

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2024

Bc. Jakub Pařízek

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Syntéza a charakterizace luminoforů na bázi perovskitů

$\text{BaCeO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Bc. Jakub Pařízek

Diplomová práce

2024

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Pařízek**
Osobní číslo: **C22301**
Studijní program: **N0531A130031 Materiálové inženýrství**
Téma práce: **Syntéza a charakterizace luminoforů na bázi perovskitů $\text{BaCeO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$**
Téma práce anglicky: **Synthesis and characterization of phosphors based on $\text{BaCeO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o perovskitech BaCeO_3 nedopovaných a dopovaných ionty Er^{3+} a Yb^{3+} .
2. Připravte vybrané perovskity $\text{BaCeO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ spalovací technikou s použitím kyseliny citronové jakožto paliva a komplexotvorného ligandu.
3. Připravené perovskity charakterizujte z hlediska jejich fázové čistoty, chemického složení a optických vlastností s důrazem na fotoluminiscenční emisi.
4. Získané výsledky zpracujte a interpretejte s ohledem na dostupné literární zdroje.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lukáš Stržížik, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **14. února 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **3. května 2024**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 14. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem „Syntéza a charakterizace luminoforů na bázi perovskitů BaCeO₃:Er³⁺/Yb³⁺“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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 5.5.2024

Jakub Pařízek

Poděkování:

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce, Ing. Lukáši Střížíkovi, Ph.D., za odborné vedení, vstřícnost, čas, cenné rady a pomoc v průběhu realizace práce.

Dále děkuji doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. (Laboratoř chemie pevných látek, Univerzita Pardubice) za XRD analýzu, Ing. Stanislavu Šlangovi, Ph.D. (CEMNAT, Univerzita Pardubice) za SEM/EDX mikroanalýzu a Ing. Jiřímu Jančálkovi, Ph.D. (CEMNAT, Univerzita Pardubice) za FTIR analýzu. Děkuji za finanční podporu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR projektu LM2023037, v rámci, něhož byly provedeny SEM/EDX a FTIR analýzy.

Velké poděkování patří i mé přítelkyni a rodině, kteří mě podporovali po celou dobu mého studia a během psaní této práce.

ANOTACE

Předkládaná diplomová práce se zabývá studiem přípravy luminoforů na bázi perovskitů $\text{BaCeO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ a studiu vlivu částečné substituce Yb^{3+} za Ce^{4+} na strukturní a optické vlastnosti. Bylo připraveno pět vzorků perovskitů $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0; 0,5; 1; 3; 5$ at. %. Připravené perovskity byly charakterizovány rentgenovou difrakční (XRD) analýzou, skenovací elektronovou mikroskopií (SEM), energiově disperzní rentgenovou (EDX) mikroanalýzou, infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR), měřením difuzní odrazivosti UV-Vis-NIR spektrofotometrií. Stokesova a anti-Stokesova ustálená a časově rozlišená fotoluminiscence byla studována fotoluminiscenční spektroskopií.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskity; BaCeO_3 ; fotoluminiscence; erbium; ytterbium; optické vlastnosti

TITLE

Synthesis and characterization of phosphors based on $\text{BaCeO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

ANNOTATION

The presented diploma thesis deals with a study of preparation of $\text{BaCeO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ perovskites-based phosphors and a study of partial substitution of Yb^{3+} for Ce^{4+} on structural and optical properties. Five samples of $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, where $x = 0; 0,5; 1; 3; 5$ at.%, were prepared. The prepared perovskites were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance measurement by UV-Vis-NIR spectrophotometry. Stokes and anti-Stokes steady-state and time-resolved photoluminescence has been studied by photoluminescence spectroscopy.

KEYWORDS

Perovskites; BaCeO_3 ; photoluminescence; erbium; ytterbium; optical properties

OBSAH

ÚVOD.....	12
1 TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1 Perovskity	13
1.1.1 Struktura.....	13
1.1.2 Příprava perovskitů	16
1.1.3 Aplikace	18
1.2 Perovskity BaCeO ₃	20
1.2.1 Struktura.....	20
1.2.2 Vlastnosti	22
1.2.3 Příprava	23
1.2.4 Aplikace	25
1.3 Fotoluminiscence	26
1.3.1 Kinetické modely fotoluminiscence	27
1.3.2 Fotonová upkonverze.....	29
1.3.3 Fotoluminiscence lanthanoidů Er ³⁺ a Yb ³⁺	30
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
2.1 Seznam Chemikálií	34
2.2 Postup syntézy	34
2.3 Použité metody měření	35
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	37
3.1 Rentgenová difrakční (XRD) analýza.....	37

3.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	39
3.3	Energiově disperzní rentgenová (EDX) mikroanalýza.....	41
3.4	UV-Vis-NIR spektroskopie	42
3.5	Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR).....	46
3.6	Fotoluminiscenční spektroskopie	48
3.6.1	Stokesova luminiscence	48
3.6.2	Upkonvezní fotoluminiscence	51
3.6.3	Doba dohasínání luminescence.....	55
	ZÁVĚR	65
	POUŽITÁ LITERATURA	67
	PŘÍLOHY	79

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1: Ideální kubická elementární buňka perovskitů ABX_3 [9].	13
Obr. 2: Ideální krystalická struktura perovskitů [10].	14
Obr. 3: t_G - μ mapování perovskitových sloučenin [13].	15
Obr. 4: Schéma palivového článku [19].	19
Obr. 5: Schématický diagram intrinsické a extrinsické luminiscence [47].	27
Obr. 6: Kinetika monomolekulární luminiscence po zapnutí a vypnutí excitačního zdroje [44].	29
Obr. 7: Schéma GSA/ESA mechanismu upkonverze.	30
Obr. 8: Energetický diagram iontu Er^{3+} při excitaci 980 nm laserem [52].	32
Obr. 9: Energetický diagram iontů Yb^{3+} , Er^{3+} a Tm^{3+} [48].	33
Obr. 10: Difraktogramy studovaných vzorků $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0; 0,5; 1; 3$ a 5 at.% Yb^{3+} .	38
Obr. 11: Závislost hodnoty mřížkového parametru (a) a velikosti krystalitů (b) na koncentraci obsahu Yb^{3+} ve vzorcích $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$.	39
Obr. 12: Snímky povrchu vzorků $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$ pořízené SEM. Velikost měřítka je 1 μm a skenovaná plocha $5 \times 5 \mu m^2$.	40
Obr. 13: Spektra difuzní reflektance všech vzorků $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$ před expozicí UV zářením.	42
Obr. 14: Spektra difuzní reflektance všech vzorků $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$ po expozici UV zářením o vlnové délce $\lambda \approx 366$ nm po dobu 20 minut.	44
Obr. 15: Spektra difuzní reflektance vzorků $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$ před a po expozici UV zářením o vlnové délce $\lambda \approx 366$ nm po dobu 20 min. ΔR je rozdíl difuzní reflektance obou spekter.	45
Obr. 16: FTIR spektra vzorků $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$.	47
Obr. 17: Energetický diagram iontů Er^{3+} a Yb^{3+} s vybranými procesy; GSA – absorpce ze základního stavu, ESA – absorpce z excitovaného stavu, ETU – energetický transfer, CR – křížová relaxace, EBT – zpětný energetický transfer [70].	48
Obr. 18: Emisní spektra Stokesovy fotoluminiscence vzorků $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$, při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.	49
Obr. 19: Fotoluminiscenční excitační spektra vzorků $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$, při detekci emisního záření o vlnové délce ≈ 1531 nm.	51

Obr. 20: Upkonverzní fotoluminiscenční emisní spektra vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm s vloženým grafem změny poměru intenzit červené (I_R) ku zelené (I_G) emisi na koncentraci Yb^{3+}	52
Obr. 21: Chromatický diagram CIE1931 upkonverzní fotoluminiscenční emise vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.....	53
Obr. 22: Graf dvojité logaritmické závislosti zelené fotoluminiscenční upkonverzní emise Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 523$ nm a ≈ 547 nm) na výkonu P excitačního laseru ($\lambda \approx 977$ nm) vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$	54
Obr. 23: Graf dvojité logaritmické závislosti červené fotoluminiscenční upkonverzní emise Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 660$ nm) na výkonu P excitačního laseru ($\lambda \approx 977$ nm) vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$	55
Obr. 24: Fotoluminiscenční emisní spektra vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.....	56
Obr. 25: Křivky dohasínání Stokesovy fotoluminiscenční emise IČ záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ o vlnové délce ≈ 1531 nm (Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.....	57
Obr. 26: Křivky dohasínání Stokesovy fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 1052 nm (Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.....	59
Obr. 27: Křivky dohasínání upkonverzní fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 547 nm (Er^{3+} : ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.....	61
Obr. 28: Křivky dohasínání upkonverzní fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 658 nm (Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.....	62
Tab. 1: Označení studovaných vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0; 0,5; 1; 3; 5$ at.%, podle obsahu Yb^{3+}	35
Tab. 2: Hmostnostní zastoupení krystalických fází ve vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$	37
Tab. 3: Teoretické a experimentálně určené chemické složení vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ metodou EDX spektroskopie.....	41
Tab. 4: Hodnoty dob náběhu τ_R , dob dohasínání τ_D , parametru δ a hodnoty χ^2 Stokesovy emise o vlnové délce ≈ 1531 nm (Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) z obr. 25 vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ s použitím rovnice (26).....	58
Tab. 5: Hodnoty dob dohasínání Stokesovy fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 1052 nm (Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.....	60

Tab. 6: Hodnoty dob dohasínání upkonverzní fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 547 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.62

Tab. 7: Hodnoty dob dohasínání upkonverzní fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 658 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.64

ÚVOD

Perovskity jsou skupina materiálů, které mají specifickou a jedinečnou krystalickou strukturu vyjádřenou obecným vzorcem ABX_3 [1]. Perovskity jsou stabilní v širokém intervalu chemického složení a snadno se dopují jinými ionty pro úpravu požadovaných vlastností. Pro svoji rozmanitost a snadnou úpravu vlastností mohou mít široké pole aplikací. Perovskitové materiály se v poslední době studují jako vhodní kandidáti pro optoelektronické aplikace a velká pozornost se věnuje jejich využití ve fotovoltaických článcích, jako elektrolyty do vysokoteplotních palivových článků nebo jako luminofory [1, 2].

Mezi perovskity vyniká $BaCeO_3$ svojí výjimečnou protonovou vodivostí při vysokých teplotách, což z něj dělá vhodný materiál pro uplatnění v palivových článcích [3]. $BaCeO_3$ kvůli své chemické stabilitě, relativně snadné přípravě a široké optické šířce zakázaného pásu, který minimalizuje absorpci excitačního a emisního záření, by mohl být použit také jako hostitelský materiál pro dopování luminiscenčními příměsemi, jako jsou např. ionty vzácných zemin či přechodných kovů [4]. Fotoluminiscence v $BaCeO_3$ dopovaného ionty lanthanoidů však nebyla zevrubně studována [4–6].

Dopování $BaCeO_3$ ionty lanthanoidů, např. Er^{3+} a Yb^{3+} , tak poskytuje možnost přípravy nových fotoluminiscenčních materiálů. Fotoluminiscence v iontech lanthanoidů vzniká v důsledku elektronových relaxačních přechodů v $4f$ orbitalech [7].

Cílem předkládané práce je příprava perovskitů $BaCeO_3$ dopovaných ionty Er^{3+} a Yb^{3+} spalovací metodou a studiem strukturních a optických vlastností zaměřených na fotoluminiscenční emisi. Teoretická část práce popisuje vlastnosti, přípravu a využití perovskitů se zaměřením na $BaCeO_3$ a popisuje základní luminiscenční procesy iontů lanthanoidů Er^{3+} a Yb^{3+} . V rámci práce bylo připraveno pět vzorků perovskitů $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0; 0,5; 1; 3; 5$ at. %. Připravené perovskity byly charakterizovány rentgenovou difrakční (XRD) analýzou, skenovací elektronovou mikroskopií (SEM), energiově disperzní rentgenovou (EDX) mikroanalýzou, infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR), měřením difuzní odrazivosti UV-Vis-NIR spektrofotometrií a fotoluminiscenční (PL) spektroskopií.

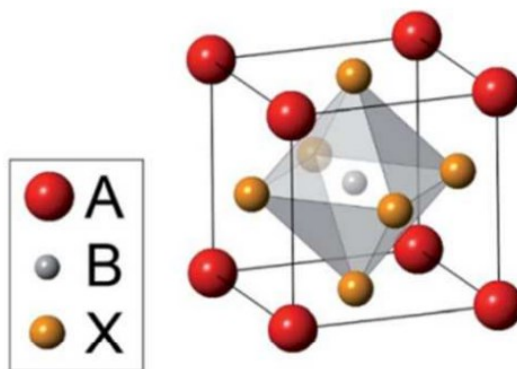
1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Perovskity

Perovskity jsou skupina materiálů, které mají specifickou a jedinečnou krystalickou strukturu. Název přebraly od minerálu perovskit CaTiO_3 , který byl prvním objeveným minerálem s takovou strukturou [1]. Perovskity jsou materiály, s velkou variabilitou vlastností. Mohou mít elektricky izolační vlastnosti nebo dokonce mohou vést elektrický proud. V posledních letech se perovskitové materiály intenzivně studují pro jejich aplikaci do solárních panelů, ke zvýšení jejich účinnosti, anebo jako elektrolyty do vysokoteplotních palivových článků [2].

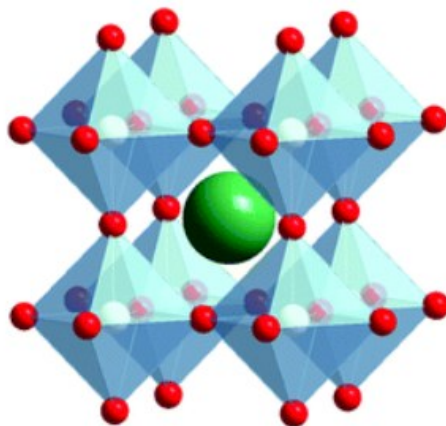
1.1.1 Struktura

Perovskity mají obecný vzorec ABX_3 , kde A a B jsou kationty o různých iontových poloměrech (kationt A má větší poloměr než kationt B a X je anion, který s oběma ionty vytváří vazby). Nejběžnějšími prvky, které okupují pozice A a B jsou kovy, ale tyto pozice mohou okupovat i polokovy. Nejběžnějšími anionty jsou anionty oxidové anebo halogenidy. Existují i případy, kdy byly připraveny organicko-anorganické hybridní perovskity. Ionty A, B se v perovskitech mohou vyskytovat v různých oxidačních stavech [8]. Ideální perovskitová struktura, uvedena na obr. 1, je popsána jako kubická, kde kationty A jsou ve vrcholech krychle, kationt B je prostorově centrován a obklopený šesti anionty X, které jsou v krychli lokalizovány plošně centrovane a okolo kationtu B tvoří oktaedr $[\text{BX}_6]$ [1].



Obr. 1: Ideální kubická elementární buňka perovskitů ABX_3 [9].

Ideální struktura perovskitů, uvedena na obr. 2, je tedy tvořena oktaedry $[BX_6]$, které jsou spojeny s ostatními oktaedry vrcholy, přičemž kationt A se nachází v meziprostoru, a je přitom obklopen 12 anionty X, tvořící kubo-oktaedry [10].



Obr. 2: Ideální krystalická struktura perovskitů [10].

