–45].

Spektroskopické vlastnosti  $\text{Ln}^{3+}$  v hostitelských maticích se blíží spektroskopickým vlastnostem volných  $\text{Ln}^{3+}$ , dochází zde však k mírným odchýlkám, které popisuje vztah pro hamiltonián volného iontu (2):



$$H_F = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i \cdot l_i) \quad (2)$$

kde první člen z pravé strany vztahu vyjadřuje sumu kinetické energie všech elektronů ve 4f orbitalech. Druhý člen vyjadřuje sumu potenciální energie všech elektronů v poli atomového jádra, třetí člen vyjadřuje sumu coulombické repulze mezi elektronovými páry a čtvrtý člen vyjadřuje spin-orbitální interakci [45, 49].

K označování energetických hladin  $\text{Ln}^{3+}$  se využívá zápisu ve formě termů, vycházejících z Russell-Saundersova formalismu. V obecném formátu  $^{2S+1}L_J$  je  $2S+1$  spinová multiplicita s celkovým spinovým momentem hybnosti  $S$ , pro který platí:  $S = \sum_i^n s_i$ , kde  $s$  je spinové kvantové číslo.  $L$  značí celkový orbitální moment hybnosti, pro který platí:  $L = \sum_i^n l_i$ , kde  $l$  je vedlejší kvantové číslo.  $J$  značí Russell-Saundersovo kvantové číslo, pro které platí:  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ . Značení základních energetických hladin pro  $\text{Ln}^{3+}$  s aktivními  $4f \leftrightarrow 4f$  elektronovými přechody uvádí pro přehled Tab. 2 [43–45].

Tab. 2. Značení základních energetických hladin pro  $\text{Ln}^{3+}$  s aktivními  $4f \leftrightarrow 4f$  elektronovými přechody.

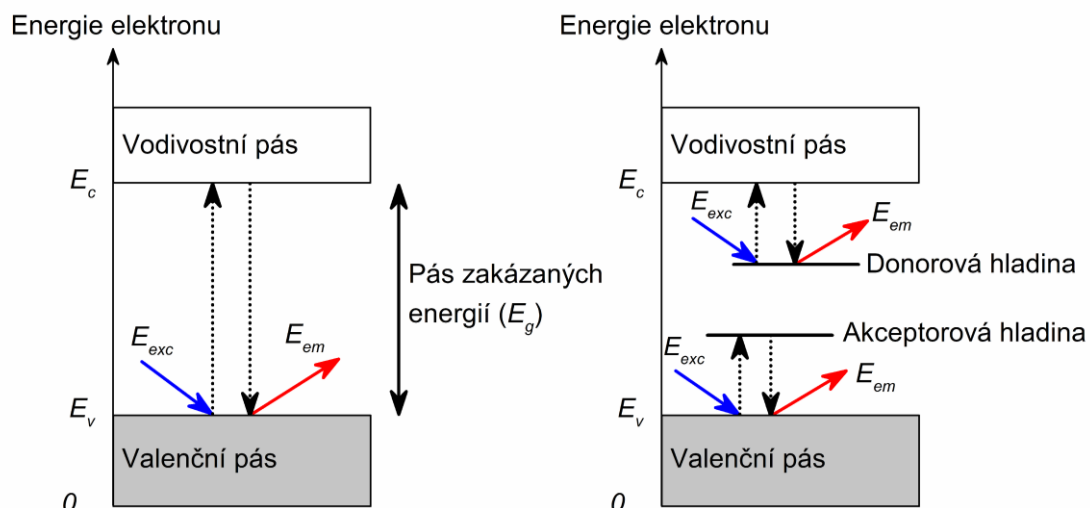
$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Pm}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Ho}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$	$\text{Tm}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$
$^2F_{5/2}$	$^3H_4$	$^4I_{9/2}$	$^5I_4$	$^6H_{5/2}$	$^7F_0$	$^8S_{7/2}$	$^7F_6$	$^6H_{15/2}$	$^5I_8$	$^4I_{15/2}$	$^3H_6$	$^2F_{7/2}$

## 2.4 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je proces uvolňování elektromagnetického záření (emise) z určité látky po jejím vybuzení (excitaci) jiným elektromagnetickým zářením. Z termodynamického hlediska je fotoluminiscence nerovnovážným procesem. Vlnová délka excitačního záření je při klasické tzv. Stokesově fotoluminiscenci vždy kratší než vlnová délka emitovaného záření ( $\lambda_{\text{exc}} < \lambda_{\text{em}}$ ; tedy  $E_{\text{exc}} > E_{\text{em}}$ ). Fotony excitačního záření, které jsou absorbovány daným materiálem, přenáší svou energii na elektrony v základním energetickém stavu a dochází tak k excitaci elektronů do vyšších energetických hladin. V případě existence více excitovaných energetických hladin dochází obvykle k přechodu elektronů z vyšších hladin na první (nejnižší) excitovanou hladinu nezářivými procesy. Elektrony z první excitované hladiny pak přechází na základní energetickou hladinu zářivým procesem a dochází k emisi nadbytečného množství

záření, než odpovídá Planckově vyzařovacímu zákonu. Rozdíl mezi energií excitačního záření ( $E_{exc}$ ) a energií emitovaného záření ( $E_{em}$ ) je dán zejména nezářivými procesy termalizace a emise fononů (vibrací hostitelské mřížky) a nazývá se Stokesův posun. V případě, že je zářivý proces spinově povolený (excitovaná i základní energetická hladina mají stejnou spinovou multiplicitu, např. singlet-singlet), jedná se o fluorescence. V případě spinově zakázaného zářivého procesu (spinová multiplicita excitované a základní energetické hladiny se liší, např. triplet-singlet) hovoříme o fosforescenci. Doba dosvitu při fotoluminiscenci (zářivá doba života  $\tau_r$ ) se v případě fluorescence pohybuje obvykle v rozmezí 0,1 až 10 ns, zatímco u fosforescence se pohybuje obvykle v rozmezí 1 ms až 10 s [50–52].

Fotoluminiscence u anorganických polovodičů je z fyzikálního hlediska založena na intrinsických elektronových přechodech mezi elektronovými pásy atomů/molekul, nebo na extrinsických elektronových přechodech určitých příměsí či defektů. V případě intrinsické fotoluminiscence, která je možná pouze u polovodičů vysoké čistoty, dochází k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu. Ve valenčním pásu tak vzniká po elektronu vakance, která společně s excitovaným elektronem zářivě rekombinuje. Extrinsická fotoluminiscence je možná pouze u polovodičů s určitou příměsí – aktivátorem (dopantem), či defekty (poruchy hostitelské matrice) a lze ji rozdělit na delokalizovanou a lokalizovanou. Delokalizovaný typ extrinsické fotoluminiscence probíhá mezi energetickými stavy dopantu a volnými nositeli náboje. Lokalizovaný typ extrinsické fotoluminiscence je omezen pouze na dané luminiscenční centrum. Rozdíl mezi intrinsickou a extrinsickou fotoluminiscencí zobrazuje Obr. 4. Mezi nejčastěji používané dopanty patří paramagnetické ionty přechodných kovů a vzácných zemin. Emisní pásy u paramagnetických iontů přechodných kovů pochází z  $d \leftrightarrow d$  elektronových přechodů částečně zaplněných  $d$  orbitalů. V případě paramagnetických  $Ln^{3+}$  pochází emisní pásy většinou z  $4f \leftrightarrow 4f$  elektronových přechodů částečně zaplněných  $f$  orbitalů, jak bylo uvedeno v předešlé kapitole. Přestože nejsou obecně  $d \leftrightarrow d$  ani  $f \leftrightarrow f$  elektronové přechody z hlediska výběrových pravidel povolené, jejich uskutečnění je možné z důvodu vlivu okolního ligandového pole. Vlnová délka emisních spekter paramagnetických iontů přechodných kovů ze 4. periody se může výrazně měnit vlivem různé hostitelské matrice, jelikož relativně velké  $3d$  orbitály nejsou příliš účinně stíněny elektrony z vnějších slupek. Vlnová délka emisních spekter paramagnetických  $Ln^{3+}$  se však v různých hostitelských maticích výrazně nemění a tato spektra mívají ostrý tvar. To je dáno přítomností relativně malých  $4f$  orbitalů uvnitř větších slupek, což činí  $4f$  orbitály méně citlivé k okolnímu ligandovému poli [50–52].



Obr. 4. Schéma intrinsické fotoluminiscence (vlevo) a extrinsické fotoluminiscence se zobrazenou donorovou a akceptorovou hladinou uvnitř pásu zakázaných energií (vpravo).

Velmi často se jako dopanty společně s aktivátory fotoluminiscence využívají i senzibilizátory. Účelem senzibilizátoru (S) je absorpce excitačního záření, která vede ke vzniku senzibilizátoru v excitovaném stavu ( $S^*$ ). Následně dochází k energetickému přenosu absorbované energie mechanismem Coulombické interakce, či výměnnou interakcí na ion aktivátoru, což vede ke vzniku aktivátoru v excitovaném stavu ( $A^*$ ) podle rovnice (3):



Z řady  $\text{Ln}^{3+}$  se jako senzibilizátory běžně používají např.  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , či  $\text{Ce}^{3+}$  (možná je i jejich kombinace) [50–52].

### 2.4.1 Zářivá a nezářivá rekombinace

Přechod aktivátoru fotoluminiscence z vyšší energetické hladiny (z excitovaného stavu) na základní energetickou hladinu může být doprovázen nejen zářivou rekombinací, ale i nezářivou rekombinací. Zatímco při zářivé rekombinaci dochází k uvolnění energie ve formě fotonů (kvant elektromagnetického záření), tak při nezářivé rekombinaci dochází k uvolnění energie ve formě fononů (kvant mřížkových vibrací). Celková pravděpodobnost přechodu z vyšší energetické hladiny na základní energetickou hladinu  $A_T (= \frac{1}{\tau})$  je dána rovnicí (4):

$$A_T = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (4)$$

kde  $\tau_r$  je zářivá doba života luminiscenčního centra a  $\tau_{nr}$  je nezářivá doba života luminiscenčního centra [50–53].

Jestliže platí:  $\tau_r \gg \tau_{nr}$ , tak dochází k dominanci nezářivých procesů na úkor zářivých procesů a tento jev se nazývá luminiscenční zhášení. Nezářivé procesy mohou být závislé na koncentraci opticky aktivních látek (např. energetický přenos, křížová relaxace, atd., které budou podrobněji popsány v dalších kapitolách), nebo závislé pouze na hostitelském materiálu a typu dopantu, což je případ multifononové relaxace (MPR). Celková pravděpodobnost multifononové relaxace ( $A_{MPR}$ ) je dána vztahem (5):

$$A_{MPR} = A_{MPR}(0)\exp(-\alpha\Delta E) \quad (5)$$

ve kterém  $A_{MPR}(0)$  a  $\alpha$  značí materiálové konstanty závislé pouze na hostitelském materiálu.  $\Delta E$  označuje rozdíl dvou energetických hladin, mezi nimiž dochází k dané rekombinaci [50–53].

Pro posouzení, zda v daném hostitelském materiálu s opticky aktivním dopantem bude dominovat proces zářivé rekombinace, či proces MPR, lze využít empirický vztah (6):

$$P = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{max}} \quad (6)$$

ve kterém  $P$  značí počet fononů účastnících se dané rekombinace mezi energetickými hladinami.  $\hbar\omega_{max}$  je maximální fononová energie hostitelského materiálu s opticky aktivním dopantem, kterou lze chápat jako maximální hodnotu frekvence, při které ještě dochází k vibraci strukturních jednotek dopovaného hostitelského materiálu. Na základě vztahu (6) se předpokládá, že při rekombinaci s účastí více než 5 fononů ( $P > 5$ ) je celková pravděpodobnost MPR zanedbatelná a dominuje zářivá rekombinace. Při  $P \approx 4$  je předpokládána stejná pravděpodobnost MPR a zářivé rekombinace. Z toho vyplývá, že pro  $P < 4$  je zářivá rekombinace obtížně uskutečnitelná a daný materiál je pro tuto zářivou rekombinaci nevhodný [50–54].

Kvantová účinnost fotoluminiscence je definována vztahem (7) jako poměr celkové doby života luminiscence a zářivé doby života luminiscence:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (7)$$

Kvantovou účinnost fotoluminiscence  $\eta$  lze chápat jako poměr počtu emitovaných fotonů vůči počtu absorbovaných fotonů. Dochází-li s rostoucí koncentrací aktivátoru k poklesu  $\eta$ , hovoříme o koncentračním zhášení. Hodnota  $\eta$  při Stokesově fotoluminiscenci a při anti-

Stokesově upkonverzní fotoluminiscenci je vždy  $\eta \leq 1$ . V praxi může být i  $\eta > 1$ , což platí pro nelineární optický jev zvaný downkonverze. Při Stokesově fotoluminiscenci se do vztahu (7) obvykle přidává korekce na Stokesův posun s použitím energie emitovaného ( $E_{em}$ ) a excitačního ( $E_{exc}$ ) záření (8):

$$\eta_v = \eta \frac{E_{em}}{E_{exc}} \quad (8)$$

Veličinu  $\eta_v$  pak nazýváme jako výkonovou účinnost fotoluminiscence [50–53].

### 2.4.2 Kinetika doznívání fotoluminiscence

Pro studium procesů zářivé a nezářivé rekombinace a za účelem objasnění mechanismu fotoluminiscence se využívá časového průběhu intenzity luminiscence v závislosti na energii či intenzitě excitačního záření. Nejjednodušším procesem časového doznívání emitovaného záření je monomolekulární děj, který lze popsat diferenciální rovnicí (9):

$$\frac{dN_A}{dt} = G_{exc} - \frac{N_A}{\tau} \quad (9)$$

ve které  $N_A$  značí koncentraci opticky aktivních center fotoluminiscence,  $t$  je čas,  $G_{exc}$  značí generační člen excitace luminiscenčního záření a  $\tau$  je celková doba doznívání luminiscence [52].

Spuštěním zdroje excitačního záření dochází nejprve k postupnému nárůstu intenzity luminiscence, což je dáno postupným zaplňováním vyšších energetických hladin iontů aktivátoru. Jakmile dojde k dosažení rovnovážného stavu saturací vyšších energetických hladin, intenzita luminiscence se výrazně nemění a platí  $\frac{dN_A}{dt} = 0$ . Následným vypnutím excitačního zdroje ( $G_{exc} = 0$ ) dojde k postupnému vyprazdňování vyšších energetických hladin, což se projeví postupným poklesem intenzity luminiscence v čase. Řešením diferenciální rovnice (9) se získá rovnice (10) popisující monomolekulární doznívání luminiscence:

$$N_A(t) = N_{A0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (10)$$

kde  $N_A(t)$  je koncentrace opticky aktivních center v čase  $t$  a  $N_{A0}$  je koncentrace opticky aktivních center v čase  $t = 0$  [52].

Intenzitu luminiscence, tedy množství emitovaných fotonů z objemové jednotky za určitý čas, lze vyjádřit vztahem (11):

$$I_{PL}(t) = \frac{N_A(t)}{\tau_r} = \left(\frac{N_{A0}}{\tau_r}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = I_{PL}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (11)$$

ve kterém  $I_{PL}(0)$  je intenzita luminiscence v čase  $t = 0$  [52].

Vztah (11) popisuje doznívání intenzity luminiscence vyjádřené jednoduchou exponenciálou, přičemž celkovou dobu doznívání luminiscence  $\tau$  lze stanovit ze směrnice logaritmické závislosti intenzity luminiscence na čase. Velice často se však u anorganických luminoforů vyskytuje více procesů luminiscenčního doznívání, které mohou mít odlišný původ. V takovém případě je intenzita luminiscence v čase  $t$  dána multi-exponenciální funkcí (12):

$$I_{PL}(t) = \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (12)$$

kde  $A_i$  označuje amplitudu a  $\tau_i$  je celková doba doznívání luminiscence pro určitý proces „ $i$ “ ze všech procesů „ $N$ “, kterou lze stanovit fitováním experimentálních dat touto funkcí (12). Průměrnou dobu doznívání luminiscence  $\langle\tau\rangle$  pak lze určit z rovnice (13):

$$\langle\tau\rangle = \frac{\sum_{i=1}^N A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^N A_i \tau_i} \quad (13)$$

přičemž v praxi se obvykle využívá fitování dvojitou exponenciální funkcí, tedy  $N = 2$  [50, 52, 55, 56].

V krystalických látkách se může obecně vyskytovat určitý stupeň nehomogenity. Pro lepší vyjádření intenzity luminiscence v čase lze v takových případech alternativně použít funkci napnuté exponenciály (14):

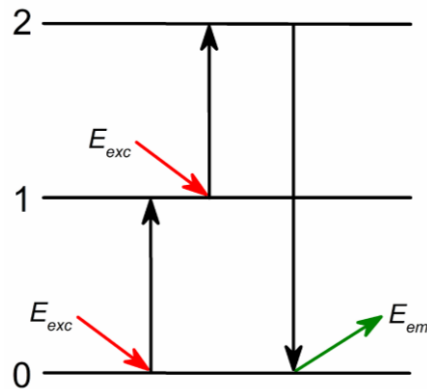
$$I_{PL}(t) = I_{PL}(0) \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (14)$$

ve které  $\beta$  je materiálový parametr funkce napnuté exponenciály s hodnotou  $0 < \beta < 1$  [57].

## 2.5 Upkonverzní fotoluminiscence

Upkonverzní fotoluminiscence (UCPL) je zvláštní druh fotoluminiscence, která se neřídí Stokesovým zákonem a patří tedy mezi anti-Stokesovy procesy. UCPL je založena na emisi elektromagnetického záření kratší vlnové délky, než je vlnová délka excitačního záření ( $\lambda_{exc} > \lambda_{em}$ ; tedy  $E_{exc} < E_{em}$ ). Generování fotonů s kratší vlnovou délkou ve srovnání s fotony excitačního záření zahrnuje postupnou absorpci dvou, či více fotonů nebo energetický přenos probíhající na úrovni reálných metastabilních excitovaných energetických hladin jednoho, či

více iontů. Schéma principu UCPL, ve kterém jsou pro zjednodušení ignorovány procesy nezářivé rekombinace, zobrazuje Obr. 5. Excitační záření o energii  $E_{exc}$  excituje elektron ze základní energetické hladiny „0“ na excitovanou hladinu „1“. Excitační záření téže energie  $E_{exc}$  následně excituje elektron z excitované hladiny „1“ na excitovanou hladinu „2“. Elektron poté zářivě rekombinuje zpět na základní hladinu „0“ za uvolnění elektromagnetického záření o energii  $E_{em}$  [51, 58].



Obr. 5. Zjednodušené schéma principu UCPL pro obecný tříhladinový systém.

Populaci jednotlivých energetických hladin „0“, „1“ a „2“ lze na základě Obr. 6 popsat pomocí kinetických rovnic (15), (16) a (17):

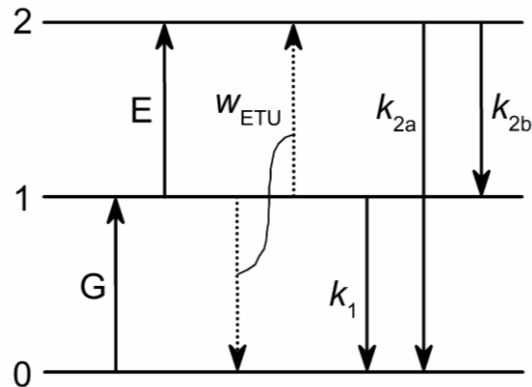
$$\frac{dN_0}{dt} = -G N_0 + k_1 N_1 + k_{2a} N_2 + w_{ETU} (N_1)^2 \quad (15)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = G N_0 - E N_1 - k_1 N_1 + k_{2b} N_2 - 2w_{ETU} (N_1)^2 \quad (16)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = E N_1 - (k_{2a} + k_{2b}) N_2 + w_{ETU} (N_1)^2 \quad (17)$$

kde  $N_0$ ,  $N_1$  a  $N_2$  značí hustotu populace dané hladiny „0“, „1“ a „2“.  $G$  značí rychlostní konstantu procesu absorpce ze základního stavu (GSA, z anglického „ground state absorption“) a  $E$  značí rychlostní konstantu procesu absorpce z excitovaného stavu (ESA, z anglického „excited state absorption“).  $w_{ETU}$  značí rychlostní konstantu upkonverze energetickým přenosem (ETU, z anglického „energy transfer upconversion“),  $k_1$  je rychlostní konstanta zářivého procesu z hladiny „1“ na hladinu „0“,  $k_{2a}$  je rychlostní konstanta zářivého procesu z hladiny „2“ na hladinu „0“ (tedy upkonverzní fotoluminiscence) a  $k_{2b}$  je rychlostní konstanta zářivého procesu z hladiny „2“ na hladinu „1“. Kinetické rovnice (15), (16) a (17) umožňují simulovat vliv

jednotlivých příspěvků ESA a ETU na kinetiku dozívání intenzity UCPL pro obecný tříhladinový systém [51, 58].



Obr. 6. Schéma populace jednotlivých energetických hladin při UCPL. Přerušované šipky znázorňují nezářivé procesy, plné šipky znázorňují zářivé procesy.

Zaznamenává-li se intenzita emisních spekter UCPL ( $I_{UCPL}$ ) v závislosti na excitačním výkonu ( $P$ ), platí obecný vztah (18):

$$I_{UCPL} \propto P^n \quad (18)$$

ve kterém  $n$  je počet absorbovaných fotonů, který se určuje ze směrnice lineární části dvojité logaritmické závislosti  $I_{UCPL}$  na  $P$ . Dvojitá logaritmická závislost  $I_{UCPL}$  na  $P$  je lineární jen v oblasti nízkých excitačních výkonů. K poklesu směrnice této závislosti dochází po překročení „zlomového bodu“, kde se již hovoří o oblasti vysokých excitačních výkonů. Redukce parametru  $n$  v oblasti vysokých excitačních výkonů bývá přisuzována např. kompetici mezi příspěvky ESA a ETU, saturačním efektům či jevům termálního zhášení [51, 58–60].

Jako aktivátory UCPL se používají nejčastěji  $\text{Ln}^{3+}$ , zejména  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{Tm}^{3+}$ . Jev UCPL byl rovněž pozorován u některých kationtů přechodných kovů, např.  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , či  $\text{Mo}^{3+}$ . Hostitelské materiály mohou být ve formě monokrystalů, optických vláken, skel, tenkých vrstev, či prášků. Jednu z konkrétních vhodných variant představují nanokrystalické oxidy granátové struktury. Jevu UCPL se v současnosti využívá např. pro konstrukci kontinuálních vláknových laserů operujících při pokojové teplotě, vláknových zesilovačů, vrstev pro zvýšení kvantové účinnosti solárních křemíkových článků, či pro již zmiňované luminofory pro zobrazování biologických struktur [35, 51, 53, 58, 61, 62].



Dalším známým nelineárním optickým jevem je fotonová downkonverze, která je opačným jevem vzhledem k UCPL. Při fotonové downkonverzi připadá na jeden absorbovaný foton dva a více emitovaných fotonů o nižší energii, platí tedy  $E_{\text{exc}} > E_{\text{em}}$  [51, 53, 58].

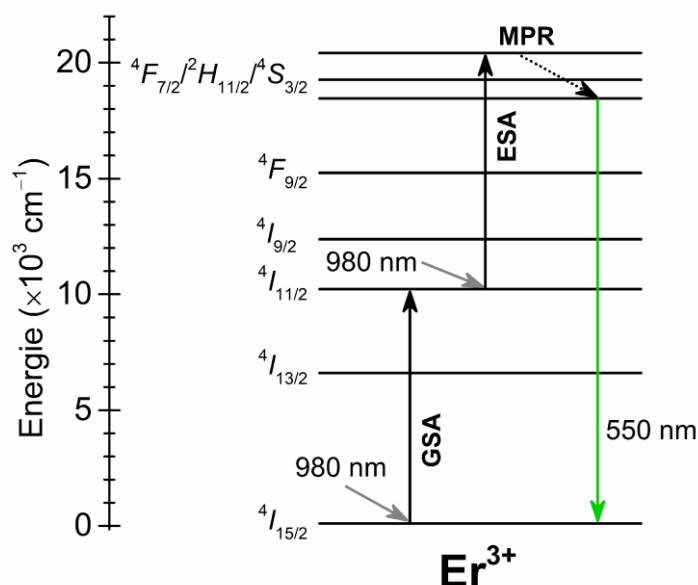
## 2.5.1 Mechanismy upkonverzní fotoluminiscence

Následující podkapitoly pojednávají o dominantních mechanismech UCPL v  $\text{Ln}^{3+}$ . Ačkoliv existuje mnoho mechanismů vybuzení elektronu ze základní energetické hladiny do vyšších energetických hladin, zde se omezíme pouze na čtyři hlavní mechanismy UCPL. Jedná se o absorpci ze základního stavu následovanou absorpcí z excitovaného stavu, upkonverzi energetickým přenosem, kooperativní upkonverzi a lavinovou upkonverzi [51, 53, 58].

Diagramy energetických hladin  $\text{Ln}^{3+}$ , pomocí kterých budou jednotlivé mechanismy UCPL ilustrovány, poprvé představil roku 1968 G.H. Dieke [63].

### 2.5.1.1 Absorpce ze základního stavu/absorpce z excitovaného stavu

Absorpce ze základního stavu následovaná absorpcí z excitovaného stavu (GSA/ESA) je nejjednodušším mechanismem UCPL. Princip mechanismu GSA/ESA je zobrazen na Obr. 7 pro ion  $\text{Er}^{3+}$ . Absorpcí excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980$  nm přechází elektron ze základní energetické hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{15/2}$  na hladinu  ${}^4I_{11/2}$ . Následující opětovnou absorpcí excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980$  nm přechází elektron z hladiny  ${}^4I_{11/2}$  na hladinu  ${}^4F_{7/2}$ . Hladina  ${}^4F_{7/2}$  je termálně spřažena s hladinami  ${}^2H_{11/2}$  a  ${}^4S_{3/2}$ , což vede k MPR na hladinu  ${}^4S_{3/2}$ . Elektron z hladiny  ${}^4S_{3/2}$  následně zářivě rekombinuje na základní hladinu  ${}^4I_{15/2}$  uvolněním záření o  $\lambda_{\text{em}} = 550$  nm. Pro uskutečnění mechanismu GSA/ESA u iontů  $\text{Er}^{3+}$  lze použít i excitační zdroje o jiné  $\lambda_{\text{exc}}$ . S použitím  $\lambda_{\text{exc}} = 1550$  nm může dojít k dvou-fotonové absorpci  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  s následnou zářivou rekombinací  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ( $\lambda_{\text{em}} \approx 800$  nm), nebo může dojít k tří-fotonové absorpci  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  s následnou zářivou rekombinací  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 550$  nm). Další variantou je použití excitačního zdroje o  $\lambda_{\text{exc}} = 800$  nm, které vede k dvou-fotonové absorpci  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$  s následnou MPR z vyšší excitované hladiny  ${}^2H_{9/2}$  na hladinu  ${}^4S_{3/2}$ , vedoucí k již zmiňované zářivé rekombinaci  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 550$  nm). Mechanismus GSA/ESA probíhá v rámci jednoho iontu a je téměř nezávislý na koncentraci upkonverzních iontů [51, 53, 58, 64, 65].

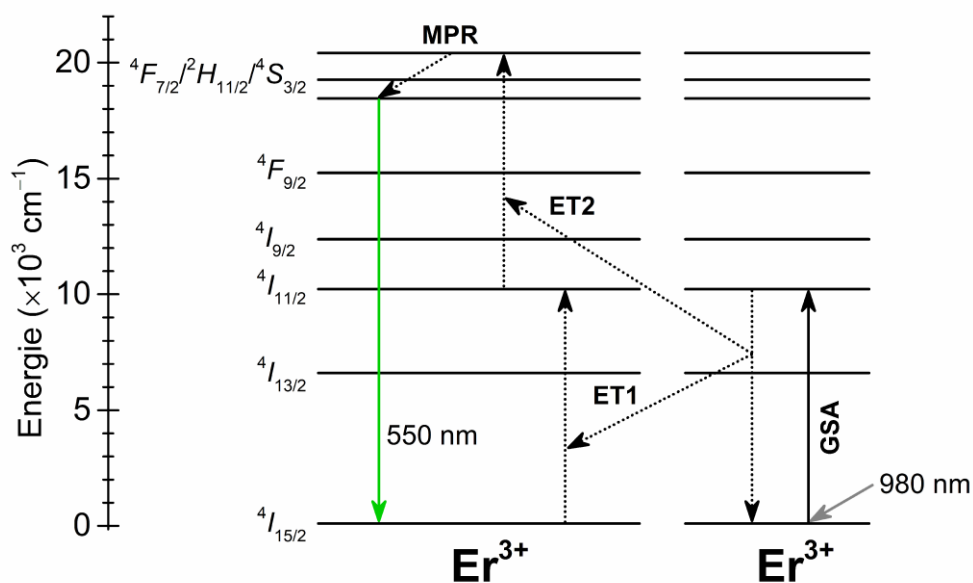


Obr. 7. Princip mechanismu GSA/ESA UCPL pro ion  $\text{Er}^{3+}$  s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .

### 2.5.1.2 Upkonverze energetickým přenosem

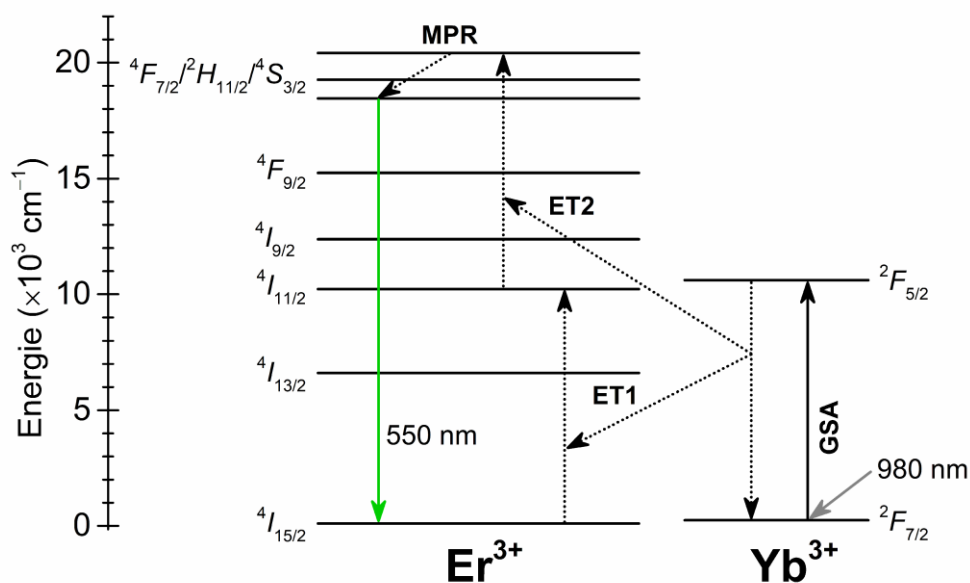
Upkonverze energetickým přenosem (ETU) je mechanismem UCPL, pro který je nutná přítomnost alespoň dvou opticky aktivních iontů. Mechanismus ETU je tedy silně závislý na meziiontové vzdálenosti a tedy na koncentraci daných iontů. Mechanismus ETU lze rozdělit na dva typy – ETU probíhající v rámci jednoho druhu iontu a ETU probíhající v rámci dvou druhů iontů. V obou případech však jeden ion vystupuje jako senzibilizátor a druhý ion jako aktivátor, přičemž energie alespoň jedné metastabilní (excitované) hladiny obou iontů musí být srovnatelná (v rezonanci) [51, 53, 58].

Princip mechanismu ETU probíhající v rámci jednoho druhu iontu je zobrazen na Obr. 8 pro případ dvojice iontů  $\text{Er}^{3+}$ . Ion  $\text{Er}^{3+}$ , který vystupuje jako senzibilizátor, absorbuje excitační záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$  a dojde k výše popsanému procesu GSA, vedoucímu k populaci hladiny  $^4I_{11/2}$ . Absorbovaná energie je následně přenesena procesem ET1 na sousední ion  $\text{Er}^{3+}$ , fungující jako aktivátor. Dojde k excitaci aktivátoru  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  (první foton). Opětovným procesem GSA je absorbovaná energie senzibilizátoru přenesena na hladinu aktivátoru  $^4I_{11/2}$  procesem ET2. Dojde k excitaci aktivátoru  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  (druhý foton). Po procesu MPR dochází k zářivé rekombinaci aktivátoru  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ ). Aktivátor  $\text{Er}^{3+}$  může být rovněž excitován na hladinu  $^4I_{11/2}$  procesem GSA a může tak proběhnout pouze jeden energetický přenos ze senzibilizátoru [51, 53, 58, 66].



Obr. 8. Princip mechanismu ETU UCPL pro dvojici iontů  $\text{Er}^{3+}$  s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .

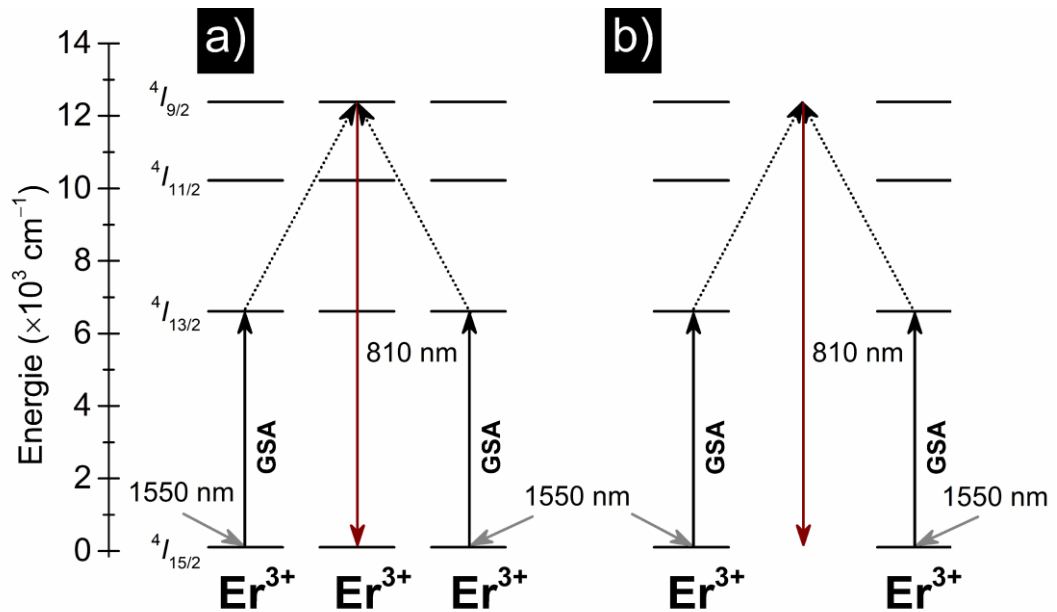
Princip mechanismu ETU probíhající v rámci dvou druhů iontů je zobrazen na Obr. 9 pro případ iontů  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$ . Excitovaná hladina  ${}^2F_{5/2}$  iontu senzibilizátoru  $\text{Yb}^{3+}$  je populována procesem GSA. Absorbovaná energie je přenesena procesem ET1 na metastabilní hladinu srovnatelné energie sousedního iontu  $\text{Er}^{3+}$ , kterou je hladina  ${}^4I_{11/2}$ . Opětovným procesem GSA a přenesením absorbované energie procesem ET2 z hladiny  ${}^2F_{5/2}$  na hladinu  ${}^4I_{11/2}$  dojde k populaci hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{7/2}$ . Po procesu MPR je opět emitováno elektromagnetické záření o  $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$  rekombinací  $\text{Er}^{3+}: {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Ion  $\text{Er}^{3+}$  zde také může být excitován na hladinu  ${}^4I_{11/2}$  procesem GSA a pak proběhne pouze energetický přenos označený jako ET2. Iontů  $\text{Yb}^{3+}$  se s výhodou používá jako kodopantů spolu s  $\text{Er}^{3+}$  (či dalšími ionty) v různých luminofoch. Důvodem je vysoká účinnost procesu energetického přenosu  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  a tedy vysoká intenzita emisních spekter UCPL v porovnání s použitím dopantů jednoho druhu. Optimální poměr obsahu  $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  závisí zejména na hostitelském materiálu. Příkladem může být nanokrystalický  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  kodopovaný  $\text{Yb}^{3+}$  a  $\text{Er}^{3+}$ , ve kterém bylo dosaženo nejvyšších intenzit emisních spekter UCPL při poměrech  $(\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+})$  20:1 a 10:1. Přídavku  $\text{Yb}^{3+}$  se dále využívá pro ladění poměru „zelené“ ( $\text{Er}^{3+}: {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) vůči „červené“ ( $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) UCPL emisi, avšak zářivý přechod  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  způsobený populací hladiny  ${}^4F_{9/2}$  dalšími procesy je zde pro jednoduchost ignorován a bude rozebrán v dalších kapitolách [51, 53, 58, 66–69].



Obr. 9. Princip mechanismu ETU UCPL pro ionty  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$  s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .

### 2.5.1.3 Kooperativní upkonverze

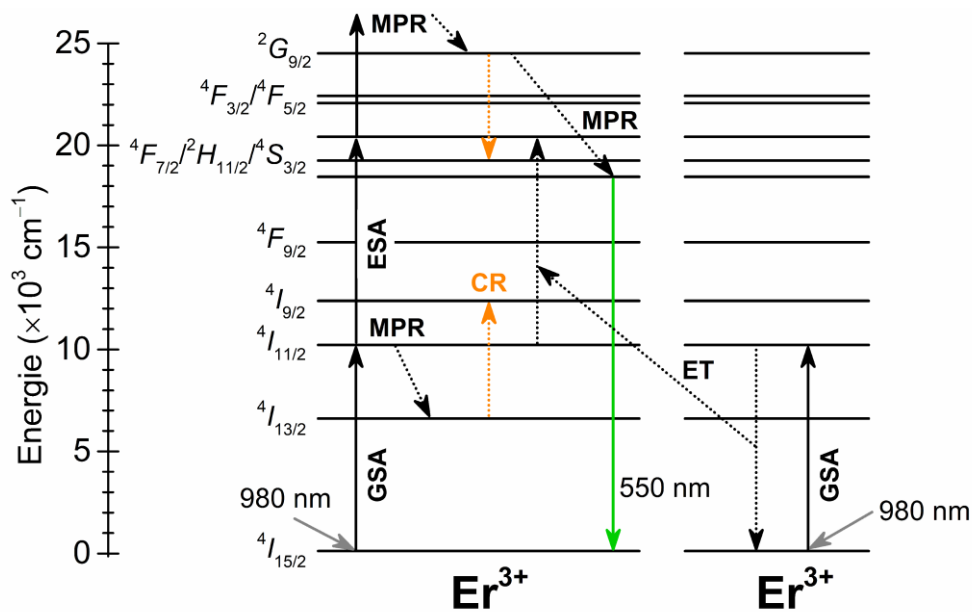
Kooperativní mechanismus UCPL opět závisí na koncentraci opticky aktivních iontů a dělí se na dva typy – kooperativní senzibilizace a kooperativní luminiscence. Princip kooperativní senzibilizace je zobrazen na Obr. 10 a) pro případ trojice iontů  $\text{Er}^{3+}$ . Dva sousední ionty  $\text{Er}^{3+}$  absorbují excitační záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 1550 \text{ nm}$  a dochází u nich k populaci hladiny  $^4I_{13/2}$  procesem GSA. Absorbovaná energie obou iontů  $\text{Er}^{3+}$  je následně přenesena na třetí ion  $\text{Er}^{3+}$ , u něhož dochází k populaci excitované hladiny  $^4I_{9/2}$ . Následuje zářivá rekombinace  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  emitováním záření o  $\lambda_{\text{em}} = 810 \text{ nm}$ . Kooperativní senzibilizace tedy vyžaduje přítomnost tří iontů, které však nemusí být stejného druhu. Naproti tomu kooperativní luminiscence probíhá v rámci dvou iontů, jak zobrazuje Obr. 10 b), avšak pravděpodobnost kooperativní luminiscence je nižší ve srovnání s kooperativní senzibilizací. V tomto případě opět dochází k populaci hladiny  $^4I_{13/2}$  u dvou sousedních iontů  $\text{Er}^{3+}$  procesem GSA ( $\lambda_{\text{exc}} = 1550 \text{ nm}$ ), avšak emise záření o  $\lambda_{\text{em}} = 810 \text{ nm}$  pochází z virtuální hladiny kombinací absorbované energie obou iontů  $\text{Er}^{3+}$ . Dva ionty účastníci se kooperativní luminiscence bývají nejčastěji stejného druhu, ačkoliv to není nutná podmínka [51, 53, 58].



Obr. 10. Princip mechanismu kooperativní senzibilizace (a) a kooperativní luminescence (b) pro případ trojice (a) a dvojice (b) iontů  $\text{Er}^{3+}$  s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 1550 \text{ nm}$ .

#### 2.5.1.4 Lavinová upkonverze

Mechanismus lavinové upkonverze je posledním uvedeným dominantním mechanismem UCPL, přičemž bývá označován jako nejučinnější a opět závisí na koncentraci opticky aktivních iontů. Pro vznik lavinové upkonverze je podmínkou přítomnost výše popsaných mechanismů GSA/ESA a GSA/ETU v kombinaci s křížovými relaxacemi (CR, z anglického „cross-relaxation“). Princip možného dosažení lavinové upkonverze je zobrazen na Obr. 11 pro případ dvojice iontů  $\text{Er}^{3+}$ . Mechanismy GSA/ESA a GSA/ETU účinně populují hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4F_{7/2}/^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ , což následně vede k MPR na hladinu  $^4S_{3/2}$ . Zároveň dochází dalším procesem ESA (absorpcí třetího fotonu) a následným procesem MPR k populaci hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  $^2G_{9/2}$ . Následným procesem CR hladiny  $^2G_{9/2}$  s hladinou  $^4I_{13/2}$  (populovanou procesem MPR z hladiny  $^4I_{11/2}$ ) dochází k populaci hladin  $^2H_{11/2}$  a  $^4I_{9/2}$ . Proces MPR z hladiny  $^2H_{11/2}$  přispívá k účinné populaci hladiny  $^4S_{3/2}$ , která zářivě rekombinuje ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) emitováním záření o  $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ . Je však třeba poznamenat, že pro vznik takto relativně komplikovaného mechanismu je třeba nízká pravděpodobnost procesu GSA, avšak vysoká pravděpodobnost procesů ESA a CR. Dosažení lavinové upkonverze dále vyžaduje použití vysokých excitačních výkonů pro účinnou populaci excitovaných energetických hladin. Jev lavinové upkonverze je charakteristický výrazným nelineárním vzrůstem směrnice  $n$  v dvojité logaritmické závislosti  $I_{\text{UCPL}}$  na  $P$ , kdy po překročení „kritického výkonu“ vzniká v této závislosti křivka esovitého tvaru [51, 53, 58, 70].



Obr. 11. Princip možného dosažení mechanismu lavinové upkonverze pro dvojici iontů  $\text{Er}^{3+}$  s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .

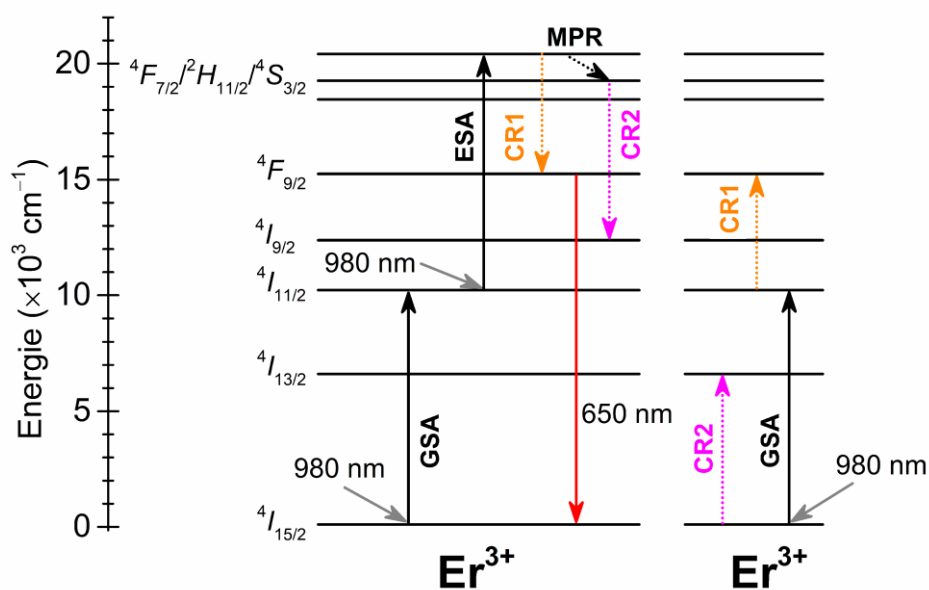
## 2.5.2 Hlavní mechanismy limitující upkonverzní fotoluminiscenci

V následujících podkapitolách jsou podrobněji rozebrány hlavní mechanismy zodpovědné za depopulaci vyšších energetických hladin, mající za výsledek snížení intenzity upkonverzních emisních přechodů. Mimo již zmíněného procesu MPR se jedná o křížové relaxace, zpětný energetický přenos, zářivé procesy do nižších hladin, koncentrační zhášení a o zhášení dané přítomností nečistot. Přestože tyto procesy vedou ke zmíněné depopulaci vyšších energetických hladin, může být jejich přítomnost pro některé účely výhodou. To platí pro první tři uvedené procesy, kterých lze využít např. k potlačení emisních přechodů jednoho druhu a ke zvýraznění emisních přechodů jiného druhu. [51, 53, 58, 71–75].

### 2.5.2.1 Křížové relaxace

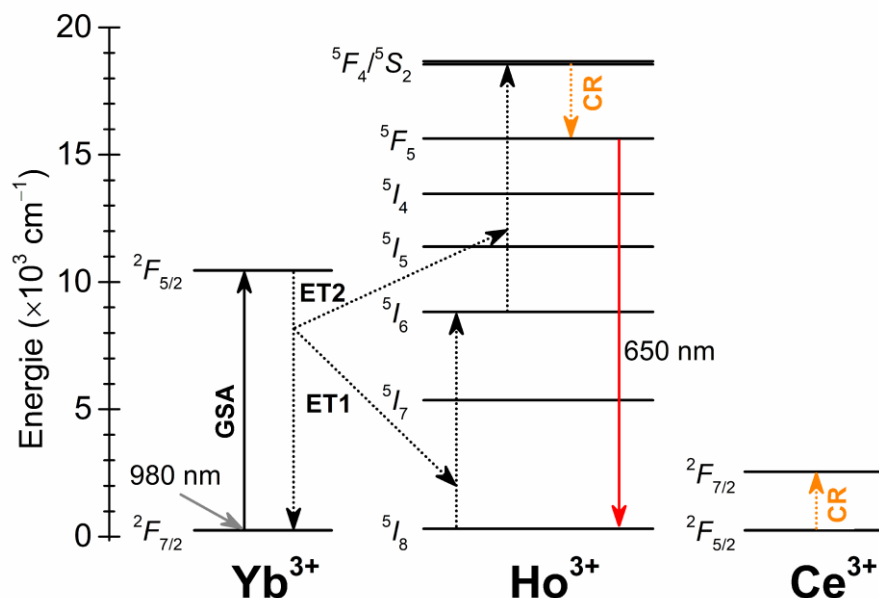
Procesy CR označují nezářivé rekombinační procesy probíhající mezi dvojicí iontů stejného, nebo různého druhu, kdy alespoň jeden z iontů musí být před tímto procesem v excitovaném stavu. Procesy CR lze chápat jako procesy opačné k mechanismu ETU UCPL (probíhají opačným směrem). Oproti mechanismu ETU UCPL se oba ionty po procesu CR nachází v nižším energetickém stavu, než byl nejvyšší energetický stav jednoho z iontů před procesem CR. Účinnost procesů CR tedy opět silně závisí na koncentraci daných iontů. Průběh procesů CR je ilustrován na Obr. 12 pro případ dvojice iontů  $\text{Er}^{3+}$ . Mechanismus GSA/ESA

účinně populuje hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$  prvního iontu, zatímco u druhého iontu dochází k populaci hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{11/2}$  pouze procesem GSA. Následně dojde k interakci obou iontů procesem označeným CR1:  ${}^4F_{7/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2} + {}^4F_{9/2}$ . Druhou možností je populace hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^2H_{11/2}$  prvního iontu po procesu GSA/ESA následovaného procesem MPR a interakce se sousedním iontem v základním energetickém stavu. Probíhá tedy proces s označením CR2:  ${}^2H_{11/2} + {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} + {}^4I_{13/2}$ . Proces CR1 je například výhodný při potřebě zvyšování intenzity „červené“ UCPL ( $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ;  $\lambda_{\text{em}} \approx 650 \text{ nm}$ ) na úkor „zelené“ UCPL ( $\lambda_{\text{em}} \approx 550 \text{ nm}$ ) [51, 53, 58, 71, 76, 77].



Obr. 12. Princip mechanismu procesů CR pro dvojici iontů  $\text{Er}^{3+}$  s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .

Příkladem dvojice iontů různého druhu, mezi nimiž dochází k procesu CR, může být dvojice  $\text{Ho}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  s přítomností senzibilizujících iontů  $\text{Yb}^{3+}$ , jak uvádí Obr. 13. Proces GSA účinně populuje hladinu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2}$ . Absorbovaná energie je přenesena procesem ET1 na sousední ion  $\text{Ho}^{3+}$ , což vede k excitaci  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$ . Absorpcí druhého fotonu iontem  $\text{Yb}^{3+}$  s následným procesem ET2 dojde k excitaci  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5F_4/{}^5S_2$ . Termálně spřažené hladiny  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2$  následně interagují se sousedním iontem  $\text{Ce}^{3+}$  v základním energetickém stavu. Probíhá proces CR:  ${}^5F_4/{}^5S_2 (\text{Ho}^{3+}) + {}^2F_{5/2} (\text{Ce}^{3+}) \rightarrow {}^5F_5 (\text{Ho}^{3+}) + {}^2F_{7/2} (\text{Ce}^{3+})$ . Využití iontů  $\text{Ce}^{3+}$  jako třetího dopantu vedle iontů  $\text{Yb}^{3+}$  a  $\text{Ho}^{3+}$  se tak využívá opět ke zvyšování intenzity „červené“ UCPL ( $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ;  $\lambda_{\text{em}} \approx 650 \text{ nm}$ ) na úkor „zelené“ UCPL ( $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ;  $\lambda_{\text{em}} \approx 550 \text{ nm}$ ) [78].



Obr. 13. Princip mechanismu procesu CR pro ionty  $\text{Ho}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  s přítomností iontu senzibilizátoru  $\text{Yb}^{3+}$  s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .

Obecně se předpokládá, že při procesech CR dochází mezi dvojicemi iontů  $\text{Ln}^{3+}$  k dipól-dipólové interakci, způsobené překročením určité mezní koncentrace (meziiontové vzdálenosti  $\text{Ln}^{3+}$ ). Pravděpodobnost procesů CR pro  $\text{Ln}^{3+}$  podle Dexterovy teorie energetického přenosu odpovídá výrazu  $1/R_{\text{Ln}^{3+} \leftrightarrow \text{Ln}^{3+}}^6$ , kde  $R_{\text{Ln}^{3+} \leftrightarrow \text{Ln}^{3+}}$  je průměrná meziiontová vzdálenost  $\text{Ln}^{3+}$ . Tu lze pro krystalické látky určit ze vztahu (19):

$$R_{\text{Ln}^{3+} \leftrightarrow \text{Ln}^{3+}} \approx 2 \left( \frac{3V}{4\pi c_{\text{Ln}^{3+}} N_{\text{Ln}^{3+}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

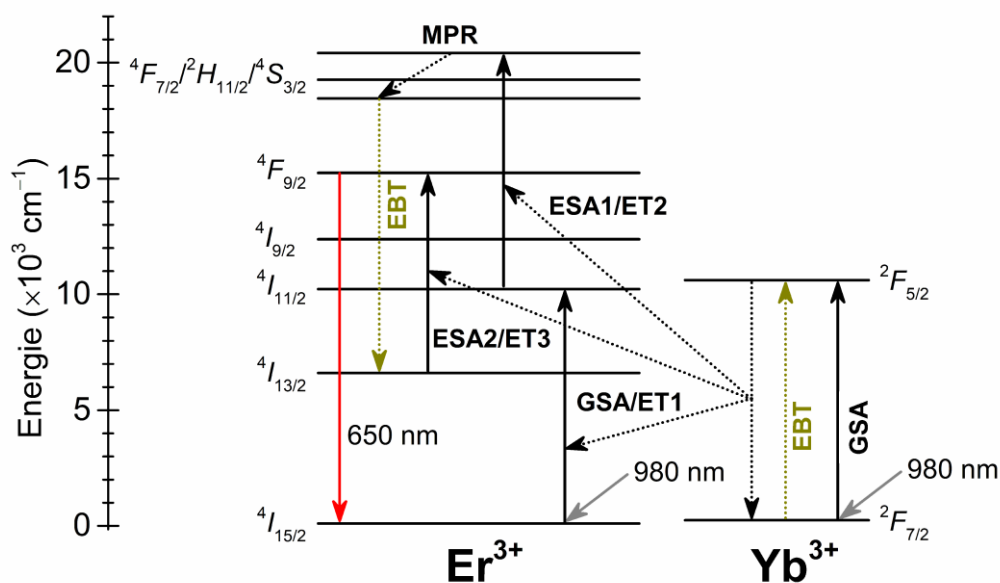
kde  $V$  značí objem základní buňky,  $c_{\text{Ln}^{3+}}$  je procentuální obsah  $\text{Ln}^{3+}$  a  $N_{\text{Ln}^{3+}}$  je počet dostupných míst (pozic), která mohou  $\text{Ln}^{3+}$  v základní buňce obsazovat. Procesy energetického přenosu mezi  $\text{Ln}^{3+}$ , mezi něž patří i procesy CR, jsou v krystalických látkách považovány za zanedbatelné při  $R_{\text{Ln}^{3+} \leftrightarrow \text{Ln}^{3+}} > 15 \text{ \AA}$  (kdy pravděpodobnosti těchto procesů  $< 1 \text{ s}^{-1}$ ) [71, 79–81].

### 2.5.2.2 Zpětný energetický přenos

Zpětný energetický přenos (EBT, z anglického „energy back transfer“) je nezářivý rekombinační proces, kterým je přenesena energie z iontů aktivátoru zpět na ionty senzibilizátoru. Pravděpodobnost procesu EBT roste s klesající meziiontovou vzdáleností iontů



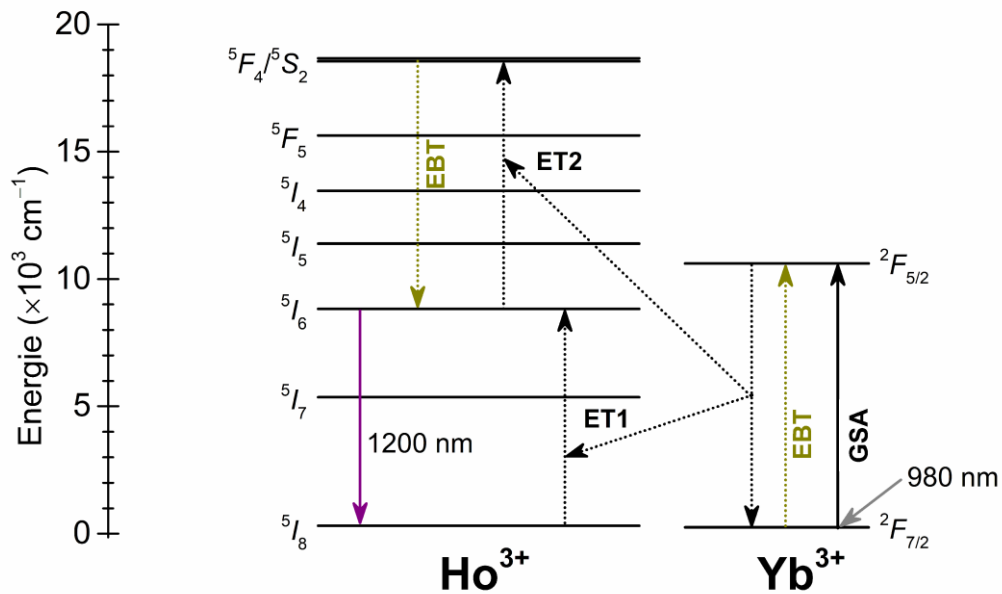
senzibilizátoru a aktivátoru a zároveň s rostoucím poměrem obsahu iontů senzibilizátoru vůči iontům aktivátoru. Princip procesu EBT pro dvojici  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  je zobrazen na Obr. 14. Mechanismus GSA účinně populuje hladinu  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2}$ . Absorbovaná energie z iontu senzibilizátoru  $\text{Yb}^{3+}$  je přenesena procesem ET1 na sousední ion aktivátoru, což v kombinaci s procesem GSA v rámci iontu  $\text{Er}^{3+}$  vede k populaci hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2}$ . Absorpcí druhého fotonu iontem  $\text{Yb}^{3+}$  a následným procesem ET2 v kombinaci s procesem ESA1 v rámci iontu  $\text{Er}^{3+}$  dochází k populaci hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ . Následný proces MPR vede k populaci hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4S_{3/2}$ , která interaguje se sousedním iontem  $\text{Yb}^{3+}$  v základním energetickém stavu procesem EBT:  ${}^4S_{3/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ . Takto dochází k depopulaci energetických hladin  $\text{Er}^{3+}$  zodpovědných za „zelenou“ UCPL ( $\lambda_{\text{em}} \approx 550 \text{ nm}$ ). Absorpce dalšího fotonu iontem  $\text{Yb}^{3+}$  navíc vede k dalšímu přenosu energie procesem ET3, který v kombinaci s procesem ESA2 v rámci iontu  $\text{Er}^{3+}$  excituje  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ . To vede ke zvýšení intenzity „červené“ UCPL ( $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ;  $\lambda_{\text{em}} \approx 650 \text{ nm}$ ), které je výraznější ve srovnání s přítomností samotných procesů CR v rámci iontů  $\text{Er}^{3+}$ . Proces EBT rovněž výrazně zkracuje celkové doby života hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$  [72, 79, 80, 82, 83].



Obr. 14. Princip mechanismu procesu EBT pro ionty  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$  s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .

Obr. 15 zobrazuje princip procesu EBT pro dvojici  $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ . Stejně jako v předchozím případě, i zde je populována hladina  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2}$  mechanismem GSA, přičemž následný přenos energie na sousední ion  $\text{Ho}^{3+}$  procesem ET1 vede k populaci hladiny  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5I_6$ . Absorpcí

druhého fotonu iontem  $\text{Yb}^{3+}$  a následným procesem ET2 dojde k populaci hladin  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2$ . Následně dojde k procesu EBT:  ${}^5F_4/{}^5S_2 (\text{Ho}^{3+}) + {}^2F_{7/2} (\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^5I_6 (\text{Ho}^{3+}) + {}^2F_{5/2} (\text{Yb}^{3+})$ . Dochází tedy k depopulaci energetických hladin  $\text{Ho}^{3+}$  zodpovědných za „zelenou“ UCPL ( $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ;  $\lambda_{\text{em}} \approx 550 \text{ nm}$ ), což se projeví snížením intenzity emisních spekter daného přechodu a zkrácením celkové doby života hladin  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2$ . Populace hladiny  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6$  se projeví zvýšením intenzity emisních spekter daných přechodem  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  ( $\lambda_{\text{em}} \approx 1200 \text{ nm}$ ) a prodloužením celkové doby života hladiny  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6$  [84–86].

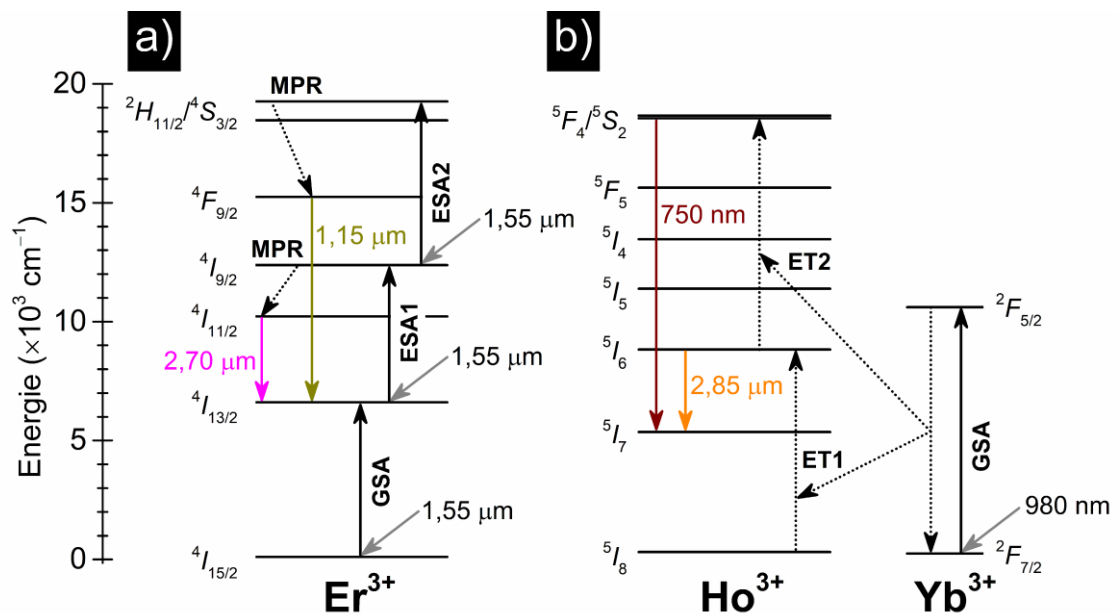


Obr. 15. Princip mechanismu procesu EBT pro ionty  $\text{Ho}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$  s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .

### 2.5.2.3 Zářivé procesy do nižších hladin

Zářivé procesy do nižších hladin označují zářivé rekombinace z vyšších energetických hladin do níže položených hladin, mimo rekombinace do základní hladiny. Výhodou těchto procesů je možnost generování zářivých rekombinací daných přechody mezi hladinami s malým rozdílem energie, které se v emisních spektrech mohou nacházet v blízké či střední infračervené oblasti. Pro umožnění takovýchto zářivých rekombinačních procesů je kromě účinné excitace  $\text{Ln}^{3+}$  důležitá také nízká hodnota  $\hbar\omega_{\text{max}}$  dopovaného hostitelského materiálu kvůli potlačení nezářivých rekombinačních procesů. Příklad zářivé rekombinace do nižší hladiny pro ion  $\text{Er}^{3+}$  ilustruje Obr. 16 a). Absorbce fotonu s  $\lambda_{\text{exc}} = 1550 \text{ nm}$  dojde k mechanismu GSA, který populuje hladinu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2}$ . Absorbce druhého fotonu s  $\lambda_{\text{exc}} = 1550 \text{ nm}$  vede k mechanismu ESA1, který populuje hladinu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{9/2}$ . Následně může dojít k procesu MPR

na hladinu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{11/2}$ , přičemž následná zářivá rekombinace  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  poskytuje emisní spektrum při  $\lambda_{\text{em}} \approx 2700$  nm. Může však také dojít k absorpci třetího fotonu hladinou  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{9/2}$ , což povede k populaci hladin  $\text{Er}^{3+}: {}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$  mechanismem ESA2. Následný proces MPR populuje hladinu  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2}$ . Zářivá rekombinace  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  se v emisním spektru nachází při  $\lambda_{\text{em}} \approx 1150$  nm. Obr. 16 b) ilustruje zářivou rekombinaci do nižší hladiny pro dvojici  $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  s použitím  $\lambda_{\text{exc}} = 980$  nm. Mechanismus GSA populuje hladinu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2}$  a následný proces ET1 populuje hladinu sousedního  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6$ . Z této hladiny může dojít k zářivé rekombinaci  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7$  ( $\lambda_{\text{em}} \approx 2850$  nm). Druhou možností je absorpce druhého fotonu iontem  $\text{Yb}^{3+}$  a proces ET2 populující hladiny  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2$ . Zářivý přechod  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$  se v emisním spektru nachází při  $\lambda_{\text{em}} \approx 750$  nm. Kromě výše zmíněných zářivých přechodů do nižších hladin byly u iontu  $\text{Er}^{3+}$  a u dvojice iontů  $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  zaznamenány i další zářivé přechody. Jedná se např. o  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  ( $\lambda_{\text{em}} \approx 2000$  nm) nebo  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_5 \rightarrow {}^5I_4$  ( $\lambda_{\text{em}} \approx 4100$  nm). Největší praktický význam ze zářivých přechodů do nižších hladin má již zmíněný zářivý přechod  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ , jehož se využívá ke generování laserového záření v  $\text{Er}^{3+}$ -dopovaném  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  např. pro medicínální aplikace [53, 73, 87–89].



Obr. 16. Princip mechanismu zářivé rekombinace do nižší hladiny pro ion  $\text{Er}^{3+}$  (a) a pro dvojici iontů  $\text{Ho}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$  (b) s použitím zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 1550$  nm (a) a  $\lambda_{\text{exc}} = 980$  nm (b).

#### 2.5.2.4 Koncentrační zhášení

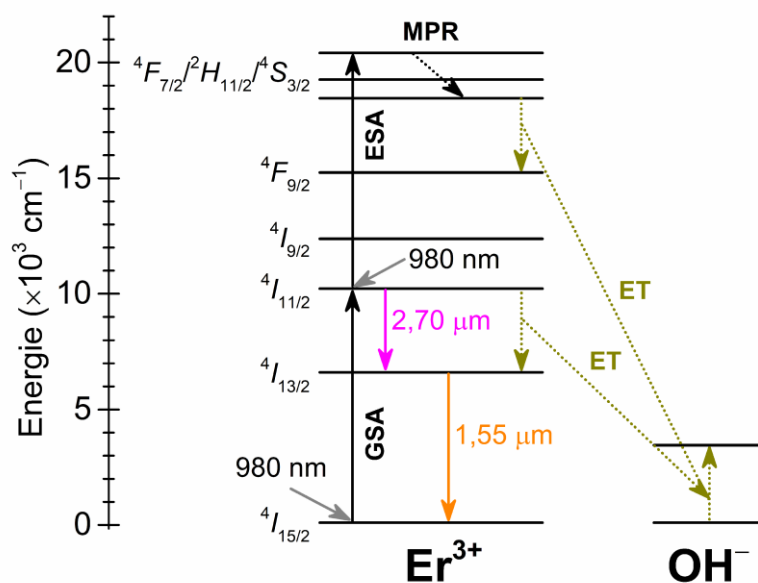
Pojem koncentrační zhášení označuje obecně snížení intenzity fotoluminiscence při překročení určité kritické koncentrace iontů aktivátoru. Je způsobené migrací excitační energie mezi ionty aktivátoru, což indukuje kaskádu procesů CR. Dále může být způsobeno vznikem defektů, které pak zachycují energii. Pro  $\text{Ln}^{3+}$ , u kterých jsou při procesech přenosu energie uvažovány zejména dipól-dipólové interakce, je kritická vzdálenost pro luminiscenční zhášení definována vztahem (20):

$$R_0 = (C_{DA} \tau_r)^{\frac{1}{6}} \quad (20)$$

Ve vztahu (20)  $C_{DA}$  označuje mikroparametr energetického přenosu a  $\tau_r$  je zářivá doba života luminiscence. Obecně v pevných látkách se spinově povolenými elektronovými přechody obvykle dochází ke koncentračnímu zhášení při koncentracích iontů aktivátoru mezi  $\approx 0.1$  at. % až  $\approx 1$  at. %, ale není to pravidlem [79, 90].

#### 2.5.2.5 Zhášení upkonverzní fotoluminiscence dané přítomností nečistot

Nanokrystalické materiály jsou poměrně náchylné ke kontaminaci látkami, které nesou náboj. Omezíme-li se pouze na kontaminaci povrchu nanokrystalů, tak největší význam představují hydroxylové skupiny, které jsou adsorbovány povrchem nanokrystalů z okolního prostředí (např. vlivem použitých rozpouštědel, či vzdušné vlhkosti). Fundamentální frekvence vibrací  $\text{OH}^-$  jednotek je při vlnětu  $\approx 3460 \text{ cm}^{-1}$ , což je v rezonanci např. s rozdílem energetických hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2}$  a  ${}^4I_{13/2}$  ( $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$ ). Přítomnost hydroxylových skupin na povrchu nanokrystalů obsahujících  $\text{Er}^{3+}$  tak bude snižovat celkovou dobu života hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2}$  a bude snižovat pravděpodobnost zářivého přechodu  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  ( $\lambda_{\text{em}} \approx 2700 \text{ nm}$ ) ve prospěch nezářivého energetického přenosu, jak ilustruje Obr. 17. Dále dochází k depopulaci energetických hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$  zodpovědných za „zelenou“ UCPL, jelikož rozdíl energetických hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4S_{3/2}$  a  ${}^4F_{9/2}$  ( $\approx 3140 \text{ cm}^{-1}$ ) je rovněž blízký fundamentální frekvenci  $\text{OH}^-$  jednotek (viz Obr. 17). První overton vibrace  $\text{OH}^-$  jednotek při vlnětu  $\approx 6920 \text{ cm}^{-1}$  je v rezonanci s rozdílem energetických hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2}$  a  ${}^4I_{15/2}$  ( $\approx 6450 \text{ cm}^{-1}$ ). Přítomnost hydroxylových skupin tak rovněž povede ke snížení celkové doby života hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2}$  a ke snížení pravděpodobnosti zářivého přechodu  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ( $\lambda_{\text{em}} \approx 1550 \text{ nm}$ ) ve prospěch nezářivého energetického přenosu [75, 91–93].

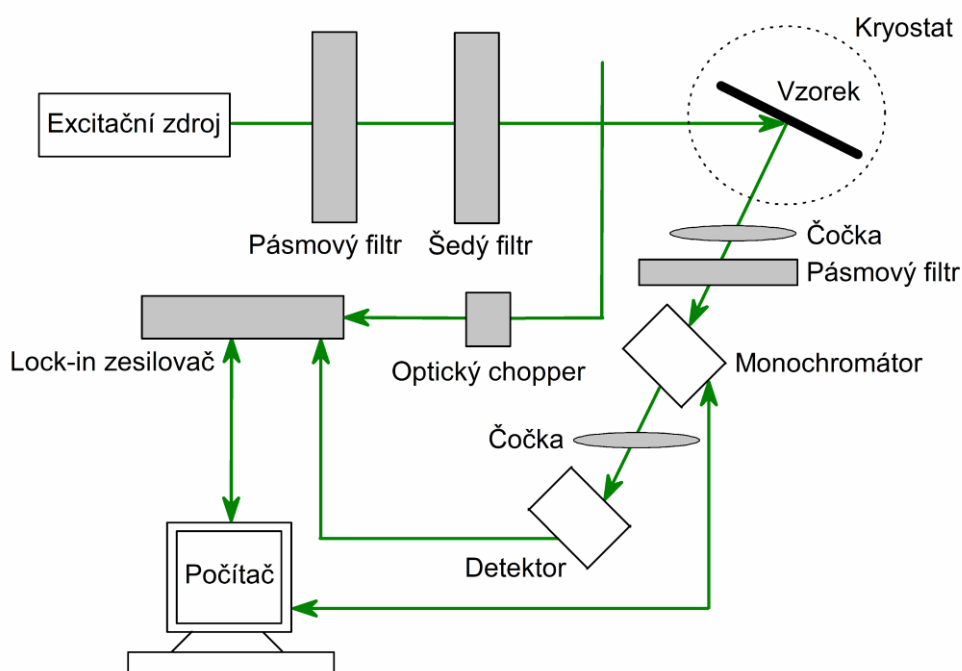


Obr. 17. Princip mechanismu depopulace hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  $4S_{3/2}$  a  $4I_{11/2}$  energetickým přenosem na  $\text{OH}^-$  při použití zdroje excitačního záření o  $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ .

## 2.6 Fotoluminiscenční spektroskopie

Princip fotoluminiscenčního spektroskopu lze popsat na základě jeho schématu na Obr. 18. Z excitačního zdroje, kterým je obvykle laser, či UV lampa, je veden svazek elektromagnetického záření skrze soustavu optických filtrů. Pásmový (anglicky označovaný jako „band-pass“) filtr a šedý (neutrální) filtr slouží k redukování určitých vlnových délek excitačního záření a k úpravě jeho intenzity. Záření následně dopadá na vzorek, z něhož je emitované záření vedeno soustavou optických čoček přes další pásmový (zde anglicky označovaný jako „long-pass“) filtr. Účelem „long-pass“ filtru je zejména redukce vyšších harmonických frekvencí z laserových zdrojů a eliminace nežádoucího rozptýleného excitačního záření. Emitované záření je dále vedeno přes monochromátor a soustavu optických čoček na detektor. Pomocí monochromátoru dochází k rozkladu polychromatického záření na záření monochromatické, které je tvořeno pásmem jednotlivých vlnových délek. Detektorem emitovaného záření může být fotonásobič, nebo fotodioda. Fotonásobiče patří mezi nejčastěji používané typy detektorů zejména díky jejich vysoké citlivosti a rychlé odezvě. Fotonásobiče mohou pracovat v analogovém módu, nebo v digitálním módu (jako čítače fotonů). K zesílení optického signálu se ještě využívá „lock-in“ zesilovače, do kterého je excitační záření vedeno optickým přerušovačem (anglicky označovaný jako „chopper“). Pro stanovení celkové doby života luminiscence se využívá pulsů excitačního záření, které mají kratší dobu trvání (délku pulsu) než je nejkratší doba života daného luminiscenčního centra. V případě, kdy délka pulsu

není dostatečně krátká v porovnání s nejkratší stanovenou hodnotou  $\tau$ , tak je třeba provést dekonvoluci změřené křivky doznívání luminiscence s křivkou excitačního pulsu. Pro studium kinetiky doznívání luminiscence se používají dva typy instrumentace – stroboskopická metoda (založená na opakovaném snímání intenzity po excitačních pulsech) a metoda s použitím vysoko-frekvenčního digitálního osciloskopu. S použitím dostatečně intenzivních a zároveň krátkých pulsů lze stroboskopickou metodou stanovit hodnoty  $\tau$  v řádech jednotek ns, metodou s vysoko-frekvenčním digitálním osciloskopem ještě hodnoty  $\tau$  v řádech stovek ps [50, 52].