Vznik perovskitové struktury je závislý na iontových poloměrech iontů. V roce 1926 V. M. Goldschmidt představil tzv. toleranční faktor t_G [10]:

$$t_G = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)}, \quad (1)$$

kde r_A , r_B a r_X jsou jednotlivé iontové poloměry iontů A, B a X. V případě ideální struktury perovskitu je $t_G = 1$. Kubická struktura vzniká v případě, že hodnota tolerančního faktoru je přibližně $0,9 \leq t_G \leq 1$. Při nižších hodnotách tolerančního faktoru ($0,75 \leq t_G \leq 0,9$) se snižuje symetrie a vzniká ortorhombická nebo tetragonální struktura. Je-li toleranční faktor $1 \leq t_G \leq 1,13$, pak vznikají perovskity s hexagonální strukturou [2, 10–12].

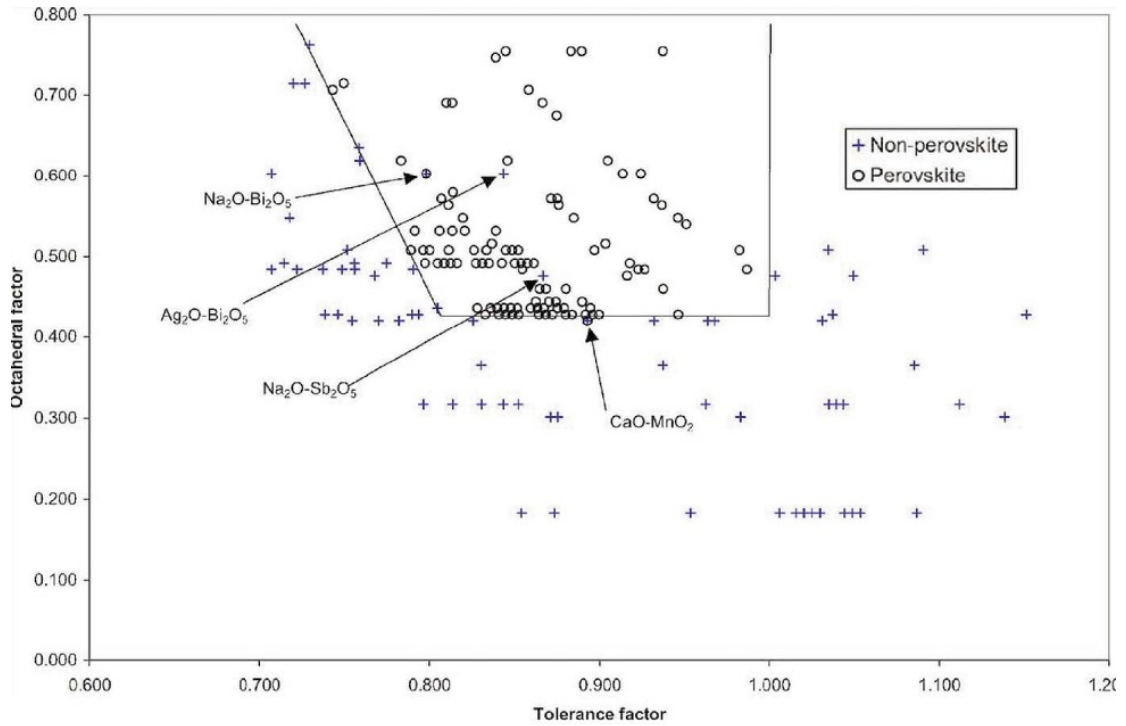
Další parametr, který se používá pro předpovězení stability perovskitu je oktaedrický faktor μ [10]:

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (2)$$

kde r_B je iontový poloměr kationtu B a r_X je iontový poloměr aniontu X. Oktaedrický faktor udává, zdali je kationt B schopen s anionty X utvořit stabilní oktaedr. Oktaedrický faktor by měl mít hodnoty v rozmezí od 0,414 do 0,732. Je-li oktaedrický faktor $\mu < 0,414$, pak nemůže

vzniknout stabilní perovskit, i přestože toleranční faktor předpovídá vznik stabilní perovskitové struktury [10, 13, 14].

Toleranční t_G a oktaedrický μ faktor se dohromady používají pro předurčení stability perovskitů, jak je znázorněno v grafické závislosti na obr. 3 [13].



Obr. 3: t_G - μ mapování perovskitových sloučenin [13].

Výše uvedené toleranční faktory byly pro předurčení stability perovskitů používány více než 90 let, především pro anorganické perovskity na bázi oxidů. V posledních letech se stává tato predikce nedostatečnou pro další typy perovskitů (na bázi halogenidů nebo hybridních organicko-anorganických perovskitů), proto Bartel a kol. [14] zavedli nový toleranční faktorem τ_B :

$$\tau_B = \frac{r_X}{r_B} - n_A \cdot \left(n_A - \frac{\frac{r_A}{r_B}}{\ln\left(\frac{r_A}{r_B}\right)} \right), \quad (3)$$

kde, r_A , r_B a r_X jsou iontové poloměry iontů A, B a X, veličina n_A je oxidační stav kationtu A. Tento nový toleranční faktor, kromě iontových poloměrů iontů, zahrnuje oxidační stav většího kationtu A, a stejně tak i oktaedrický faktor ($\frac{r_X}{r_B} = \mu^{-1}$). Je-li $\tau_B \leq 4,18$, pak vzniká perovskitová struktura. Tento nový toleranční faktor má mnohem vyšší přesnost předpovědi vzniku perovskitu, až 90 % v případě oxidů [14].

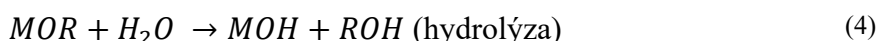
1.1.2 Příprava perovskitů

1.1.2.1 Reakce v pevné fázi

Při přípravě perovskitů reakcí v pevné fázi jsou vstupní suroviny i produkt v pevné fázi. Výroba spočívá v přípravě směsi oxidů, dusičnanů nebo uhličitanů kationtů A a B v odpovídajícím stechiometrickém poměru. Připravená směs je pak homogenizována mletím v kulových mlýnech, např. v mediu acetonu nebo isopropanolu. Směs je následně vysušena při ≈ 100 °C a žihána za vysokých teplot, čímž dojde k reakci v pevné fázi a vzniká požadovaný produkt [1, 2].

1.1.2.2 Metoda Sol-Gel

Metoda sol-gel je jednou z metod, jak jednoduše připravit materiály s malou velikostí částic. Díky možnosti řízení velikosti částic a relativně nízké ceně, je to velmi používaná metoda. Přípravu produktů pomocí sol-gel metody lze popsat pěti kroky, kterými jsou hydrolyza, kondenzace, stárnutí, sušení a žihání. V prvním kroku jsou smíchány výchozí prekurzory, nejčastěji alkoxyd kovů MOR, kde M = kov, R = alkylová skupina, rozpouštědla a hydrolytického činidla (H_2O). Působením hydrolytického činidla dochází k hydrolyze prekurzorů podle obecné rovnice (4) za vzniku alkoholů R-OH a hydratovaných oxidů kovů MOH [15].



Následný polykondenzační krok je spojován s tvorbou polymerní sítě oxidů kovů v důsledku eliminace rozpouštědla za vzniku solů. Během kondenzace dochází ke zvyšování viskozity roztoku. S rostoucí polymerní sítí vzniká porézní struktura v kapalné fázi (gel). Obecná rovnice polykondenzační reakce je [15]:



kde M je kov, X je vodík nebo alkylová skupina.

Hydrolyza a polykondenzační reakce jsou silně ovlivněny vnějšími vlivy, mezi něž lze zařadit teplotu, hodnotu pH roztoku, použité rozpouštědlo, koncentraci prekurzorů a katalyzátorů v daném rozpouštědle [15].

Během tzv. procesu stárnutí stále pokračuje polykondenzační reakce a dochází k precipitaci gelové sítě, což snižuje poréznost vlivem růstu koloidních částic. Následným sušením dochází k odstranění zbytkového rozpouštědla. Způsob sušení má vliv na strukturu sítě. Je-li kapalina z gelu odstraněna v superkritickém stavu, vzniká aerogel, který si zachovává morfologii gelu. Aerogel vykazuje vysokou pórovitost a velký měrný povrch. Je-li kapalina odpařena za vyšší teploty, vzniká xerogel, který je kompaktnější a má tedy nižší pórovitost a menší měrný povrch. Odstraněním rozpouštědla při nízkých teplotách, vzniká kryogel. Posledním krokem je žihání gelu za vzniku žádaných produktů, často oxidů [15].

1.1.2.3 Spolusrážecí metody

Srážecí metody je skupina metod, která je často používána pro přípravu směsných oxidů. Princip srážení spočívá ve snížení rozpustnosti požadované látky v roztoku přidáním reagentu, čímž se produkt vysráží z kapalné fáze, často jako hydroxid, uhličitán či šťavelan [2]. Spolusrážení je proces při němž dochází ke společnému srážení více druhů látek (kationtů) najednou. Pro vysrážení produktu o požadovaném složení je zapotřebí připravit roztok o přesném stechiometrickém poměru a při srážení sledovat teplotu, pH, iontovou sílu a homogenitu roztoku. Nejpoužívanějšími srážedly jsou amoniak, močovina, uhličitán amonný, atd. K tvorbě nerozpustných oxidů dochází teplotním rozkladem hydroxidů, uhličitánů nebo organických solí [1].

1.1.2.4 Příprava z plynné fáze

Příprava z plynné fáze se používá pro depozici perovskitů tenkých vrstev o požadované tloušťce, složení a struktuře. Přípravy z plynné fáze lze rozdělit na tři kategorie. Depozice při nízké teplotě substrátu a následné žihání při vysoké teplotě. Nanášení při středních teplotách (600–800 °C) a následné žihání. Depozice při krystalizační teplotě ve vhodné atmosféře. Techniky vyvinuté pro přípravu z plynné fáze jsou napařování, laserová ablace, epitaxe molekulárním svazkem, napařování elektronovým svazkem či z vyhřívané lodičky [1, 2].

1.1.2.5 Spalovací metoda

Spalovací metoda je používána pro přípravu homogenních jemných (nano)krystalických prášků. Jejím principem je exotermní rychlá a samo-udržitelná chemická reakce mezi oxidovadlem a organickým palivem. Teplo potřebné pro syntézu je získáno samotnou reakcí, je tedy pouze nutné přivést reakční směs k počáteční teplotě. Výchozími látkami pro tuto

metodu jsou dusičnany kovů, které jsou dobře rozpustné, a skupina NO_3^- funguje jako oxidovadlo. Jako palivo se nejčastěji používá močovina nebo kyselina citrónová. Kationty z dusičnanů mohou s kyselinou citrónovou vytvářet za vhodně zvolených podmínek citrátové komplexy, které zvyšují homogenitu výsledného produktu ze sterických důvodů a současně umožňují lépe řídit velikost výsledných krystalitů. Vznik příslušných komplexů závisí např. na konstantě stability mezi příslušným kationtem a ligandem, na iontové síle, na pH a teplotě roztoku. Připravený roztok dusičnanů a paliva je následně vysušen za vzniku gelu, který po zahřátí na příslušnou teplotu začne samovolně exotermně reagovat za vzniku produktu. Při dokonalé spalovací reakci se uvolňuje značné množství plynů, a to především voda, oxid uhličitý a dusík [16].

Důležitým parametrem pro spalovací metodu je poměr paliva a oxidovadla. Pro určení optimálního poměru se používá metoda představená S. R. Jainem a kol. [17]. Tato metoda je založena na výpočtu tzv. elementárního stechiometrického koeficientu Φ_e , což reprezentuje poměr oxidujících ku redukujícím prvkům podle rovnice (6) [17]:

$$\Phi_e = \frac{\text{Celkové složení oxidujících prvků}}{\text{Celkové složení redukujících prvků}} = \frac{\sum(\text{Koeficientů oxidujících prvků} \times \text{valence})}{(-1) \sum(\text{Koeficientů redukujících prvků} \times \text{valence})}. \quad (6)$$

Je-li hodnota $\Phi_e = 1$, pak palivo a oxidovadlo jsou ve stechiometrickém poměru. V případě, že $\Phi_e < 1$, pak směs je bohatá na palivo, pokud $\Phi_e > 1$, pak je směs obohacena o oxidovadlo [17].

1.1.3 Aplikace

V závislosti na složení a způsobu přípravy mají perovskity široké spektrum vlastností, a tedy i možností využití. Některé perovskity mohou být elektricky vodivé až supravodivé, jiné vykazují dielektrické vlastnosti a mohou být použity do kondenzátorů. Nanomateriály anorganických perovskitů jsou studovány pro jejich katalytické vlastnosti. Hybridní perovskity (organo-anorganické perovskity) jsou zkoumány jako možná levnější náhrada za solární články na bázi křemíku ve fotovoltaických článcích [1, 2].

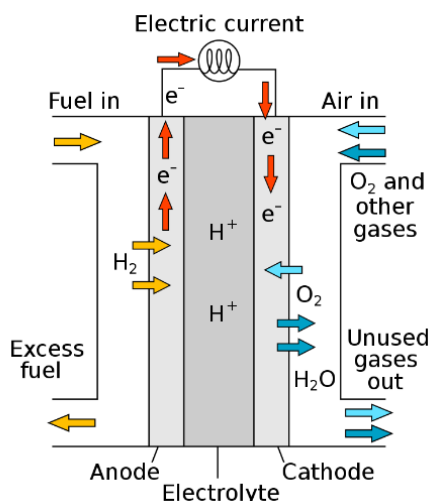
1.1.3.1 Plynové detektory

Na materiály plynových detektorů je kladeno několik požadavků, jako jsou hydrotermální stabilita, nenákladná výroba, vhodné elektrické vlastnosti a kompatibilita s již existujícími technologiemi. Perovskity na bázi oxidů se používají jako plynové detektory, například LaFeO_3

a SrTiO₃. Jsou to elektrické polovodiče s hodnotou zakázaného pásu od 3–4 eV, jsou tepelně stabilní a snadno dopovatelné, což umožňuje snadnou modifikaci vlastností materiálu. Perovskity se používají pro detekci CO, NO₂, ethanolu, methanolu a uhlovodíků [1, 2].

1.1.3.2 Palivové články

Palivové články jsou elektrochemické články, které převádějí chemickou energii paliva a oxidovadla na energii elektrickou prostřednictvím dvojice redoxních reakcí. Palivové články potřebují konstantní přísun paliva (vodík, uhlovodíky) a oxidovadla (kyslík) na rozdíl od akumulátorů, kde chemická energie pochází z látek již přítomných v akumulátoru. Na obr. 4 je ilustrováno schéma palivového článku [18].



Obr. 4: Schéma palivového článku [19].

Palivový článek se skládá z katody, anody a elektrolytu, který transportuje ionty z jedné elektrody na druhou. Články můžeme dělit podle směru transportu (kationty z anody na katodu nebo anionty z katody na anodu) a podle typu použitého elektrolytu [2, 18].

Perovskitové materiály se mohou použít jako elektrody nebo elektrolyty do palivových článků s pevným oxidem [20–22]. Uvedené palivové články pracují za vysokých teplot (500–800 °C), aby měly vhodnou účinnost. Proto musí být tepelně i chemicky dostatečně stabilní. Perovskity vykazují dobrou iontovou a elektrickou vodivost, a některé perovskity dokonce vykazují vysokou afinitu pro redukci kyslíku, čímž dokazují, že jsou vhodným materiálem pro palivové články [2, 18].

1.1.3.3 Katalyzátory

Perovskity mohou být použity jako katalyzátory v moderním chemickém průmyslu. Některé perovskity s vysokým měrným povrchem a o vhodné morfologii dokonce vykazují zvýšenou katalytickou aktivitu k redoxním reakcím, jako jsou reakce za vývoje vodíku nebo kyslíku [1, 2, 23, 24].

1.1.3.4 Solární panely

Solární energie je obnovitelný druh energie, který je dnes velmi vyhledávaný, kvůli snaze omezit využití energie získanou pomocí fosilních paliv. Energii solárního záření lze konvertovat na elektrickou energii pomocí fotovoltaických článků, většinou na bázi křemíku. Nevýhodou těchto článků je však vysoká cena elektřiny, kterou vytváří, a proto existují snahy vyvinout levnější a efektivnější varianty. Perovskity jsou dobrým kandidátem na levnější alternativu. Výroba solárních článků s použitím perovskitů je relativně jednoduchá a levná. Pro daný účel jsou studovány především organicko-anorganické hybridní, které jsou relativně levné na výrobu a vykazují účinnost konverze solární energie okolo 20 %. V dubnu 2021 Jaeki Jeong a kol. [25] dosáhl konverzní účinnosti 25,6 %. Pro zajištění správné funkce solárních článků je nutná velmi vysoká kvalita materiálů, proto je klíčové, aby perovskity této úrovně dosahovaly [2, 25, 26].

1.2 Perovskity BaCeO₃

BaCeO₃ je známý pro své vlastnosti, včetně vysoké iontové vodivosti, díky čemuž je užitečný v palivových článcích s pevným oxidem (SOFC) a kyslíkových senzorech [3]. Tyto vlastnosti činí BaCeO₃ slibným materiálem v aplikacích souvisejících s přeměnou energie a ochranou životního prostředí.

1.2.1 Struktura

Strukturu perovskitů jako první popsal v roce 1934 Hoffmann [27] a definoval ji jako perovskitovou kubickou. Téměř o 40 let později Jacobson a kol. [28] objevili ortorhombickou perovskitovou strukturu. Popsat krystalovou strukturu BaCeO₃ je poměrně složité. Výzkumy jeho struktury se ve svých výsledcích neshodují, což může být vysvětleno použitím rozdílných metod syntézy materiálu, znečištěním materiálu. Dále přesné využití rentgenové difrakce je

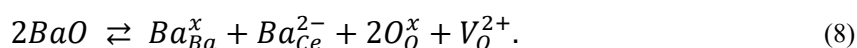
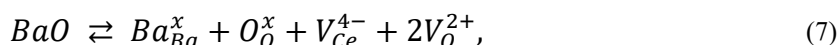
omezené pro běžné měření, jelikož difrakční píky kubické a ortorhombické struktury jsou téměř identické a rozdíly mezi nimi se objevují až při vyšších úhlech ($2\theta > 120^\circ$) [3].

Podle Knighta [29] prochází BaCeO₃ třemi strukturními fázovými přechody v závislosti na teplotě, z nichž jeden je fázový přechod prvního řádu a zbylé dva jsou přechody druhého řádu. Při teplotě $\approx 290^\circ\text{C}$ dochází k fázové přeměně druhého řádu z ortorhombické struktury *Pmcn* na ortorhombickou strukturu *Incn*. Přibližně při teplotě $\approx 400^\circ\text{C}$ nastává fázový přechod prvního řádu, a to změnou ortorhombické struktury *Incn* na romboedrickou strukturu $F\bar{3}2/n$. Poslední přechod druhého řádu nastává přibližně při teplotě $\approx 900^\circ\text{C}$, přechodem z romboedrické struktury $F\bar{3}2/n$ na kubickou $Pm\bar{3}m$ [3, 29]. Teplota fázových přechodů může být ovlivněna dopováním akceptorovými dopanty. Yamaguchi a Yamada [30] substituovali Ce⁴⁺ v BaCeO₃ ionty Yb³⁺ a zjistili, že teplota pro fázové přechody druhého řádu se se zvyšujícím obsahem Yb³⁺ snížila, zatímco teplota přechodu prvního řádu se zvýšila [3, 30].

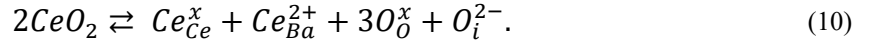
Jako každý krystalický materiál, tak i krystalická mřížka BaCeO₃ obsahuje defekty, které mají přímý vliv na jednotlivé vlastnosti materiálu, např. elektrické, optické, magnetické, mechanické, atd [3]. V matici BaCeO₃ jsou kationty Ce⁴⁺ běžně substituovány kationty s oxidačním stavem +III, což vede k vzniku vakancí po kyslíku (V_{O}^{2+}), které jsou přímo zodpovědné za iontovou elektrickou vodivost pomocí kyslíkových aniontů [31]. Povaha a interakce defektů je předurčena nejen povahou samotného materiálu, ale i podmínkami prostředí, jakými jsou např. teplota, parciální tlak a složení atmosféry [3].

Glöckner a kol. [31] se zabývali defekty ve struktuře BaCeO₃ a zjistili, že vznik intersticiálních bodových poruch je velmi nepravděpodobný, protože jejich aktivační energie je vysoká. S největší pravděpodobností vznikají Schottkyho poruchy, tedy vytvoření vakance po baryu (V_{Ba}^{2-}) a kyslíku (V_{O}^{2+}) [31].

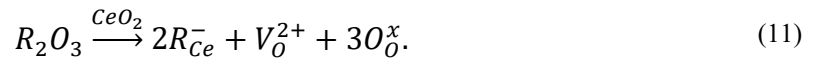
Nestechiometrie a dopování má také vliv na vznik bodových poruch. Při nadbytku Ba²⁺ v perovskitech vznikají defekty podle rovnic (7) a (8) [32, 33]



Rovnice (7) je méně pravděpodobná, a to kvůli vzniku vakance po ceru s velkým elektrickým nábojem [33]. Nadbytek Ce^{4+} vede ke vzniku defektům podle rovnic (9) a (10) [33]

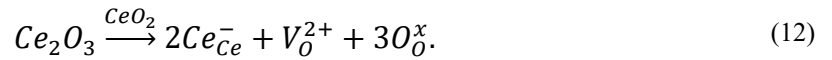


Substitucí Ce^{4+} v $BaCeO_3$ trojmocnými kationty dochází ke vzniku kyslíkových vakancí podle rovnice (11) [3, 31],



Uvedené dopování zvyšuje protonovou vodivost a tvoří akceptorové elektronové hladiny v zakázaném pásu [3].

V práci Higuchiho a kol. [34] zkoumali oxidační stavy prvků v $BaCeO_3$ dopovaného Y^{3+} . Bylo zjištěno, že nedopovaný $BaCeO_3$ obsahuje cer ve dvou oxidačních stavech, a to v Ce^{IV+} a Ce^{III+} . Přítomnost Ce^{III+} v $BaCeO_3$ vede ke vzniku kyslíkových vakancí podle rovnice (12)



Se zvyšujícím se množstvím Y^{3+} v $BaCeO_3$ klesala koncentrace Ce^{III+} až k nule [34].

1.2.2 Vlastnosti

$BaCeO_3$ je bílý krystalický materiál, který je termodynamicky stabilní do 1550 °C. Je chemicky odolný, v redukční atmosféře vodíku vydrží stabilní do 1450 °C a má dobrou protonovou a kyslíkovou vodivost. Proto je vhodným materiálem pro vysokoteplotní palivové články. [35] Jeho iontová vodivost se zvyšuje dopováním trojmocnými ionty vzácných zemin, např. Y^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} atd. [3].

$BaCeO_3$ je dielektrikum s šířkou zakázaného pásu 4,1 eV. Valenční pás je primárně tvořen orbitaly $2p$ O^{2-} , zatímco vodivostní pás je tvořen převážně $4f$ a $5d$ orbitaly a Ce^{4+} , kde Ce^{4+} $5d$ orbitaly jsou o 0,54 eV energeticky výše oproti orbitalům $4f$ [36].

Kolman a kol. [37] zjistili, že u nedopovaného BaCeO₃ se projevuje velmi slabá luminiscence při velmi nízké teplotě (−195 °C). Krystal vykazoval luminiscenční záření v oblasti vlnových délek $\lambda \approx 400\text{--}500$ nm, s použitým excitačním zářením o vlnové délce ≈ 337 nm. Tato luminiscence byla přisouzena přítomností iontů Ce³⁺, které se v nedopovaném BaCeO₃ vyskytují [34]. Valenční elektrony z iontů Ce³⁺ jsou excitačním zářením excitovány do vodivostního pásu BaCeO₃ za vzniku iontů Ce⁴⁺ a následně rekombinují za uvolnění luminiscenčních fotonů elektronovými přechody Ce³⁺: $^2D \rightarrow ^4F_{5/2}$ a $^2D \rightarrow ^4F_{7/2}$ [37].

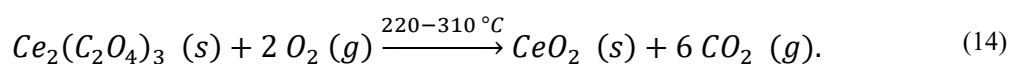
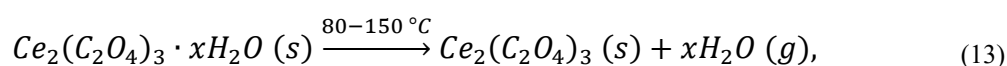
1.2.3 Příprava

1.2.3.1 Reakce v pevné fázi

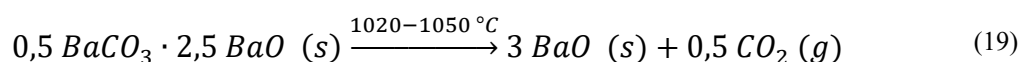
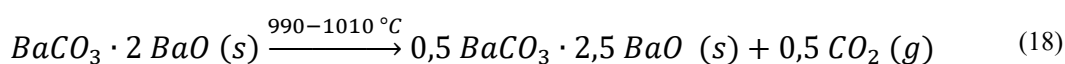
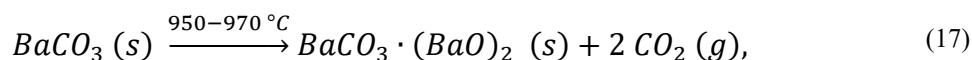
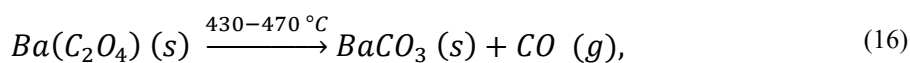
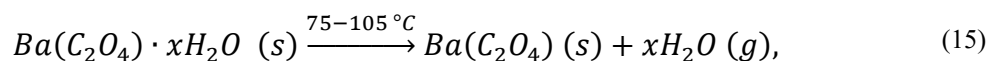
Nejpoužívanější metodou pro přípravu BaCeO₃ je reakce v pevné fázi. Výchozími látkami jsou oxidy nebo uhličitany. Výchozí suroviny jsou naváženy v přesném stechiometrickém poměru a následně homogenizována mletím v kulových mlýnech. Homogenizovaná směs je kalcinována za vysokých teplot (900–1500 °C) [3]. Pro přípravu kompaktních materiálů je nutné následné slinování za vysokých teplot. Výsledné vlastnosti, jakými jsou např. velikost krystalitů, krystalová struktura a porozita, jsou závislé na velikosti částic a čistotě výchozích látek a teplotě kalcinace [3].

1.2.3.2 Spolusrážení

Další možnou metodou přípravy perovskitů BaCeO₃ je spolusrážení. Prekurzory Ba²⁺, Ce³⁺ a dopantů jsou plně rozpuštěny v roztoku, nejčastěji ve formě dusičné soli. Nejčastěji používanějším srážedlem je kyselina šťavelová a její soli. Po přidání srážedla do roztoku prekurzorů vznikají precipitáty šťavelanů Ba²⁺ a Ce³⁺. Precipitáty jsou následně odfiltrovány a kalcinovány při teplotě 900–1050 °C. Při kalcinaci se šťavelan ceritý napřed dehydratuje, pak se oxiduje a následně se rozkládá na CO₂ a CeO₂ podle rovnic (13) a (14) [3, 38].



Proces rozkladu šťavelanu barnatého je doprovázen vznikem přechodných fází podle rovnic (15)-(19) [39].



Při studii tepelného rozkladu šťavelanu barnatého Chen [39] a kol. zjistili, že čistý BaO vzniká až při teplotách $\geq 1050^\circ C$, kdy dochází k úplnému rozkladu uhličitanu barnatého [39]. Spolusrážecí metodou lze připravit práškové perovskity o velikosti částic v řádech nanometrů až mikrometrů [3].

1.2.3.3 Spalovací metoda

Spalovací metoda přípravy BaCeO₃ je založena na exotermní rychlé a samo udržitelné chemické reakci mezi oxidovadlem a organickým palivem. Výchozími látkami bývají dusičnany iontů, např. Ba(NO₃)₂ a Ce(NO₃)₃, které fungují jako oxidovadla a organická paliva, která fungují jako redukční složka a společně s kationty kovů tvoří komplexy, které zajišťují homogenitu roztoku a zabráňují tvorbě velkých krystalů [3]. Jako palivo se nejčastěji užívá močovina, kyselina citrónová, glycin nebo hydrazin. Ve většině případů se palivo užívá v menším nadbytku [3–5, 40]. Postupuje se rozpuštěním výchozích látek v rozpouštědle a smícháním s palivem při vhodném pH roztoku za vzniku roztoku komplexů. Pro vznik komplexů je důležité udržovat hodnotu pH roztoku >4 , aby se předešlo vzniku pevných barnatých a ceritých sloučenin [3]. Z roztoku se nechává odpařovat voda za vzniku gelu, který je pak vložen do pece a po zahřátí nad určitou teplotu, začne exotermně reagovat za vzniku produktu. Práškové produkty se pak nechávají žíhat za vysokých teplot, doporučuje se vyšší

než 1050 °C, pro odstranění organických zbytků a úplné vytvoření perovskitové struktury BaCeO₃ [3–5, 40].

1.2.4 Aplikace

BaCeO₃ vykazuje výbornou iontovou vodivost, zejména protonovou vodivost v oblasti teplot od 600–1000 °C [41]. Z tohoto důvodu jsou materiály na bázi BaCeO₃ zkoumány jako elektrolyty do palivových článků. Jejich vodivé vlastnosti se zlepšují dopováním trojmocnými ionty vzácných zemin, např: Y³⁺, Nd³⁺. Ačkoliv BaCeO₃ vykazuje vysokou protonovou vodivost, vykazuje i chemickou nestabilitu v prostředí CO₂ a H₂O [3, 41].

Další možná aplikace materiálu s protonovou vodivostí je jeho použití jakožto pevného elektrolytu do senzorů vodíku, které využívají elektrochemický potenciál podle Nernstovy rovnice (20) [42]:

$$E = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2(gas)}}{p_{H_2(ref)}} \right), \quad (20)$$

kde R je molární plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), F je Faradayova konstanta ($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), T je termodynamická teplota v kelvinech [K], $p_{H_2(ref)}$ je parciální tlak vodíku na referenční elektrodě a $p_{H_2(gas)}$ je parciální tlak vodíku, který je měřen [42]. V práci Iwahary a kol. [43] se autoři zabývali senzory, kde jako elektrolyt používali BaCeO₃ a zjistili, že takovýto senzor pracuje stabilně v oblasti teplot od 200 do 900 °C s reakčním časem okolo 2 minut [43].