Obr. 18. Schéma fotoluminiscenčního spektroskopu.

### 3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cíle předkládané disertační práce lze shrnout do následujících bodů:

- Příprava jednofázových nanokrystalických granátů o složení  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  dopovaných ionty  $\text{Er}^{3+}$ , či  $\text{Ho}^{3+}$ , s koncentrací dopantů 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1 a 2 at. %. Je využito sol-gel spalovací metody syntézy s použitím kyseliny citronové jakožto chelatačního činidla.
- Studium struktury, chemického složení, morfologie a optických vlastností připravených materiálů.
- Detailní studium fotoluminiscenčních vlastností připravených materiálů. Díky relativně vysokému obsahu  $\text{Yb}^{3+}$  jakožto senzibilizátoru je využito excitace fotoluminiscence při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$ , či  $\approx 980$  nm, odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ , s následným energetickým přenosem  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ . Pro toto studium je využito 3 technik fotoluminiscenční spektroskopie – v ustáleném stavu, časově rozlišené a fotoluminiscenční spektroskopie s různým excitačním výkonem.
- Navržení mechanismů fotoluminiscence pro dvojice iontů  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  ve studovaných materiálech na základě vyhodnocených dat a dostupné literatury.
- Zhodnocení dosažených výsledků.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Příprava nanokrystalických granátů $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ dopovaných ionty $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$

V rámci předkládané disertační práce byly připraveny vzorky nanokrystalického nedopovaného a  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -dopovaného  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  s koncentrací dopantů 0,01; 0,1; 0,5; 1 a 2 at. %. Byly tedy připraveny vzorky s chemickým vzorcem  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14}\text{Er}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Vzorky byly připraveny sol-gel spalovací metodou s použitím kyseliny citronové jakožto chelatačního činidla. Použitými chemikáliemi byly Ga (HiChem, čistota 5N),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (HiChem, čistota 3N),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (HiChem, čistota 4N),  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (HiChem, čistota 3N),  $\text{HNO}_3$  (Lach-Ner, 65 hm. %, polovodičová čistota), vodný roztok amoniaku (Lach-Ner, 24 hm. %, čistota p.a.), monohydrát kyseliny citronové (PENTA, čistota 2N5) a deionizovaná voda (konduktivita  $< 0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Chemikálie Ga,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  a  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Ho}_2\text{O}_3$  byly naváženy vždy na 1 g výsledného produktu. Vlastní syntéza zahrnovala rozpuštění 4,73 mmol Ga s odpovídajícím množstvím  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , nebo  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  v 8 ml  $\text{HNO}_3$ . Roztok byl dále naředěn pozvolným přidáním deionizované vody na objem 50 ml. Do takto naředěného roztoku bylo přidáno odpovídající množství  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Při zapnutém míchání roztoku magnetickým míchadlem a při teplotě 90 °C došlo k rozpuštění  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  v řádu jednotek hodin (v samotné  $\text{HNO}_3$  nedocházelo k rozpuštění  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). Homogenní roztok s rozpuštěnými dusičnany kovů byl následně bez míchání zahříván při teplotě 90 °C po dobu 3 dnů za účelem odstranění přebytečné kyseliny. Vysušený prášek dusičnanů kovů byl rozpuštěn v 50 ml deionizované vody a ke vzniklému roztoku bylo za intenzivního míchání přidáno množství monohydrátu kyseliny citronové v poměru 2,5:1 (mol/mol) vůči množství kationtů kovů. Za stálého míchání roztoku bylo upraveno pH roztoku na  $\text{pH} \approx 8$  (při teplotě  $\approx 25$  °C) přidávkem vodného roztoku amoniaku po kapkách. Roztok byl dále za stálého míchání zahříván při teplotě 90 °C za účelem vzniku homogenního gelu. Vysušený gel byl následně v korundovém kelímku umístěn do kelímkové pece. Teplota pece byla nastavena na 800 °C, přičemž při teplotě  $\approx 400$  °C došlo k samovznícení gelu a tedy k počátku rozkladu organické složky gelu s přítomným  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Před samovznícením činila rychlost ohřevu pece  $\approx 0,6$  °C $\cdot$ s $^{-1}$ . Žihání při teplotě 800 °C trvalo 2 h. Meziprodukt byl následně přemístěn do pece předehřáté na 1000 °C po dobu 30 min za účelem úplného odstranění organické složky a růstu krystalitů granátové fáze. Produktem byl bílý, až mírně růžový prášek (v závislosti na koncentraci dopantu).



## 4.2 Charakterizace připravených materiálů

Struktura a fázová čistota připravených materiálů byla studována rentgenovou difrakční (XRD) analýzou. Měření probíhala s použitím difraktometru D8 ADVANCE (Bruker) v Bragg-Brentanově uspořádání s použitím záření anody Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Měření probíhala v úhlovém rozsahu  $2\theta$ :  $5\text{--}90^\circ$  s krokem  $\approx 0,009^\circ$ . Měřicí čas na jeden krok činil  $0,1 \text{ s}$  a integrační čas činil  $15,6 \text{ s}$  (s použitím polovodičového detektoru LinxEye, který obsahuje 156 polí). Měření každého vzorku bylo opakováno  $10\times$ . Difraktogramy byly analyzovány pomocí softwaru EVA, verze 19 (Diffracplus Basic Evaluating Package, Bruker AXS GmbH, z roku 2013). Střední velikost krystalitů ( $D$ ) připravených nanokrystalických granátů byla vypočtena ze Scherrerovy rovnice (21):

$$D = \frac{K \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (21)$$

ve které  $K$  je Scherrerova konstanta (obvykle  $K = 1$ ),  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření,  $\beta_{hkl}$  je rozšíření difrakční čáry a  $\theta_{hkl}$  je difrakční úhel. Velikost mřížkových parametrů ( $a$ ) byla určena ze vztahu (22):

$$a = \frac{d_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (22)$$

kde  $d_{hkl}$  označuje mezivinnou vzdálenost a  $h$ ,  $k$  a  $l$  značí indexy osnovy rovin, na níž dochází k difrakci rentgenového záření [94, 95].

Struktura připravených materiálů byla následně detailněji studována infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací – technikou zeslabené totální reflexe (ATR). Měření byla provedena pomocí přístroje VERTEX 70v (Bruker) opatřeného diamantovým ATR nástavcem. Měření probíhala v rozsahu vlnočtů  $800\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$  s krokem  $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ .

Chemické složení bylo stanoveno pomocí energiově-disperzní rentgenové spektroskopie (EDX) s použitím přístroje AZtec X-Max 20 (Oxford Instruments) zabudovaném ve skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) LYRA 3 (TESCAN). Chemické složení bylo určeno jako průměrná hodnota z pěti měřených bodů pro každý vzorek při aplikovaném urychlovacím napětí  $20 \text{ kV}$ . Před měřením chemického složení byly vzorky stlačené a udusané do podoby kompaktní vrstvy a byla na ně nanášena tenká vrstva uhlíku. Úprava vzorků pro studium jejich morfologie pomocí SEM zahrnovala jemné roznesení vzorků na terč, s následným nanášením tenké vrstvy zlata.

Difúzní reflektivita nanokrystalických oxidů byla změřena pomocí UV-Vis-NIR spektrofotometru JASCO V-570 vybaveného integrační sférou. Měření probíhala v rozsahu vlnových délek 200–1800 nm s krokem 1 nm a s použitím polytetrafluorethylenu jako standardu. Ze spektra difúzní reflektivity nedopovaného vzorku  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byla následně určena optická šířka zakázaného pásu ( $E_g^{opt}$ ) extrapolací lineární části závislosti výrazu  $[F(R) h\nu]^2$  na  $h\nu$  na základě Kubelkovy-Munkovy teorie (23, 24):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (23)$$

$$[F(R) h\nu]^2 = A (h\nu - E_g^{opt}) \quad (24)$$

kde  $F(R)$  je Kubelkova-Munkova funkce, která je definována poměrem absorpčního a rozptylového koeficientu.  $R$  je změřená difúzní reflektivita,  $h\nu$  je energie fotonu a  $A$  je absorpční konstanta [96–98].

Fotoluminiscenční vlastnosti nanokrystalických oxidů byly studovány s využitím dvou typů fotoluminiscenčních spektroskopů. Stokesova emisní spektra v ustáleném stavu a křivky dozívání Stokesovy fotoluminiscence pro nedopovaný vzorek  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  a pro  $\text{Er}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byly studovány společně s anti-Stokesovými emisními spektry v ustáleném stavu a s křivkami dozívání anti-Stokesovy fotoluminiscence pro  $\text{Er}^{3+}$ - a  $\text{Ho}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  fotoluminiscenčním spektroskopem FLS1000 (Edinburgh Instruments). K excitaci byl v těchto případech použit diodový laser MDL-III-980 (CNI Optoelectronics Technology) s plochou svazku  $0,4 \text{ cm}^2$  a s  $\lambda_{exc} \approx 977 \text{ nm}$  operující v kontinuálním (pro měření v ustáleném stavu) či v pulsním režimu (pro měření křivek dozívání fotoluminiscence). Detekce luminiscenčního signálu probíhala pomocí fotonásobiče na bázi termoelektricky chlazeného Si, či na bázi InGaAs chlazeného kapalným dusíkem. Stokesova emisní spektra v ustáleném stavu pro nedopovaný vzorek  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byla změřena v rozsahu 1000–1200 nm s krokem 0,2 nm a dále ještě v rozsahu 1250–1700 nm s krokem 1 nm vždy při  $P = 100 \text{ mW}$  (odpovídající excitační intenzitě  $I_{exc} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Stokesova emisní spektra v ustáleném stavu pro  $\text{Er}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byla měřena v rozsahu 1400–1700 nm s krokem 0,2 nm při  $P = 100 \text{ mW}$  ( $I_{exc} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Anti-Stokesova emisní spektra v ustáleném stavu pro  $\text{Er}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byla měřena v rozsahu 350–750 nm s krokem 0,2 nm a při  $P = 100 \text{ mW}$  ( $I_{exc} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Anti-Stokesova emisní spektra v ustáleném stavu pro  $\text{Ho}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byla měřena v rozsahu 350–800 nm s krokem 0,2 nm a při  $P = 955 \text{ mW}$  ( $I_{exc} = 2,39 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Dále byla měřena anti-Stokesova emisní spektra v ustáleném

stavu pro  $\text{Er}^{3+}$ - a  $\text{Ho}^{3+}$ - dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  v těchto výše uvedených rozsazích  $\lambda$  při různém  $P \approx 24\text{--}955$  mW ( $I_{\text{exc}} = 0,06\text{--}2,39$  W·cm<sup>-2</sup>) a s krokem 0,25–0,5 nm. Křivky dozívání fotoluminiscence byly získány vícekanálovým škálováním a doby života luminiscence byly získány dekonvolucí křivek dozívání fotoluminiscence pomocí funkce odezvy přístroje (IRF) a součtu exponenciálních funkcí. Křivky dozívání Stokesovy fotoluminiscence pro nedopovaný vzorek  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  a pro  $\text{Er}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byly změřeny při  $\lambda_{\text{em}} \approx 1417$  nm (pro nedopovaný vzorek  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) a při  $\lambda_{\text{em}} \approx 1533$  nm (pro  $\text{Er}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) při délce excitačního pulsu  $\approx 350$   $\mu\text{s}$  s rozlišením 25  $\mu\text{s}$ /kanál při  $P = 100$  mW ( $I_{\text{exc}} = 0,25$  W·cm<sup>-2</sup>). Dále byly změřeny křivky dozívání Stokesovy fotoluminiscence pro všechny studované vzorky při  $\lambda_{\text{em}} \approx 1024$  nm při délce excitačního pulsu  $\approx 10$   $\mu\text{s}$  (pro nedopovaný a  $\text{Er}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) a  $\approx 20$   $\mu\text{s}$  (pro  $\text{Ho}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) s rozlišením 0,1  $\mu\text{s}$ /kanál při  $P = 100$  mW ( $I_{\text{exc}} = 0,25$  W·cm<sup>-2</sup>). Křivky dozívání anti-Stokesovy fotoluminiscence pro  $\text{Er}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byly změřeny při  $\lambda_{\text{em}} \approx 656$  nm při délce excitačního pulsu  $\approx 10$   $\mu\text{s}$  s rozlišením 0,4  $\mu\text{s}$ /kanál při  $P = 100$  mW ( $I_{\text{exc}} = 0,25$  W·cm<sup>-2</sup>). Křivky dozívání anti-Stokesovy fotoluminiscence pro  $\text{Ho}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byly změřeny při  $\lambda_{\text{em}} \approx 540$  nm při délce excitačního pulsu  $\approx 20$   $\mu\text{s}$  s rozlišením 0,5  $\mu\text{s}$ /kanál při  $P = 955$  mW ( $I_{\text{exc}} = 2,39$  W·cm<sup>-2</sup>). Data byla analyzována softwarem Fluoracle (Edinburgh Instruments), pomocí něhož byly určeny parametry diagramu chromatičnosti CIE 1931 ( $x, y$ ) z anti-Stokesových emisních spekter v ustáleném stavu vzorků  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -dopovaného  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . Následně byla vypočtena kolorimetrická čistota ( $CP$ ) všech dopovaných vzorků podle vztahu (25):

$$CP = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} 100 \quad (25)$$

kde  $x$  a  $y$  označuje parametry vzorků z diagramu chromatičnosti,  $x_i$  a  $y_i$  označuje parametry bílého světla s hodnotami  $x_i = y_i = 0,3333$ , a  $x_d$  a  $y_d$  označuje parametry dominantní vlnové délky z diagramu chromatičnosti pro dané vzorky [99, 100].

Stokesova emisní spektra v ustáleném stavu a křivky dozívání Stokesovy fotoluminiscence pro  $\text{Ho}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byly studovány fotoluminiscenčním spektroskopem vybaveným SDL-1 monochromátorem. K excitaci byl v těchto případech použit polovodičový laser POL 4300 s plochou svazku 0,002 cm<sup>2</sup> a s  $\lambda_{\text{exc}} \approx 980$  nm operující v kontinuálním (pro měření v ustáleném stavu) či v pulsním režimu (pro měření křivek dozívání fotoluminiscence). Luminiscenční signál zde byl detekován termoelektricky chlazeným InGaAs detektorem. Stokesova emisní spektra v ustáleném stavu pro  $\text{Ho}^{3+}$ -

dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byla změřena v rozsahu 1050–1350 nm a 1800–2300 nm s krokem 0,5–1 nm vždy při  $P = 19,6$  mW (odpovídající  $I_{exc} = 10 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Křivky doznívání fotoluminiscence byly změřeny pomocí digitálního osciloskopu a doby života luminiscence byly získány fitováním dat jednoduchou exponenciální funkcí a sumou dvou exponenciálních funkcí podle rovnic (11–13). Křivky doznívání Stokesovy fotoluminiscence pro  $\text{Ho}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byly změřeny při  $\lambda_{em} \approx 1209$  nm a při  $\lambda_{em} \approx 2087$  nm při délce excitačního pulsu  $\approx 30 \mu\text{s}$  při  $P = 23,6$  mW ( $I_{exc} = 12 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Dále byla změřena Stokesova emisní spektra v ustáleném stavu v rozsahu 1050–1350 nm s krokem 1 nm a křivky doznívání Stokesovy fotoluminiscence při  $\lambda_{em} \approx 1209$  nm při délce excitačního pulsu  $\approx 30 \mu\text{s}$  pro vzorek  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  při různém  $P \approx 1,32\text{--}132$  mW ( $I_{exc} = 0,7\text{--}67,2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Intenzita všech emisních spekter v ustáleném stavu pro vzorky s různou koncentrací  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  byla numericky integrována s použitím Simpsonova pravidla (26):

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{\Delta x}{3} (f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + \dots + 4f(x_{n-1}) + f(x_n)) \quad (26)$$

kde  $\Delta x = \frac{b-a}{n}$ ,  $x_0 = a$  a  $x_n = b$  [101].

Nedopovaný vzorek  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byl nakonec charakterizován z hlediska elektrických vlastností pomocí impedanční spektroskopie. Pro toto měření byl původně práškový vzorek lisován za studena do podoby tablety válcového tvaru o průměru 6 mm při lisovacím tlaku  $\approx 694$  MPa. Tableta byla následně sintrována při teplotě 1500 °C po dobu 12 h s rychlostí ohřevu z pokojové teploty 5 °C·min<sup>-1</sup>. Konečný průměr tablety po sintrování činil 5,20 mm s tloušťkou 1,14 mm. Tableta byla následně leštěna z obou stran na brusném papíru z SiC o zrnitosti P1200. Na protilehlé strany slinuté tablety byla následně nanášena platinová elektrodová pasta a došlo k žíhání při teplotě 900 °C po dobu 2 h s rychlostí ohřevu z pokojové teploty 10 °C·min<sup>-1</sup>. Vlastní měření probíhalo na přístroji ModuLab XM (Solartron Analytical) ve frekvenčním rozsahu 300–10<sup>6</sup> Hz se vzorkem umístěným v trubkové peci při teplotách 750; 800; 840; 872; 900; 930; a 958 °C. Data byla korigována na permitivitu elektrického obvodu bez vzorku a na rozměry vzorku. Z teplotní závislosti objemové elektrické vodivosti  $\sigma$  byla určena aktivační energie iontové vodivosti  $E_A$  ze směrnice lineární závislosti výrazu  $\log_{10}\sigma$  na  $1000\cdot T^{-1}$  podle Arrheniovy rovnice (27):

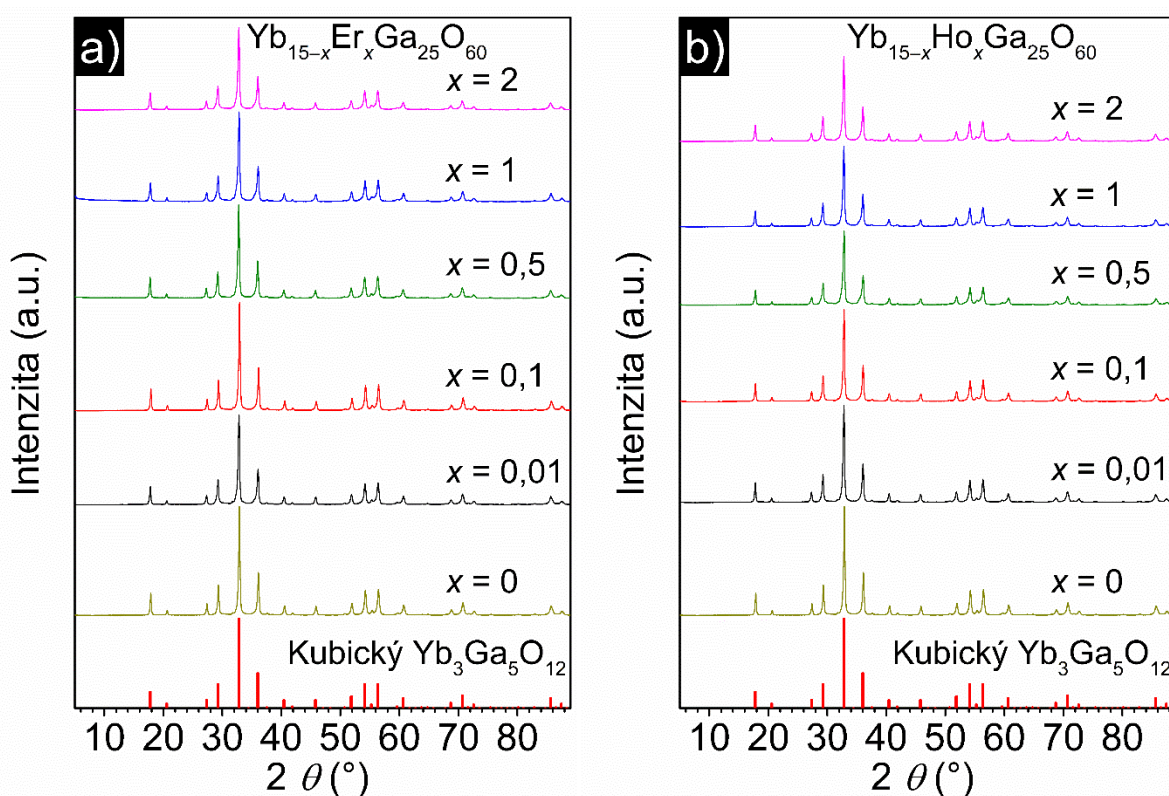
$$\sigma = A_{pr} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (27)$$

kde  $A_{pr}$  je preexponenciální faktor, R je plynová konstanta a T je teplota [47]. Všechna měření, kromě impedanční spektroskopie, probíhala při pokojové teplotě.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Struktura, morfologie a chemické složení nanokrystalických granátů $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ dopovaných ionty $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$

Difraktogramy nanokrystalických vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) jsou zobrazeny na Obr. 19 a). Difraktogramy nanokrystalických vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) pak zobrazuje Obr. 19 b). Difraktogramy všech připravených vzorků potvrzují, že tyto vzorky jsou jednofázové kubické granáty odpovídající struktuře  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  č. 01-073-1373 z PDF-4+ databáze s prostorovou grupou  $Ia\bar{3}d$ .



Obr. 19. Difraktogramy nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (a) a  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (b). Spodní linie odpovídá standardu kubického  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  č. 01-073-1373 z databáze PDF-4+.

Střední velikost krystalitů a mřížkový parametr uvádí Tab. 3 pro vzorky řady  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a Tab. 4 pro vzorky řady  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ). Střední velikost krystalitů připravených vzorků se pohybuje v rozmezí  $\approx 27$  až  $\approx 37$  nm. Mřížkový parametr pro vzorky obou koncentračních řad vykazuje odlišný trend s rostoucí koncentrací dopantu, jak graficky znázorňuje Obr. 20. Ani u jedné koncentrační řady vzorků nebyl pozorován efekt postupně rostoucího mřížkového parametru s rostoucím obsahem

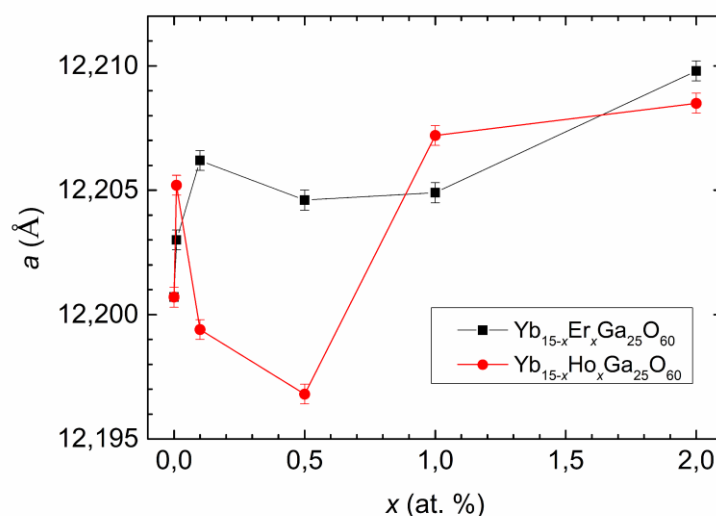
dopantu  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  ve struktuře granátu, který by byl očekáván podle lanthanoidové kontrakce diskutované v kapitole 2.3.1. To může být způsobeno relativně krátkou dobou (30 min), po které byly vzorky žháný při nejvyšší teplotě (1000 °C). Lanthanoidovou kontrakci lze však přisoudit jako příčinu nejvyšších stanovených hodnot mřížkového parametru pro vzorky s nejvyšším obsahem dopantu ( $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ).

Tab. 3. Střední velikost krystalitů ( $D$ ) a mřížkový parametr ( $a$ ) nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ).

$x$ (at. %)	$D$ (nm)	$a$ (Å)
0	$36,9 \pm 0,2$	$12,2007 \pm 0,0004$
0,01	$32,0 \pm 0,2$	$12,2030 \pm 0,0004$
0,1	$36,5 \pm 0,2$	$12,2062 \pm 0,0004$
0,5	$30,9 \pm 0,2$	$12,2046 \pm 0,0004$
1	$28,6 \pm 0,2$	$12,2049 \pm 0,0004$
2	$29,7 \pm 0,2$	$12,2098 \pm 0,0004$

Tab. 4. Střední velikost krystalitů ( $D$ ) a mřížkový parametr ( $a$ ) nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ).

$x$ (at. %)	$D$ (nm)	$a$ (Å)
0,01	$32,5 \pm 0,2$	$12,2052 \pm 0,0004$
0,1	$34,3 \pm 0,2$	$12,1994 \pm 0,0004$
0,5	$27,3 \pm 0,2$	$12,1968 \pm 0,0004$
1	$30,1 \pm 0,2$	$12,2072 \pm 0,0004$
2	$29,5 \pm 0,2$	$12,2085 \pm 0,0004$



Obr. 20. Závislost velikosti mřížkového parametru ( $a$ ) na koncentraci dopantu ( $x$ ) v nanokrystalických granátech  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ).

Tab. 5 uvádí hodnoty průměrné meziiontové vzdálenosti iontů  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{Ho}^{3+}$  v nanokrystalických granátech  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , vypočtené na základě vztahu (19) a za předpokladu, že dopanty  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  nahrazují ionty  $\text{Yb}^{3+}$  v dodekaedrických pozicích studovaného granátu. Hodnoty  $R_{\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}}$  a  $R_{\text{Ho}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}}$  jsou v rámci studovaných koncentrací obou dopantů téměř identické a budou později diskutovány pro vysvětlení fotoluminiscenčního mechanismu obou typů vzorků.

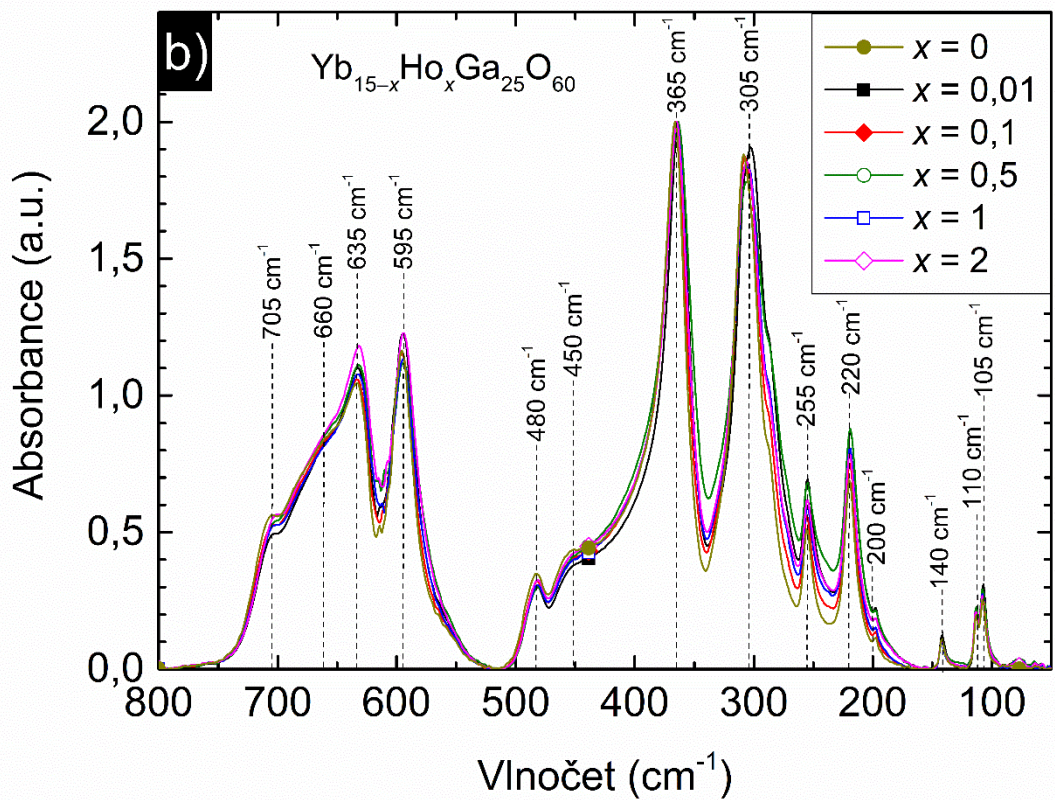
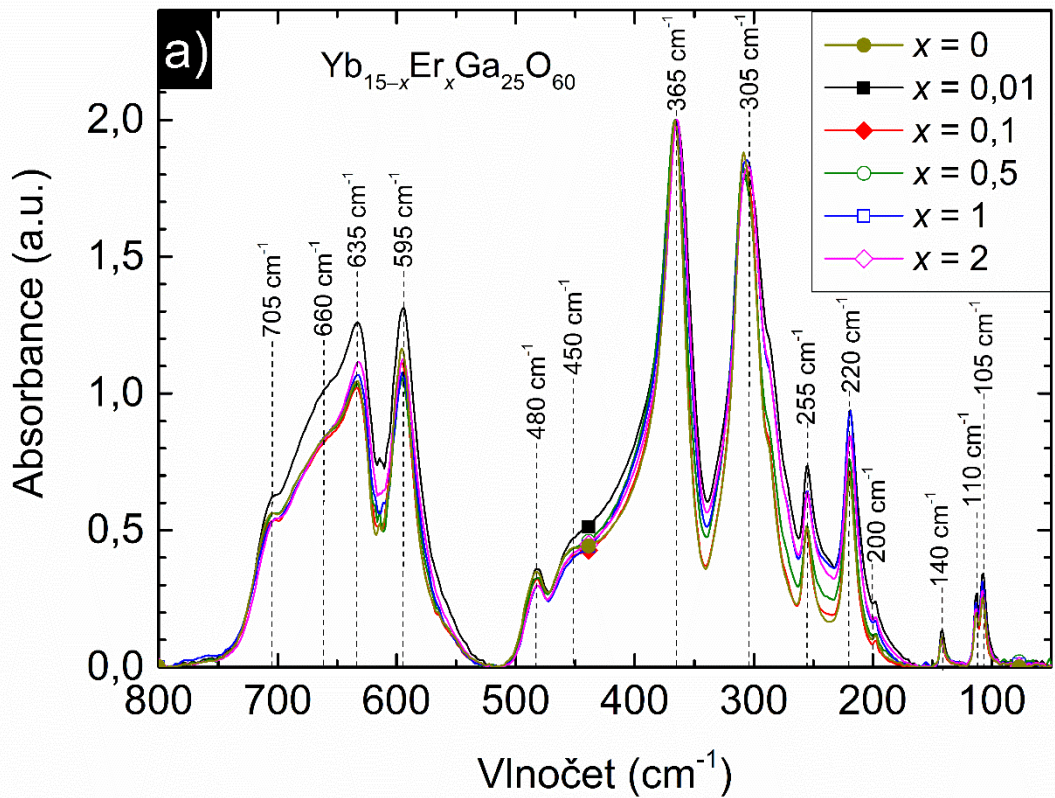
Tab. 5. Průměrné meziiontové vzdálenosti iontů  $\text{Er}^{3+}$  ( $R_{\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}}$ ) v  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Ho}^{3+}$  ( $R_{\text{Ho}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}}$ ) v  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  nanokrystalických granátech.

$x$ (at. %)	$R_{\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}}$ v	$R_{\text{Ho}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}}$ v
	$\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (Å)	$\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ (Å)
0,01	24,4	24,4
0,1	11,3	11,3
0,5	6,6	6,6
1	5,2	5,3
2	4,2	4,2

Infračervená ATR spektra nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  zobrazuje Obr. 21 a). Infračervená ATR spektra nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  pak

zobrazuje Obr. 21 b). Spektra všech studovaných granátů jsou vzájemně velice podobná a obsahují absorpční pásy odpovídající pro každý vzorek přibližně stejným vlnočtům. Přiřazení absorpčních pásů jednotlivým strukturním jednotkám je provedeno na základě výsledků prezentovaných v literatuře [102–106] a je následující. Pásy při  $\approx 705$  a  $\approx 660$   $\text{cm}^{-1}$ , přítomné jako ramena pásu, společně s pásy při  $\approx 635$  a  $\approx 595$   $\text{cm}^{-1}$ , lze přiřadit antisymetrickým valenčním  $\nu_3$  vibracím tetraedrů  $\text{GaO}_4$ . Pás při  $\approx 480$   $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit kombinacím antisymetrických valenčních  $\nu_3$  vibrací tetraedrů  $\text{GaO}_4$  a oktaedrů  $\text{GaO}_6$ . Pás při  $\approx 450$   $\text{cm}^{-1}$ , přítomný jako rameno pásu, odpovídá antisymetrickým valenčním  $\nu_3$  vibracím oktaedrů  $\text{GaO}_6$ . Následující dva nejintenzivnější pásy při  $\approx 365$  a  $\approx 305$   $\text{cm}^{-1}$ , společně s pásy při  $\approx 255$  a  $\approx 220$   $\text{cm}^{-1}$ , odpovídají kombinacím čtyř příspěvků – rotacím tetraedrů  $\text{GaO}_4$ , antisymetrickým kývavým  $\nu_4$  vibracím tetraedrů  $\text{GaO}_4$ , translacím oktaedrů  $\text{GaO}_6$  a antisymetrickým kývavým  $\nu_4$  vibracím oktaedrů  $\text{GaO}_6$ . Pásy při  $\approx 200$  a  $\approx 140$   $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit translacím dodekaedrů  $\text{YbO}_8$ . Poslední dva přítomné pásy při  $\approx 110$  a  $\approx 105$   $\text{cm}^{-1}$  odpovídají kombinaci translací tetraedrů  $\text{GaO}_4$ , oktaedrů  $\text{GaO}_6$  a dodekaedrů  $\text{YbO}_8$ . V ATR spektrech studovaných granátů nebyly zaznamenány žádné absorpční pásy, které by odpovídaly přítomnosti izolovaných strukturních jednotek obsahujících  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ . Na základě toho a na základě blízkého iontového poloměru kationtů  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$  ( $r_{\text{Er}^{3+}}^{Z=8} = 1,004$  Å;  $r_{\text{Ho}^{3+}}^{Z=8} = 1,015$  Å;  $r_{\text{Yb}^{3+}}^{Z=8} = 0,985$  Å) se předpokládá, že kationty  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  nahrazují v dodekaedrických pozicích kationty  $\text{Yb}^{3+}$  ze stejné skupiny periodické soustavy. Pro porovnání, iontový poloměr kationtu  $\text{Ga}^{3+}$  v oktaedrické či tetraedrické pozici je výrazně nižší ( $r_{\text{Ga}^{3+}}^{Z=6} = 0,620$  Å;  $r_{\text{Ga}^{3+}}^{Z=4} = 0,470$  Å) [48]. Hodnota  $\hbar\omega_{\max}$  pro studované granáty činí  $\approx 705$   $\text{cm}^{-1}$ .