Perovskity lze použít jako hostitelské matrice pro luminofory, protože mají vhodnou optickou šířku zakázaného pásu, jsou chemicky i tepelně stabilní a jsou relativně snadné na přípravu. Lze je snadno dopovat trojmocnými kationty lanthanoidů, které fungují jako aktivátory a senzibilizátory ke vzniku luminiscenčního záření. Dopování perovskitu BaCeO₃ trojmocnými lanthanoidy vede ke vzniku kyslíkových vakancí, které mohou mít pozitivní vliv na luminiscenci [4, 6]. Kyslíkové vakance mohou fungovat jako elektronové pasti pro tvorbu páru elektron e^- , díra h^+ a po jejich rekombinaci může nadbytečná uvolněná energie excitovat elektron v iontu aktivátoru, z něhož po následné relaxaci dochází k emisi energie ve formě elektromagnetického záření [4].

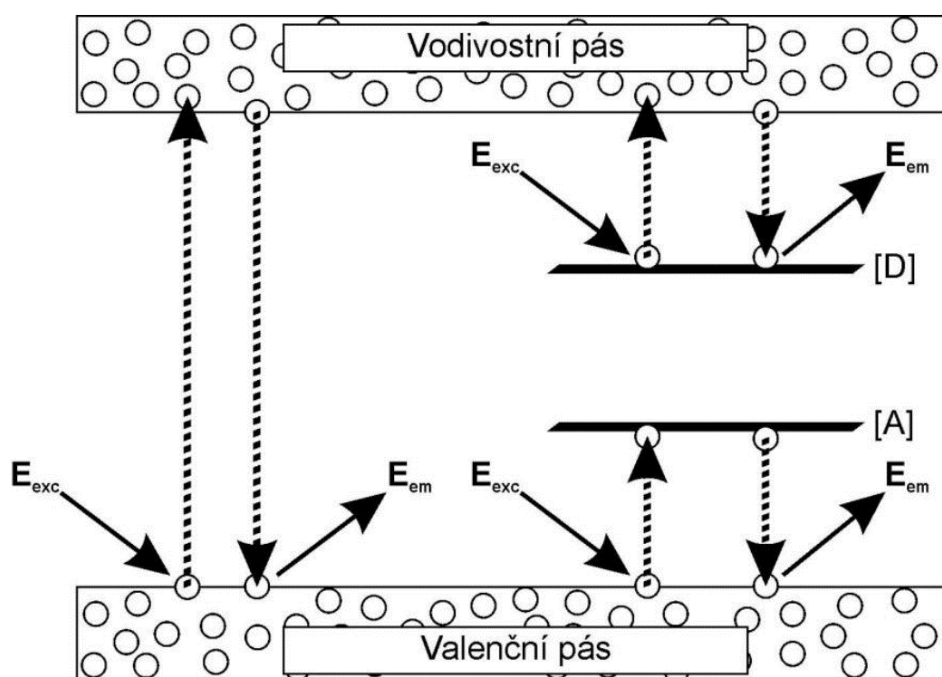
1.3 Fotoluminiscence

Luminiscence z pevných látek, nazývaných luminofory, je vyzařování elektromagnetického záření z pevné látky v nadbytečném množství, než by odpovídalo rovnovážnému záření popsaného Planckovým vyzařovacím zákonem, a doba jeho dohasínání je podstatně delší, než je perioda světelných oscilací [44]. Jedná se o nerovnovážné záření a proto, aby látka byla schopna emitovat záření pomocí luminiscence, je zapotřebí jí dodat energii. Tato energie se nazývá excitační či budící a podle druhu energie, jakým je do látky dodána, lze luminiscenci klasifikovat na fotoluminiscenci (buzení elektromagnetickým zářením), elektroluminiscenci (buzení přiložením do elektrického pole a průchodem elektrického proudu), chemiluminiscenci (chemická energie při exotermní reakci je částečně vyzářena ve formě elektromagnetického záření), bioluminiscenci (podobná chemiluminiscenci, ale vyskytuje se při biochemických reakcích), mechanoluminiscenci (záření se emituje při deformaci pevné látky) a jiné [44]. Luminiscence je charakteristická tím, že při ní dochází k excitaci elektronu do vyšších energetických metastabilních stavů, ze kterých elektrony relaxují zpět do základního stavu za emise elektromagnetického záření. Jednotlivé děje (absorpce a relaxace) probíhají simultánně, proto dochází k emisi záření i po přerušení dodávky excitační energie [44].

Luminiscenci můžeme dělit na fluorescenci a fosforescenci v závislosti na excitovaném stavu elektronu a doby dohasínání. Fosforescence je emise záření při deexcitaci elektronu z tripletového excitovaného stavu do základního singletového stavu, které se liší elektronovým spinem. Tento přechod je tedy spinově zakázán, a rychlost vyzařování je obvykle pomalá (~10 ms až dny) [45]. Při fluorescenci dochází k emisi záření při deexcitaci elektronu ze singletového excitovaného stavu do základního singletového stavu, při nichž nedochází ke změně elektronového spinu. Tento přechod je výběrovými pravidly povolený, a proto probíhá velmi rychle (v řádu ~1 ns až ~100 μ s) [45].

Luminiscenci pevných látek lze rozdělit na dva typy z hlediska povahy vzniku na intrinsickou (vlastní) a extrinsickou (nevlastní). Intrinsická vzniká v pevné látce s ideální strukturou bez defektních a příměsových stavů. Prvkem, který tento děj ovlivňuje, je samotná pásová struktura pevné látky. Elektron je absorpcí energie excitován z valenčního pásu do vodivostního pásu za vzniku páru elektron-díra (exciton) a následně zářivě rekombinuje [44, 46]. Extrinsická luminiscence vzniká v důsledku rekombinace na defektech nebo příměsových centrech. V případě extrinsické luminiscence, funguje hostitelská mřížka jako

nosné prostředí, jako „anténa“ absorpce excitačního záření a přenašeč této energie luminiscenčnímu centru. Dále vlivem interakce elektronového obalu luminiscenčního centra s matricí může docházet ke změnám elektronových energetických hladin opticky aktivního centra, a tedy k modifikaci optických vlastností. V případě elektroluminiscence matrice musí být elektricky vodivá, aby mohlo docházet k vybuzení elektronu pomocí elektrického proudu [44]. Na obr. 5 je schématický diagram intrinsické a extrinsické luminiscence.



Obr. 5: Schématický diagram intrinsické a extrinsické luminiscence [47].

1.3.1 Kinetické modely fotoluminiscence

Fotoluminiscenci můžeme popsat třemi ději. Absorpce elektromagnetického záření a excitace elektronu do vyšší energetické vrstvy za vzniku páru elektron-díra. Následuje zářivá rekombinace/relaxace, a nakonec vyzáření nadbytečné energie ve formě světla. Podle Stokesova zákona vlnová délka emitovaného záření λ_{em} mívá větší délky než excitační záření λ_{ex} ($\lambda_{em} \geq \lambda_{ex}$) [44, 46]. Energie získána z absorbovaného záření nemusí být vyzářena pouze ve formě fotonů, ale může být uvolněna i ve formě tepla (kmitů) do krystalické mřížky luminoforu. Tento děj se nazývá nezářivá rekombinace [44]. Celková doba dohasínání luminiscence τ je ovlivněna dobou zářivé rekombinace τ_r a dobou nezářivé rekombinace τ_{nr} podle rovnice (21) [44]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}. \quad (21)$$

Reciproké hodnoty dob zářivé (τ_r^{-1}) a nezářivé (τ_{nr}^{-1}) rekombinace vyjadřují četnost příslušného jevu. Celková četnost přechodu je reciproká hodnota doby dohasínání luminiscence (τ^{-1}) [44]. Látky, u nichž je doba zářivé rekombinace mnohonásobně kratší než doba nezářivé rekombinace ($\tau_r \ll \tau_{nr}$), označujeme jako luminiskující látky.

Kvantový výtěžek nebo též kvantová účinnost je poměr četnosti zářivé rekombinace ku četnosti rekombinace celkové podle rovnice (22) [44]:

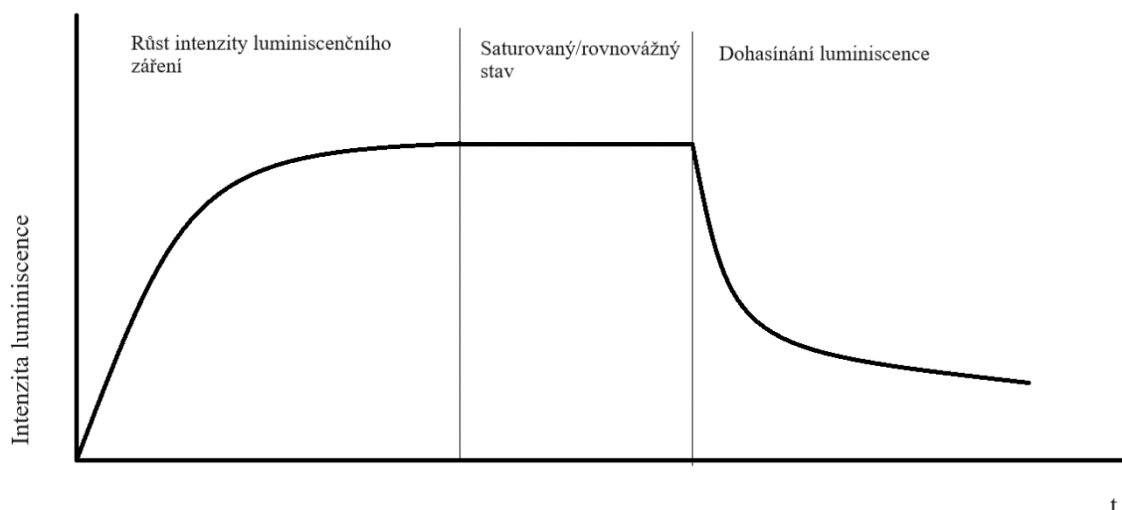
$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} = \frac{\tau}{\tau_r}. \quad (22)$$

Slovo kvantový implikuje skutečnost, že buzení i emise záření je uskutečněna v jednofotonových aktech, např. $\eta = 0,5$ znamená, že na dva absorbované fotony je jeden foton vyzářen [44].

K identifikaci rekombinačních center nebo ke studiu rekombinačních dějů se používá časový průběh luminiscenčního signálu v závislosti na energii nebo intenzitě excitačního zdroje. Základním principem je vztah mezi koncentrací aktivních center luminiscence a intenzitou luminiscenčního záření. Nejjednodušším rekombinačním dějem dohasínání luminiscence je monomolekulární rekombinace, která je popsána rovnicí (23) [44]:

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau}, \quad (23)$$

kde, d/dt je derivace podle času, n koncentrace vybuzených center v čase t v jednotkovém objemu, τ je celková doba dohasínání luminiscence a G je generační člen, který popisuje počet fotonů pohlcených v jednotce objemu za jednotku času [44]. Po zapnutí excitačního zdroje začíná docházet k obsazování vyšších energetických hladin a intenzita luminiscenčního záření stoupá až do chvíle, kdy excitace a rekombinace dosáhnou rovnovážného stavu. Intenzita luminiscenčního záření se poté nemění. Po vypnutí excitačního zdroje intenzita luminiscenčního záření klesá. Na obr. 6 je ukázána časová závislost intenzity luminiscenčního záření od zapnutí excitačního zdroje po jeho vypnutí.



Obr. 6: Kinetika monomolekulární luminiscence po zapnutí a vypnutí excitačního zdroje [44].

Časový spád intenzity luminiscenčního záření lze popsat rovnicí (24), která vychází z řešení diferenciální rovnice (23) [44]:

$$I(t) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (24)$$

kde $I(t)$ je intenzita záření v čase t , $I(0)$ je intenzita záření v čase $t = 0$, t je čas od vypnutí excitačního zdroje a τ je doba dohasínání luminiscence [44].

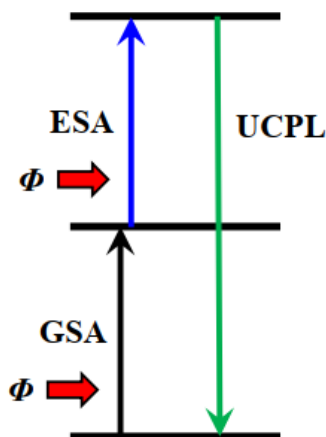
1.3.2 Fotonová upkonverze

V některých případech fotoluminiscence je možné pozorovat, že emitující záření má vyšší energii E_{em} než excitační záření E_{ex} ($E_{em} > E_{ex}$). Jedná se o děj, kde je energie dvou nebo více fotonů konvertována na jeden foton o vyšší energii. Tento jev se nazývá fotonová upkonverze a lze jej využít například pro detekci infračerveného záření nebo k výrobě UV laserů [48, 49]. Existuje několik mechanismů, jak k upkonverznímu jevu dochází. Nejčastější mechanismy jsou absorpce ze základního stavu (GSA) / absorpce z excitovaného stavu (ESA) a upkonverze energetickým transferem (ETU) [50].

1.3.2.1 Absorpce ze základního stavu / absorpce z excitovaného stavu (GSA/ESA)

Jedná se o nejjednodušší mechanismus upkonverze. Nejprve elektron v základním stavu absorbuje excitační foton (ground state absorpction – GSA) a excituje se do vyšší excitované hladiny, kde opět absorbuje druhý foton (excited state absorpction – ESA) a je excitován do ještě

vyšší energetické hladiny, ze které se následně rekombinuje za vyzáření fotonu o vyšší energii, než byla energie excitačních fotonů. Schéma upkonverzního mechanismu GSA/ESA je uvedeno na obr. 7 [50].



Obr. 7: Schéma GSA/ESA mechanismu upkonverze.

1.3.2.2 Upkonverze energetickým transferem (ETU)

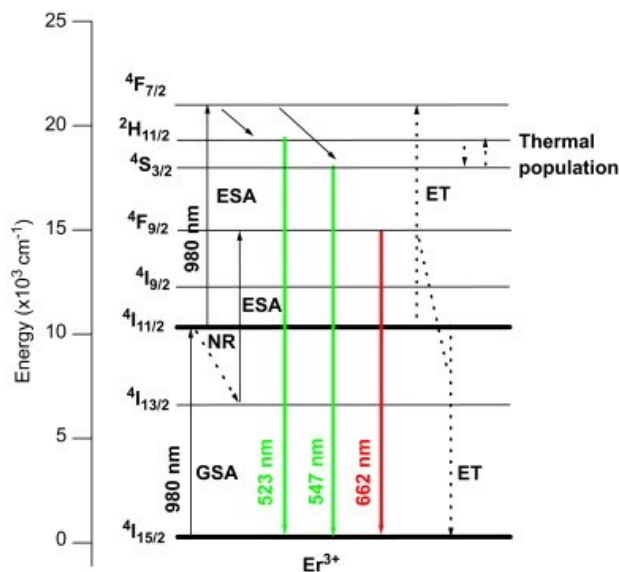
Upkonverze energetickým transferem (energy transfer upconversion – ETU) je mechanismus upkonverze, který probíhá mezi dvěma ionty. Jeden ion funguje jako senzibilizátor a druhý jako aktivátor. Oba ionty absorbují energii z excitačního záření (GSA). Senzibilizátor následně deexcituje a energetickým transferem předá excitační energii druhému sousednímu iontu (aktivátoru), který následnou rekombinací vyzáří záření o energii vyšší než energie excitačního záření ($E_{em} > E_{ex}$) [50].

1.3.3 Fotoluminiscence lanthanoidů Er^{3+} a Yb^{3+}

Ačkoliv některé pevné látky vykazují luminiscenční vlastnosti samy o sobě, nemusí být kvantový výtěžek jejich luminiscence, emitovaná vlnová délka nebo doba dohasínání uspokojivé pro jejich aplikace. Z těchto důvodů se luminofovy připravují dopováním prvky do matrice pevné látky. Tyto dopanty mohou fungovat jako luminiscenční centra, kde probíhají děje samotné luminiscence (nazývají se aktivátory), nebo fungují jako absorbéry excitační energie, kterou energetickým transferem předají sousednímu luminiscenčnímu centru (nazývají se senzibilizátory) [50]. Mezi dopanty, které se používají v řadě komerčně vyráběných luminofořů, patří prvky vzácných zemin. Nejčastěji se jedná o trojmocné lanthanoidy s elektronovou konfigurací $5s^2$, $5p^6$ a $4f^n$. Výskyt různých energetických hladin patřící stejné konfiguraci je výsledkem několika interakcí uvnitř iontu. V závislosti na počtu elektronů

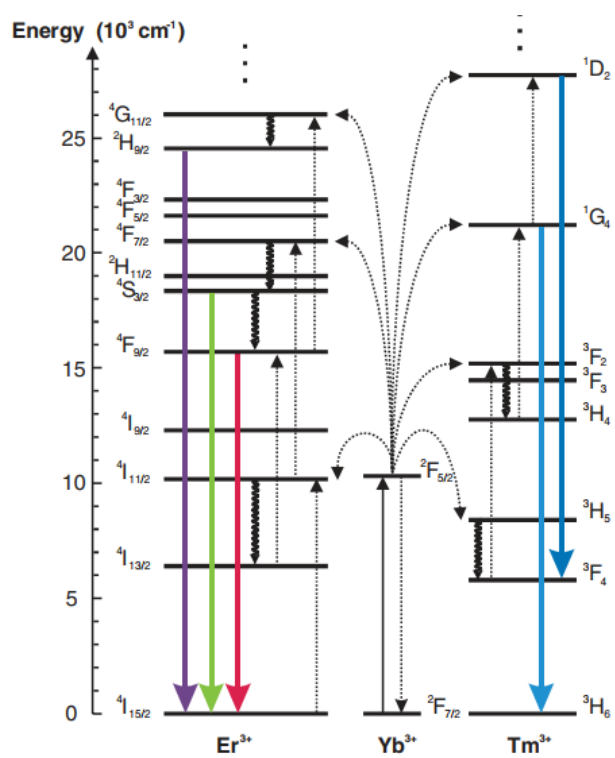
existuje několik možných způsobů distribuce v $4f$ orbitalu, z nichž jsou některé energeticky výhodnější než ostatní [7]. Důsledkem Coulombické elektronové repulze dochází ke štěpení elektronových hladin na soubor podhladin, které se nazývají termy. Pokud naopak převažuje spin-orbitální interakce, pak se každá elektronová hladina štěpí na více hladin. Jsou-li ionty lanthanoidů přítomny v koordinačním prostředí, jako je krystal nebo organický ligand, jsou jednotlivé termy a hladiny dále štěpeny [7]. Luminiscence v lanthanoidech v trojmocném stavu nejčastěji vzniká elektronovými přechody v $4f$ orbitalech z excitovaného stavu $4f^*$ do stavu energeticky nižšího $4f$, tj. $4f^* \rightarrow 4f$ [7].

Erbity ion patří mezi vhodné dopanty za účelem získání luminiscence. Může fungovat jako aktivátor i senzibilizátor a je schopen absorbovat excitační záření o vlnových délkách ≈ 800 nm, ≈ 980 nm a ≈ 1550 nm, jejichž zdroje jsou komerčně dostupné infračervené lasery, a upkonverzními mechanismy GSA/ESA nebo ETU je přeměnit na viditelné záření [51]. Absorpce těchto záření odpovídá elektronovým excitacím z hladiny ${}^4I_{15/2}$ do hladin ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ a ${}^4I_{13/2}$. Upkonverzní fotoluminiscence ve viditelné oblasti spektra z kationtu Er^{3+} se typicky vyskytuje při vlnových délkách $\lambda_{em} \approx 525$ nm, $\lambda_{em} \approx 550$ nm a $\lambda_{em} \approx 660$ nm. První dvě emise v zelené oblasti spektra odpovídají relaxaci z hladin $Er^{3+}: {}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ do základního stavu $Er^{3+}: {}^4I_{15/2}$, a emise v červené oblasti viditelného spektra odpovídá relaxaci $Er^{3+}: {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ [52]. Na obr. 8 je energetický diagram Er^{3+} iontu s vyznačením upkonverzních mechanismů vedoucí k emisi ve viditelné oblasti spektra při excitaci zářením $\lambda_{ex} \approx 980$ nm. Ion Er^{3+} je nejprve excitován ze základní hladiny $Er^{3+}: {}^4I_{15/2}$ do hladiny $Er^{3+}: {}^4I_{11/2}$ procesem GSA. Následně nemusí či může dojít k relaxaci elektronovými přechody $Er^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Další absorbovaný foton o vlnové délce $\lambda_{ex} \approx 980$ nm, tak vede k další excitaci iontu Er^{3+} procesem ESA, který může probíhat elektronovými přechody $Er^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ (bez předchozí relaxace $Er^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) nebo $Er^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (po předchozí relaxaci $Er^{3+}: {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$). Kvůli obsazování energetické hladiny $Er^{3+}: {}^4F_{7/2}$, která je termálně spřažená s hladinami $Er^{3+}: {}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ [53], může docházet relaxací do základního stavu $Er^{3+}: {}^4I_{15/2}$ k zelené emisi upkonverzního záření. Obdobně, obsazování hladiny $Er^{3+}: {}^4F_{9/2}$, buď procesem ESA $Er^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ nebo relaxací z vyšších hladin $Er^{3+}: {}^4F_{7/2}/{}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, povede po relaxaci do základního stavu $Er^{3+}: {}^4I_{15/2}$ k červené upkonverzní emisi [53]. Kromě toho, při vyšší koncentraci Er^{3+} , tedy s klesající meziiontovou vzdáleností, bude docházet ke vzniku účinného energetického transferu ET mezi ionty $Er^{3+}: {}^4I_{11/2} + {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2} + {}^4F_{7/2}$ [53].



Obr. 8: Energetický diagram iontu Er³⁺ při excitaci 980 nm laserem [52].

Ytterbium se běžně používá jako „absorbér a rezervoár“ excitačního záření o vlnové délce ≈ 980 nm a danou absorbovanou energii účinně přenáší na aktivační centrum, funguje tedy jako senzibilizátor. Zvyšuje účinnost upkonverze mechanismem ETU [50]. Nejčastěji se používá v kombinaci s trojmocnými lanthanoidy, které mají některé své hladiny v rezonanci (např. ion Er³⁺) [54], či účastí elektron-fononové interakce (např. Ho³⁺) [55]. Velmi často se pro získání bílé upkonverzní emise dopují materiály kombinací iontů Yb³⁺, Er³⁺ a Tm³⁺, kde ion Yb³⁺ je senzibilizátor a ionty Tm³⁺ a Er³⁺ jsou aktivátory produkující modrpu emisi (ion Tm³⁺), zelenou a červenou emisi (ion Er³⁺) [54]. Na obr. 9 je znázorněn energetický diagram iontů Yb³⁺, Er³⁺ a Tm³⁺ s možnými upkonverzními elektronovými přechody při excitaci o vlnové délce ≈ 980 nm.



Obr. 9: Energetický diagram iontů Yb^{3+} , Er^{3+} a Tm^{3+} [48].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Seznam Chemikálií

- Uhličitan barnatý, BaCO_3 (Lachner; >99,7 %)
- Oxid ceričitý, CeO_2 (HiChem; 99,9 %)
- Oxid Erbitý, Er_2O_3 (HiChem; 99,9 %)
- Oxid Ytterbitý, Yb_2O_3 (HiChem; 99,9 %)
- Monohdrát kyseliny citrónové, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Penta; p.a.; >99,5 %)
- Vodný roztok kyseliny dusičné, HNO_3 (Penta; p.p.; 65 %)
- Peroxid vodíku, H_2O_2 (Penta; p.a.; 30 %)
- Vodný roztok amoniaku, NH_3 (Lachner; p.a.; 24 %)
- Demineralizovaná voda ($\leq 0,06 \mu\text{S/cm}$)

2.2 Postup syntézy

Vzorky nanokrystalických perovskitů byly připraveny spalovací metodou. Celkově bylo připraveno pět vzorků. Navážky byly vypočteny na přípravu 2,5 g produktu o celkovém složení $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0; 0,5; 1; 3; 5$ at. %. Navážka zhomogenizovaní směsi BaCO_3 (2N7), CeO_2 (3N), Er_2O_3 (3N) a Yb_2O_3 (3N) byla rozpuštěna ve 20 ml 65% kyseliny dusičné. K úplnému rozpuštění CeO_2 , bylo do roztoku přidáno 5 ml 30% peroxidu vodíku. Takto připravené roztoky dusičnanů byly při teplotě roztoku $\approx 80^\circ\text{C}$ odpařovány do sucha. Pevné směsi dusičnanů byly rozpuštěny v 75 ml demineralizované vody. Do těchto roztoků byl přidán monohdrát kyseliny citrónové, který byl navážen v takovém množství, aby molární poměr kationtů kovů (Ba^{2+} , Ce^{4+} , Er^{3+} a Yb^{3+}) ku kyselině citrónové byl 1:2,5. Následně bylo upraveno pH roztoku na hodnotu $\text{pH} \approx 6$ přidávkem 24% roztoku amoniaku. Roztoky byly poté pozvolna odpařovány při $\approx 80^\circ\text{C}$, dokud nevznikl gel. Následovně byl gel převeden do korundového kelímku a vložen do pece vyhřáté na 1085°C po dobu 2 h. Následnou rentgenovou difrakční analýzou bylo zjištěno, že požadovaný produkt je v některých případech zastoupen ve velmi malém množství (37 %) ve směsi více fází, jak je uvedeno v příloze (viz. Příloha A–E) diplomové práce. Z tohoto důvodu bylo provedeno následné žíhání vzorků při teplotě 1150°C po dobu 1 h, čímž byl získán požadovaný produkt BaCeO_3 v kvantitativním zastoupení. Hotové produkty byly přechovávány v exsikátoru se silikagelem. Tab. 1 obsahuje značení vzorků, které bude používáno v této práci, s jejich teoretickým chemickým složením.

Tab. 1: Označení studovaných vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0; 0,5; 1; 3; 5$ at.%, podle obsahu Yb^{3+} .

	Ba [at.%]	Ce [at.%]	Er [at.%]	Yb [at.%]	O [at.%]
0 Yb	19,90	19,65	0,50	0,00	59,95
0,5 Yb	19,80	19,30	0,50	0,50	59,90
1 Yb	19,70	18,95	0,50	1,00	59,85
3 Yb	19,30	17,55	0,50	3,00	59,65
5 Yb	18,90	16,15	0,50	5,00	59,45

2.3 Použité metody měření

K určení krystalické fáze a struktury vzorků byla použita rentgenová difrakční (XRD) analýza na přístroji EMPYREAN (PANAnalytical, Nizozemí) s rentgenkou $\text{Cu K}\alpha$, $U = 45$ kV, $I = 40$ mA, s poloměrem goniometru 240 mm a s plošným detektorem PIXcel3D-MediPix3. Měření bylo prováděno v rozmezí úhlů 2θ od 5° do 90° s krokem měření $\approx 0,0102^\circ$.

Elektronový mikroskop Lyra 3 (Tescan) se zabudovaným mikroanalyzátozem AZtec X-Max 20 (Oxford Instruments) byl požit pro zkoumání povrchu vzorků pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a ke zjištění chemického složení vzorků pomocí energiově disperzní rentgenové (EDX) spektroskopie s urychlujícím napětím 20 kV a detekční plochou $\approx 200 \times 200 \mu\text{m}^2$.

UV-Vis-NIR difuzní reflektance byla použita ke studiu absorpcí $4f \rightarrow 4f^*$ elektronových přechodů iontů Er^{3+} a Yb^{3+} a dále ke studiu fotoindukovaných změn ve vzorcích po jejich expozici ultrafialovým (UV) zářením o $\lambda = 366$ nm (intenzita $0,55 \text{ mW cm}^{-2}$) po dobu 20 min s použitím spektrofotometru Jasco V-570 (Japonsko). Měření bylo provedeno ve spektrální oblasti od 200 do 1800 nm s krokem měření 1 nm.

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) byla použita k ověření čistoty a struktury studovaných vzorků. K měření byl použit spektrofotometr Bruker Vertex 70v FTIR. Práškové vzorky byly měřeny metodou ATR na jednodrazovém diamantovém krystalu ve spektrálním rozsahu $4500\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$, s krokem měření 4 cm^{-1} a s použitím 64 skenů na bod.

Fotoluminiscenční (PL) excitační (PLE) a emisní spektra byla měřena s použitím fotoluminiscenčního spektrometru FLS1000 (Edinburgh Instruments, Ltd.). Excitačními zdroji

byl diodový laser o vlnové délce $\lambda \approx 977$ nm (excitační výkon 955 mW, což odpovídá hustotě zářivého toku $\approx 5,1 \cdot 10^{21}$ cm⁻² s⁻¹) a Xe lampa ($\lambda \approx 230$ –1000 nm). Detekce byla provedena pomocí fotonásobičových trubic (PMT) ve spektrálním rozsahu vlnových délek 200–900 nm (chlazený termoelektricky na teplotu -20 °C) a 500–1700 nm (InGaAs chlazený kapalným dusíkem na teplotu -80 °C). Upkonverzní fotoluminiscence byla studována ve spektrálním rozsahu vlnových délek 350–750 nm při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm. Stokesova emise byla měřena ve spektrálním rozsahu 1300–1700 nm při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm. Fotoluminiscenční excitační spektra emise Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 1531$ nm) byla měřena ve spektrálním rozsahu vlnových délek 230–1000 nm s použitím Si detektoru. Křivky dohasínání byly měřeny při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm za následujících podmínek: (I) emise Yb³⁺: $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ($\lambda \approx 1052$ nm), časové rozlišení 1 μ s/kanál, opakovací frekvence 25 Hz, délka excitačního pulzu ≈ 200 μ s; (II) emise Er³⁺: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 1531$ nm), časové rozlišení 5 μ s/kanál, opakovací frekvence 25 Hz, délka excitačního pulzu ≈ 200 μ s; (III) emise Er³⁺: $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 547$ nm), časové rozlišení 1 μ s/kanál, opakovací frekvence 125 Hz, délka excitačního pulzu ≈ 100 μ s; (IV) emise Er³⁺: $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 657$ nm), časové rozlišení 1 μ s/kanál, opakovací frekvence 100 Hz, délka excitačního pulzu ≈ 100 μ s.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Rentgenová difrakční (XRD) analýza