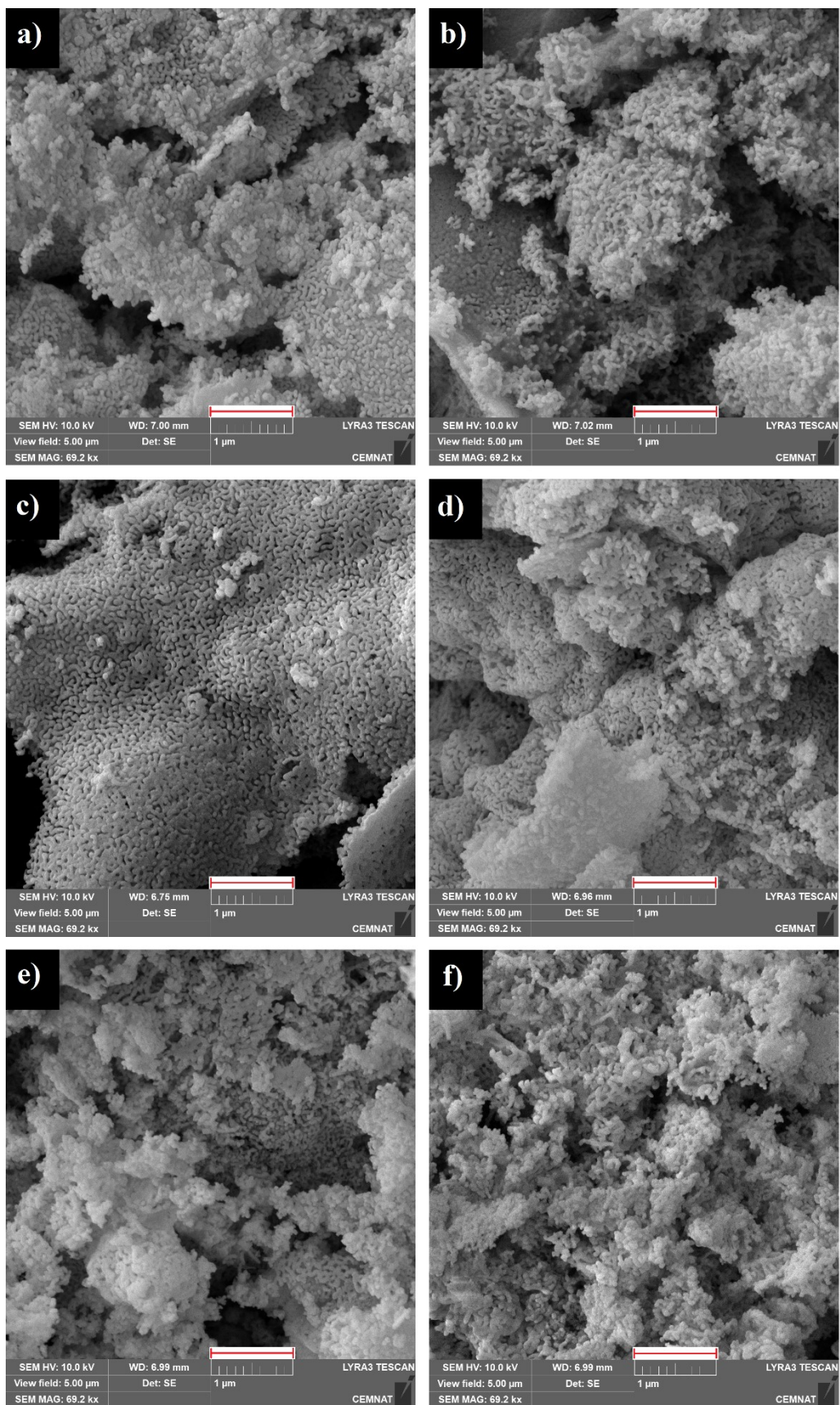




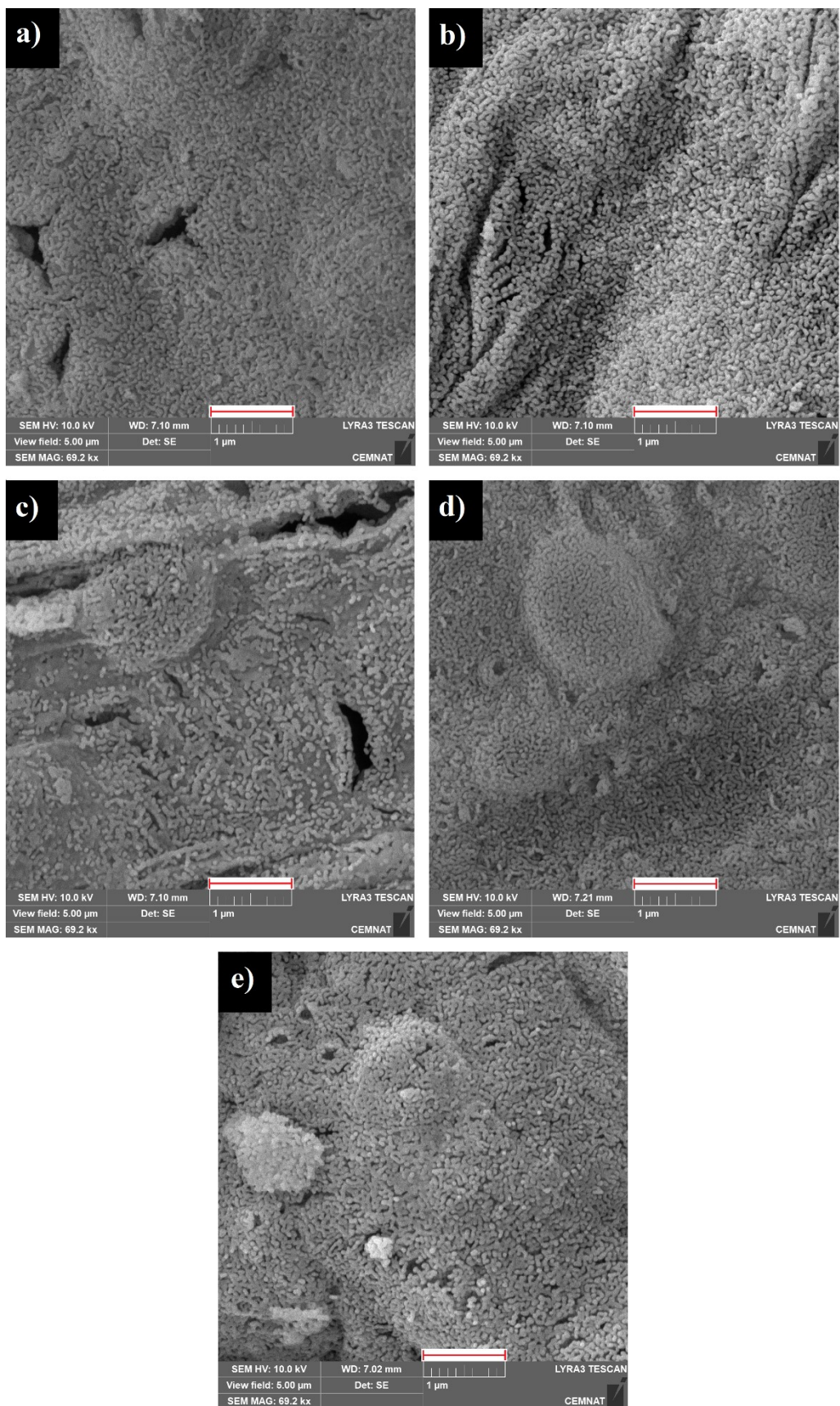
Obr. 21. ATR spektra nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (a) a  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (b). Spektra jsou pro přehled normalizována na nejintenzivnější pás při  $\approx 365 \text{ cm}^{-1}$ .

Snímky ze SEM zobrazuje Obr. 22 pro vzorky řady  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a Obr. 23 pro vzorky řady  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ). Ze snímků všech připravených vzorků je patrné, že tyto vzorky jsou tvořeny vysoce porézními agregáty, což je typické pro nanokrystalické materiály připravované sol-gel spalovacími metodami, jak bylo uvedeno v kapitole 2.2.1.1 [38]. U vzorku  $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (Obr. 23 c)) je navíc patrná méně vyvinutá mikrostruktura v porovnání s ostatními vzorky. Toto potvrzuje i nejmenší stanovená hodnota střední velikosti krystalitů ( $D = 27,3 \pm 0,2$  nm) a mřížkového parametru ( $a = 12,1968 \pm 0,0004$  Å) pro tento vzorek v porovnání s ostatními vzorky (viz Tab. 3, Tab. 4 a Obr. 20).

Chemické složení stanovené pomocí EDX uvádí společně s teoretickým složením Tab. 6 pro vzorky řady  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a Tab. 7 pro vzorky řady  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ). Dopanty  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  nebyly stanoveny ve vzorcích  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , a  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  kvůli jejich nízkému obsahu (pod detekčním limitem použité techniky EDX). Vzhledem k chybě ve stanoveném složení pomocí EDX ( $\approx \pm 1$  at. %) a vzhledem k tomu, že studované materiály jsou oxidy, lze konstatovat, že byla dosažena dobrá shoda stanoveného a teoretického chemického složení všech vzorků.



Obr. 22. Snímky ze SEM vzorků  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Yb}_{14.99}\text{Er}_{0.01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (b),  $\text{Yb}_{14.9}\text{Er}_{0.1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (c),  $\text{Yb}_{14.5}\text{Er}_{0.5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (d),  $\text{Yb}_{14}\text{Er}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (e) a  $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (f). Měřítka je 1000 nm.



Obr. 23. Snímky ze SEM vzorků  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (a),  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (b),  $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (c),  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (d) a  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (e). Měřítka je 1000 nm.

Tab. 6. Teoretické a experimentálně stanovené chemické složení nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ). Chyba ve stanoveném složení je  $\approx \pm 1$  at. %.

$x$		Yb (at. %)	Er (at. %)	Ga (at. %)	O (at. %)
0	Teoretické složení	15	0	25	60
	Stanovené složení	15,8	–	24,7	59,5
0,01	Teoretické složení	14,99	0,01	25	60
	Stanovené složení	16,1	–	25,3	58,6
0,1	Teoretické složení	14,9	0,1	25	60
	Stanovené složení	14,9	–	25,0	60,1
0,5	Teoretické složení	14,5	0,5	25	60
	Stanovené složení	16,0	0,5	25,5	58,0
1	Teoretické složení	14,0	1,0	25	60
	Stanovené složení	15,8	1,1	25,5	57,6
2	Teoretické složení	13,0	2,0	25	60
	Stanovené složení	13,8	2,1	25,3	58,8

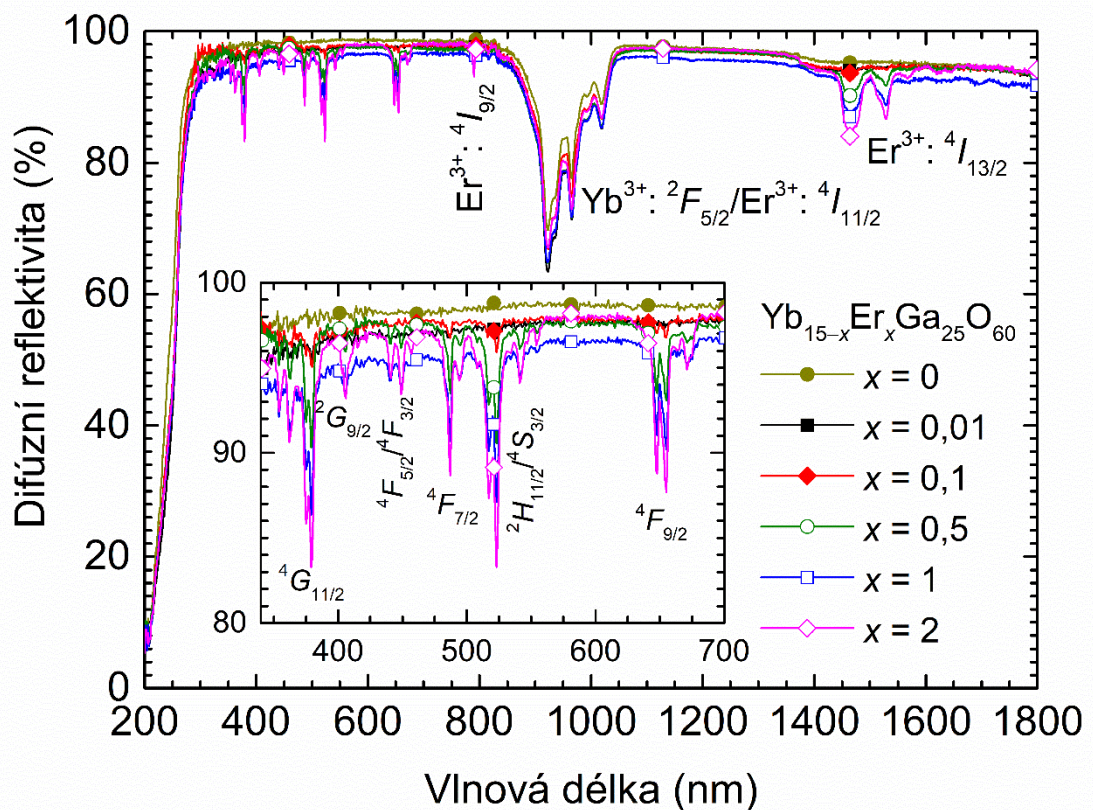
Tab. 7. Teoretické a experimentálně stanovené chemické složení nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ). Chyba ve stanoveném složení je  $\approx \pm 1$  at. %.

$x$		Yb (at. %)	Ho (at. %)	Ga (at. %)	O (at. %)
0,01	Teoretické složení	14,99	0,01	25	60
	Stanovené složení	15,8	–	24,6	59,6
0,1	Teoretické složení	14,9	0,1	25	60
	Stanovené složení	16,7	–	25,7	57,6
0,5	Teoretické složení	14,5	0,5	25	60
	Stanovené složení	16,6	0,6	24,4	58,4
1	Teoretické složení	14,0	1,0	25	60
	Stanovené složení	14,2	1,0	24,3	60,5
2	Teoretické složení	13,0	2,0	25	60
	Stanovené složení	13,3	2,0	24,6	60,1

## 5.2 Optické vlastnosti nanokrystalických granátů $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ dopovaných ionty $\text{Er}^{3+}$ a nedopovaného $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

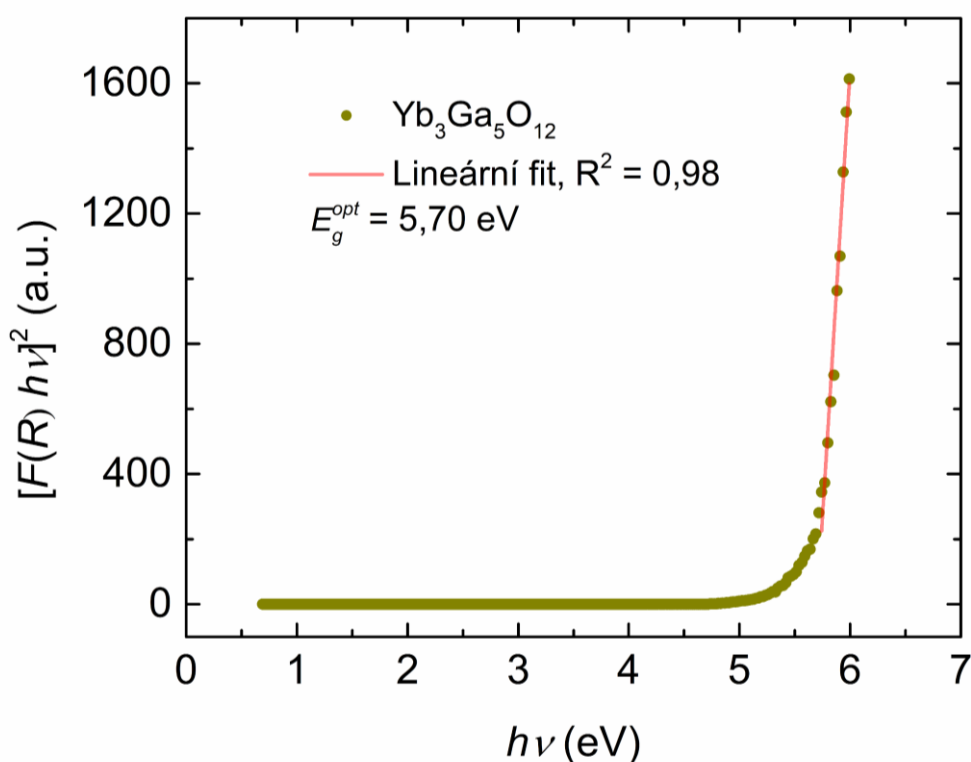
### 5.2.1 Difúzní reflektivita

Spektrum difúzní reflektivity vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) zobrazuje Obr. 24. Všechny vzorky vykazují vysokou optickou reflektivitu ve studované oblasti s absorpčními pásy danými  $4f \leftrightarrow 4f$  elektronovými přechody přítomných  $\text{Ln}^{3+}$ . Absorpční pásy dané přítomností iontů  $\text{Er}^{3+}$  pochází z přechodů GSA ze základní hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{15/2}$  na excitované hladiny:  $^4I_{13/2}$  ( $\lambda \approx 1500$  nm),  $^4I_{9/2}$  ( $\lambda \approx 800$  nm),  $^4F_{9/2}$  ( $\lambda \approx 655$  nm),  $^4S_{3/2}$  ( $\lambda \approx 545$  nm),  $^2H_{11/2}$  ( $\lambda \approx 520$  nm),  $^4F_{7/2}$  ( $\lambda \approx 490$  nm),  $^4F_{5/2}/^4F_{3/2}$  ( $\lambda \approx 450$  nm),  $^2G_{9/2}$  ( $\lambda \approx 410$  nm) a  $^4G_{11/2}$  ( $\lambda \approx 375$  nm). Nejintenzivnější absorpční pás při  $\lambda \approx 850$ – $1050$  nm je dán přítomností vysokého obsahu iontů  $\text{Yb}^{3+}$  a pochází z přechodu GSA  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ . Tento pás ještě překrývá méně intenzivní absorpční pás přechodu GSA iontu  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  ( $\lambda \approx 990$  nm). Silná absorpce v oblasti  $\lambda < 300$  nm je dána fundamentální absorpcí hostitelského materiálu  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .



Obr. 24. Spektrum difúzní reflektivity nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Vložený graf zobrazuje detail spektra v oblasti 340–700 nm.

Obr. 25 uvádí spektrum difúzní reflektivity po aplikaci Kubelkovy-Munkovy teorie pro nedopovaný vzorek  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . Stanovená hodnota  $E_g^{opt}$  činí 5,70 eV, což řadí  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  mezi materiály se širokým zakázaným pásem, které jsou jako luminofovy velice vhodné. Pro srovnání, hodnota  $E_g^{opt}$  široce používaného granátu  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  je vyšší ( $E_g^{opt} \approx 8,1$  eV [107]), avšak pro  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  je uvedena podobná hodnota ( $E_g^{opt} = 5,66$  eV [108]) a pro  $\text{Y}_3\text{In}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  je uvedena nižší hodnota ( $E_g^{opt} = 4,98$  eV [98]). Rovněž některé binární oxidy mají nižší hodnotu  $E_g^{opt}$ , např.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $E_g^{opt} \approx 4,8$  eV [109]),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $E_g^{opt} \approx 5,2$  eV [110]), nebo  $\text{ZnO}$  ( $E_g^{opt} \approx 3,6$  eV [111]).

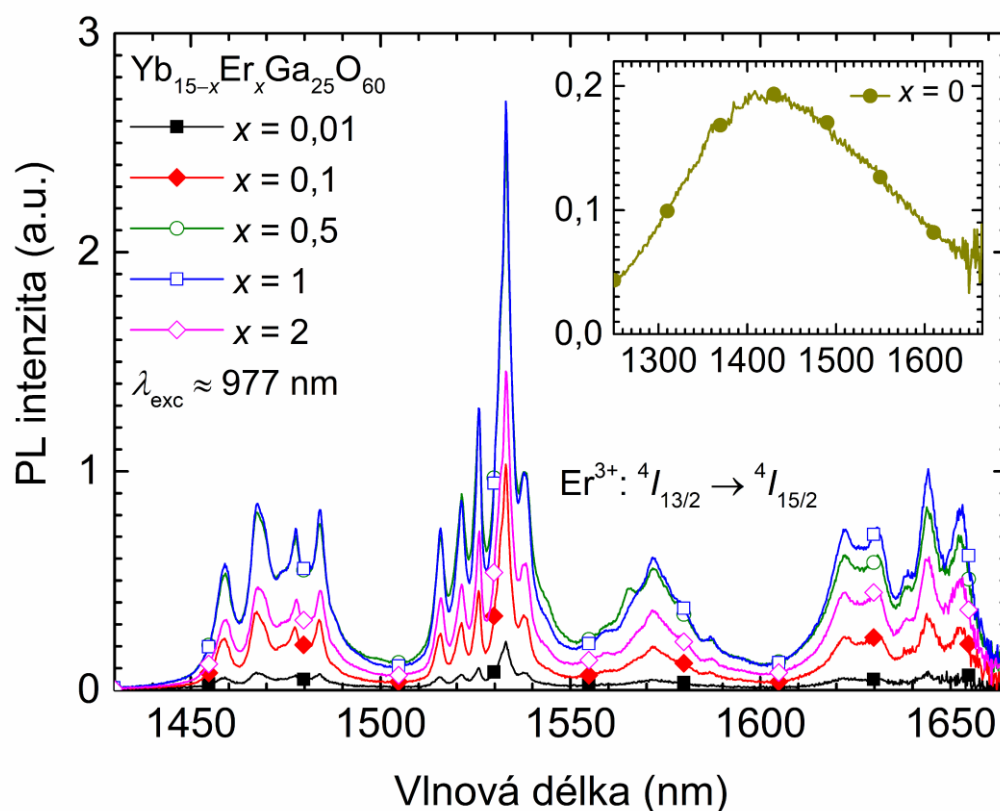


Obr. 25. Transformované spektrum difúzní reflektivity podle Kubelkovy-Munkovy teorie pro nanokrystalický  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  a stanovení  $E_g^{opt}$ .

### 5.2.2 Fotoluminiscenční vlastnosti

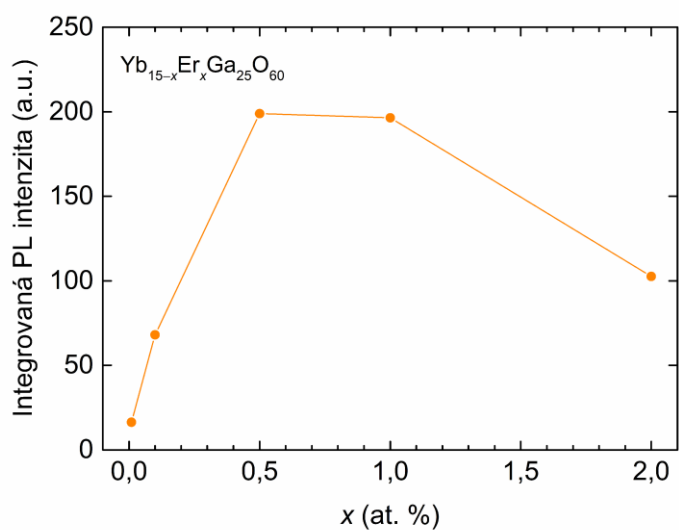
Stokesova emisní spektra vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) v blízké infračervené oblasti, odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , zobrazuje Obr. 26. Integrovaná fotoluminiscenční (PL) intenzita roste s rostoucím obsahem  $\text{Er}^{3+}$  až do koncentrace  $x = 0,5$ , jak je patrné z Obr. 27. Integrovaná PL intenzita vzorku  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  je srovnatelná se vzorkem  $\text{Yb}_{14}\text{Er}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a pro vzorek  $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  je patrný výrazný

pokles integrované PL intenzity, který lze přisoudit koncentračnímu zhášení [79, 90]. U nedopovaného vzorku  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  bylo překvapivě zaznamenáno relativně málo intenzivní, avšak širokospektrální emisní spektrum v rozsahu  $\approx 1250\text{--}1650$  nm, jak zobrazuje vložený graf v Obr. 26. Původ tohoto širokospektrálního emisního spektra není zcela jasný, avšak může být přisouzen přítomnosti defektů či nečistot [112], jejichž obsah je pod mezí detekce použité metody EDX. Z důvodu snahy objasnit původ tohoto emisního spektra byl vzorek  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  charakterizován ve formě slinuté tablety pomocí impedanční spektroskopie (výsledky viz Příloha A níže).



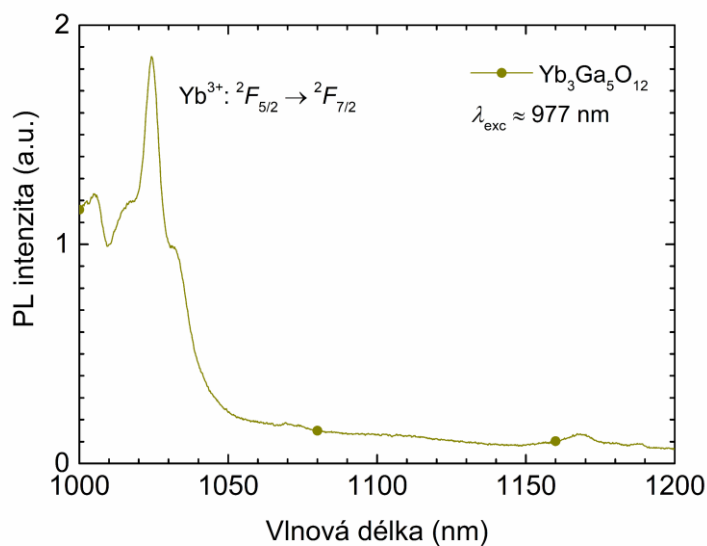
Obr. 26. Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Er}^{3+}: ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$  nm a při  $P = 100$  mW ( $I_{\text{exc}} = 0,25$  W·cm<sup>-2</sup>). Vložený graf zobrazuje širokospektrální emisní spektrum nedopovaného  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .





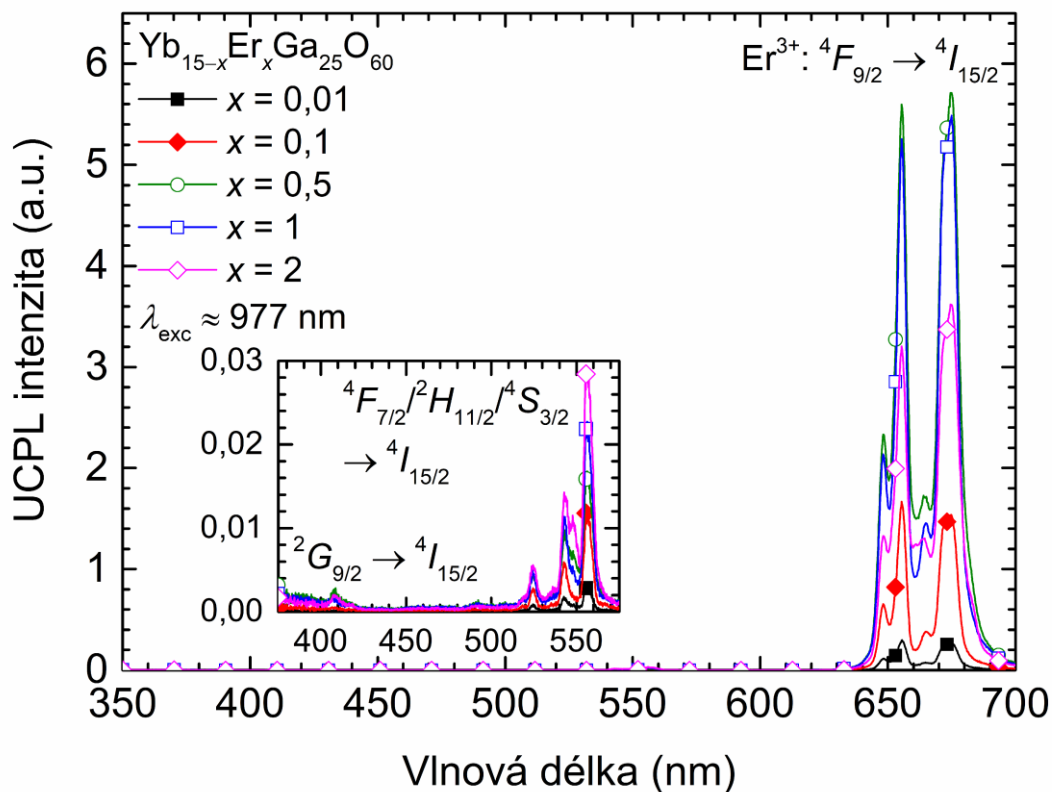
Obr. 27. Závislost integrované PL intenzity emisního spektra pocházejícího z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ .

Stokesovo emisní spektrum nedopovaného vzorku  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  v blízké infračervené oblasti pocházející z emisního přechodu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  uvádí Obr. 28. Nejvyšší intenzita emisního pásu odpovídá  $\lambda_{\text{em}} = 1024 \text{ nm}$ , přičemž při této vlnové délce byly změřeny křivky doznívání všech studovaných vzorků, jak bude níže uvedeno.

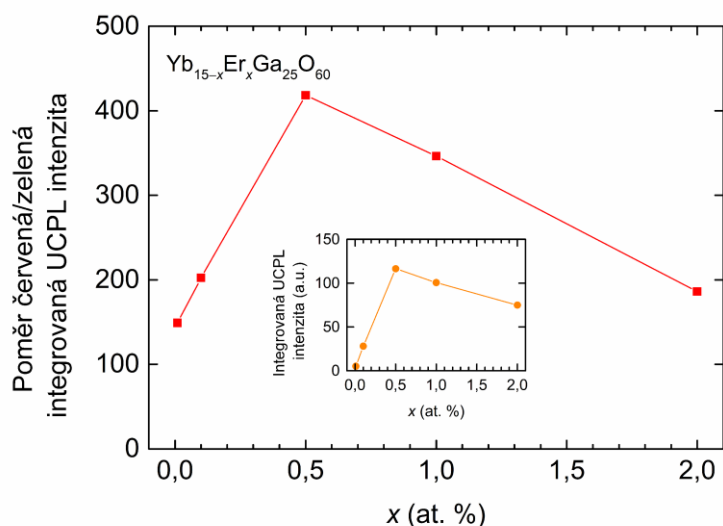


Obr. 28. Stokesovo emisní spektrum nanokrystalického granátu  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977 \text{ nm}$  a při  $P = 100 \text{ mW}$  ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Anti-Stokesova (upkonverzní) emisní spektra vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) ve viditelné oblasti zobrazuje Obr. 29. Jak je z těchto spekter patrné, dominantní emisní pásy se nachází v „červené“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 630\text{--}700$  nm) a pochází z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Dále jsou po přiblížení (viz vložený graf v Obr. 29) patrné výrazně méně intenzivní emisní pásy, které se nachází v „zelené“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 490\text{--}570$  nm), pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  a v „modré“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 410$  nm), pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Poměr ploch UCPL emisních spekter „červené“ oblasti vůči „zelené“ oblasti má pro vzorek  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  hodnotu  $\approx 150$  a s rostoucím obsahem  $\text{Er}^{3+}$  roste a dosahuje maxima pro vzorek  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $\approx 400$ ), jak zobrazuje Obr. 30. Následuje pokles tohoto poměru s  $x > 0,5$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  na hodnotu  $\approx 180$  pro vzorek  $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Poměr ploch UCPL emisních spekter „červené“ oblasti vůči „zelené“ oblasti je však pro všechny studované vzorky  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  velmi vysoký ve srovnání např. s nanočásticemi  $\alpha\text{-NaYF}_4$  dopovanými 1 at. %  $\text{Er}^{3+}$  a různou koncentrací  $\text{Yb}^{3+}$  [77], či ve srovnání s nanočásticemi  $\text{YbOCl}$  dopovanými různou koncentrací  $\text{Er}^{3+}$  [113]. Vložený graf v Obr. 30 zobrazuje průběh celkové integrované UCPL intenzity s rostoucím obsahem  $\text{Er}^{3+}$ . Maximum integrované UCPL intenzity je pro vzorek  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , což odpovídá maximální hodnotě poměru „červené“ vůči „zelené“ integrované UCPL intenzitě. Následný pokles celkové integrované UCPL intenzity s  $x > 0,5$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  není tak výrazný jako pokles poměru „červené“ vůči „zelené“ integrované UCPL intenzitě, což je dáno tím, že UCPL intenzita emisních spekter v „zelené“ oblasti s rostoucím  $x$  stále roste až do hodnoty  $x = 2$ . To svědčí o zcela odlišném mechanismu populace energetických hladin  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$  a  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2}$ , který bude diskutován v další kapitole.

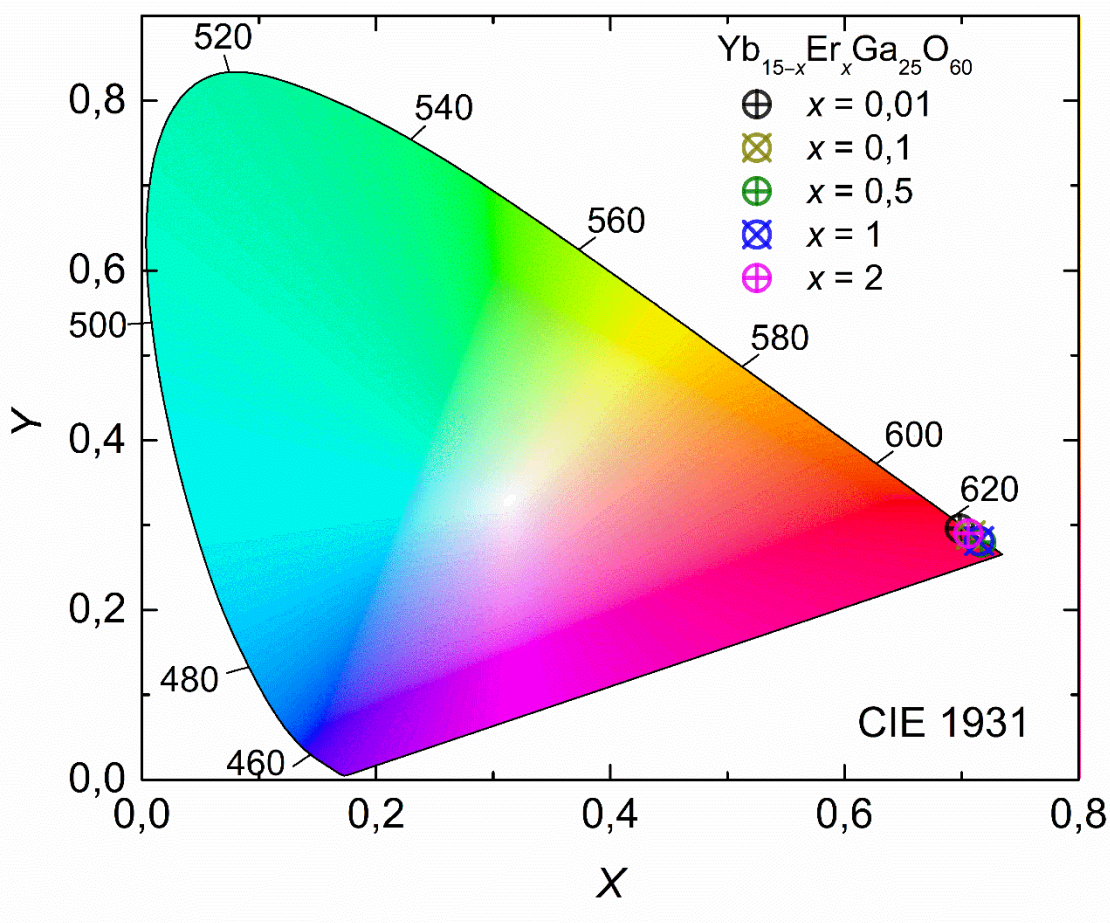


Obr. 29. Anti-Stokesova emisní spektra nanokrytalických granátů Yb<sub>15-x</sub>Er<sub>x</sub>Ga<sub>25</sub>O<sub>60</sub>. Měřeno při  $\lambda_{exc} \approx 977 \text{ nm}$  a při  $P = 100 \text{ mW}$  ( $I_{exc} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje detail spekter v oblasti 375–575 nm.



Obr. 30. Závislost poměru „červené“ vůči „zelené“ integrované UCPL intenzitě UCPL emisního spektra pro nanokrytalické granáty Yb<sub>15-x</sub>Er<sub>x</sub>Ga<sub>25</sub>O<sub>60</sub>. Vložený graf zobrazuje závislost celkové integrované UCPL intenzity.

Z UCPL emisních spekter všech studovaných vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) z Obr. 29 lze předpokládat, že se jedná o UCPL v „tmavě červené“ oblasti, což potvrzuje pozice parametrů  $(x, y)$  těchto vzorků v diagramu chromatičnosti CIE 1931 prezentovaného na Obr. 31. Parametry diagramu chromatičnosti CIE 1931  $(x, y)$  z UCPL emisních spekter uvádí společně s vypočtenými hodnotami kolorimetrické čistoty ( $CP$ ) Tab. 8. Všechny studované vzorky  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  vykazují velmi vysoké hodnoty  $CP$ , přičemž podle očekávání (podle nejvyšší hodnoty poměru „červené“ vůči „zelené“ integrované UCPL intenzitě) je nejvyšší hodnota  $CP$  pro vzorek  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $CP = 99,2 \%$ ). Hodnoty  $CP$  všech studovaných vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  jsou blízké standardu zdroje červeného záření a vzorky se tak z tohoto hlediska jeví jako velice vhodné pro zobrazování biologických struktur či jako jedna ze složek pro konstrukci bílých LED diod [113, 114].

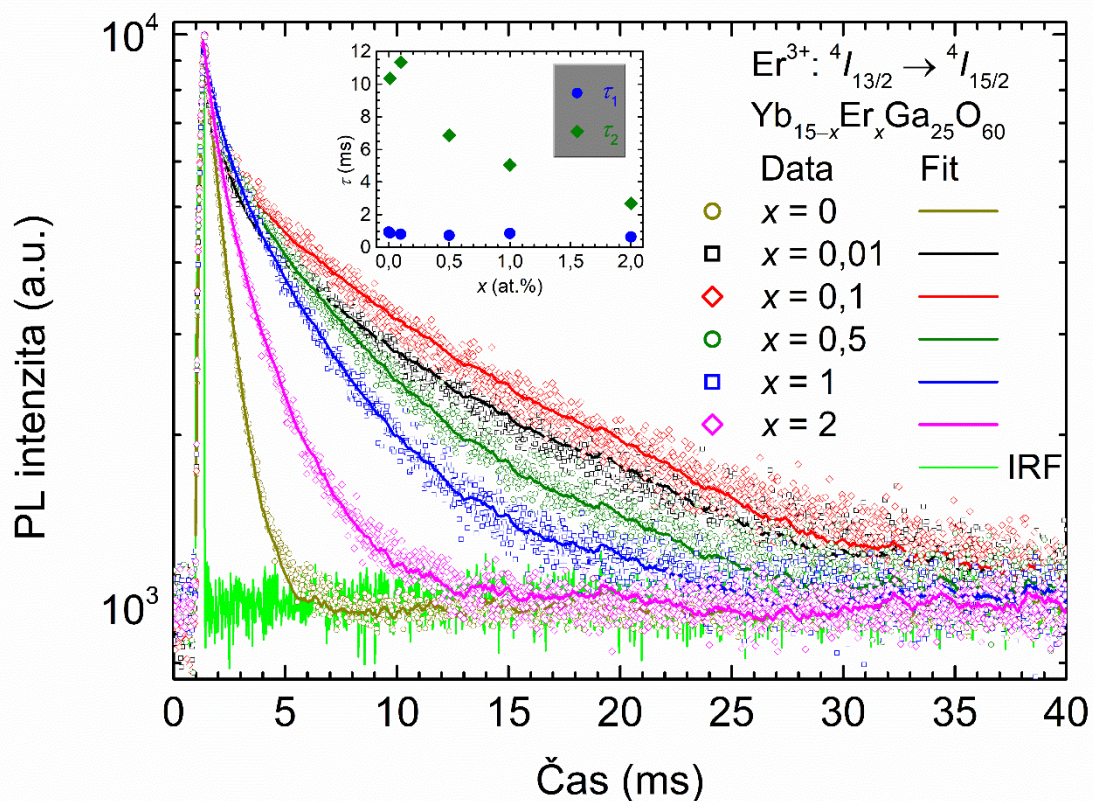


Obr. 31. Diagram chromatičnosti CIE 1931 pro UCPL emisi nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ .