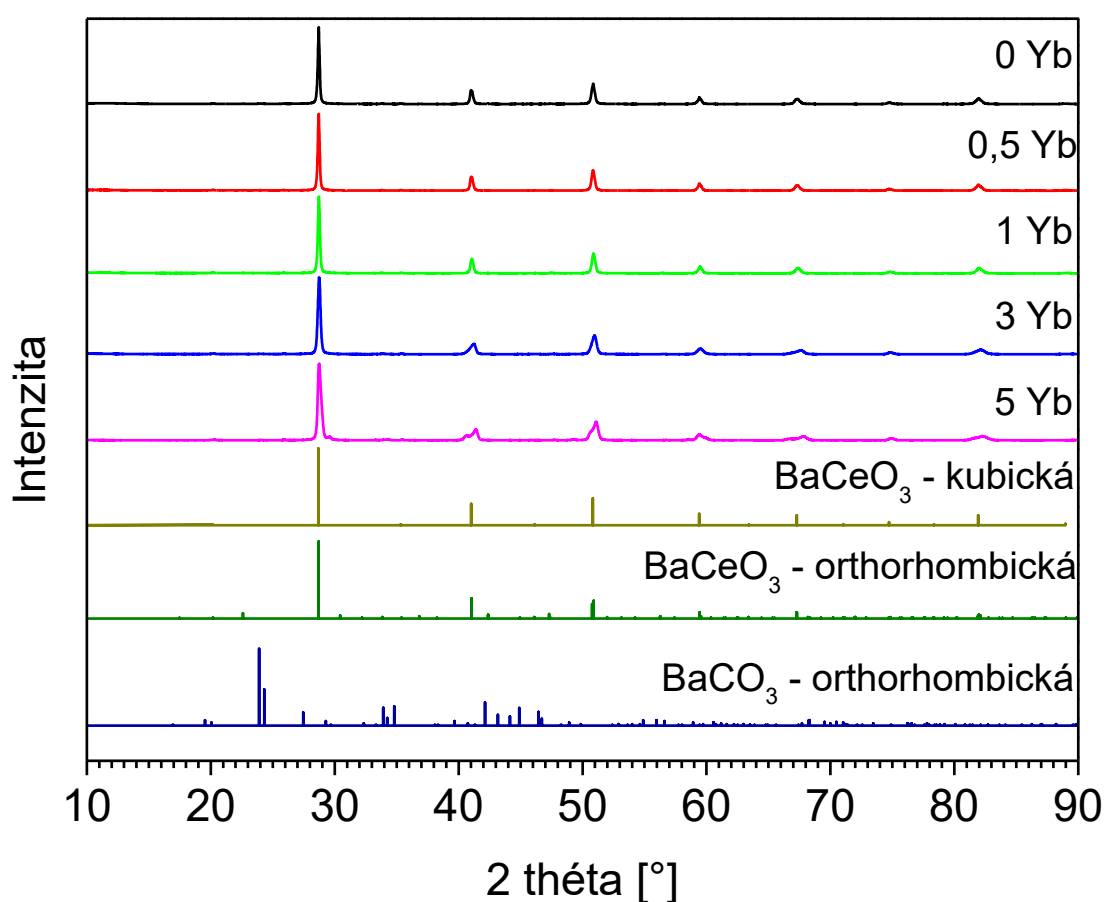
Rentgenová difrakční analýza byla použita pro zjištění krystalové struktury, krystalové fáze a velikosti krystalitů perovskitů $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$. Přesné určení krystalové struktury BaCeO_3 je ztíženo, jednak podobností výskytu difrakčních linií kubické ($Pm\bar{3}m$) a ortorhombické ($Pnma$) struktury, jejichž rozdíl se objevuje až při vyšších difrakčních úhlech $2\theta > 120^\circ$ [3], jednak také tím, že náhled na strukturu BaCeO_3 není jednotný a někteří autoři ji popisují pomocí tzv. pseudokubické mřížky [3]. Na obr. 10 jsou uvedeny difraktogramy všech studovaných vzorků, včetně teoretických difrakčních píků pro kubickou a ortorhombickou strukturu BaCeO_3 a ortorhombickou strukturu BaCO_3 . V tab. 2 je uvedeno zastoupení jednotlivých struktur ve zkoumaných vzorcích. U vzorku s obsahem 5 at.% Yb^{3+} nebylo možné určit přesné fázové složení z důvodu neznalosti všech korundových čísel jednotlivých fází ve vzorku.

Tab. 2: Hmostnostní zastoupení krystalických fází ve vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$.

	BaCeO₃ (<i>Pm</i>$\bar{3}$<i>m</i>)	BaCeO₃ (<i>Pnma</i>)	BaCO₃ (<i>Pm</i><i>cn</i>)	Ce_{0,8}Er_{0,2}O_{1,9} (<i>Fm</i>$\bar{3}$<i>m</i>)
0 Yb	86,9 %	11,2 %	1,9 %	-
0,5 Yb	87,7 %	10,9 %	1,4 %	-
1 Yb	87,2 %	10,9 %	-	2,0 %
3 Yb	96,0 %	-	2,4 %	1,6 %
5 Yb				

Z difraktogramů na obr. 10 a z tab. 2 je patrné, že převažuje kubická perovskitová struktura BaCeO_3 ($Pm\bar{3}m$) s podílem $\geq 87\%$. Vzorky s obsahem Yb^{3+} do 1 at.% obsahují navíc přibližně z $\approx 10\%$ ortorhombické fáze BaCeO_3 ($Pnma$). To může být vysvětleno buď nepřesným určením krystalové struktury z důvodu podobností difraktogramů obou struktur [3] nebo spíše nedostatečnou dobou žíhání při vysoké teplotě potřebnou na fázový přechod z ortorhombické struktury ($Pnma$) na kubickou strukturu ($Pm\bar{3}m$) [3, 29]. U vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ s obsahem Yb^{3+} 0; 0,5 a 3 at.% byla zjištěna přítomnost fáze ortorhombického ($Pm\bar{c}n$) BaCO_3 . To může být pravděpodobně vysvětleno chemickou nestabilitou BaCeO_3 vůči vzdušnému CO_2 , kdy vzniká BaCO_3 a CeO_2 [56–58], který může vytvořit tuhý roztok $\text{Ce}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, nebo neúplným rozkladem BaCO_3 , který v mezikrocích syntézy vzniká [57]. U vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ s obsahem Yb^{3+} 1; 3

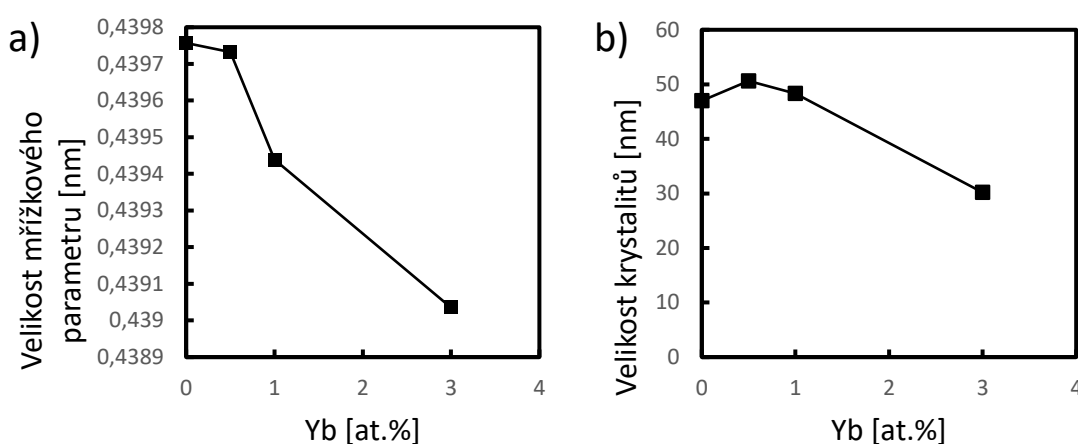
a 5 at.% byla zjištěna přítomnost další fáze, a to kubická struktura $\text{Ce}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ($Fm\bar{3}m$) a u vzorku s obsahem Yb^{3+} 5 at.% byla zjištěna navíc přítomnost kubické fáze Yb_2O_3 ($Ia\bar{3}$). Výskyt těchto fází může být přisuzován vytvořením přesyceného tuhého roztoku BaCeO_3 dopovaného ionty $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ a vyloučením nerozpuštěných fází $\text{Ce}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ a Yb_2O_3 [59]. Podle XRD analýzy fázové složení v tab. 2 je celkové chemické složení studovaných perovskitů blízko teoretickému složení, avšak s mírnou nadstechiometrií Ba^{2+} vůči Ce^{4+} . Uvedená nadstechiometrie může vést ke vzniku defektů podle rovnic (7) a (8), čímž vznikají vakance po kyslíku [32].



Obr. 10: Difraktogramy studovaných vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0; 0,5; 1; 3$ a 5 at.% Yb^{3+} .

Obr. 11 reprezentuje závislost velikosti mřížkového parametru a velikosti krystalitů majoritní kubické fáze perovskitu BaCeO_3 ($Pm\bar{3}m$) na koncentraci iontů Yb^{3+} . Velikost krystalitů byla určena pomocí Debye-Scherrerovy rovnice [60]. Z obr. 11a je patrné, že velikost mřížkového parametru s rostoucím obsahem Yb^{3+} se zmenšuje, což může být vysvětleno substitucí malého kationtů Ce^{4+} (krystalový průměr ≈ 101 pm) menšími ionty Yb^{3+} (krystalový

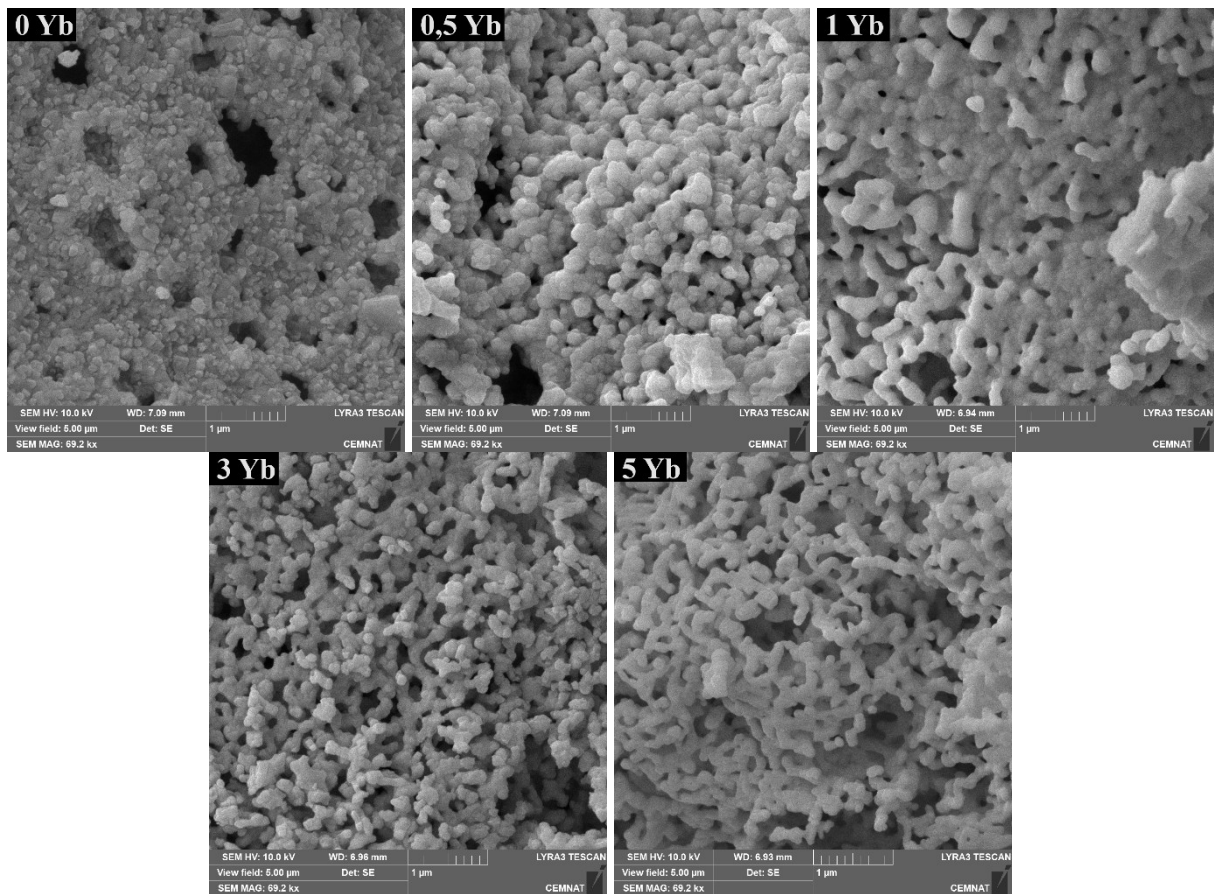
průměr $\approx 100,8$ pm) v perovskitu $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ [61]. Na obr. 11b lze pozorovat mírné zvětšení krystalitů kubické fáze BaCeO_3 , ovšem s dalším zvyšováním obsahu Yb^{3+} , již dochází ke zmenšení velikosti krystalitů. Důvod uvedeného chování není zcela znám. Na jedné straně by mohl být vysvětlen redukcí mřížkového parametru kubického BaCeO_3 , jak je uvedeno na obr. 11a. Pravděpodobnější vysvětlení však bude souviset s vyšší reaktivitou prekurzorů Yb^{3+} při vzniku perovskitů $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, jak bylo také pozorováno v případě $\text{Ba}_{20}\text{Ce}_{20-x}\text{Sm}_x\text{O}_{60-y}$ [3]. Lze předpokládat, že vliv na velikosti mřížkových parametrů a krystalitů mohou mít také defekty v BaCeO_3 .



Obr. 11: Závislost hodnoty mřížkového parametru (a) a velikosti krystalitů (b) na koncentraci obsahu Yb^{3+} ve vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$.

3.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie byla použita ke studiu povrchu připravených práškových vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$. Na obr. 12 jsou uvedeny snímky z elektronového mikroskopu zkoumaných vzorků. Ze snímků je patrné, že vzorky mají velký měrný povrch, jsou porézní a skládají se z nanokrystalických agregátů, které vznikly sintrováním, což je pro vzorky připravené spalovací metodou specifické. Velikost krystalitů je ovlivněna teplotou a dobou žihání. SEM snímky (Obr. 12) korespondují s XRD analýzou (Obr. 11b) v tom ohledu, že vzorek 0 Yb má malou velikost krystalitů, která u vzorku 0,5 Yb vzroste a s další koncentrací Yb^{3+} ve vzorcích klesá.



Obr. 12: Snímky povrchu vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ pořízené SEM. Velikost měřítka je $1 \mu\text{m}$ a skenovaná plocha $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

3.3 Energiově disperzní rentgenová (EDX) mikroanalýza

Energiově disperzní rentgenovou (EDX) mikroanalýzou bylo zjištěno chemické složení studovaných vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$. V tab. 3 je uvedeno teoretické chemické složení a chemické složení získané EDX mikroanalýzou. Chyba stanovení obsahu u EDX analýzy se pohybuje řádově okolo ± 1 at.%, v případě kyslíku může být až ± 5 at.%.