Tab. 8. Parametry diagramu chromatičnosti CIE 1931 ( $x; y$ ) a vypočtené hodnoty kolorimetrické čistoty ( $CP$ ) pro UCPL emisi nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ .

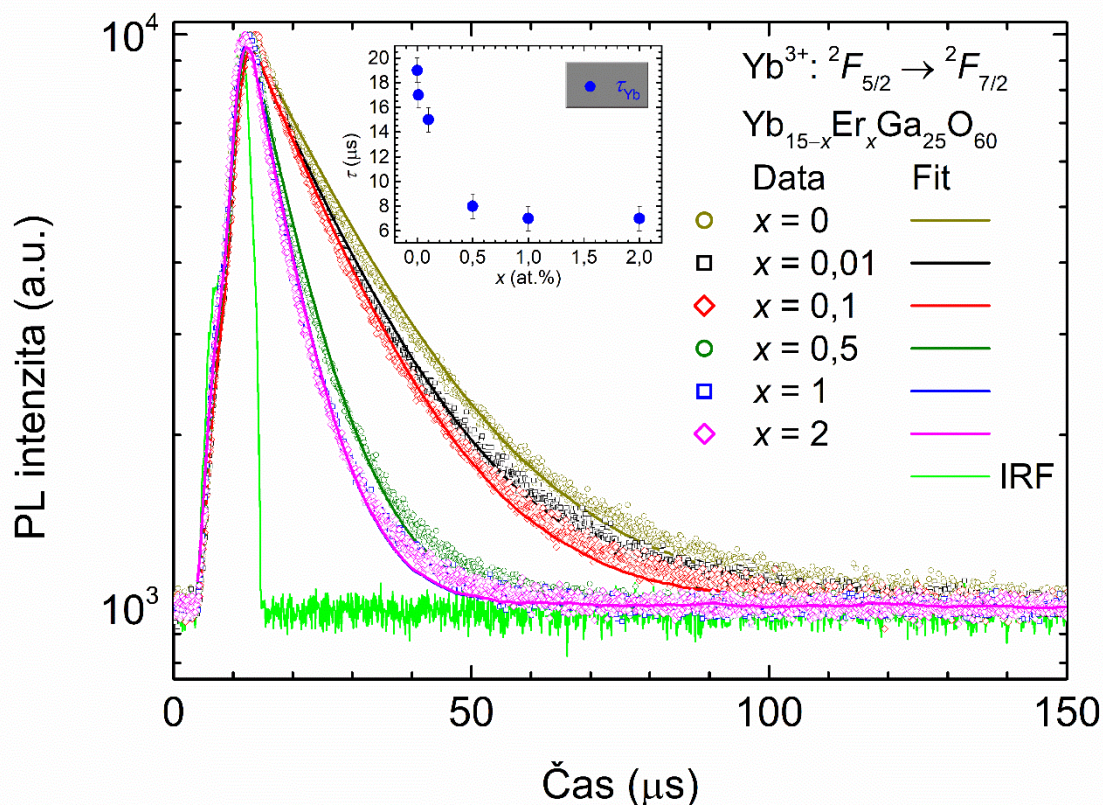
$x$ (at. %)	Parametry vzorků z diagramu chromatičnosti CIE 1931 ( $x; y$ )	$CP$ (%)
0,01	0,6985; 0,2959	98,7
0,1	0,7079; 0,2880	98,8
0,5	0,7167; 0,2795	99,2
1	0,7150; 0,2812	98,8
2	0,7057; 0,2899	99,0

Křivky dozívání fotoluminiscence vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  zobrazuje pro elektronový přechod  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  Obr. 32, pro elektronový přechod  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  Obr. 33 a pro elektronový přechod  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  Obr. 34. Výsledné hodnoty dob života luminiscence pro jednotlivé elektronové přechody pak uvádí Tab. 9 a graficky zobrazují v závislosti na obsahu  $\text{Er}^{3+}$  vložené grafy v Obr. 32–34. Dekonvoluce křivek dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (Obr. 32, Tab. 9) vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) prokázala přítomnost dvou složek doby života – krátké, označované  $\tau_1({}^4I_{13/2})$  a dlouhé, označované  $\tau_2({}^4I_{13/2})$ . U nedopovaného vzorku  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  byla zaznamenána pouze jedna složka  $\tau$ , kterou lze přiřadit ke krátké složce  $\tau_1({}^4I_{13/2})$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ), vzhledem k její blízké hodnotě ( $\approx 0,945$  ms). Krátká složka  $\tau_1({}^4I_{13/2})$ , jejíž hodnoty se u všech vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  příliš nemění, tak pravděpodobně pochází z neznámých opticky aktivních center, způsobujících pozorovanou širokospektrální emisi u vzorku  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (viz vložený graf v Obr. 26). Oproti tomu dlouhá složka  $\tau_2({}^4I_{13/2})$  vykazuje hodnoty srovnatelné s hodnotami uváděnými i pro další nanokrystalické granáty dopované  $\text{Er}^{3+}$  [115] či kodopované  $\text{Er}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$  [69] a pochází tedy z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Hodnoty  $\tau_2({}^4I_{13/2})$  se dále výrazně mění s měnící se koncentrací  $\text{Er}^{3+}$ . Nejprve je pozorován nárůst  $\tau_2({}^4I_{13/2})$  z hodnoty  $\approx 10,35$  ms (pro vzorek  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ) na hodnotu  $\approx 11,34$  ms (pro vzorek  $\text{Yb}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ), který může být způsoben zachycováním záření hostitelským materiálem [116]. Následuje výrazný pokles až na hodnotu  $\approx 2,69$  ms (pro vzorek  $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ), který je dán jednak procesy energetického přenosu  $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  jak bude rozebráno dále, tak i koncentračním zhášením [79, 90] u vzorku s nejvyšším obsahem  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ).



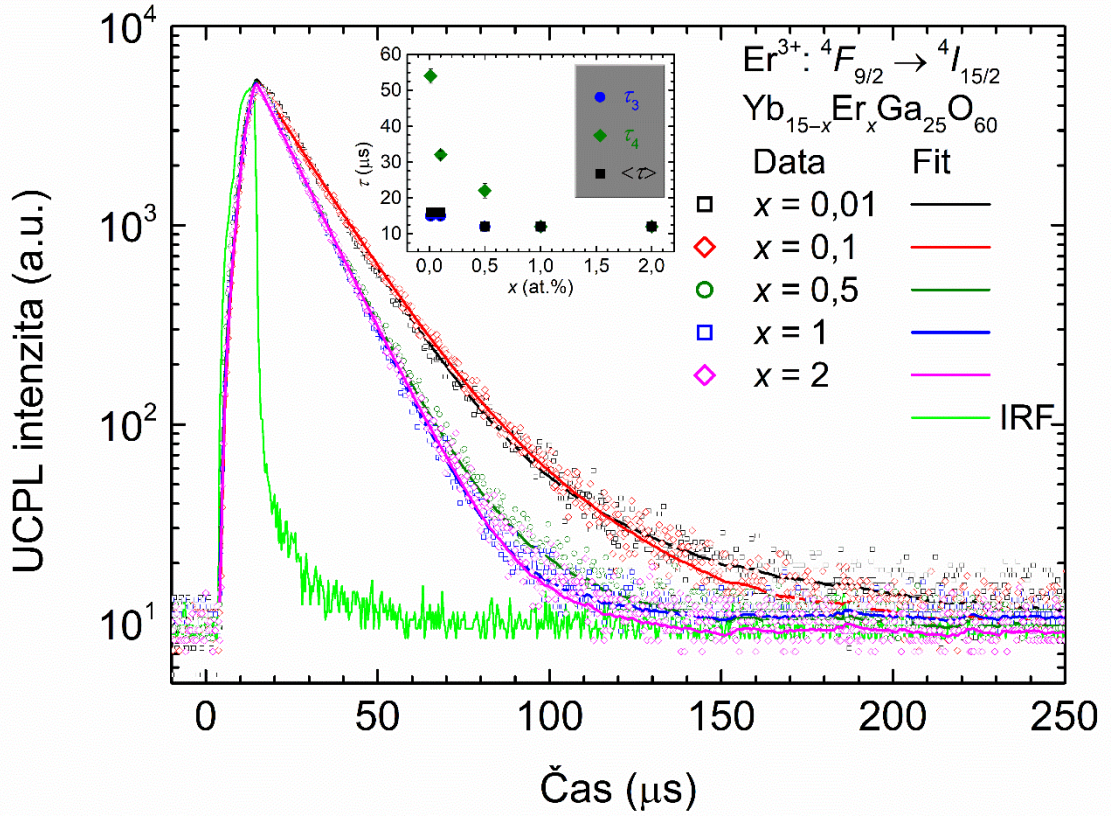
Obr. 32. Normalizované křivky doznívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$  nm a při  $P = 100$  mW ( $I_{\text{exc}} = 0,25$  W·cm<sup>-2</sup>). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot  $\tau_1({}^4I_{13/2})$  a  $\tau_2({}^4I_{13/2})$  na atomární koncentraci dopantu.

Dekonvoluce křivek doznívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (Obr. 33, Tab. 9) vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) prokázala přítomnost jedné složky doby života označované  $\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})$ . Hodnoty  $\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})$  jsou velice nízké, přestože se jedná o Stokesův přechod z první excitované hladiny na základní hladinu. To je dané zejména velmi vysokou koncentrací  $\text{Yb}^{3+}$  ve všech studovaných vzorcích (viz Tab. 6), kdy ke koncentračnímu zhášení [79, 90] zářivého přechodu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  zde dochází ve všech těchto vzorcích. Postupný pokles hodnot  $\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})$  z  $\approx 19$   $\mu\text{s}$  (pro vzorek  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) až na  $\approx 7$   $\mu\text{s}$  (pro vzorek  $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ) lze přisoudit rostoucí účinnosti procesu energetického přenosu  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  s rostoucí koncentrací  $\text{Er}^{3+}$ .



Obr. 33. Normalizované křivky dozínání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977 \text{ nm}$  a při  $P = 100 \text{ mW}$  ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot  $\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})$  na atomární koncentraci dopantu.

Dekonvoluce křivek dozínání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (Obr. 34, Tab. 9) vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) prokázala přítomnost dvou složek doby života pro vzorky  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  označovaných  $\tau_3({}^4F_{9/2})$  a  $\tau_4({}^4F_{9/2})$ . Pro vzorky  $\text{Yb}_{14}\text{Er}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  byla zaznamenána přítomnost jedné složky doby života, která může být přiřazena ke složce  $\tau_3({}^4F_{9/2})$  či  $\tau_4({}^4F_{9/2})$  vzorků  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Přítomnost pouze jedné složky doby života pro vzorky  $\text{Yb}_{14}\text{Er}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  lze zdůvodnit možným zkrácením druhé složky doby života pod detekční limit přístroje. S rostoucí koncentrací  $\text{Er}^{3+}$  od 0,01 at. % do 0,5 at. % je patrný pokles hodnot  $\tau_3({}^4F_{9/2})$ ,  $\tau_4({}^4F_{9/2})$  i vypočtené průměrné doby života  $\langle \tau \rangle({}^4F_{9/2})$ , který lze opět přisoudit rostoucí účinnosti procesu energetického přenosu  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ .



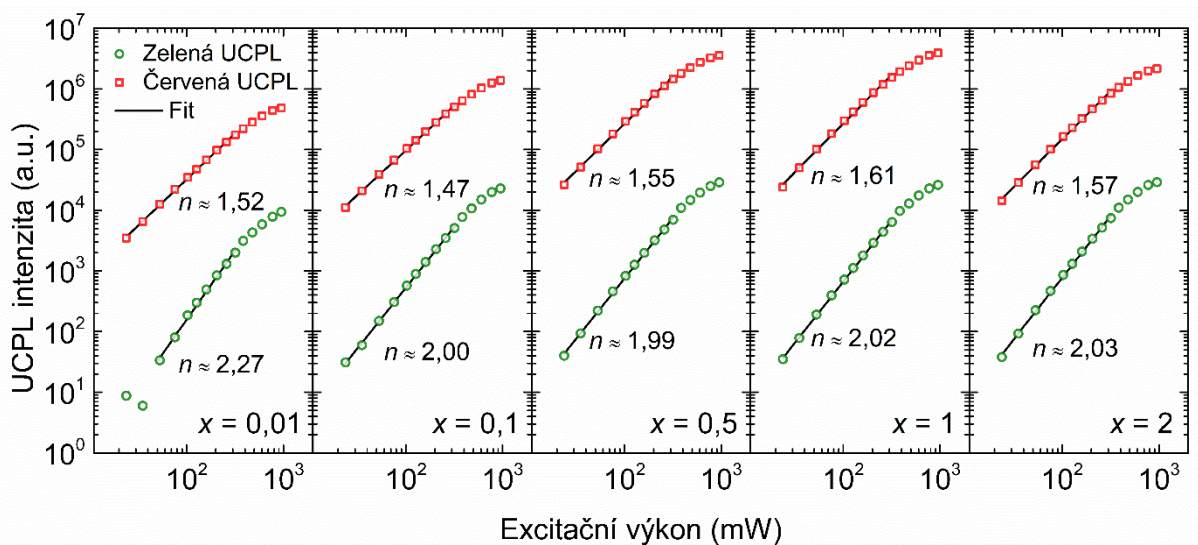
Obr. 34. Normalizované křivky doznívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  pro nanokrytalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977 \text{ nm}$  a při  $P = 100 \text{ mW}$  ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot  $\tau_3({}^4F_{9/2})$ ,  $\tau_4({}^4F_{9/2})$  a  $\langle\tau\rangle({}^4F_{9/2})$  na atomární koncentraci dopantu.

Tab. 9. Hodnoty dob života fotoluminiscence pocházející z elektronových přechodů  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$   $\{\tau_1({}^4I_{13/2})$  a  $\tau_2({}^4I_{13/2})\}$ ,  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$   $\{\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})\}$  a  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$   $\{\tau_3({}^4F_{9/2})$  a  $\tau_4({}^4F_{9/2})\}$ .  $\langle\tau\rangle({}^4F_{9/2})$  značí průměrnou dobu života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  vypočtenou z hodnot  $\tau_3({}^4F_{9/2})$  a  $\tau_4({}^4F_{9/2})$  podle vztahu (13).

$x$ (at. %)	$\tau_1$ ( ${}^4I_{13/2}$ ) (ms)	$\tau_2$ ( ${}^4I_{13/2}$ ) (ms)	$\tau_{\text{Yb}}$ ( ${}^2F_{5/2}$ ) ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_3$ ( ${}^4F_{9/2}$ ) ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_4$ ( ${}^4F_{9/2}$ ) ( $\mu\text{s}$ )	$\langle\tau\rangle$ ( ${}^4F_{9/2}$ ) ( $\mu\text{s}$ )
0	0,945±0,03	—	19±1	—	—	—
0,01	0,87±0,02	10,35±0,06	17±1	15±1	54±2	16±1
0,1	0,80±0,02	11,34±0,05	15±1	15±1	32±1	16±1
0,5	0,73±0,03	6,86±0,04	8±1	12±1	22±2	12±1
1	0,86±0,03	5,04±0,04	7±1	12±1	12±1	—
2	0,63±0,02	2,69±0,03	7±1	12±1	12±1	—



Obr. 35 zobrazuje dvojitou logaritmickou závislost „zelené“ ( $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{7/2}^2 H_{11/2}^4 S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) a „červené“ ( $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) intenzity UCPL na excitačním výkonu vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ). Směrnice lineární části závislosti v oblasti nízkých excitačních výkonů určuje počet absorbovaných fotonů  $n$  v UCPL procesu podle vztahu (18). Pro „červenou“ UCPL se hodnota  $n$  u všech vzorků pohybuje v rozmezí  $\approx 1,5$  až  $\approx 1,6$ , což odpovídá dvou-fotonovému absorpčnímu procesu, potřebnému k populaci hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2}$ . U „zelené“ UCPL je patrný pokles hodnoty  $n$  z hodnoty  $\approx 2,3$  (pro vzorek  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ) na  $\approx 2,0$  (pro vzorek  $\text{Yb}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ). S  $x \geq 0,1$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  se hodnota  $n$  dále téměř nemění. Populace hladin  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{7/2}^2 H_{11/2}^4 S_{3/2}$  tak odpovídá tří-fotonovému absorpčnímu procesu u vzorku  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a dvou-fotonovému absorpčnímu procesu u vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s  $x > 0,01$ . To je v souladu s literaturou, kdy u „zelené“ UCPL v nanokrystalických oxidech dopovaných pouze ionty  $\text{Er}^{3+}$  [117, 118] byl zaznamenán pouze dvou-fotonový absorpční proces, zatímco zabudování vysokých koncentrací iontů  $\text{Yb}^{3+}$  vedle  $\text{Er}^{3+}$  [117, 119] vedlo i k tří-fotonovému absorpčnímu procesu. Redukci směrnice v oblasti vysokých excitačních výkonů u „zelené“ i „červené“ UCPL lze přisoudit kompetici mezi příspěvky ESA a ETU, saturačním efektům či jevům termálního zhašení [51, 58–60].



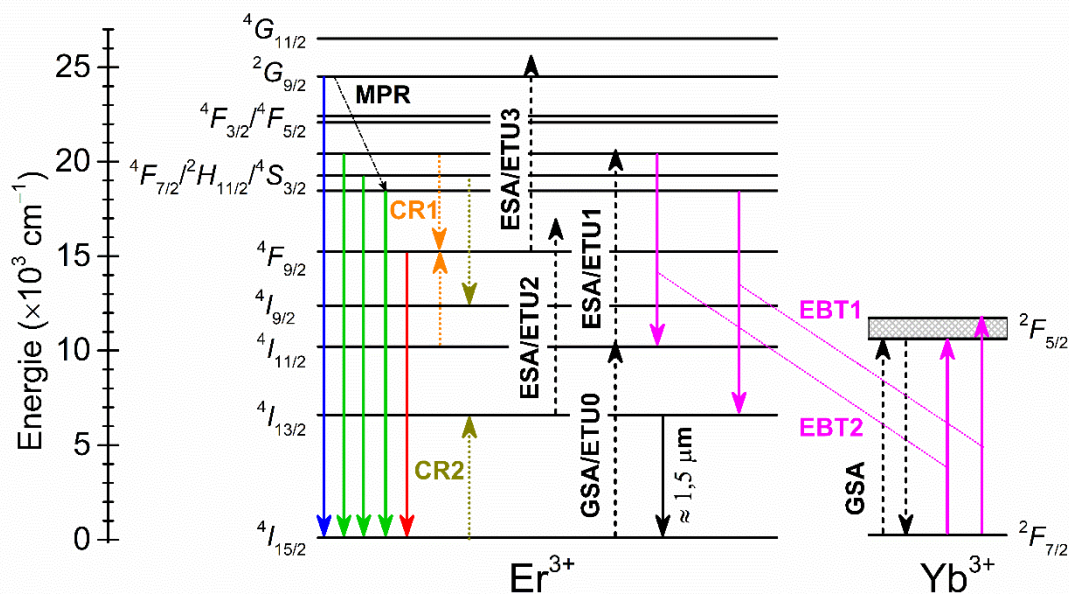
Obr. 35. Dvojitá logaritmická závislost „zelené“ ( $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{7/2}^2 H_{11/2}^4 S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) a „červené“ ( $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) intenzity UCPL na excitačním výkonu  $P$  pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ). Počet absorbovaných fotonů  $n$  je dán jako směrnice lineární části podle vztahu (18).

### 5.2.3 Mechanismus fotoluminiscence

Navržený mechanismus fotoluminiscence nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) při použití  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$  nm zobrazuje Obr. 36. Nejprve dochází souběžně

k procesu GSA u iontů  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  a  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ . Proces GSA (a následné procesy ESA) u iontů  $\text{Er}^{3+}$  jsou však zanedbatelné vzhledem k vysoké koncentraci iontů  $\text{Yb}^{3+}$  a zejména vzhledem k vysokému poměru iontů  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  ve všech studovaných vzorcích. Po procesu GSA u iontu  $\text{Yb}^{3+}$  následuje energetický přenos označený ETU0:  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2} + \text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{15/2} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} + \text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2}$ . Absorpcí druhého fotonu iontem  $\text{Yb}^{3+}$  dochází k energetickému přenosu označenému ETU1:  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2} + \text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} + \text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2}$ . Následuje zářivá rekombinace termálně spřažených hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , která však poskytuje velmi málo intenzivní „zelenou“ UCPL (viz Obr. 29). Důvodem je velice účinná depopulace hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$  nezářivými procesy CR a EBT, mající za výsledek emisi záření pozorovanou v „tmavě červené“ oblasti (viz Obr. 31). Probíhá proces CR1 mezi dvojicí iontů  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2} + {}^4F_{9/2}$  [76, 77]. Proces CR2 mezi dvojicí iontů  $\text{Er}^{3+}$  je následující:  ${}^2H_{11/2} + {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} + {}^4I_{13/2}$  [71, 76]. Zatímco proces CR1 účinně populuje hladinu  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{9/2}$  a zvyšuje tak intenzitu „červené“ UCPL (dané zářivou rekombinací  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ), proces CR2 populuje hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{9/2}$  a  ${}^4I_{13/2}$ . Proces CR2 tak rovněž vysvětluje zvýšení hodnoty  $\tau_2({}^4I_{13/2})$  u vzorku  $\text{Yb}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  oproti vzorku  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , jelikož k procesům CR dochází u vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  již při  $x \geq 0,1$ , u kterých průměrné meziiontové vzdálenosti  $R_{\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}}$  dosahují hodnot dostatečných pro tuto interakci ( $< 15 \text{ \AA}$ , viz Tab. 5) [81]. Proces EBT bude probíhat u všech studovaných vzorků, jelikož poměr  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  je ve všech vzorcích vysoký (1499 až 6,5). Proces EBT1 je následující:  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4S_{3/2} + \text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2} + \text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2}$  [72, 79, 80, 82, 83]. Může rovněž docházet k procesu EBT2:  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2} + \text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2} + \text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2}$  [119]. Z hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2}$  (populované procesem GSA/ETU0 či EBT2) rovněž dochází k procesu MPR na hladinu  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2}$ , jelikož zářivá rekombinace  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  při  $\lambda_{\text{em}} \approx 2,7 \text{ \mu m}$  [120] nebyla ve studovaných vzorcích pozorována. To je dáno nízkým počtem fononů ( $P = \frac{3600}{705} \approx 5$ ), potřebných pro uskutečnění zářivého přechodu. Zářivý Stokesův přechod  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  při  $\lambda_{\text{em}} \approx 1500 \text{ nm}$  byl však zaznamenán (viz Obr. 26). Z hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2}$  dále dochází interakcí se sousedními excitovanými ionty  $\text{Yb}^{3+}$  k excitaci na hladinu  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{9/2}$  energetickým přenosem ETU2:  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2} + \text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} + \text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{9/2}$ , čímž je opět populována hladina zodpovědná za „červenou“ UCPL. Následuje energetický přenos ETU3:  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2} + \text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{9/2} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} + \text{Er}^{3+}$ :  ${}^2G_{9/2}$ , jehož přítomnost je prokázána přítomností zářivého přechodu  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  při  $\lambda_{\text{em}} \approx 410 \text{ nm}$  (viz Obr. 29). Z hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^2G_{9/2}$  dochází k MPR na hladiny  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ , což vysvětluje pozorovaný tří-fotonový absorpční proces pro populaci hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$  u vzorku  $\text{Yb}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Pozorovaný

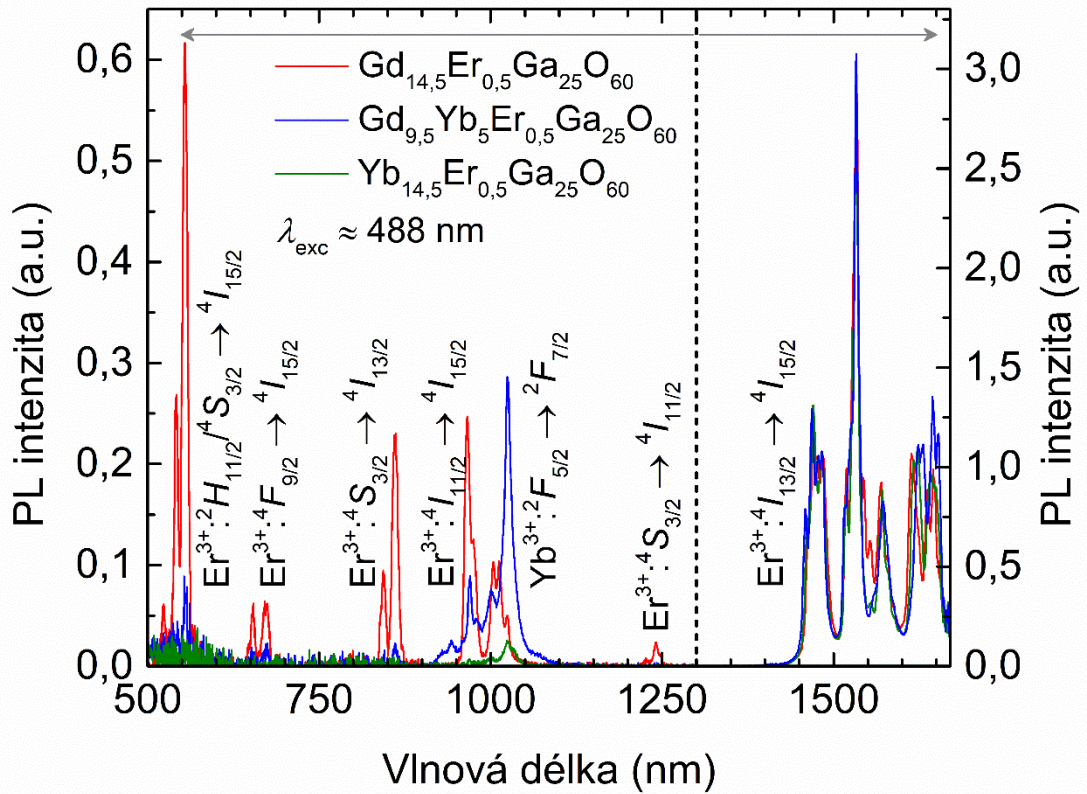
dvou-fotonový absorpční proces pro populaci hladin  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$  pro vzorky  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s  $x > 0,01$  tak lze přisoudit snížení účinnosti procesu EBT s rostoucím  $x$  (s klesající koncentrací  $\text{Yb}^{3+}$ ) [119] či přítomnosti procesu ET mezi dvojicí iontů  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4I_{11/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4F_{7/2}$ ) [66] anebo přítomnosti zmíněných procesů CR1 a CR2.



Obr. 36. Navržený mechanismus fotoluminiscence pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$  nm.

Pro prokázání výše zmíněných procesů CR a EBT byla ještě provedena doplňující měření vzorku  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  se vzorky stejné struktury o složení  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Gd}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , syntetizovaných obdobným způsobem jako vzorky  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Byla provedena měření Stokesových emisních spekter ve viditelné a blízké infračervené oblasti pro vzorky  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s použitím Xe lampy jako excitačního zdroje s  $\lambda_{\text{exc}} \approx 488$  nm (Obr. 37). Dále byly změřeny křivky dozívání fotoluminiscence pro elektronový přechod  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  vzorku  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  se vzorky  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Gd}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s použitím Xe lampy ( $\lambda_{\text{exc}} \approx 488$  nm) při délce excitačního pulsu  $\approx 1$   $\mu\text{s}$  (Obr. 38). Difraktogramy nanokrystalických vzorků  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Gd}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  jsou pro úplnost zobrazeny na Obr. 39. Ze Stokesových emisních spekter vzorků se stejným obsahem  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , viz Obr. 37) je patrné výrazné snížení intenzity emisních pásů

pocházejících z elektronových přechodů  $\text{Er}^{3+}$  při  $\approx 530$ ,  $\approx 550$ ,  $\approx 660$ ,  $\approx 850$ ,  $\approx 990$  a  $\approx 1250$  nm. Intenzita emisních pásů při  $\approx 1500$  nm, daných elektronovým přechodem  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , je však pro zmíněné vzorky téměř identická. Oba dva pozorované efekty lze přisoudit přítomnosti procesů EBT1/EBT2, které jsou zodpovědné za depopulaci hladin  $\text{Er}^{3+}: {}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$  a  ${}^4I_{11/2}$ , zatímco populace hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2}$  se prakticky nemění.



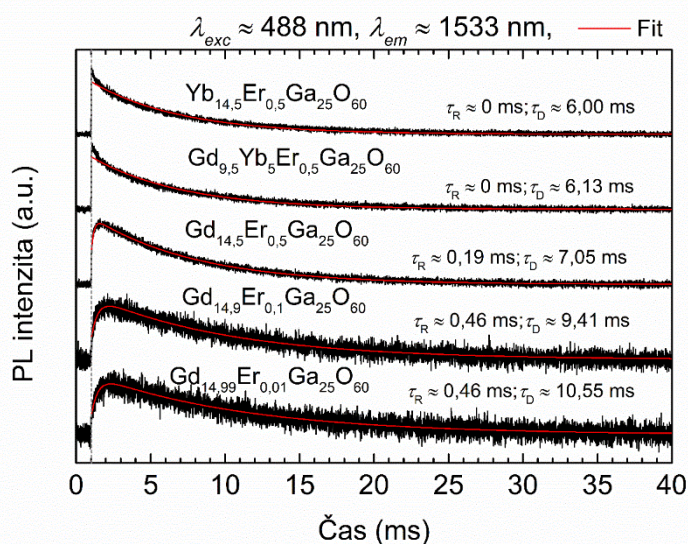
Obr. 37. Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ve viditelné a blízké infračervené oblasti s uvedenými elektronovými přechody. Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 488$  nm.

Přítomnost procesů EBT1/EBT2 je dále potvrzena analýzou křivek dozívání fotoluminiscence pro elektronový přechod  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  vzorků  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Gd}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (viz Obr. 38). Pro fitování dat byla odvozena rovnice (28):

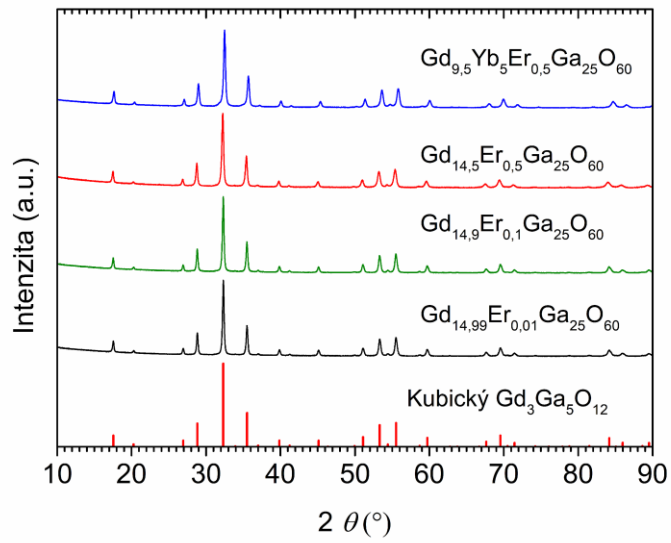
$$I_{PL}(t) = I_{PL}(0) + \left\{ N_{1,Er} + N_{2,Er} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \right] \right\} \exp\left(\frac{-t}{\tau_D}\right) \quad (28)$$

kde  $I_{PL}(0)$  značí intenzitu fotoluminiscence v čase  $t = 0$ ,  $N_{1,Er}$  značí aktuální populaci hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2}$ ,  $N_{2,Er}$  značí zvyšování populace hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2}$  z vyšších hladin,  $\tau_R$  označuje dobu

„náběhu“ populace hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2}$  z vyšších hladin danou zejména procesy MPR a  $\tau_D$  označuje dobu života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  při použití  $\lambda_{\text{exc}} \approx 488$  nm. U vzorků  $\text{Gd}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  je patrný pokles hodnot obou komponent  $\tau_R$  i  $\tau_D$  od koncentrace  $x = 0,01$  do  $x = 0,5$ , což potvrzuje přítomnost výše diskutovaných procesů CR a ET mezi ionty  $\text{Er}^{3+}$  i ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Zabudováním iontů  $\text{Yb}^{3+}$  do granátů  $\text{Gd}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (vzorek  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ) dochází k poklesu  $\tau_R$  na hodnotu  $\approx 0$  ms, což vysvětluje zrychlení populace hladiny  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2}$  procesem EBT1 (či EBT2 následovaným procesem MPR). Rovněž dochází s postupným zabudováním iontů  $\text{Yb}^{3+}$  k poklesu hodnot  $\tau_D$  z  $\approx 7,05$  ms (pro vzorek  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ) až na  $\approx 6,00$  ms (pro vzorek  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , odpovídající úplnému nahrazení iontů  $\text{Gd}^{3+}$  ionty  $\text{Yb}^{3+}$ ).



Obr. 38. Normalizované křivky doznívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Gd}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 488$  nm. Hodnoty  $\tau_R$  a  $\tau_D$  byly získány fitováním experimentálních dat s použitím rovnice (28).

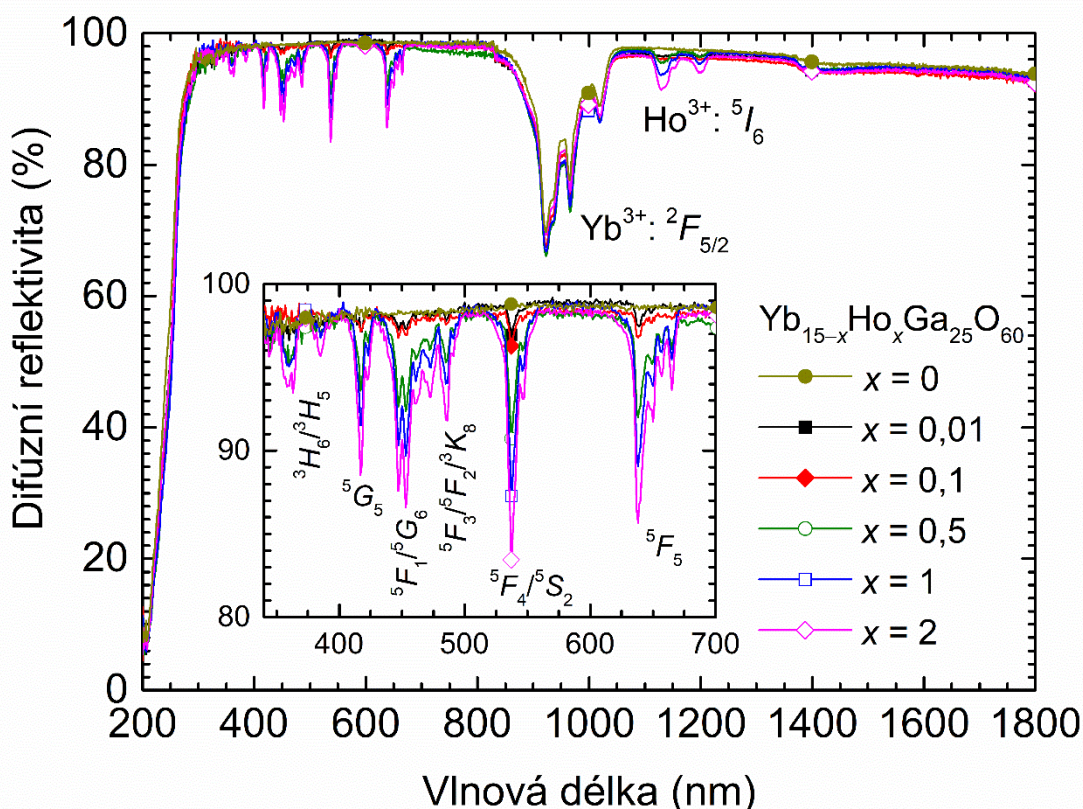


Obr. 39. Difraktogramy nanokrystalických granátů  $\text{Gd}_{9,5}\text{Yb}_5\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Gd}_{14,9}\text{Er}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Gd}_{14,99}\text{Er}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Spodní linie odpovídá standardu kubického  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  č. 00-013-0493 z databáze PDF-4+.