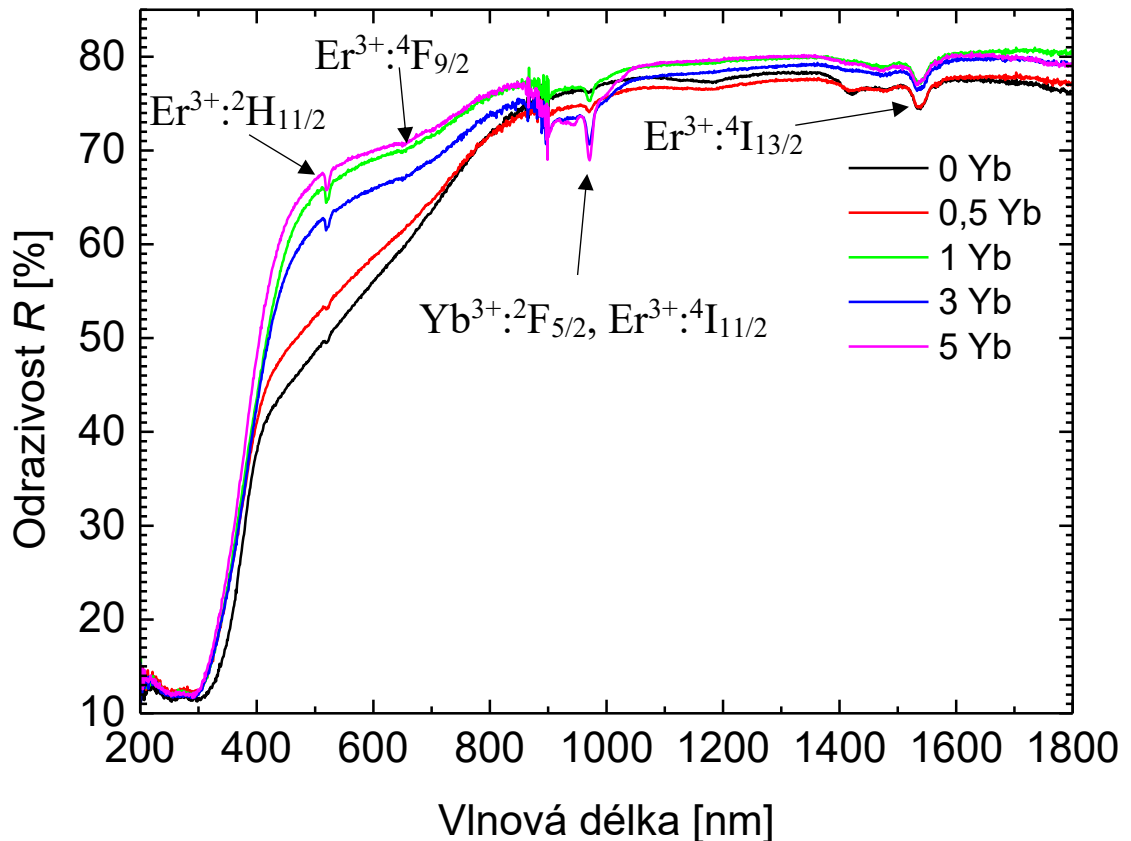
Tab. 3: Teoretické a experimentálně určené chemické složení vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ metodou EDX spektroskopie.

		Ba [at.%]	Ce [at.%]	Er [at.%]	Yb [at.%]	O [at.%]
0 Yb	Teorie	19,90	19,65	0,50	0	59,95
	EDX	21,(4)	18,(3)	0,(4)	0	59,(9)
0,5 Yb	Teorie	19,80	19,30	0,50	0,50	59,90
	EDX	21,(8)	18,(4)	0,(5)	0,(5)	58,(9)
1 Yb	Teorie	19,70	18,95	0,50	1,00	59,85
	EDX	20,(9)	18,(2)	0,(5)	1,(0)	59,(4)
3 Yb	Teorie	19,30	17,55	0,50	3,00	59,65
	EDX	20,(5)	16,(2)	0,(5)	2,(9)	59,(9)
5 Yb	Teorie	18,90	16,15	0,50	5,00	59,45
	EDX	19,(7)	15,(2)	0,(4)	5,(0)	59,(8)

Z tab. 3 lze vyčíst, že koncentrace dopovaných prvků Er a Yb se shoduje s teoretickým chemickým složením. Dále je možné si povšimnout, že Ba je ve všech vzorcích v nadbytku oproti Ce, což koresponduje s XRD analýzou. Avšak odklon od teoretického chemického složení podle EDX mikroanalýzy je vyšší než v případě XRD analýzy, což může souviset s morfologií studovaných vzorků (porozitou), jak bylo studováno v [62]. Lze předpokládat, že podobné matricové efekty, které vedou k nadhodnocení obsahu těžších prvků a podhodnocení obsahu lehčích prvků, mohou hrát roli i ve studovaných porézních perovskitech $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$. Uvedená nestechiometrie by mohla také vést k tvorbě defektů, např. podle rovnice (8) v kapitole 1.2.1 [33].

3.4 UV-Vis-NIR spektroskopie

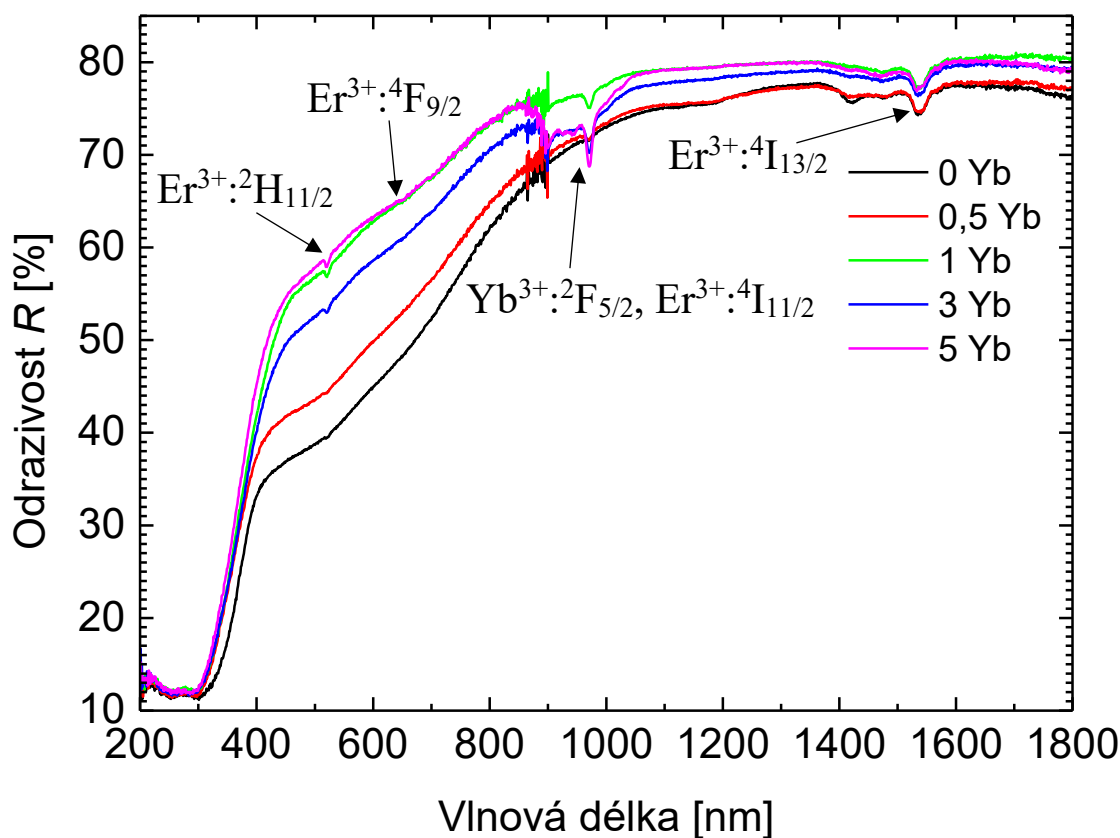
Měření spekter difuzní reflektance bylo provedeno z důvodu studia absorpčních elektronových přechodů $4f \leftrightarrow 4f^*$ v iontech Er^{3+} a Yb^{3+} a ke studiu změny absorpance/reflektance vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ po expozici UV zářením o $\lambda = 366$ nm. Na obr. 13 jsou spektra difuzní reflektance všech vzorků před expozicí UV zářením.



Obr. 13: Spektra difuzní reflektance všech vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ před expozicí UV zářením.

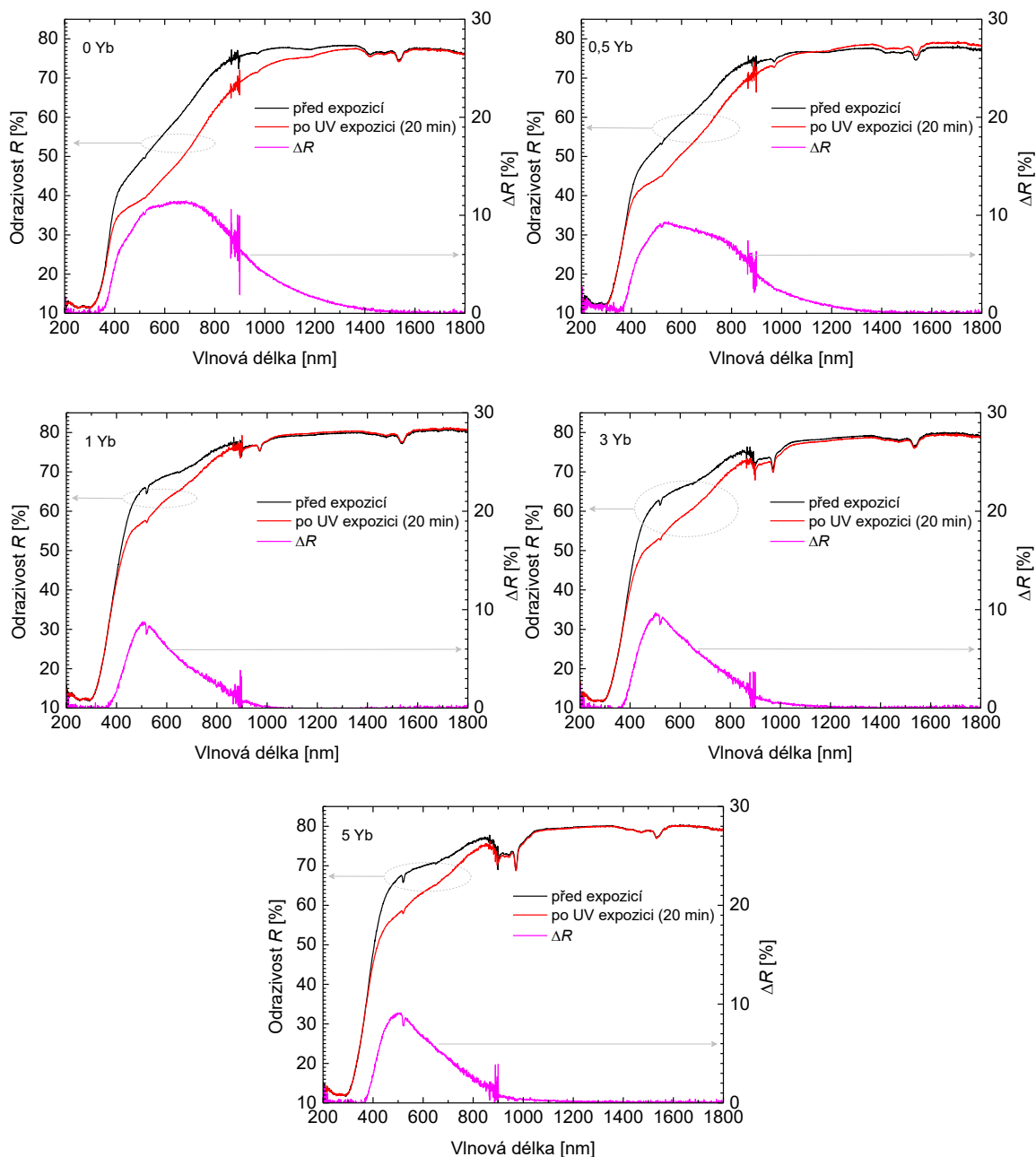
Z obr. 13 je patrné, že se vzrůstajícím množstvím Yb^{3+} v $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ se ve spektrální oblasti vlnových délek od ≈ 400 nm do ≈ 900 nm reflektance vzorků zvyšuje, což lze teoreticky přisuzovat poklesu absorpce. Jediný vzorek, který se danému trendu vymyká je vzorek $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ s obsahem 1 at.% Yb^{3+} , který má podobnou reflektanci jako vzorek obsahující 5 at.% Yb^{3+} . Důvod není zatím zcela znám a je předmětem další studie. U všech vzorků lze pozorovat absorpční pásy příslušející absorpčním elektronovým přechodům $4f \leftrightarrow 4f^*$ v iontech Er^{3+} a Yb^{3+} . Dané pásy se vyskytují v oblasti vlnových délek při ≈ 1530 nm, ≈ 980 nm, ≈ 660 nm a ≈ 520 nm. Absorpční pásy při vlnových délkách ≈ 1530 nm, ≈ 660 nm a ≈ 520 nm lze přiřadit

4f elektronovým přechodům v iontech Er^{3+} a to konkrétně elektronovým přechodům Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ($\lambda \approx 1530$ nm), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ ($\lambda \approx 660$ nm) a ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ ($\lambda \approx 520$ nm) [63]. Do absorpčního pásu při vlnové délce ≈ 980 nm mohou zasahovat jak 4f elektronové přechody Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, tak i 4f elektronové přechody Er^{3+} : ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ [63]. Ostatní elektronové přechody iontů Er^{3+} ze základního stavu ${}^4\text{I}_{15/2}$ do excitovaných stavů ${}^4\text{I}_{9/2}$ ($\lambda \approx 810$ nm), ${}^4\text{S}_{3/2}$ ($\lambda \approx 550$ nm), ${}^4\text{F}_{7/2}$ ($\lambda \approx 490$ nm) a vyšších hladiny, pozorovány nebyly z důvodu absorpce ve viditelné oblasti spektra a vysokého poměru signál/šum. Je nutno podotknout, že v dané spektrální oblasti se může projevovat rozptyl světla, ačkoliv k měření difuzní reflektance byla použita integrační sféra. Vzhledem k tomu, že rozptyl světla by měl souviset s velikostí krystalitů, která je ilustrována na obr. 11b a 12, a experimentálně nebyla pozorována souvislost, lze předpokládat, že za snížením optické reflektance ve viditelné oblasti spektra stojí absorpce. Uvedená absorpce by mohla být vysvětlena přítomností energetických hladin v zakázaném pásu, které vznikají z defektů, kterými mohou být např. vakance po kyslíku V_O^{2+} . Uvedené defekty jsou přítomné v čistém BaCeO_3 a jejich koncentrace se může zvyšovat dopováním BaCeO_3 trojmocnými kationty podle rovnice (11), kterým je v tomto případě Yb^{3+} . Další možností je, že BaCeO_3 může obsahovat kromě Ce^{4+} také určitou koncentraci kationtů Ce^{3+} , jejichž vznik je opět podmíněn přítomností V_O^{2+} podle rovnice (12). Uvedené oxidační stavy Ce^{IV} a Ce^{III} byly pozorovány v $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$ fotoelektronovou spektroskopií [34]. V dané studii bylo zjištěno, že v čistém BaCeO_3 , připravený reakcí z pevné fáze z BaCO_3 , CeO_2 a Y_2O_3 při 1650 °C, je molární poměr $\text{Ce}^{\text{IV}}:\text{Ce}^{\text{III}} = 80:20$, což odpovídá přibližně 4 at.% Ce^{3+} v $\text{Ba}_{20}\text{Ce}_{20}\text{O}_{60}$. S přidavkem Y v $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$ však dochází k vymizení Ce^{3+} přibližně při $x \approx 0,08$. Přítomnost Ce^{3+} v BaCeO_3 , která je zřejmě také podmíněna přítomností V_O^{2+} podle rovnice (12), by měla vést ke vzniku absorpčního pásu ve viditelné oblasti spektra vlivem $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ elektronových přechodů v iontech Ce^{3+} nebo přítomností nábojového přenosu $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Ce}^{4+}(4f)$, který může být přítomný ve vzorcích BaCeO_3 i bez obsahu Ce^{3+} [64]. Valenční pás BaCeO_3 vzniká z $2p$ orbitalů O^{2-} , vodivostní pás vzniká z $4f$ a $5d$ orbitalů Ce^{4+} , přičemž optická šířka zakázaného pásu BaCeO_3 je přibližně ≈ 4 eV [36]. Uvedené mechanismy však nevysvětlují pozorovanou široko-spektrální absorpci BaCeO_3 zasahující od viditelné oblasti spektra při vlnové délce ≈ 400 nm až do infračervené okolo ≈ 900 nm. Na obr. 14 jsou spektra difuzní reflektance vzorků po expozici ultrafialovým záření o vlnové délce 366 nm. V porovnání se spektry na obr. 13 se absorpční pásy elektronových přechodů iontů Er^{3+} a Yb^{3+} nemění, ale dochází ke zvýšení široko-spektrální absorpce v oblasti vlnových délek od ≈ 400 nm do ≈ 900 nm, což se projevuje poklesem intenzity difuzní reflektance ve spektrech.