## 5.3 Optické vlastnosti nanokrystalických granátů $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ dopovaných ionty $\text{Ho}^{3+}$

### 5.3.1 Difúzní reflektivita

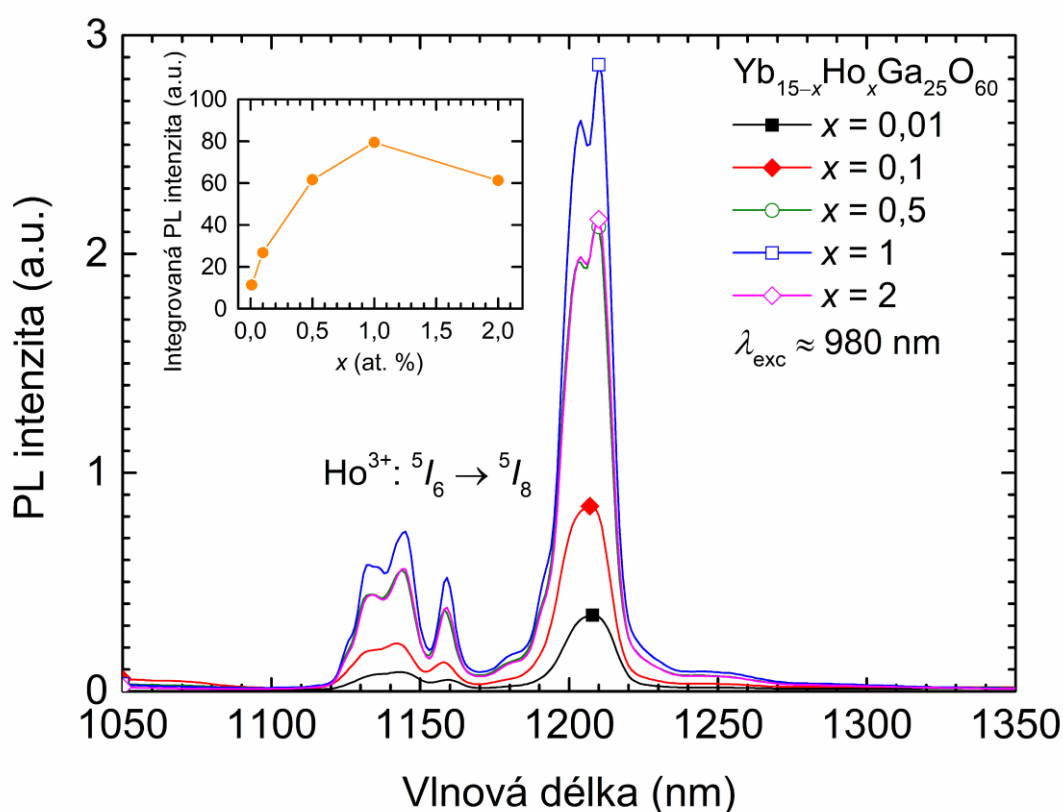
Spektrum difúzní reflektivity vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) zobrazuje Obr. 40. Všechny vzorky  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , stejně jako vzorky  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (viz Obr. 24), vykazují vysokou optickou reflektivitu ve studované oblasti s absorpčními pásy danými  $4f \leftrightarrow 4f$  elektronovými přechody přítomných  $\text{Ln}^{3+}$ . Absorpční pásy dané přítomností iontů  $\text{Ho}^{3+}$  pochází z přechodů GSA ze základní hladiny  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5I_8$  na excitované hladiny:  $^5I_6$  ( $\lambda \approx 1130$  nm),  $^5F_5$  ( $\lambda \approx 640$  nm),  $^5F_4/^5S_2$  ( $\lambda \approx 535$  nm),  $^5F_3/^5F_2/{}^3K_8$  ( $\lambda \approx 485$  nm),  $^5F_1/{}^5G_6$  ( $\lambda \approx 450$  nm),  $^5G_5$  ( $\lambda \approx 415$  nm) a  ${}^3H_6/{}^3H_5$  ( $\lambda \approx 365$  nm). Nejintenzivnější absorpční pás při  $\lambda \approx 850$ – $1050$  nm je opět dán přítomností vysokého obsahu iontů  $\text{Yb}^{3+}$  a pochází opět z přechodu GSA  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ . Oblast fundamentální absorpce hostitelského materiálu  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (při  $\lambda < 300$  nm) se s rostoucí koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$  ve studovaném koncentračním rozsahu téměř nemění.



Obr. 40. Spektrum difúzní reflektivity nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Vložený graf zobrazuje detail spektra v oblasti 340–700 nm.

### 5.3.2 Fotoluminiscenční vlastnosti

Stokesova emisní spektra vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) v blízké infračervené oblasti v rozsahu 1050–1350 nm, odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ , zobrazuje Obr. 41. Integrovaná PL intenzita nelineárně roste s rostoucím obsahem  $\text{Ho}^{3+}$  až do koncentrace  $x = 1$ , jak je patrné z vloženého grafu z Obr. 41. Vzorek  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  již vykazuje mírný pokles integrované PL intenzity, který může být přisouzen koncentračnímu zhášení [79, 90]. Integrovaná PL intenzita vzorku  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  je však stále relativně vysoká, srovnatelná se vzorkem  $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . To svědčí o účinné populaci hladiny  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6$  i při koncentraci  $x = 2$ , jak bude dále diskutováno.

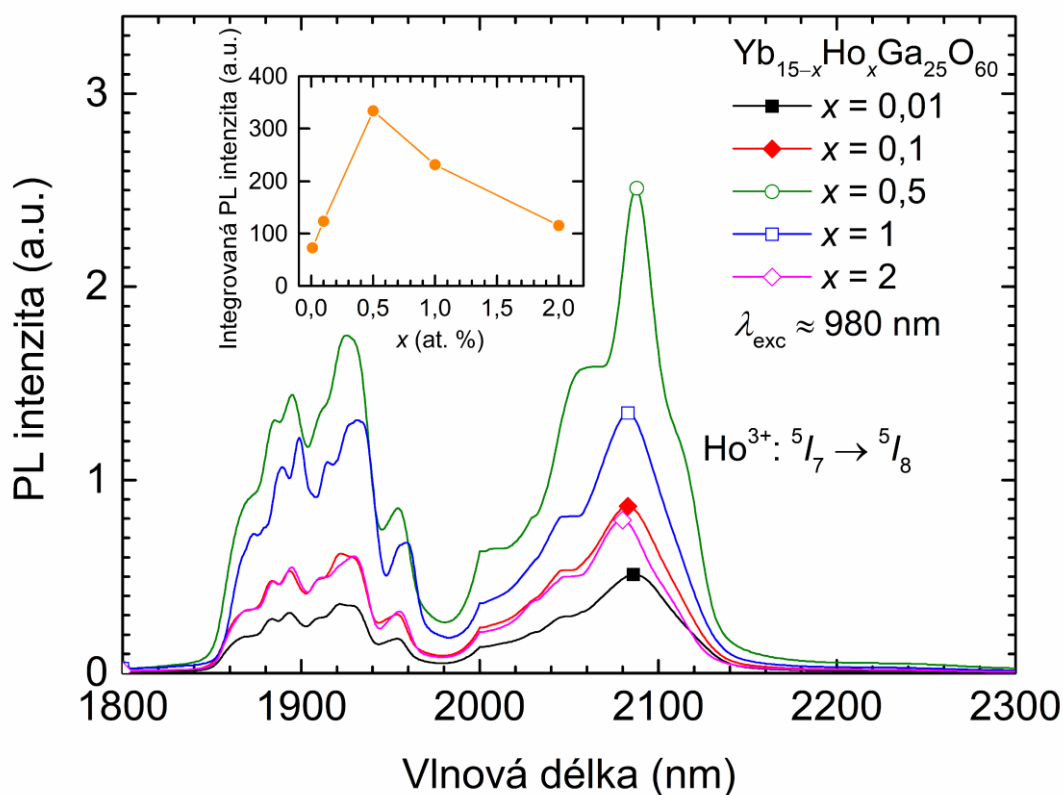


Obr. 41. Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 980$  nm a při  $P = 19,6$  mW ( $I_{\text{exc}} = 10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost integrované PL intenzity na koncentraci  $\text{Ho}^{3+}$ .

Stokesova emisní spektra vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) v blízké infračervené oblasti v rozsahu 1800–2300 nm, odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ , zobrazuje Obr. 42. Integrovaná PL intenzita zde s rostoucím obsahem  $\text{Ho}^{3+}$  roste pouze do koncentrace  $x = 0,5$ , jak zobrazuje vložený graf v Obr. 42. Následuje výrazný pokles



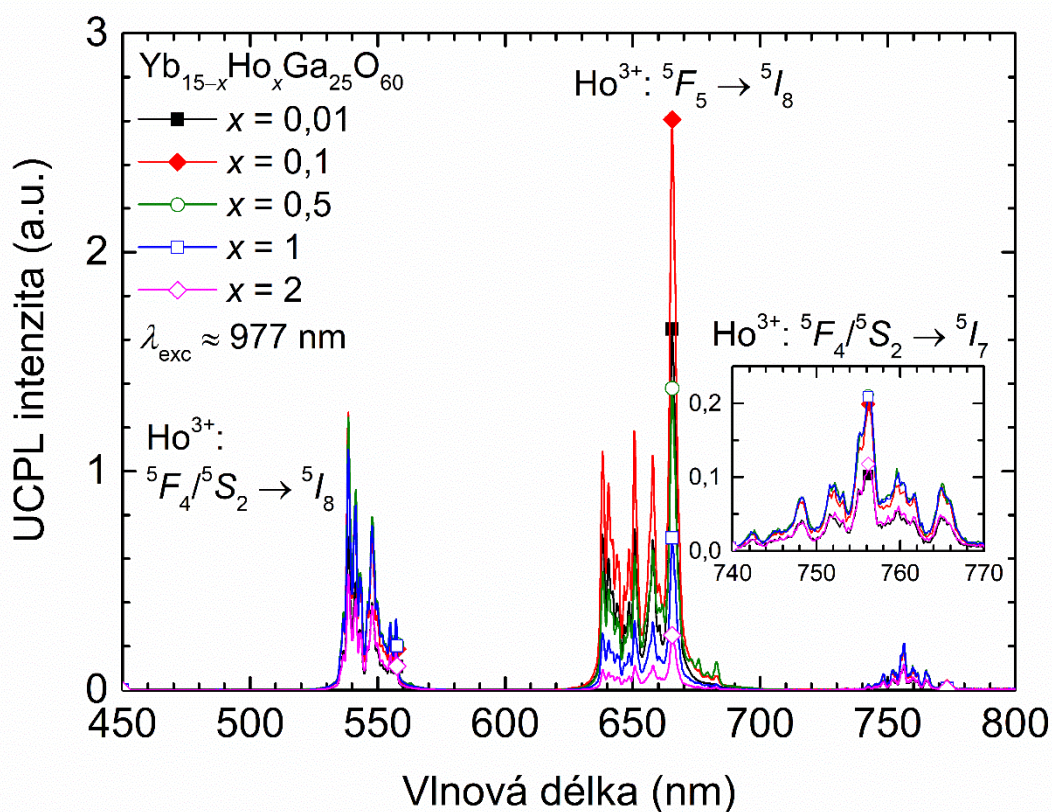
integrované PL intenzity pro vzorky  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s  $x > 0,5$ , což poukazuje na odlišný mechanismus pro populaci a depopulaci hladin  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5I_6$  a  $^5I_7$ .



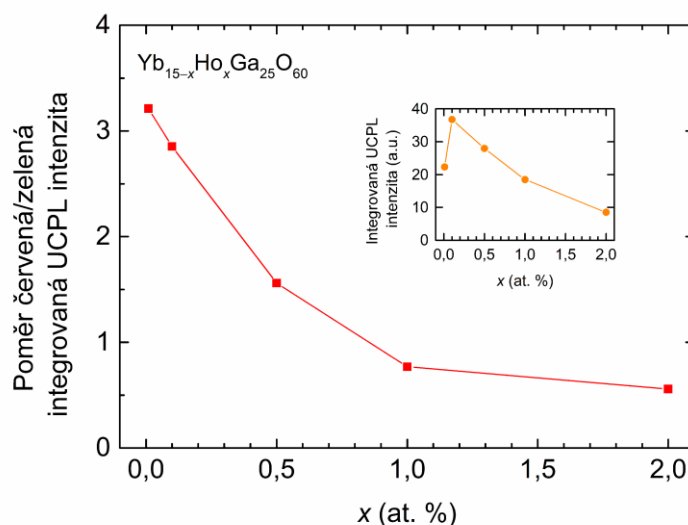
Obr. 42. Stokesova emisní spektra nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 980$  nm a při  $P = 19,6$  mW ( $I_{\text{exc}} = 10$  W·cm<sup>-2</sup>). Vložený graf zobrazuje závislost integrované PL intenzity na koncentraci  $\text{Ho}^{3+}$ .

Anti-Stokesova (upkonverzní) emisní spektra vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) v rozsahu 450–800 nm zobrazuje Obr. 43. Spektra tvoří relativně intenzivní emisní pásy v „zelené“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 530\text{--}570$  nm), pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$  a v „červené“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 630\text{--}700$  nm), pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ . Dále jsou po přiblížení (viz vložený graf v Obr. 43) patrné méně intenzivní emisní pásy, které se nachází na rozhraní viditelné a blízké infračervené oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 740\text{--}770$  nm) a které pocházejí z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ . Poměr ploch UCPL emisních spekter „červené“ oblasti vůči „zelené“ oblasti má pro vzorek  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  hodnotu  $\approx 3,2$  a s rostoucím obsahem  $\text{Ho}^{3+}$  dále nelineárně klesá až na hodnotu  $\approx 0,56$  (pro vzorek  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ), jak uvádí Obr. 44. Obdobný trend klesajícího poměru ploch „červené“ vůči „zelené“ UCPL s rostoucí koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$  byl pozorován např.

u mikrokrytalů  $\text{Lu}_3\text{NbO}_7$  dopovaných 20 at. %  $\text{Yb}^{3+}$  a různou koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$  [121]. Vložený graf v Obr. 44 zobrazuje průběh celkové integrované UCPL intenzity s rostoucím obsahem  $\text{Ho}^{3+}$ . Maximum celkové integrované UCPL intenzity je pro vzorek  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , přičemž následuje výrazný pokles celkové integrované UCPL intenzity s  $x > 0,1$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Celková integrovaná UCPL intenzita vzorků  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  je dokonce nižší než pro vzorek s nejnižší koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$  ( $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ). Při koncentraci  $x > 0,1$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  je tak výrazně depopulována hladina  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_5$  (viz Obr. 43), což má vliv na zmíněném průběhu celkové integrované UCPL intenzity. Mechanismus populace jednotlivých hladin  $\text{Ho}^{3+}$  bude diskutován v další kapitole.

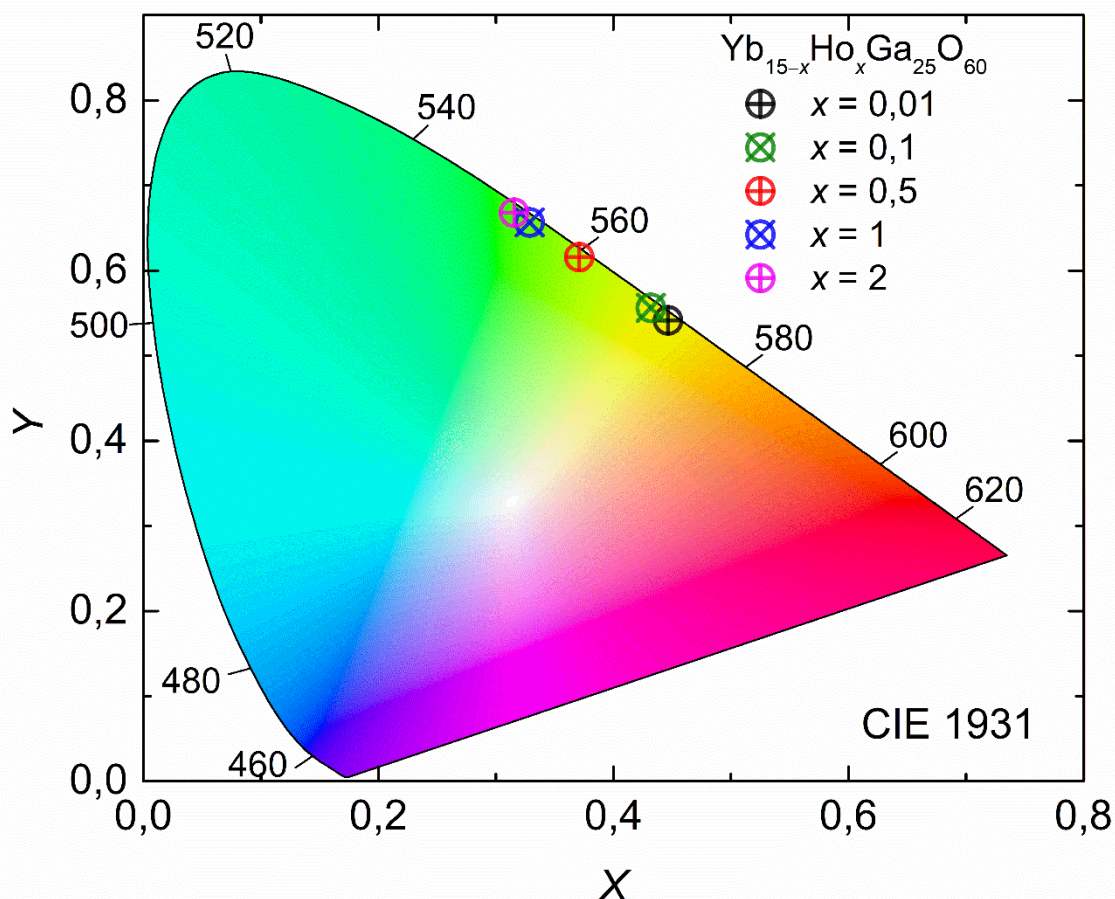


Obr. 43. Anti-Stokesova emisní spektra nanokrytalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$  nm a při  $P = 955$  mW ( $I_{\text{exc}} = 2,39$  W·cm<sup>-2</sup>). Vložený graf zobrazuje detail spekter v oblasti 740–770 nm.



Obr. 44. Závislost poměru „červené“ vůči „zelené“ integrované UCPL intenzitě UCPL emisního spektra pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Vložený graf zobrazuje závislost celkové integrované UCPL intenzity.

Z UCPL emisních spekter všech studovaných vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) z Obr. 43 a z relativně nízkých hodnot poměru ploch „červené“ vůči „zelené“ UCPL lze předpokládat, že s měnící se koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$  se bude výrazněji měnit vnímaná barevná oblast UCPL. To dokazuje pozice parametrů  $(x, y)$  studovaných vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  v diagramu chromatičnosti CIE 1931 prezentovaného na Obr. 45. S rostoucí koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$  dochází k postupnému posunu ze „žluté“ do „zelené“ oblasti UCPL. Parametry diagramu chromatičnosti CIE 1931  $(x, y)$  z UCPL emisních spekter uvádí společně s vypočtenými hodnotami kolorimetrické čistoty ( $CP$ ) Tab. 10. Všechny studované vzorky  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  vykazují relativně vysoké hodnoty  $CP$ , kdy nejvyšší hodnota  $CP$  je pro vzorek  $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $CP = 97,3 \%$ ). Vzorky  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  mohou být vhodné jako zdroje žluté emise, zatímco vzorky  $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  mohou být vhodné jako zdroje zelené emise, např. jako jedna ze složek (vedle zdrojů červené a modré emise) pro již zmiňovanou konstrukci bílých LED diod [122].



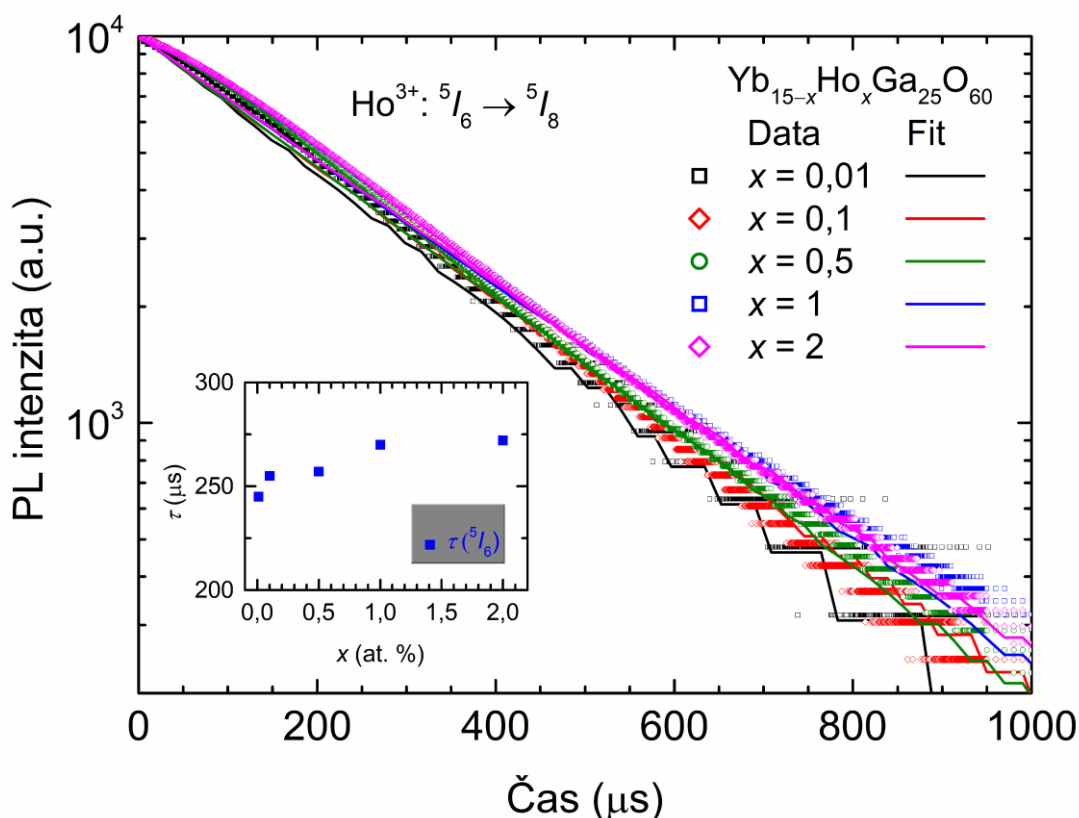
Obr. 45. Diagram chromatičnosti CIE 1931 pro UCPL emisi nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ .

Tab. 10. Parametry diagramu chromatičnosti CIE 1931 ( $x; y$ ) a vypočtené hodnoty kolorimetrické čistoty ( $CP$ ) pro UCPL emisi nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ .

$x$ (at. %)	Parametry vzorků z diagramu chromatičnosti CIE 1931 ( $x; y$ )	$CP$ (%)
0,01	0,4465; 0,5414	97,0
0,1	0,4320; 0,5562	97,2
0,5	0,3709; 0,6157	97,3
1	0,3287; 0,6566	96,8
2	0,3155; 0,6679	96,5

Křivky dozrívání fotoluminiscence vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  zobrazuje pro elektronový přechod  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  Obr. 46, pro elektronový přechod  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  Obr. 47, pro elektronový přechod  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  Obr. 48 a pro elektronový přechod  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$  Obr. 49. Výsledné hodnoty dob života luminiscence pro jednotlivé elektronové přechody jsou

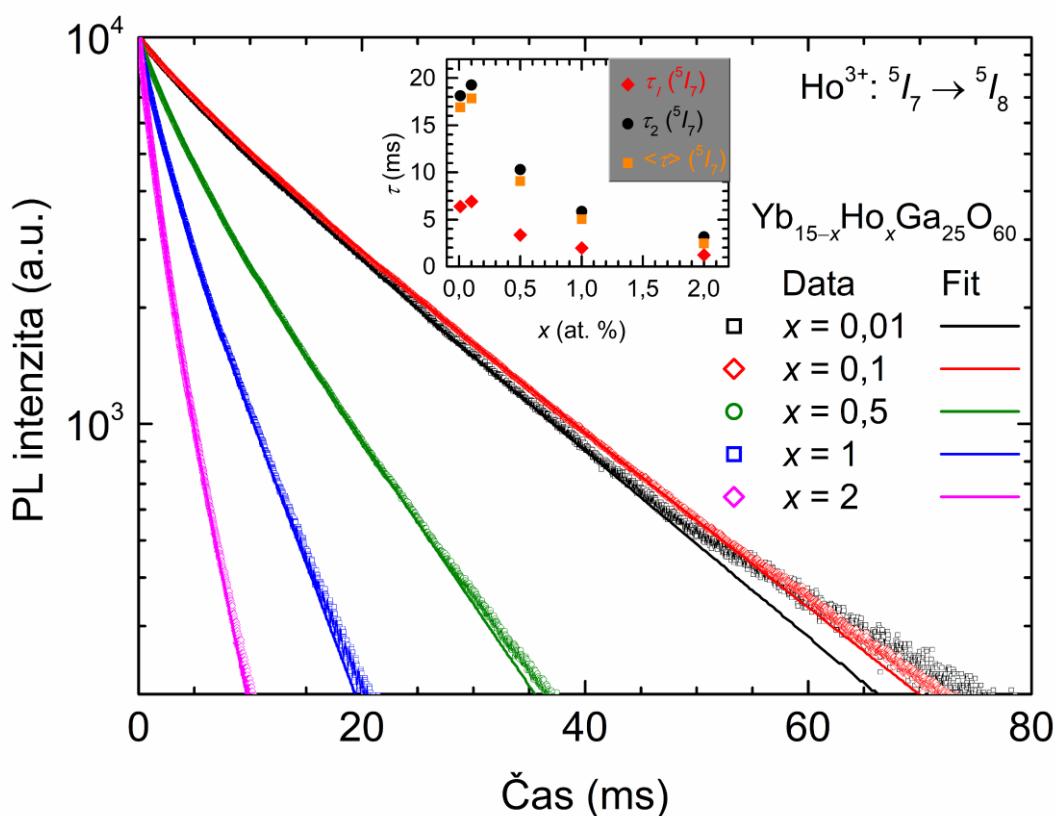
uvedeny v Tab. 11 a graficky zobrazeny v závislosti na obsahu  $\text{Ho}^{3+}$  ve vložených grafech v Obr. 46–49. Data dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  (Obr. 46, Tab. 11) vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) byla fitována s použitím jednoduché exponenciály podle rovnice (11). Byla tedy prokázána přítomnost jedné složky doby života, označované  $\tau({}^5I_6)$ . S rostoucím obsahem  $\text{Ho}^{3+}$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  je pozorován postupný mírný nárůst hodnot  $\tau({}^5I_6)$  z hodnoty  $\approx 245 \mu\text{s}$  (pro vzorek  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ) na hodnotu  $\approx 272 \mu\text{s}$  (pro vzorek  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ). Skutečnost, že se u hodnoty  $\tau({}^5I_6)$  vzorku  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  neprojevovalo koncentrační zhášení [79, 90], pozorované u Stokesova emisního spektra pocházejícího z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  (viz Obr. 41), vede k závěru, že hladina  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6$  je s rostoucí koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$  velice účinně populována zejména procesy CR [85, 123, 124].



Obr. 46. Normalizované křivky dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 980 \text{ nm}$  a při  $P = 23,6 \text{ mW}$  ( $I_{\text{exc}} = 12 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot  $\tau({}^5I_6)$  na atomární koncentraci dopantu.

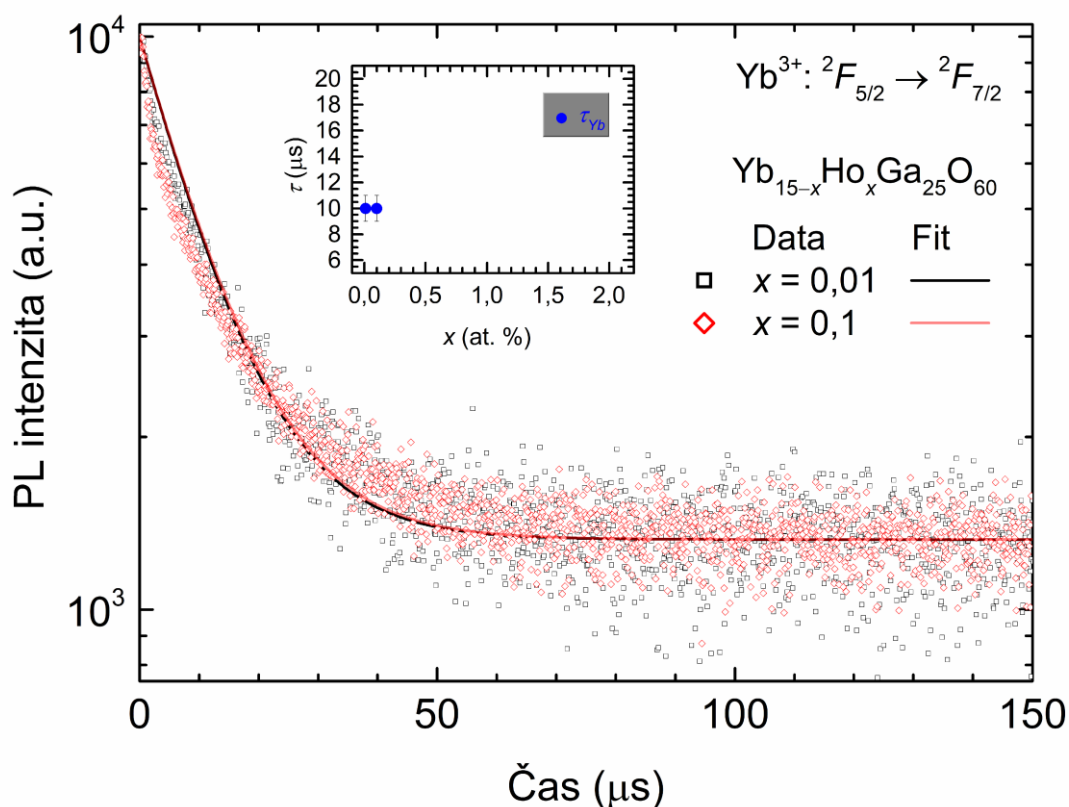
Data dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  (Obr. 47, Tab. 11) vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) byla fitována s použitím

dvojitě exponenciály podle rovnice (12). Byla tak odhalena přítomnost dvou složek doby života – krátké, označované  $\tau_1(^5I_7)$  a dlouhé, označované  $\tau_2(^5I_7)$ . Hodnoty obou složek dob života  $\tau_1(^5I_7)$  a  $\tau_2(^5I_7)$  vykazují stejný trend s rostoucím obsahem  $\text{Ho}^{3+}$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Přítomnost dvou složek dob života s obdobným trendem při rostoucí koncentraci iontu aktivátoru lze obecně u nanokrystalických vzorků přisoudit rozdílné pravděpodobnosti procesu MPŘ pro ionty aktivátorů situované na povrchu (či v jeho blízkosti) a pro ionty aktivátorů zabudované uvnitř nanokrystalů [125]. Vypočtená průměrná doba života  $\langle\tau\rangle(^5I_7)$  tak vykazuje stejný trend s rostoucím obsahem  $\text{Ho}^{3+}$  jako hodnoty  $\tau_1(^5I_7)$  a  $\tau_2(^5I_7)$ . Nejprve dochází k nárůstu  $\langle\tau\rangle(^5I_7)$  z hodnoty  $\approx 16,90$  ms (pro vzorek  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ) na hodnotu  $\approx 17,84$  ms (pro vzorek  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ), který může být dán efektem zachycování záření hostitelským materiálem [116]. Následuje výrazný pokles  $\langle\tau\rangle(^5I_7)$  až na hodnotu  $\approx 2,44$  ms (pro vzorek  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ), který je dán jednak procesy CR [85, 123, 124] jak bude diskutováno níže, tak i koncentračním zhášením [79, 90] u vzorku s nejvyšším obsahem  $\text{Ho}^{3+}$  ( $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ).



Obr. 47. Normalizované křivky doznívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 980$  nm a při  $P = 23,6$  mW ( $I_{\text{exc}} = 12 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot  $\tau_1(^5I_7)$ ,  $\tau_2(^5I_7)$  a  $\langle\tau\rangle(^5I_7)$  na atomární koncentraci dopantu.

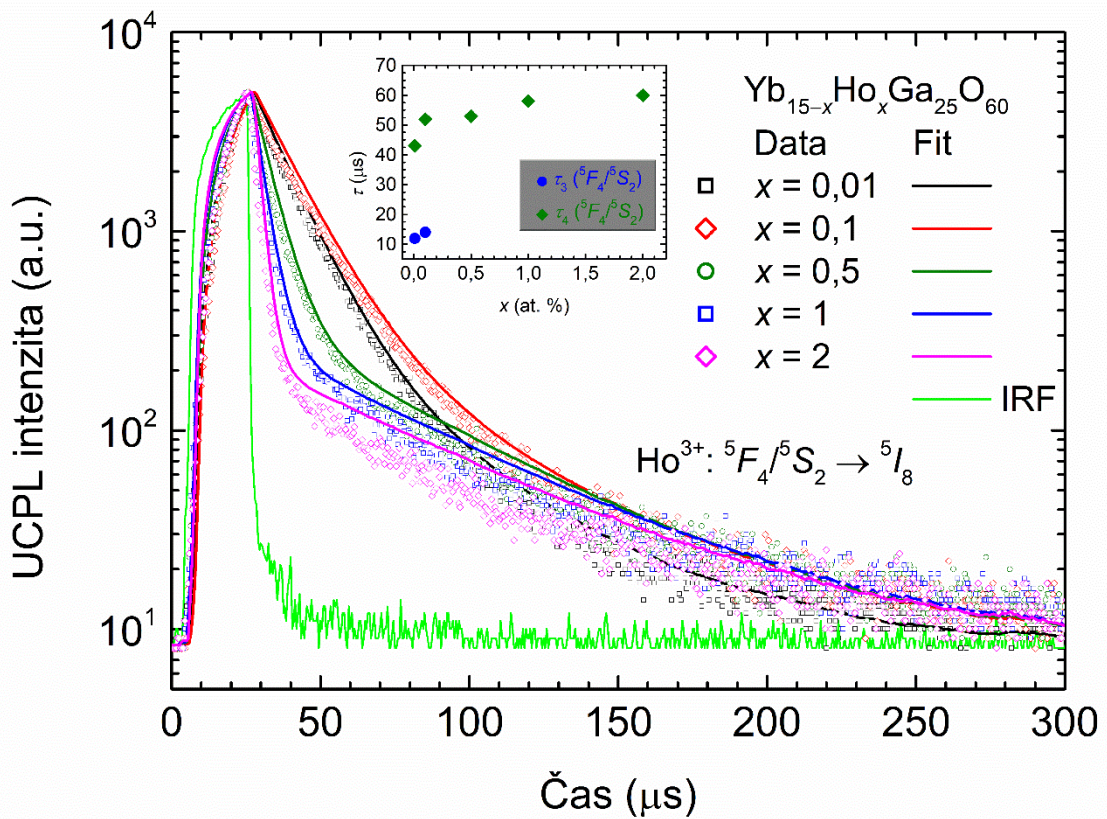
U elektronového přechodu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  byla změřena data dozívání fotoluminiscence pouze u vzorků  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  (viz Obr. 48, Tab. 11). Data dozívání fotoluminiscence u vzorků  $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  nebyla zaznamenána (nachází se pod mezí detekce použité instrumentální metody). Změřená data byla fitována s použitím jednoduché exponenciály podle rovnice (11). Byla tedy prokázána přítomnost jedné složky doby života, označované  $\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})$ . Stanovené hodnoty  $\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})$  obou vzorků jsou velice nízké ( $\approx 10 \mu\text{s}$ ) a jsou tak srovnatelné s hodnotami  $\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})$  u vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . To potvrzuje přítomnost koncentračního zhášení [79, 90] zářivého přechodu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  a vysokou účinnost procesu energetického přenosu  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  ve všech studovaných vzorcích.



Obr. 48. Normalizované křivky dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977 \text{ nm}$  a při  $P = 100 \text{ mW}$  ( $I_{\text{exc}} = 0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot  $\tau({}^2F_{5/2})$  na atomární koncentraci dopantu.

Dekonvoluce křivek dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$  (Obr. 49, Tab. 11) vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) prokázala přítomnost dvou složek doby života pro vzorky  $\text{Yb}_{14,99}\text{Ho}_{0,01}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$

a  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  označovaných  $\tau_3(^5F_4/^5S_2)$  a  $\tau_4(^5F_4/^5S_2)$ . Pro vzorky  $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{13}\text{Ho}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  byla zaznamenána přítomnost jedné složky doby života, která je přiřazena k dlouhé složce  $\tau_4(^5F_4/^5S_2)$ . Zatímco hodnoty krátké složky  $\tau_3(^5F_4/^5S_2)$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s  $x > 0,1$  klesají pod mez detekce použité metody, tak u hodnot dlouhé složky  $\tau_4(^5F_4/^5S_2)$  je pozorován postupný nárůst s rostoucí koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$ . Tento jev je poměrně nezvyklý a bude patrně způsoben současným vlivem více procesů. Za postupný nárůst hodnot  $\tau_4(^5F_4/^5S_2)$  s rostoucí koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$  (a zároveň s klesající koncentrací  $\text{Yb}^{3+}$ ) může být odpovědný proces EBT depopulující hladiny  $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2$ , jelikož účinnost tohoto procesu s klesající koncentrací  $\text{Yb}^{3+}$  klesá [83–86].



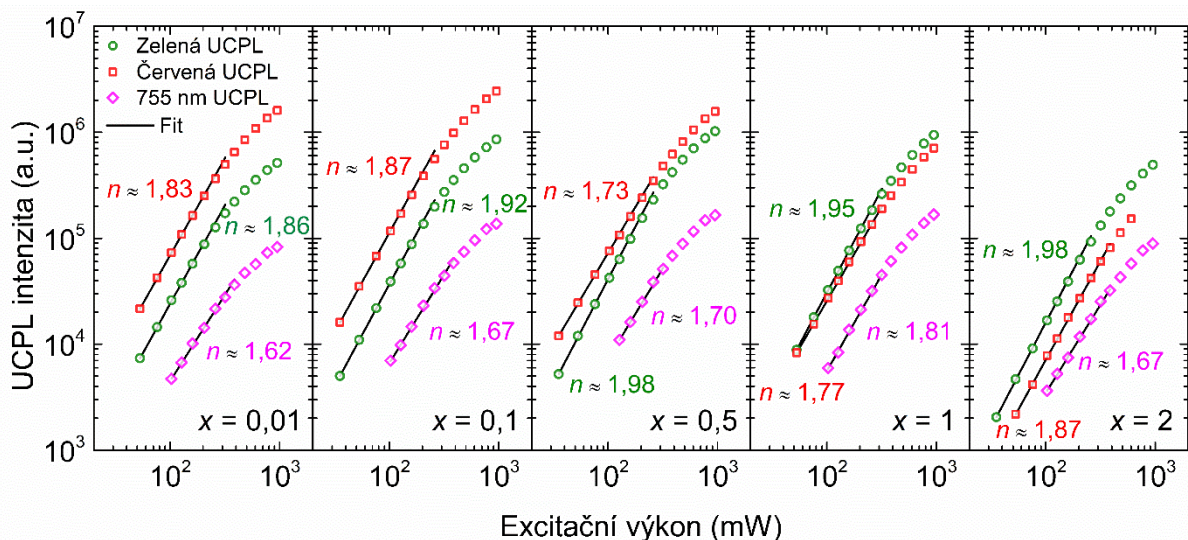
Obr. 49. Normalizované křivky doznívání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$  pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Měřeno při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 977$  nm a při  $P = 955$  mW ( $I_{\text{exc}} = 2,39$  W·cm<sup>-2</sup>). Vložený graf zobrazuje závislost hodnot  $\tau_3(^5F_4/^5S_2)$  a  $\tau_4(^5F_4/^5S_2)$  na atomární koncentraci dopantu.



Tab. 11. Hodnoty dob života fotoluminiscence pocházející z elektronových přechodů  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$   $\{\tau({}^5I_6)\}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$   $\{\tau_1({}^5I_7)$  a  $\tau_2({}^5I_7)\}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$   $\{\tau_{\text{Yb}}({}^2F_{5/2})\}$  a  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$   $\{\tau_3({}^5F_4/{}^5S_2)$  a  $\tau_4({}^5F_4/{}^5S_2)\}$ .  $\langle\tau\rangle({}^5I_7)$  značí průměrnou dobu života fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$  vypočtenou z hodnot  $\tau_1({}^5I_7)$  a  $\tau_2({}^5I_7)$  podle vztahu (13).

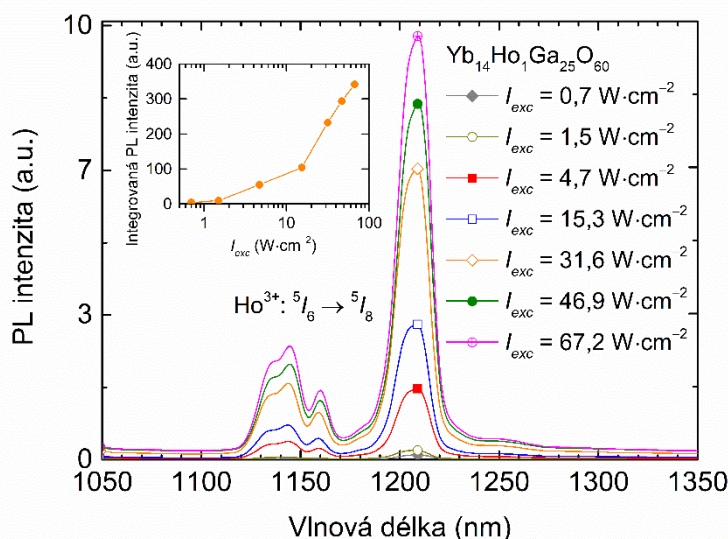
$x$ (at. %)	$\tau$ ( ${}^5I_6$ ) ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_1$ ( ${}^5I_7$ ) (ms)	$\tau_2$ ( ${}^5I_7$ ) (ms)	$\langle\tau\rangle$ ( ${}^5I_7$ ) (ms)	$\tau_{\text{Yb}}$ ( ${}^2F_{5/2}$ ) ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_3$ ( ${}^5F_4/{}^5S_2$ ) ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_4$ ( ${}^5F_4/{}^5S_2$ ) ( $\mu\text{s}$ )
0,01	245±1	6,38±0,04	18,11±0,02	16,90±0,1	10±1	12±1	43±1
0,1	255±1	6,91±0,02	19,26±0,01	17,84±0,1	10±1	14±1	52±1
0,5	257±1	3,33±0,01	10,30±0,01	9,08±0,1	–	–	53±1
1	270±1	1,96±0,01	5,85±0,01	5,04±0,1	–	–	58±1
2	272±1	1,21±0,01	3,13±0,01	2,44±0,1	–	–	60±1

Obr. 50 zobrazuje dvojistou logaritmickou závislost „zelené“ ( $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ), „červené“ ( $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ) a „755 nm“ ( $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$ ) intenzity UCPL na excitačním výkonu vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ). Pro „zelenou“ UCPL se hodnota směrnice lineární části  $n$  pohybuje v rozmezí  $\approx 1,9$  až  $\approx 2,0$ . Pro „červenou“ UCPL se hodnota  $n$  pohybuje mezi  $\approx 1,7$  až  $1,9$ . Pro „755 nm“ UCPL je hodnota  $n$  mezi  $\approx 1,6$  až  $1,8$ . Z uvedeného vyplývá, že všechny tři pozorované upkonverzní přechody odpovídají dvoufotonovému absorpčnímu procesu, potřebnému pro populaci hladin  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5F_4/{}^5S_2$  a  ${}^5F_5$ . Dvoufotonový absorpční proces pro populaci hladin  $\text{Ho}^{3+}$ :  ${}^5F_4/{}^5S_2$  a  ${}^5F_5$  byl rovněž zaznamenán u nanokrystalických či mikrokrytalických oxidů kodopovaných ionty  $\text{Ho}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$  [85, 126, 127]. Redukci směrnice  $n$  v oblasti vysokých excitačních výkonů u „zelené“, „červené“ i u „755 nm“ UCPL lze opět přisoudit kompetici mezi příspěvky ESA a ETU, saturačním efektům či jevům termálního zhášení [51, 58–60].



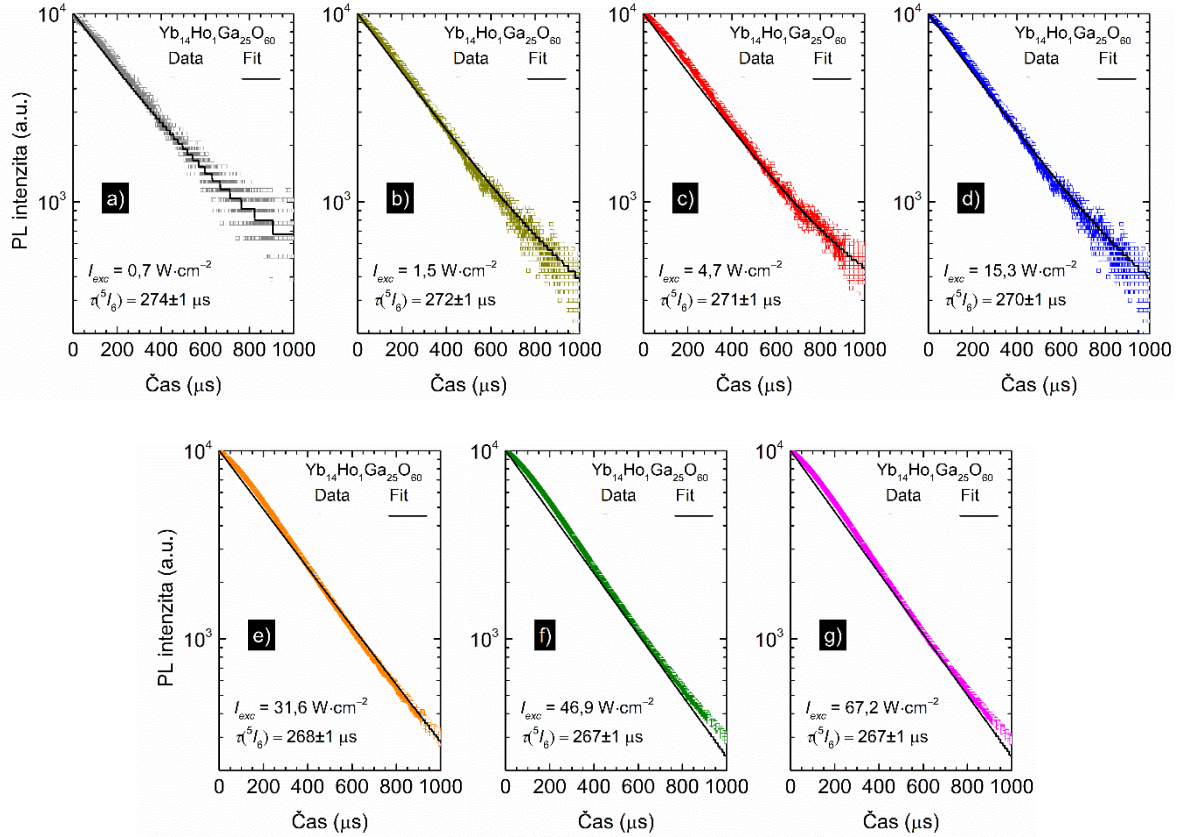
Obr. 50. Dvojitá logaritmická závislost „zelené“ ( $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ), „červené“ ( $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ) a „755 nm“ ( $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$ ) intenzity UCPL na excitačním výkonu  $P$  pro nanokrytalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ). Počet absorbovaných fotonů  $n$  je dán jako směrnice lineární části podle vztahu (18).

Obr. 51 zobrazuje Stokesova emisní spektra vzorku  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  v rozsahu 1050–1350 nm, odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ , změřená při 7 různých hodnotách excitační intenzity ( $I_{exc}$ ). Integrovaná PL intenzita nelineárně roste s rostoucí hodnotou  $I_{exc}$ , jak ukazuje vložený graf v Obr. 51. To svědčí o významném vlivu procesu ET  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  a procesů CR mezi ionty  $\text{Ho}^{3+}$ , jak bude dále diskutováno.



Obr. 51. Stokesova emisní spektra nanokrytalického granátu  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  odpovídající elektronovému přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  při různé excitační intenzitě ( $I_{exc}$ ). Měřeno při  $\lambda_{exc} \approx 980$  nm. Vložený graf zobrazuje závislost integrované PL intenzity na  $I_{exc}$ .

Obr. 52 zobrazuje pro úplnost křivky dozínání fotoluminiscence vzorku  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  pro elektronový přechod  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  změřené při 7 hodnotách  $I_{exc}$  (stejných jako v Obr. 51). Jak je patrné, vliv měnící se  $I_{exc}$  na výslednou hodnotu  $\tau({}^5I_6)$ , získanou fitováním dat jednoduchou exponenciálou podle rovnice (11), je nízký. Hodnota  $\tau({}^5I_6)$  postupně klesá z hodnoty  $\approx 274 \mu\text{s}$  (při  $I_{exc} = 0,7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) na  $\approx 267 \mu\text{s}$  (při  $I_{exc} = 67,2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

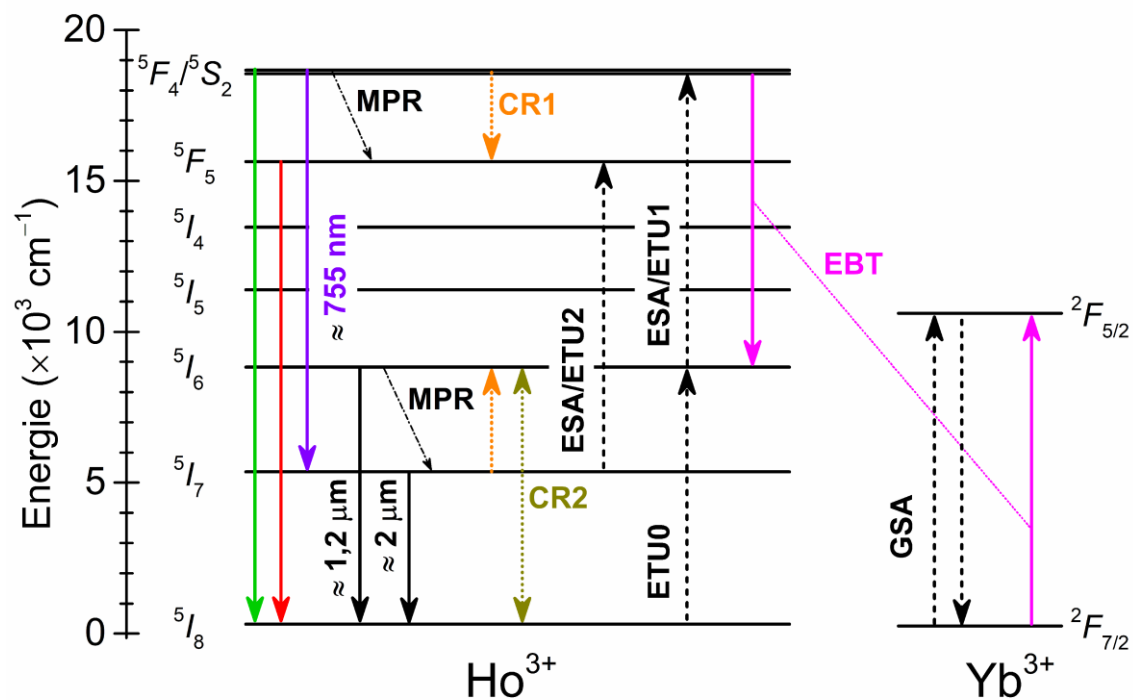


Obr. 52. Normalizované křivky dozínání fotoluminiscence pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  pro nanokrystalický granát  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  při různé excitační intenzitě ( $I_{exc}$ ). Měřeno při  $\lambda_{exc} \approx 980 \text{ nm}$ . Hodnoty  $\tau({}^5I_6)$  činí:  $274 \pm 1 \mu\text{s}$  při  $I_{exc} = 0,7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (a),  $272 \pm 1 \mu\text{s}$  při  $I_{exc} = 1,5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (b),  $271 \pm 1 \mu\text{s}$  při  $I_{exc} = 4,7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (c),  $270 \pm 1 \mu\text{s}$  při  $I_{exc} = 15,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (d),  $268 \pm 1 \mu\text{s}$  při  $I_{exc} = 31,6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (e),  $267 \pm 1 \mu\text{s}$  při  $I_{exc} = 46,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (f) a  $267 \pm 1 \mu\text{s}$  při  $I_{exc} = 67,2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (g).

### 5.3.3 Mechanismus fotoluminiscence

Navržený mechanismus fotoluminiscence nanokrystalických granátů  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) při použití  $\lambda_{exc} \approx 980 \text{ nm}$  zobrazuje Obr. 53. Nejprve dochází k procesu GSA, a to pouze u iontů  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ . U iontů  $\text{Ho}^{3+}$  při použité  $\lambda_{exc}$  nedochází k procesu GSA [85, 124]. Následně dochází k energetickému přenosu označenému ETU0:  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} + \text{Ho}^{3+}: {}^5I_8 \rightarrow \text{Yb}^{3+}: {}^2F_{7/2} + \text{Ho}^{3+}: {}^5I_6$ . Po absorpci druhého fotonu iontem  $\text{Yb}^{3+}$  dochází k energetickému přenosu označenému ETU1:  $\text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2} + \text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 \rightarrow \text{Yb}^{3+}: {}^2F_{7/2} + \text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2$ . Zároveň dochází v menší míře (vzhledem k vysokému poměru obsahu  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  ve

všech vzorcích) i k procesu ESA:  $\text{Ho}^{3+}: ^5I_6 \rightarrow ^5F_4/^5S_2$ . Z termálně spřažených hladin  $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2$  dochází k zářivé rekombinaci na základní hladinu ( $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ ), poskytující „zelenou“ UCPL, a rovněž k zářivé rekombinaci na první excitovanou hladinu ( $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ ), poskytující „755 nm“ UCPL (viz Obr. 43). Hladina  $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7$  je dále populována procesem MPR z hladiny  $\text{Ho}^{3+}: ^5I_6$ , jelikož zářivý přechod:  $\text{Ho}^{3+}: ^5I_6 \rightarrow ^5I_7$  při  $\lambda_{\text{em}} \approx 2,85 \mu\text{m}$  [87] nebyl ve studovaných vzorcích zaznamenán. To je opět způsobeno nízkým počtem fononů ( $P = \frac{3500}{705} \approx 5$ ), daného elektronového přechodu. Z hladiny  $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7$  dále dochází interakcí se sousedními excitovanými ionty  $\text{Yb}^{3+}$  k excitaci na hladinu  $\text{Ho}^{3+}: ^5F_5$  energetickým přenosem ETU2:  $\text{Yb}^{3+}: ^2F_{5/2} + \text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow \text{Yb}^{3+}: ^2F_{7/2} + \text{Ho}^{3+}: ^5F_5$  s přispěním procesu ESA:  $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5F_5$ . Hladina  $\text{Ho}^{3+}: ^5F_5$  je rovněž populována procesem MPR z hladin  $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2$  [85] a zářivá rekombinace  $\text{Ho}^{3+}: ^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  poskytuje „červenou“ UCPL (viz Obr. 43). Zaznamenané zářivé Stokesovy přechody  $\text{Ho}^{3+}: ^5I_6 \rightarrow ^5I_8$  (při  $\lambda_{\text{em}} \approx 1200 \text{ nm}$ , viz Obr. 41) a  $\text{Ho}^{3+}: ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  (při  $\lambda_{\text{em}} \approx 2000 \text{ nm}$ , viz Obr. 42) vykazují rozdílný průběh integrované PL intenzity na koncentraci  $\text{Ho}^{3+}$ . Také byl zaznamenán zcela odlišný trend v hodnotách  $\tau(^5I_6)$  a  $\langle \tau \rangle(^5I_7)$  s rostoucím obsahem  $\text{Ho}^{3+}$ . Klesající hodnoty  $\langle \tau \rangle(^5I_7)$  ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  už při  $x > 0,1$  lze zdůvodnit přítomností procesů CR. Mezi dvojicí iontů  $\text{Ho}^{3+}$  dochází k procesu CR1:  $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2 + ^5I_7 \rightarrow ^5F_5 + ^5I_6$  [85, 124]. Proces CR2 probíhá mezi dvojicí iontů  $\text{Ho}^{3+}$  následovně:  $^5I_7 + ^5I_7 \rightarrow ^5I_8 + ^5I_6$  [123]. K procesům CR bude u vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , stejně jako u vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , docházet při  $x \geq 0,1$ , jelikož průměrné meziiontové vzdálenosti  $R_{\text{Ho}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}}$  zde rovněž dosahují hodnot dostatečných pro tuto interakci ( $< 15 \text{ \AA}$ , viz Tab. 5) [81]. Zmíněné procesy CR v kombinaci s přispěním velice účinného procesu ETU0 (potvrzeného velice nízkými hodnotami  $\tau_{\text{Yb}}(^2F_{5/2})$ ) a s přispěním procesu EBT vysvětlují stále mírně rostoucí hodnoty  $\tau(^5I_6)$  s rostoucím obsahem  $\text{Ho}^{3+}$ . Proces EBT probíhá následovně:  $\text{Ho}^{3+}: ^5F_4/^5S_2 + \text{Yb}^{3+}: ^2F_{7/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: ^5I_6 + \text{Yb}^{3+}: ^2F_{5/2}$  [84–86]. Přítomnost tohoto procesu EBT lze rovněž zdůvodnit mírným zvyšováním hodnot  $\tau_4(^5F_4/^5S_2)$  s rostoucí koncentrací  $\text{Ho}^{3+}$ , jelikož současně dochází ke snižování koncentrace  $\text{Yb}^{3+}$ , což vede ke snížení účinnosti procesu EBT, jak bylo uvedeno v předchozí kapitole [83–86].



Obr. 53. Navržený mechanismus fotoluminiscence pro nanokrystalické granáty  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) při  $\lambda_{\text{exc}} \approx 980 \text{ nm}$ .

## 6 ZÁVĚR

V rámci předkládané disertační práce byly sol-gel spalovací metodou, s použitím kyseliny citronové jako chelatačního činidla, připraveny nanokrystalické oxidy o složení  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s koncentrací jednotlivých dopantů:  $x = 0; 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$  (at. %). Rentgenovou difrakční analýzou byl potvrzen jednořázkový charakter všech připravených vzorků odpovídající struktuře kubické granátové fáze  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . Přítomnost strukturních jednotek dodekaedrů  $\text{YbO}_8$ , oktaedrů  $\text{GaO}_6$  a tetraedrů  $\text{GaO}_4$  byla prokázána pomocí infračervené spektroskopie s technikou zeslabené totální reflexe. Zabudováním dopantu  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  do struktury  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  nedochází ani u vzorků s nejvyšším obsahem dopantů ke změně maximální fononové energie, jejíž hodnota je  $\approx 705 \text{ cm}^{-1}$ . Střední velikost krystalitů, určená z rozšíření difrakčních linií, je v rozmezí  $\approx 27\text{--}37 \text{ nm}$ . Jedná se tedy o nanokrystalické vzorky, což potvrdila i jejich mikrostruktura pozorovaná pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Zachování očekávaného chemického složení nanokrystalických granátů bylo prokázáno energiově-disperzní rentgenovou spektroskopií. Z difúzně-reflektančních spekter byla u všech studovaných nanokrystalických granátů zaznamenána vysoká optická reflektivita od viditelné až po část blízké infračervené oblasti s dobře definovanými absorpčními pásy danými  $4f \leftrightarrow 4f$  elektronovými přechody iontů  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$ . Přítomnost vysoké koncentrace iontů  $\text{Yb}^{3+}$  ve všech studovaných granátech (13–15 at. %) vede ke vzniku intenzivního absorpčního pásu, daného elektronovým přechodem  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ . Tento absorpční pás, pozorovaný v difúzně-reflektančních spektrech při  $\lambda \approx 850\text{--}1050 \text{ nm}$ , spolu s relativně vysokou hodnotou optické šířky zakázaného pásu (5,70 eV) u nedopovaného vzorku, napovídá o slibných fotoluminiscenčních vlastnostech nanokrystalického  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  dopovaného ionty  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  s použitím  $\lambda_{\text{exc}} \approx 980 \text{ nm}$ .

Ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  kde  $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$  byla zaznamenána intenzivní Stokesova emisní spektra při  $\lambda_{\text{em}} \approx 1450\text{--}1650 \text{ nm}$ , pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Maximum fotoluminiscenční intenzity v této oblasti bylo pozorováno u vzorků  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  a  $\text{Yb}_{14}\text{Er}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , přičemž u vzorku  $\text{Yb}_{13}\text{Er}_2\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  již dochází ke koncentračnímu zhášení. Ve viditelné oblasti byla dále zaznamenána anti-Stokesova emisní spektra s dominantními emisními pásy v „červené“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 630\text{--}700 \text{ nm}$ ), která pocházejí z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Emisní pásy v „zelené“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 490\text{--}570 \text{ nm}$ ), pocházející z elektronového přechodu  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , byly oproti emisním pásům v „červené“ oblasti méně intenzivní. Poměr ploch emisních spekter v „červené“ oblasti vůči „zelené“ oblasti se ve studovaných vzorcích pohyboval v rozmezí  $\approx 150$  až  $\approx 420$ .

s maximální fotoluminiscenční intenzitou u vzorku  $\text{Yb}_{14,5}\text{Er}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Výsledkem takto vysokého poměru ploch emisních pásů je emise viditelného záření pozorovaná v „tmavě červené“ oblasti pro všechny  $\text{Er}^{3+}$ -dopované vzorky  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . Analýzou křivek dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronových přechodů  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  a  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  a analýzou závislosti intenzity anti-Stokesových emisních pásů na excitačním výkonu byl navržen fotoluminiscenční mechanismus. Ve studovaných vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s  $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$  má na dosažení pozorovaných fotoluminiscenčních vlastností dominantní vliv energetický přenos  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  a zpětný energetický přenos  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . Ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Er}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s  $x > 0,01$  probíhají navíc křížové relaxace  $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ . Zpětný energetický přenos  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  může být následující:  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4S_{3/2} + \text{Yb}^{3+}$ :  $^2F_{7/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{13/2} + \text{Yb}^{3+}$ :  $^2F_{5/2}$  (EBT1) anebo:  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4F_{7/2} + \text{Yb}^{3+}$ :  $^2F_{7/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ :  $^4I_{11/2} + \text{Yb}^{3+}$ :  $^2F_{5/2}$  (EBT2). Křížové relaxace  $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$  probíhají následovně:  $^4F_{7/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4F_{9/2}$  (CR1) v kombinaci s procesem:  $^2H_{11/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{13/2}$  (CR2).

Ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  kde  $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$  byla zaznamenána intenzivní Stokesova emisní spektra při  $\lambda_{\text{em}} \approx 1100\text{--}1300$  nm, pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ , a dále při  $\lambda_{\text{em}} \approx 1800\text{--}2200$  nm, pocházející z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ . Maximum fotoluminiscenční intenzity pro elektronový přechod  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$  bylo u vzorku  $\text{Yb}_{14}\text{Ho}_1\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ , zatímco pro elektronový přechod  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  tomu bylo u vzorku  $\text{Yb}_{14,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Anti-Stokesova emisní spektra ve viditelné oblasti obsahují emisní pásy dané elektronovými přechody tří druhů. Emisní pásy v „zelené“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 530\text{--}570$  nm) pocházejí z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ . Emisní pásy v „červené“ oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 630\text{--}700$  nm) pocházejí z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ . Emisní pásy na rozhraní viditelné a blízké infračervené oblasti ( $\lambda_{\text{em}} \approx 740\text{--}770$  nm) pocházejí z elektronového přechodu  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ . U studovaných vzorků  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  nebylo pozorováno výrazné snížení intenzity emisních pásů jednoho druhu. Poměr ploch emisních spekter v „červené“ oblasti vůči „zelené“ oblasti se v těchto vzorcích pohyboval v rozmezí  $\approx 0,6$  až  $\approx 3,2$  s maximální fotoluminiscenční intenzitou u vzorku  $\text{Yb}_{14,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$ . Vnímanou barevnou oblast viditelné anti-Stokesovy emise tak lze v  $\text{Ho}^{3+}$ -dopovaném  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  „ladit“ změnou koncentrace dopantu. Analýzou křivek dozívání fotoluminiscence pocházející z elektronových přechodů  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  a  $\text{Ho}^{3+}$ :  $^5F_4/^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ , a analýzou závislosti intenzity anti-Stokesových emisních pásů na excitačním výkonu byl navržen fotoluminiscenční mechanismus. Ve všech studovaných vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  ( $x = 0,01; 0,1; 0,5; 1$  a  $2$ ) jsou pozorované fotoluminiscenční vlastnosti způsobeny zejména

přítomností energetického přenosu  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  a zpětného energetického přenosu  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . Ve vzorcích  $\text{Yb}_{15-x}\text{Ho}_x\text{Ga}_{25}\text{O}_{60}$  s  $x > 0,01$  navíc dochází ke křížovým relaxacím  $\text{Ho}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}$ . Zpětný energetický přenos  $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  je následující:  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 + \text{Yb}^{3+}: {}^2F_{7/2} \rightarrow \text{Ho}^{3+}: {}^5I_6 + \text{Yb}^{3+}: {}^2F_{5/2}$ . Křížové relaxace  $\text{Ho}^{3+} \leftrightarrow \text{Ho}^{3+}$  jsou následující:  $\text{Ho}^{3+}: {}^5F_4/{}^5S_2 + {}^5I_7 \rightarrow {}^5F_5 + {}^5I_6$  (CR1) v kombinaci s procesem:  ${}^5I_7 + {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8 + {}^5I_6$  (CR2).

U nedopovaného vzorku  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  bylo zaznamenáno méně intenzivní, avšak širokospektrální ( $\lambda_{\text{em}} \approx 1250\text{--}1650$  nm) emisní spektrum. Jelikož provedené metody charakterizace struktury a chemického složení neprokázaly přítomnost dalších fází či prvků, byla z původně práškového vzorku připravena tableta slinováním. Tableta se zachovalou strukturou i chemickým složením po slinování byla charakterizována impedanční spektroskopií. Na základě prokázané iontové vodivosti v teplotním rozmezí  $750\text{--}958$  °C a údajích v literatuře se jako nejpravděpodobnější vysvětlení původu širokospektrální emise jeví přítomnost kyslíkových vakancí ve struktuře studovaného granátu.

Pozornost předkládané disertační práce byla věnována vlivu koncentrace dopantu na výsledné fotoluminiscenční vlastnosti nanokrystalického oxidu granátové struktury  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  dopovaného  $\text{Er}^{3+}$ , či  $\text{Ho}^{3+}$ . Výsledky studia naznačují, že nanokrystalický  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -dopovaný  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  se jeví jako vhodný materiál k potenciálnímu využití například pro zobrazování biologických struktur, monitorování znečištění atmosféry, či pro detektory anebo zesilovače infračerveného záření. Další směry studia fotoluminiscenčních vlastností mohou být věnovány použití dalších typů dopantů v  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , které dosud nebyly v literatuře publikovány, například  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , či  $\text{Tb}^{3+}$ . Nespornou výhodou hostitelské matrice  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  oproti hojně studovanému  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  je i dlouhodobě nižší cena gallia ve srovnání s ytterbiem. Fázová stabilita  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  je přitom zachována minimálně do teploty  $1500$  °C.



## 7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] G.-M. Chow, N.I. Noskova, *Nanostructured Materials: Science & Technology*. American Society for Engineering Education, Washington DC (1998), ISBN 0-7923-5071-5.
- [2] G. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Lanthanide-Doped Nanocrystals: Synthesis, Optical-Magnetic Properties, and Applications*, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 322–332, <https://doi.org/10.1021/ar100129p>.
- [3] E.S. Grew, A.J. Locock, S.J. Mills, I.O. Galuskina, E.V. Galuskin, U. Hålenius, *Nomenclature of the garnet supergroup*, *Am. Mineral.* 98 (2013) 785–811, <https://doi.org/10.2138/am.2013.4201>.
- [4] J.E. Geusic, H.M. Marcos, L.G. Van Uitert, *Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets*, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 182–184, <https://doi.org/10.1063/1.1753928>.
- [5] L. Mezeix, D.J. Green, *Comparison of the mechanical properties of single crystal and polycrystalline yttrium aluminum garnet*, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 3 (2006) 166–176, <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2006.02068.x>.
- [6] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, W. Liu, L. Huang, J. Guo, *Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd:YAG laser ceramics*, *Opt. Mater.* 31 (2008) 6–17, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.12.014>.
- [7] Z. You, Y. Wang, J. Xu, Z. Zhu, J. Li, C. Tu, *Diode-end-pumped midinfrared multiwavelength Er:Pr:GGG laser*, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 26 (2014) 667–670, <https://doi.org/10.1109/LPT.2014.2302837>.
- [8] G.A. Novak, G.V. Gibbs, *The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets*, *Am. Mineral.* 56 (1971) 791–825.
- [9] A. Bosenick, M.T. Dove, C.A. Geiger, *Simulation studies on the pyrope-grossular garnet solid solution*, *Phys. Chem. Miner.* 27 (2000) 398–418, <https://doi.org/10.1007/s002690000088>.
- [10] V. Montenegro, P. Rodríguez-Hernández, V. Lavín, F.J. Manjón, A. Muñoz, *Electronic and elastic properties of yttrium gallium garnet under pressure from ab initio studies*, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 183505, <https://doi.org/10.1063/1.4804133>.
- [11] V.M. Goldschmidt, *Die Gesetze der Krystallochemie*, *Naturwissenschaften* 14 (1926) 477–485.

- [12] Z. Song, D. Zhou, Q. Liu, Tolerance factor and phase stability of the garnet structure, *Acta Cryst. C* 75 (2019) 1353–1358, <https://doi.org/10.1107/S2053229619011975>.
- [13] A. de Pablos-Martín, A. Durán, M.J. Pascual, Nanocrystallisation in oxyfluoride systems: mechanisms of crystallisation and photonic properties, *Int. Mater. Rev.* 57 (2012) 165–186, <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000004>.
- [14] Z. Xia, A. Meijerink, Ce<sup>3+</sup>-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 275–299, <https://doi.org/10.1039/c6cs00551a>.
- [15] F. Han, Y. Zhu, X. He, Y. Mo, C. Wang, Electrochemical Stability of Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> and Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Solid Electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1501590, <https://doi.org/10.1002/aenm.201501590>.
- [16] M. Klank, O. Hagedorn, M. Shamonin, H. Dötsch, Sensitive magneto-optical sensors for visualization of magnetic fields using garnet films of specific orientations, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6484–6488, <https://doi.org/10.1063/1.1516839>.
- [17] J. Xu, D. Murata, J. Ueda, S. Tanabe, Near-infrared long persistent luminescence of Er<sup>3+</sup> in garnet for the third bio-imaging window, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 11096–11103, <https://doi.org/10.1039/c6tc04027f>.
- [18] M. Guillot, H. Le Gall, J. Ostorero, M. Artinian, A. Marchand, Faraday rotation in single-crystal ytterbium gallium garnet, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 3265–3267, <https://doi.org/10.1063/1.338876>.
- [19] G.Y. Guseynov, R.Z. Levitin, K.M. Mukimov, V. Nekvasil, A.I. Popov, N.F. Vedernikov, A.K. Zvezdin, Magnetic linear birefringence in paramagnetic rare-earth garnets YbAG, YbGG, and GdGG in high magnetic fields and at low temperatures, *Czech. J. Phys. B* 37 (1987) 98–107, <https://doi.org/10.1007/BF01597884>.
- [20] K. Królas, M. Rams, A. Forget, J. Wojtkowska, Paramagnetic fluctuations in Yb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> investigated with <sup>172</sup>Yb PAC probe, *Hyperfine Interact.* 120 (1999) 231–235, <https://doi.org/10.1023/A:1017071206102>.
- [21] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, P.C.M. Gubbens, C.T. Kaiser, C. Baines, P.J.C. King, Absence of magnetic order in Yb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: relation between phase transition and entropy in geometrically frustrated materials, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 167201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.167201>.
- [22] Z.S. Siranov, B.Y. Sokolov, Magnetic linear birefringence in Yb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> gallate garnet, *Opt. Spectrosc.* 99 (2005) 594–596, <https://doi.org/10.1134/1.2113376>.

- [23] D.A.P. Brasiliano, J.-M. Duval, C. Marin, E. Bichaud, J.-P. Brison, M. Zhitomirsky, Nicolas Luchier, YbGG material for Adiabatic Demagnetization in the 100 mK–3 K range, *Cryogenics* 105 (2020) 103002, <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2019.103002>.
- [24] J.A. Hodges, P. Bonville, M. Rams, K. Królas, Low temperature spin fluctuations in geometrically frustrated  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 4631, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/26/313>.
- [25] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, P.C.M. Gubbens, S. Sakarya, E. Jimenez, P. Bonville, J.A. Hodges, Thermal Behaviour of the  $\mu\text{SR}$  Relaxation Rate at High Temperature in Insulators, *Hyperfine Interact.* 158 (2004) 131–136, [https://doi.org/10.1007/3-540-30924-1\\_21](https://doi.org/10.1007/3-540-30924-1_21).
- [26] J.C. Kim, M.-H. Kim, S. Nahm, J.-H. Paik, J.-H. Kim, H.-J. Lee, Microwave dielectric properties of  $\text{Re}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (Re: Nd, Sm, Eu, Dy and Yb) ceramics and effect of  $\text{TiO}_2$  on the microwave dielectric properties of  $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2865–2870, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.066>.
- [27] A. Shibuya, T. Shibuya, T. Manako, Thermal radiation properties of porous rare-earth garnet ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 126 (2018) 447–451, <http://doi.org/10.2109/jcersj2.18021>.
- [28] T. Shibuya, M. Sumino, S. Kagami, T. Manako, A. Shibuya, Porosity optimization of rare-earth oxide emitters for thermophotovoltaics, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018) 243903 <https://doi.org/10.1063/1.5047264>.
- [29] V. Singh, G. Sivaramaiah, J.L. Rao, N. Singh, M.S. Pathak, H.D. Jirimali, P.K. Singh, A.K. Srivastava, S.J. Dhoble, M. Mohapatra,  $\text{Cr}^{3+}$ -Doped  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  Nanophosphor: Synthesis, Optical, EPR, Studies, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 4076–4082, <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4575-5>.
- [30] A. Dulda, 805 nm Mediated Upconversion Luminescence Properties of  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ln}$  ( $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ ) Nanoparticles, *NANO: Brief Reports and Reviews* 11 (2016) 1650098, <https://doi.org/10.1142/S1793292016500983>.
- [31] V. Buissette, D. Giaume, T. Gacoin, J.-P. Boilot, Aqueous routes to lanthanide-doped oxide nanophosphors, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 529–539, <https://doi.org/10.1039/B508656F>.
- [32] F.T. Aquino, J.L. Ferrari, L.J.Q. Maia, S.J.L. Ribeiro, A. Ferrier, P. Goldner, R.R. Gonçalves, Near infrared emission and multicolor tunability of enhanced upconversion emission from  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanocrystals embedded in silica-based nanocomposite and planar waveguides for photonics, *J. Lumin.* 170 (2016) 431–443, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.077>.

- [33] X.-H. Zhang, J. Chen, Y. Wu, Z. Xie, J. Kang, L. Zheng, A simple route to fabricate high sensibility gas sensors based on erbium doped ZnO nanocrystals, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 384 (2011) 580–584, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.013>.
- [34] A. Li, D. Xu, H. Lin, S. Yang, Y. Shao, Y. Zhang, NaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanocrystals with diverse morphologies: controlled synthesis, growth mechanism, photoluminescence and thermometric properties, *Sci. Rep.* 6 (2016) 31366, <https://doi.org/10.1038/srep31366>.
- [35] Z. Liu, Z. Li, J. Liu, S. Gu, Q. Yuan, J. Ren, X. Qu, Long-circulating Er<sup>3+</sup>-doped Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> up-conversion nanoparticle as an in vivo X-Ray CT imaging contrast agent, *Biomaterials* 33 (2012) 6748–6757, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.06.033>.
- [36] M.F. Torresan, A. Wolosiuk, Critical Aspects on the Chemical Stability of NaYF<sub>4</sub>-Based Upconverting Nanoparticles for Biomedical Applications, *ACS Appl. Bio Mater.* 4 (2021) 1191–1210, <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c01562>.
- [37] N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 300 (2022) 102597, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
- [38] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 91–112, <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- [39] D. Ouyang, Z. Huang, W.C.H. Choy, Solution-Processed Metal Oxide Nanocrystals as Carrier Transport Layers in Organic and Perovskite Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1804660, <https://doi.org/10.1002/adfm.201804660>.
- [40] M.J. Akhtar, M. Younas, Structural and transport properties of nanocrystalline MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by co-precipitation method, *Solid State Sci.* 14 (2012) 1536–1542, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.08.026>.
- [41] J. Lu, Y. Hakuta, H. Hayashi, T. Ohashi, T. Nagase, Y. Hoshi, K. Sato, M. Nishioka, T. Inoue, S. Hamakawa, Preparation of Ca<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ti<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.1–0.3) nanoparticles using a flow supercritical reaction system, *J. Supercrit. Fluids* 46 (2008) 77–82, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.02.010>.

- [42] N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton, Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2005), ISBN 0-85404-438-8.
- [43] J.-C.G. Bünzli, Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions, *Acc. Chem. Res.* 39 (2006) 53–61, <https://doi.org/10.1021/ar0400894>.
- [44] A. de Bettencourt-Dias, Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials. Wiley, Chichester (2014), ISBN 978-1-119-95083-7.
- [45] M.P. Hehlen, M.G. Brik, K.W. Krämer, 50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application, *J. Lumin.* 136 (2013) 221–239, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.035>.
- [46] P. Pykkö, Relativistic Effects in Structural Chemistry, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563–594, <https://doi.org/10.1021/cr00085a006>.
- [47] A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications. Wiley, Chichester (2014), ISBN 978-1-119-94294-8.
- [48] G.S. Rohrer, Structure and Bonding in Crystalline Materials. Cambridge University Press, Cambridge (2001), ISBN 0-521-66379-2.
- [49] B. Di Bartolo, O. Forte, Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing. Springer, Dordrecht (2006), ISBN 1-4020-4788-6.
- [50] J. Singh, Optical Properties of Condensed Matter and Applications. Wiley, Hoboken (2006), ISBN 0-470-02192-6.
- [51] C.R. Ronda, Luminescence From Theory to Applications. Wiley, Weinheim (2008), ISBN 978-3-527-31402-7.
- [52] I. Pelant, J. Valenta, Luminiscenční spektroskopie. Academia, Praha (2006), ISBN 80-200-1447-0.
- [53] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green, Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 829–842, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.02.007>.
- [54] B. Denker, E. Shklovsky, Handbook of solid-state lasers. Woodhead Publishing, Oxford (2013), ISBN 978-0-85709-272-4.

- [55] V.S. Chirvony, K.S. Sekerbayev, H.P. Adl, I. Suárez, Y.T. Taurbayev, A.F. Gualdrón-Reyes, I. Mora-Seró, J.P. Martínez-Pastor, Interpretation of the photoluminescence decay kinetics in metal halide perovskite nanocrystals and thin polycrystalline films, *J. Lumin.* 221 (2020) 117092, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117092>.
- [56] F. Carl, L. Birk, B. Grauel, M. Pons, C. Würth, U. Resch-Genger, M. Haase, LiYF<sub>4</sub>:Yb/LiYF<sub>4</sub> and LiYF<sub>4</sub>:Yb,Er/LiYF<sub>4</sub> core/shell nanocrystals with luminescence decay times similar to YLF laser crystals and the upconversion quantum yield of the Yb,Er doped nanocrystals, *Nano Res.* 14 (2021) 797–806, <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3116-y>.
- [57] R. Chen, Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids, *J. Lumin.* 102–103 (2003) 510–518, [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00601-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00601-4).
- [58] H. Yersin, *Transition Metal and Rare Earth Compounds*. Springer, Berlin (2001), ISBN 978-3-540-67976-9.
- [59] L. Strizik, V. Prokop, J. Hrabovsky, T. Wagner, T. Aoki, Quadrature frequency resolved spectroscopy of upconversion photoluminescence in GeGaS:Er<sup>3+</sup>: I. Determination of energy transfer upconversion parameter, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28 (2017) 7053–7063, <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6306-3>.
- [60] X. Bai, H. Song, G. Pan, Y. Lei, T. Wang, X. Ren, S. Lu, B. Dong, Q. Dai, L. Fan, Size-Dependent Upconversion Luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-Codoped Nanocrystalline Yttria: Saturation and Thermal Effects, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13611–13617, <https://doi.org/10.1021/jp070122e>.
- [61] I.K. Battisha, Visible Up-Conversion Luminescence in Ho<sup>3+</sup>: BaTiO<sub>3</sub> Nano-Crystals Prepared by Sol Gel Technique, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 30 (2004) 163–172, <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000039501.22116.86>.
- [62] J.C. Boyer, F. Vetrone, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Zambelli, M. Bettinelli, Investigation of the upconversion processes in nanocrystalline Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ho<sup>3+</sup>, *J. Lumin.* 106 (2004) 263–268, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2003.11.001>.
- [63] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Wiley, New York (1968).
- [64] L. Strizik, J. Zhang, T. Wagner, J. Oswald, T. Kohoutek, B.M. Walsh, J. Prikryl, R. Svoboda, C. Liu, B. Frumarova, M. Frumar, M. Pavlista, W.J. Park, J. Heo, Green, red and

- near-infrared photon up-conversion in Ga–Ge–Sb–S:Er<sup>3+</sup> amorphous chalcogenides, *J. Lumin.* 147 (2014) 209–215, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.11.021>.
- [65] M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue, S. Inoue, A. Makishima, Upconversion mechanism in Er<sup>3+</sup>-doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 29–37, <https://doi.org/10.1063/1.369445>.
- [66] A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad, Upconversion in Er<sup>3+</sup>:ZrO<sub>2</sub> Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1909–1912, <https://doi.org/10.1021/jp013576z>.
- [67] H. Shen, K. Feng, G. Lu, Y. Sakka, B. Lu, Comparative Investigation on Upconversion Luminescence Properties of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er/Yb and Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Er/Yb Phosphors, *Phys. Status Solidi A* 218 (2021) 2100014, <https://doi.org/10.1002/pssa.202100014>.
- [68] P. Villanueva-Delgado, K.W. Krämer, R. Valiente, Simulating Energy Transfer and Upconversion in  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 23648–23657, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06770>.
- [69] H. Desirena, L.A. Diaz-Torres, R.A. Rodríguez, O. Meza, P. Salas, C. Angeles-Chávez, E.H. Tobar, J. Castañeda-Contreras, E. De la Rosa, Photoluminescence characterization of porous YAG: Yb<sup>3+</sup>–Er<sup>3+</sup> nanoparticles, *J. Lumin.* 153 (2014) 21–28, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.012>.
- [70] T. Liu, Y. Song, S. Wang, Y. Li, Z. Yin, J. Qiu, Z. Yang, Z. Song, Two distinct simultaneous NIR looping behaviours of Er<sup>3+</sup> singly doped BiOBr: The underlying nature of the Er<sup>3+</sup> ion photon avalanche emission induced by a layered structure, *J. Alloys Compd.* 779 (2019) 440–449, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.250>.
- [71] A. Lupei, V. Lupei, S. Georgescu, I. Ursu, V.I. Zhekov, T.M. Murina, A.M. Prokhorov, Many-body energy-transfer processes between Er<sup>3+</sup> ions in yttrium aluminum garnet, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10923–10932, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10923>.
- [72] F.E. Auzel, Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer, *Proceedings of the IEEE* 61 (1973) 758–786, <https://doi.org/10.1109/PROC.1973.9155>.
- [73] S.A. Pollack, D.B. Chang, N.L. Moise, Upconversion-pumped infrared erbium laser, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 4077–4086, <https://doi.org/10.1063/1.337486>.

- [74] L. Esterowitz, J. Noonan, J. Bahler, ENHANCEMENT IN A  $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  QUANTUM COUNTER BY ENERGY TRANSFER, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 126–127, <https://doi.org/10.1063/1.1754876>.
- [75] Y. Feng, Z. Li, Q. Li, J. Yuan, L. Tu, L. Ning, H. Zhang, Internal  $\text{OH}^-$  induced cascade quenching of upconversion luminescence in  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  nanocrystals, *Light Sci. Appl.* 10 (2021) 1–10, <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00550-5>.
- [76] J.P. Wittke, I. Ladany, P.N. Yocom,  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb} : \text{Er}$ -New Red-Emitting Infrared-Excited Phosphor, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 595–600, <https://doi.org/10.1063/1.1661163>.
- [77] J. Zhao, Y. Sun, X. Kong, L. Tian, Y. Wang, L. Tu, J. Zhao, H. Zhang, Controlled Synthesis, Formation Mechanism, and Great Enhancement of Red Upconversion Luminescence of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  Nanocrystals/Submicroplates at Low Doping Level, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 15666–15672, <https://doi.org/10.1021/jp805567k>.
- [78] G. Chen, H. Liu, G. Somesfalean, H. Liang, Z. Zhang, Upconversion emission tuning from green to red in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals by tridoping with  $\text{Ce}^{3+}$  ions, *Nanotechnology* 20 (2009) 385704, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/38/385704>.
- [79] D.L. Dexter, J.H. Schulman, Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1063–1070, <https://doi.org/10.1063/1.1740265>.
- [80] J. Liu, H. Deng, Z. Huang, Y. Zhang, D. Chen, Y. Shao, Phonon-assisted energy back transfer-induced multicolor upconversion emission of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nanoparticles under near-infrared excitation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 15412–15418, <https://doi.org/10.1039/c5cp01632k>.
- [81] A. Shyichuk, S.S. Câmara, I.T. Weber, A.N. Carneiro Neto, L.A.O. Nunes, S. Lis, R.L. Longo, O.L. Malta, Energy transfer upconversion dynamics in  $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ , *J. Lumin.* 170 (2016) 560–570, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.005>.
- [82] J. Chen, J.J. Guo, Y.H. Chen, X.S. Peng, G.A. Ashraf, H. Guo, Up-conversion properties of  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  phosphors for optical thermometer based on FIR technique, *J. Lumin.* 238 (2021) 118294, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118294>.
- [83] A. Li, D. Xu, Y. Zhang, H. Lin, S. Yang, Z. Chen, Y. Shao, Upconversion Luminescence and Energy-Transfer Mechanism of  $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  Microcrystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1657–1663, <https://doi.org/10.1111/jace.14141>.



- [84] X.X. Zhang, P. Hong, M. Bass, B.H.T. Chai, Ho<sup>3+</sup> to Yb<sup>3+</sup> back transfer and thermal quenching of upconversion green emission in fluoride crystals, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2606–2608, <https://doi.org/10.1063/1.110445>.
- [85] N.M. Sangeetha, F.C.J.M. van Veggel, Lanthanum Silicate and Lanthanum Zirconate Nanoparticles Co-Doped with Ho<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>: Matrix-Dependent Red and Green Upconversion Emissions, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14702–14707, <https://doi.org/10.1021/jp904516s>.
- [86] X. Wei, Y. Li, X. Cheng, Y. Chen, M. Yin, Strong dependence of upconversion luminescence on doping concentration in holmium and ytterbium co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor, *J. Rare Earths* 29 (2011) 536–539, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60493-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60493-0).
- [87] B. Ding, X. Zhou, J. Zhang, H. Xia, H. Song, B. Chen, Ho<sup>3+</sup> doped Na<sub>5</sub>Y<sub>9</sub>F<sub>32</sub> single crystals doubly sensitized by Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient 2.0 μm emission, *J. Lumin.* 223 (2020) 117254, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117254>.
- [88] G. Hou, C. Zhang, W. Fu, G. Li, J. Xia, Y. Ping, Broadband mid-infrared 2.0 μm and 4.1 μm emission in Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite-germanate glasses, *J. Lumin.* 217 (2020) 116769, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116769>.
- [89] R. Švejkar, J. Šulc, H. Jelínková, Er-doped crystalline active media for ~ 3 μm diode-pumped lasers, *Prog. Quantum Electron.* 74 (2020) 100276, <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2020.100276>.
- [90] A.D. Sontakke, K. Biswas, A.K. Mandal, K. Annapurna, Concentration quenched luminescence and energy transfer analysis of Nd<sup>3+</sup> ion doped Ba-Al-metaphosphate laser glasses, *Appl. Phys. B* 101 (2010) 235–244, <https://doi.org/10.1007/s00340-010-4010-1>.
- [91] F. Chen, T. Wei, X. Jing, Y. Tian, J. Zhang, S. Xu, Investigation of mid-infrared emission characteristics and energy transfer dynamics in Er<sup>3+</sup> doped oxyfluoride tellurite glass, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10676, <https://doi.org/10.1038/srep10676>.
- [92] T. Deng, S. Yan, J. Hu, Effect of Calcination Temperature on Up-Conversion Photoluminescence of the GdAlO<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> Phosphor, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4 (2015) 48–53, <https://doi.org/10.1149/2.0101503jss>.
- [93] E.F. Chillcce, I.O. Mazali, O.L. Alves, L.C. Barbosa, Optical and physical properties of Er<sup>3+</sup>-doped oxy-fluoride tellurite glasses, *Opt. Mater.* 33 (2011) 389–396, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.09.027>.

- [94] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch Physikalische Klasse 1918 (1918) 98–100.
- [95] P. Šulcová, L. Beneš, Experimentální metody v anorganické technologii. Univerzita Pardubice, Pardubice (2008), ISBN 978-80-7395-058-3.
- [96] P. Kubelka, F. Munk, A Contribution to the Optics of Pigments, Z. Technol. Phys. 12 (1931) 593–599.
- [97] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 6814–6817, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [98] C. Li, J. Zhong, Highly Efficient Broadband Near-Infrared Luminescence with Zero-Thermal-Quenching in Garnet  $\text{Y}_3\text{In}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  Phosphors, Chem. Mater. 34 (2022) 8418–8426, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c02174>.
- [99] J. Zheng, J. Feng, Q. Cheng, Z. Guo, L. Cai, C. Chen, A novel high color purity yellow luminescent material  $\text{NaBaBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ , Funct. Mater. Lett. 8 (2015) 1550042, <https://doi.org/10.1142/S1793604715500423>.
- [100] Y. Wei, L. Cao, L. Lv, G. Li, J. Hao, J. Gao, C. Su, C.C. Lin, H.S. Jang, P. Dang, J. Lin, Highly Efficient Blue Emission and Superior Thermal Stability of  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$  Phosphors Based on Highly Symmetric Crystal Structure, Chem. Mater. 30 (2018) 2389–2399, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00464>.
- [101] P.J. Davis, P. Rabinowitz, Methods of Numerical Integration. Academic Press, Cambridge (1984), ISBN 978-0-12-206360-2.
- [102] N.T. McDevitt, Infrared Lattice Spectra of Rare-Earth Aluminum, Gallium, and Iron Garnets, J. Opt. Soc. Am. 59 (1969) 1240–1244, <https://doi.org/10.1364/JOSA.59.001240>.
- [103] S.M. Elhamali, N.B. Ibrahim, S. Radiman, Structural, optical and magnetic properties of YIG and TbErIG nanofilms prepared using a sol-gel method, Mater. Res. Bull. 112 (2019) 66–76, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.005>.
- [104] V. Venkatramu, M. Giarola, G. Mariotto, S. Enzo, S. Polizzi, C.K. Jayasankar, F. Piccinelli, M. Bettinelli, A. Speghini, Nanocrystalline lanthanide-doped  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  garnets:

interesting materials for light-emitting devices, *Nanotechnology* 21 (2010) 175703, <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/21/17/175703>.

[105] M.C. Saine, E. Husson, H. Brusset, A. Cerez, Etude vibrationnelle d'aluminates et de gallates de terres rares—III. Aluminates et gallates de structure grenat, *Spectrochim. Acta A* 38 (1982) 25–29, [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(82\)80173-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(82)80173-6).

[106] A.M. Hofmeister, K.R. Campbell, Infrared spectroscopy of yttrium aluminum, yttrium gallium, and yttrium iron garnets, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 638–646, <https://doi.org/10.1063/1.351846>.

[107] R.W. Stites, K.M. O'Hara, The Verdet constant of undoped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  in the near infrared, *Opt. Commun.* 285 (2012) 3997–4000, <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.06.008>.

[108] K. Ghimire, H.F. Haneef, R.W. Collins, N.J. Podraza, Optical properties of single-crystal  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  from the infrared to ultraviolet, *Phys. Status Solidi B* 252 (2015) 2191–2198, <https://doi.org/10.1002/pssb.201552115>.

[109] L. Chen, K. He, G. Bai, H. Xie, X. Yang, S. Xu, Non-contact luminescence thermometer based on upconversion emissions from  $\text{Er}^{3+}$ -doped beta- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  with wide bandgap, *J. Alloys Compd.* 846 (2020) 156425, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156425>.

[110] S. Chaudhary, S. Kumar, G.R. Chaudhary, Tuning of structural, optical and toxicological properties of  $\text{Gd}^{3+}$  doped  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  nanoparticles, *Ceram. Int.* 45 (2019) 19307–19315, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.181>.

[111] M.K. Debanath, S. Karmakar, Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method, *Mater. Lett.* 111 (2013) 116–119, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.069>.

[112] D. Pacheco, B. Di Bartolo, Energy transfer and fluorescence characteristics of erbium-doped ytterbium aluminum garnet, *J. Lumin.* 14 (1976) 19–39, [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(76\)90112-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(76)90112-5).

[113] M. Shen, Z. Cheng, Y. Li, T. Liu, Y. Peng, Y. Zhang, The single-band red upconversion emission of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{YbOCl}$  layered structure, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 32 (2021) 7026–7033, <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05413-8>.

[114] Z. Zhang, L. Sun, B. Devakumar, J. Liang, S. Wang, Q. Sun, S.J. Dhoble, X. Huang, Novel highly luminescent double-perovskite  $\text{Ca}_2\text{GdSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors with high color

purity for white LEDs: Synthesis, crystal structure, and photoluminescence properties, *J. Lumin.* 221 (2020) 117105, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117105>.

[115] V. Venkatramu, S.F. León-Luis, U.R. Rodríguez-Mendoza, V. Monteseuro, F.J. Manjón, A.D. Lozano-Gorrín, R. Valiente, D. Navarro-Urrios, C.K. Jayasankar, A. Muñoz, V. Lavín, Synthesis, structure and luminescence of Er<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nano-garnets, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13788–13799, <https://doi.org/10.1039/C2JM31386C>.

[116] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Opt. Mater.* 24 (2003) 103–109, [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00112-5).

[117] G. Chen, G. Somesfalean, Y. Liu, Z. Zhang, Q. Sun, F. Wang, Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO<sub>2</sub> nanocrystals, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 195204, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.195204>.

[118] V. Tamilmani, A. Kumari, V.K. Rai, B.U. Nair, K.J. Sreeram, Bright Green Frequency Upconversion in Catechin Based Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> Codoped LaVO<sub>4</sub> Nanorods upon 980 nm Excitation, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 4505–4516, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08510>.

[119] F. Vetrone, J.C. Boyer, J.A. Capobianco, Significance of Yb<sup>3+</sup> concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanocrystals, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 661–667, <https://doi.org/10.1063/1.1739523>.

[120] Y. Tian, R. Xu, L. Hu, J. Zhang, 2.7 μm fluorescence radiative dynamics and energy transfer between Er<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> ions in fluoride glass under 800 nm and 980 nm excitation, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 113 (2012) 87–95, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.09.016>.

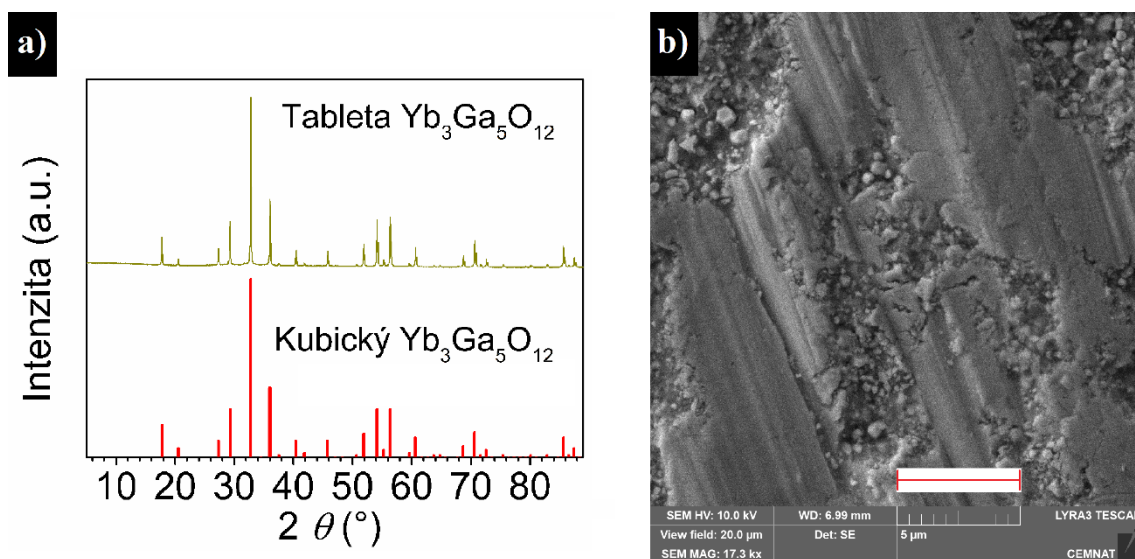
[121] J. Liao, L. Kong, M. Wang, Y. Sun, G. Gong, Tunable upconversion luminescence and optical temperature sensing based on non-thermal coupled levels of Lu<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> phosphors, *Opt. Mater.* 98 (2019) 109452, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109452>.

[122] V. Kumar, G. Wang, Tuning green-to-red ratio of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> activated GdPO<sub>4</sub> upconversion luminescence through Eu<sup>3+</sup> doping, *J. Lumin.* 199 (2018) 188–193, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.037>.

- [123] R. Cao, Y. Lu, Y. Tian, F. Huang, Y. Guo, S. Xu, J. Zhang, 2  $\mu\text{m}$  emission properties and nonresonant energy transfer of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  codoped silicate glasses, *Sci. Rep.* 6 (2016) 37873, <https://doi.org/10.1038/srep37873>.
- [124] X. Chai, J. Li, X. Wang, Y. Li, X. Yao, Upconversion luminescence and temperature-sensing properties of  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{ZnWO}_4$  phosphors based on fluorescence intensity ratios, *RSC Adv.* 7 (2017) 40046–40052, <https://doi.org/10.1039/C7RA05846B>.
- [125] J.W. Stouwdam, F.C.J.M. van Veggel, Near-infrared Emission of Redispersible  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$  Doped  $\text{LaF}_3$  Nanoparticles, *Nano Lett.* 2 (2002) 733–737, <https://doi.org/10.1021/nl025562q>.
- [126] J.C. Boyer, F. Vetrone, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli,  $\text{Yb}^{3+}$  ion as a sensitizer for the upconversion luminescence in nanocrystalline  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ , *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 403–407, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.04.047>.
- [127] J. Li, J. Zhang, Z. Hao, X. Zhang, J. Zhao, Y. Luo, Spectroscopic Properties and Upconversion Studies in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  Co-doped Calcium Scandate with Spectrally Pure Green emission, *ChemPhysChem* 14 (2013) 4114–4120, <https://doi.org/10.1002/cphc.201300842>.
- [128] J. Pan, J. Öijerholm, A.B. Belonoshko, A. Rosengren, C. Leygraf, Self-diffusion activation energies in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  below 1000°C – measurements and molecular dynamics calculation, *Philos. Mag. Lett.* 84 (2004) 781–789, <https://doi.org/10.1080/09500830500071051>.
- [129] V.V. Kharton, A.L. Shaula, E.N. Naumovich, N.P. Vyshatko, I.P. Marozau, A.P. Viskup, F.M.B. Marques, Ionic Transport in  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -and  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -Based Garnets, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 33–42, <https://doi.org/10.1149/1.1574810>.
- [130] M. Malki, C.M. Hoo, M.L. Mecartney, H. Schneider, Electrical Conductivity of Mullite Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 1923–1930, <https://doi.org/10.1111/jace.12867>.

## 8 PŘÍLOHA A – CHARAKTERIZACE NEDOPOVANÉHO VZORKU IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIÍ

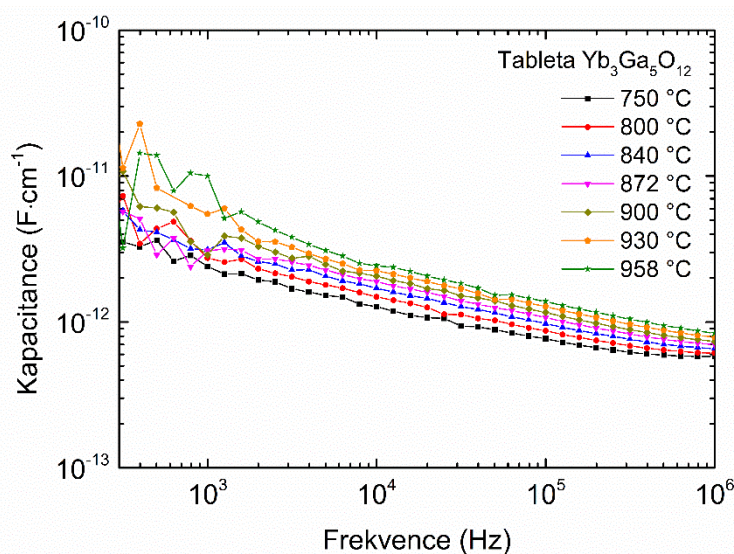
Difraktogram tablety o složení  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , získané sintrováním při teplotě 1500 °C, zobrazuje Obr. 54 a). Difraktogram potvrzuje přítomnost jednofázového kubického granátu o struktuře  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . Střední velikost krystalitů, které tvoří získanou tabletu, činí  $\approx 92$  nm. Mřížkový parametr činí  $12,2014 \pm 0,0004$  Å a oproti nanokrystalickému prášku ( $12,2007 \pm 0,0004$  Å, viz Tab. 3) tak po sintrování mírně vzrostl. Obr. 54 b) pak zobrazuje morfologii povrchu ze SEM po leštění tablety. Jak je patrné, leštěné plochy nejsou přítomné v celém snímku a tableta je stále relativně porézní, což potvrzuje i vypočtená hodnota dosažení  $\approx 85$  % teoretické hustoty. Metodou EDX bylo dále stanoveno zachování chemického složení tablety (15,6 at. % Yb; 25,5 at. % Ga a 58,9 at. % O).



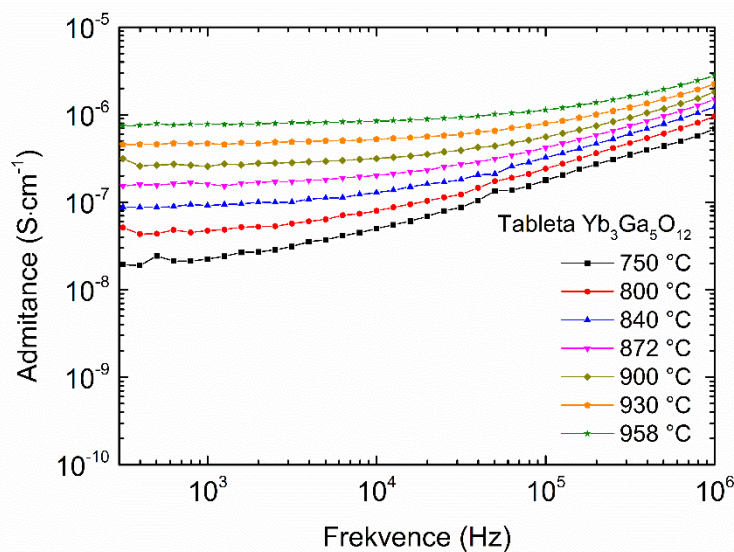
Obr. 54. Difraktogram slinuté tablety  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (a) a snímek ze SEM povrchu tablety  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (po leštění) s měřítkem 5000 nm (b).

Data z impedanční spektroskopie pro tabletu  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , změřená při různé teplotě, jsou graficky zobrazena v Obr. 55–57. Frekvenční závislost kapacitance (Obr. 55) i admitance (Obr. 56), znázorněné jako dvojité logaritmické závislosti, svědčí o tom, že připravená tableta je z hlediska elektrických vlastností izolant [47]. Z Nyquistova diagramu (závislost imaginární složky impedance na reálné složce impedance, viz Obr. 57) byly odečteny hodnoty objemové elektrické vodivosti  $\sigma$  jako lokální minima jednotlivých půlkruhů (vzdálenost půlkruhu na vodorovné ose). Odečtené hodnoty  $\sigma$  zároveň odpovídají hodnotám admitance při frekvenci  $\approx 400$  Hz z Obr. 56. Sestrojený graf Arrheniova typu závislosti výrazu  $\log \sigma$  na  $1000/T$

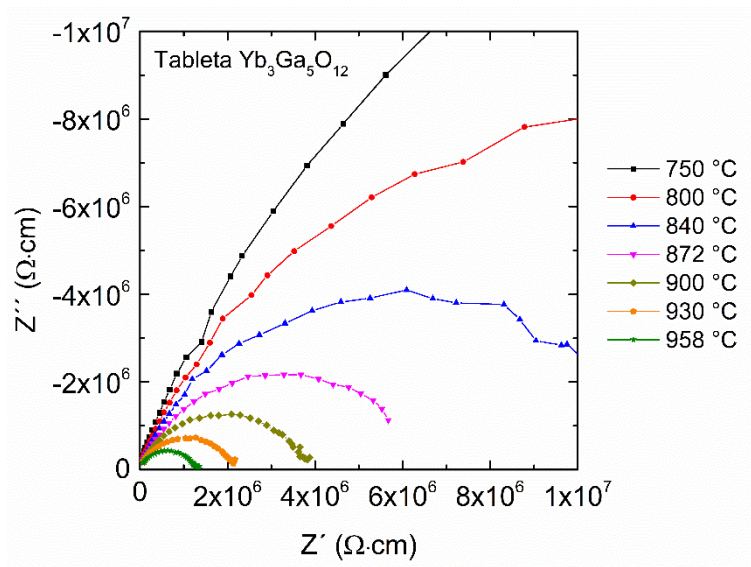
(Obr. 58) prokázal lineární vztah, což nasvědčuje iontové vodivosti ve studovaném vzorku [47, 128–130]. Stanovená hodnota aktivační energie iontové vodivosti ( $E_A$ ) činí 2,04 eV. To opět potvrzuje, že studovaný vzorek je izolant, jelikož např. pro typický izolant  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  byla v rozmezí teplot 650–1000 °C stanovena hodnota  $E_A$  v rozmezí 1,6 až 2,4 eV (pro velikosti zrn polykrystalického vzorku v rozmezí 15 až 0,5  $\mu\text{m}$ ) [128]. Původ iontové vodivosti lze přisoudit zejména přítomnosti kyslíkových vakancí, což zmiňuje v teplotním rozsahu 900–1000 °C pro granáty na bázi  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  a  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  literatura [129] či v teplotním rozsahu  $> 800$  °C pro materiály mullitové struktury na bázi  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  literatura [130].



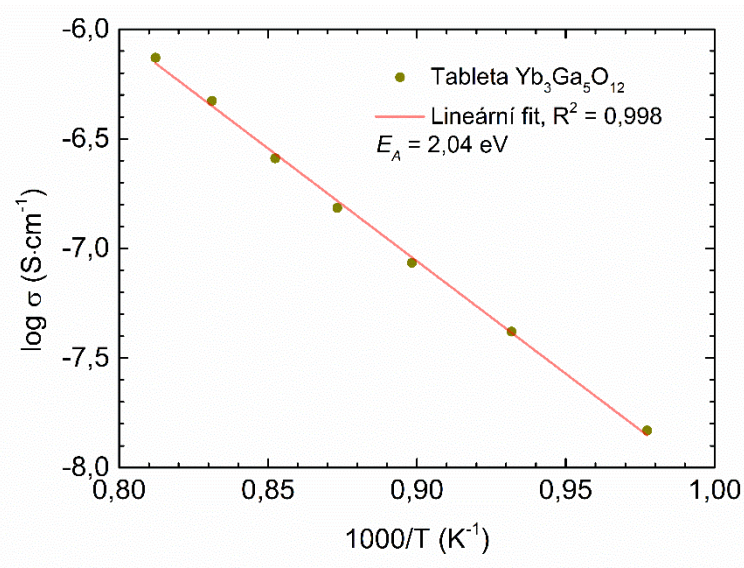
Obr. 55. Frekvenční průběh kapacity tablety  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  při různé teplotě.



Obr. 56. Frekvenční průběh admittance tablety  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  při různé teplotě.



Obr. 57. Závislost imaginární složky impedance na reálné složce impedance tablety  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  při různé teplotě.



Obr. 58. Závislost výrazu  $\log \sigma$  na  $1000/T$  a určení aktivační energie iontové vodivosti ( $E_A$ ) na základě vztahu (27).



## 9 PŘÍLOHA B – SEZNAM PUBLIKOVANÝCH PRACÍ A PŘÍSPĚVKŮ NA KONFERENCÍCH

### SEZNAM PUBLIKACÍ

- [1] T. Netolicky, L. Benes, K. Melanova, S. Slang, J. Oswald, T. Wagner, Near-infrared emission in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  garnet nanocrystals, *J. Lumin.* 251 (2022) 119230, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119230>.
- [2] T. Netolicky, L. Strizik, L. Benes, K. Melanova, S. Slang, T. Wagner, Deep red upconversion photoluminescence in  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  nanocrystalline garnet, *J. Am. Ceram. Soc.* 105 (2022) 3391–3402, <https://doi.org/10.1111/jace.18313>.

# SEZNAM PŘÍSPĚVKŮ NA MEZINÁRODNÍCH A NÁRODNÍCH KONFERENCÍCH

- [1] T. Netolicky, L. Benes, K. Melanova, S. Slang, J. Oswald, T. Wagner, Near-infrared emission and upconversion in nanocrystalline  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  garnet, seminář Anorganické nekovové materiály Praha (2023).
- [2] T. Netolicky, L. Benes, K. Melanova, S. Slang, J. Oswald, T. Wagner, Near-infrared emission and upconversion in nanocrystalline  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  garnet, NANOCON Brno (2022) – Cena Dr. Tasila Prnky za nejlepší přednášku autora do 33 let.
- [3] T. Netolicky, L. Strizik, T. Wagner, L. Benes, K. Melanova, S. Slang, Upconversion photoluminescence of nanocrystalline rare-earth ion doped  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (RE =  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ), NANOCON Brno (2021).
- [4] T. Netolicky, L. Strizik, T. Wagner, L. Benes, K. Melanova, S. Slang, Sol-gel synthesis and upconversion properties of nanocrystalline  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , 14th International Conference on Solid State Chemistry Trenčín (2021).
- [5] T. Netolicky, T. Wagner, L. Strizik, K. Melanova, S. Slang, Red upconversion emission of nanocrystalline  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  prepared by sol-gel combustion synthesis, seminář Anorganické nekovové materiály Praha (2021).

## ODBORNÁ STÁŽ

The University of Sheffield, Department of Materials Science and Engineering, Velká Británie, téma: Syntéza a studium struktury nanokrystalických keramických oxidů, 2 měsíce (2. 5. – 1. 7. 2022).