Obr. 14: Spektra difuzní reflektance všech vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ po expozici UV zářením o vlnové délce $\lambda \approx 366$ nm po dobu 20 minut.

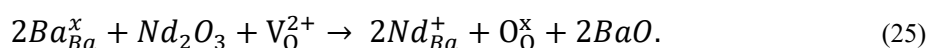
Na obr. 15 je porovnání spekter difuzní reflektance vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ před a po expozici UV zářením o vlnové délce $\lambda \approx 366$ nm po dobu 20 minut s rozdílem obou spekter. U všech vzorků byl pozorován absorpční pás v oblasti vlnových délek od ≈ 400 nm do ≈ 1400 nm, což se projevilo ztmavnutím studovaných vzorků.



Obr. 15: Spektra difuzní reflektance vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ před a po expozici UV zářením o vlnové délce $\lambda \approx 366$ nm po dobu 20 min. ΔR je rozdíl difuzní reflektance obou spekter.

U vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ s koncentrací $x = 0$ a 0,5 at.% Yb^{3+} (Obr. 15) byl pozorován rozdíl široko-spektrální absorpce v oblasti vlnových délek ≈ 400 –1400 nm, což je v souladu s pozorováním v $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_y$ [35]. S rostoucí koncentrací Yb^{3+} (Obr. 15) v $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 1$; 3 nebo 5 at.%, dochází k zúžení rozdílu daného absorpčního pásu do spektrální oblasti ≈ 400 –1000 nm. Vysvětlení tohoto jevu není zcela známo, ale lze předpokládat, že vzorky BaCeO_3 s mírnou nadstechiometrií Ba^{2+} a dopované nízkou koncentrací $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ substitucí za Ce^{4+} budou vlivem reakcí (8) a (11)

obsahovat určitou rovnovážnou koncentraci V_O^{2+} , které mohou vytvářet elektronové hladiny nad Fermiho hladinou $BaCeO_3$ [36]. Ve studovaném materiálu lze tak očekávat, že kromě absorpce z elektronových přechodů $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ způsobenou přítomností Ce^{3+} a nábojového přenosu $O^{2-} (2p) \rightarrow Ce^{4+}(4f)$ [64], bude docházet také k absorpci na defektech, např. V_O . Uvedené tvrzení bylo diskutováno v případě $BaCeO_3$ v práci [36], kde autoři předpokládají, že excitací zářením o vlnové délce ≈ 337 nm dochází ke vzniku děr h^+ ve valenčním pásu $BaCeO_3$ interakcí s defekty V_O^{2+} podle rovnice $V_O^{2+} + h\nu_{337nm} \rightarrow V_O^+ + h^+$, čímž vzniká vakance po kyslíku se zachyceným elektronem, V_O^+ . Kromě toho bylo předpovězeno, že dopováním $BaCeO_3$ trojmocnými oxidy [65, 66], např. Nd_2O_3 , dochází při nízkých koncentracích dopantu ke vzniku V_O^{2+} podle rovnice (11). Při vyšších koncentracích může naopak docházet k anihilaci V_O^{2+} ve smyslu rovnice (25) a současně se vylučuje fáze BaO [65]:

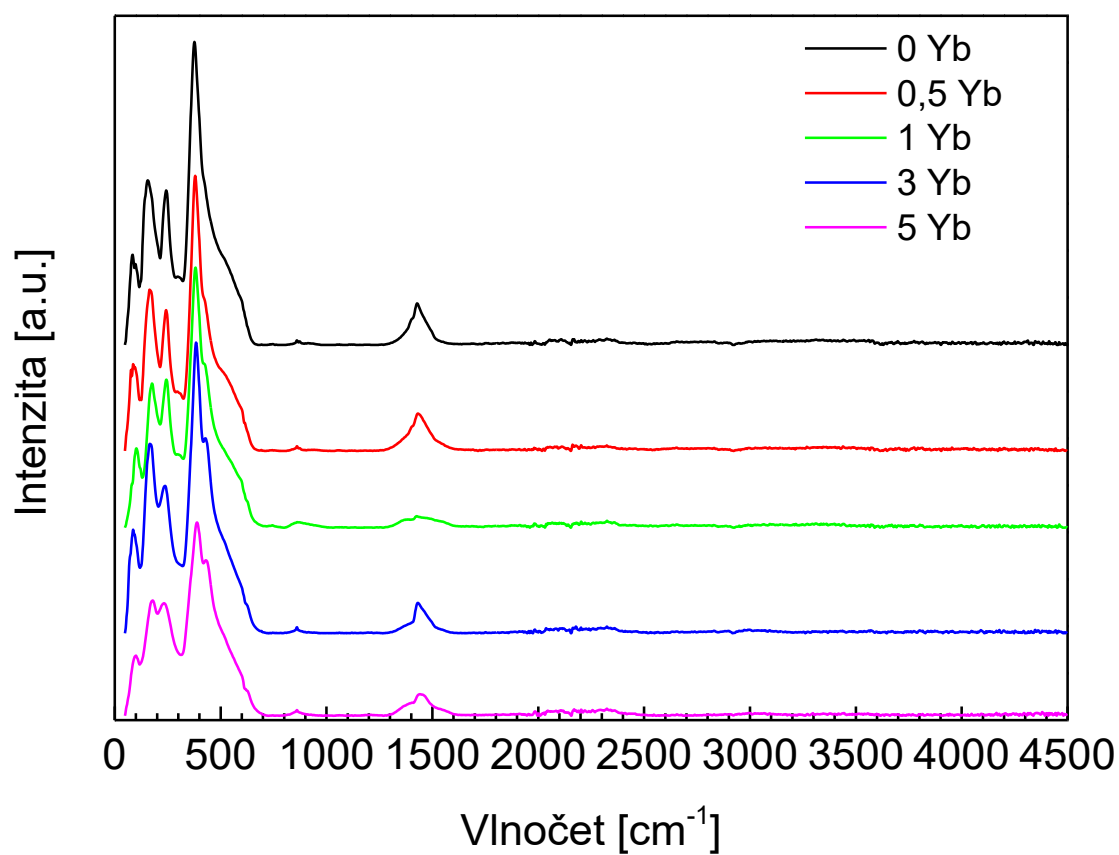


Uvedené tvrzení koresponduje s experimentálním pozorováním v předkládané práci, jednak z difraktogramů XRD, kde byla pozorována vyloučená fáze $BaCO_3$ v tab. 2 ($BaO + CO_2 \rightarrow BaCO_3$), a jednak zužováním spektrálního absorpčního pásu na obr. 13–15 s rostoucí koncentrací Yb^{3+} .

3.5 Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR)

Strukturu a fázovou čistotu lze ověřit pomocí FTIR spektroskopie. Obr. 16 obsahuje naměřená FTIR spektra vzorků $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$. U vzorků byly pozorovány absorpční pásy v oblasti od ≈ 20 cm^{-1} do 700 cm^{-1} . Absorpční pás při ≈ 1450 cm^{-1} odpovídá vibracím uhličitanů [67], přičemž se daný pás vyskytuje ve vzorcích $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$ s obsahem 0; 0,5; 3 a 5 at.% Yb^{3+} , což koresponduje s XRD analýzou diskutovanou v kapitole 3.1. Ve spektru vzorku $Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}$ obsahující 1 at.% Yb^{3+} daný absorpční pás chybí, tedy jako jediný vzorek neobsahuje $BaCO_3$. To lze vysvětlit tím, že daný vzorek byl z celé řady zkoumaných vzorků připraven jako poslední a ihned analyzován, čímž zřejmě nedošlo ke vzniku $BaCO_3$ reakcí $BaCeO_3$ se vzdušným CO_2 . V oblasti vlnočtů ≈ 40 – 390 cm^{-1} se vyskytují absorpční přechody z vibrací ortorhombického $BaCeO_3$ [68]. Kromě toho, spektra mohou také obsahovat absorpci z vibrací strukturních jednotek obsahujících vazby $Yb-O$, kde např. vibrace v Yb_2O_3 pokrývají oblast vlnočtů do 850 cm^{-1} [69]. Z důvodu přítomnosti více fází

(ortorhombický BaCeO_3 a BaCO_3 , kubický BaCeO_3 , Yb_2O_3 a $\text{Ce}_{0,8}\text{Er}_{0,8}\text{O}_{1,9}$) ve studovaných vzorcích nebylo možné zcela analyzovat FTIR spektra.

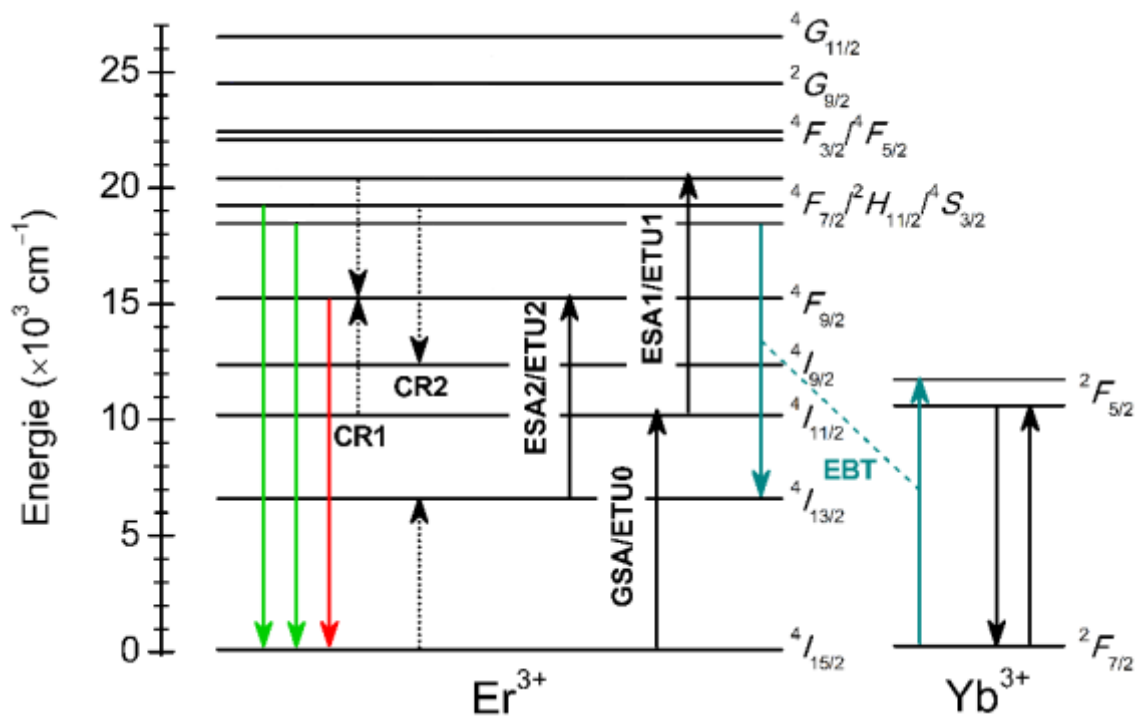


Obr. 16: FTIR spektra vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$.

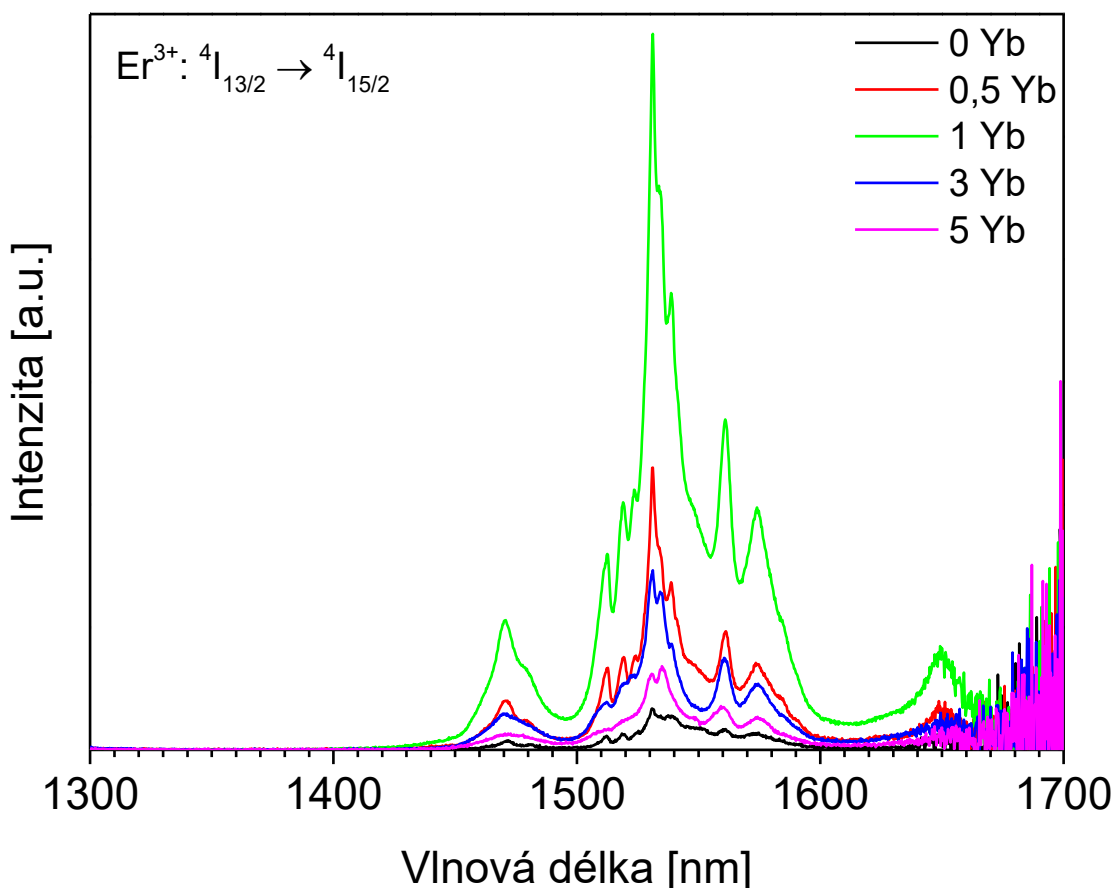
3.6 Fotoluminiscenční spektroskopie

3.6.1 Stokesova luminiscence

Stokesova fotoluminiscenční emise vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ byla měřena ve spektrální oblasti vlnových délek 1300–1700 nm při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm a výsledky měření jsou uvedeny na obr. 18. Pozorována emise při vlnové délce ≈ 1531 nm pochází z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, jak dokumentuje energetický diagram iontu Er^{3+} na obr. 17.



Obr. 17: Energetický diagram iontů Er^{3+} a Yb^{3+} s vybranými procesy; GSA – absorpce ze základního stavu, ESA – absorpce z excitovaného stavu, ETU – energetický transfer, CR – křížová relaxace, EBT – zpětný energetický transfer [70].

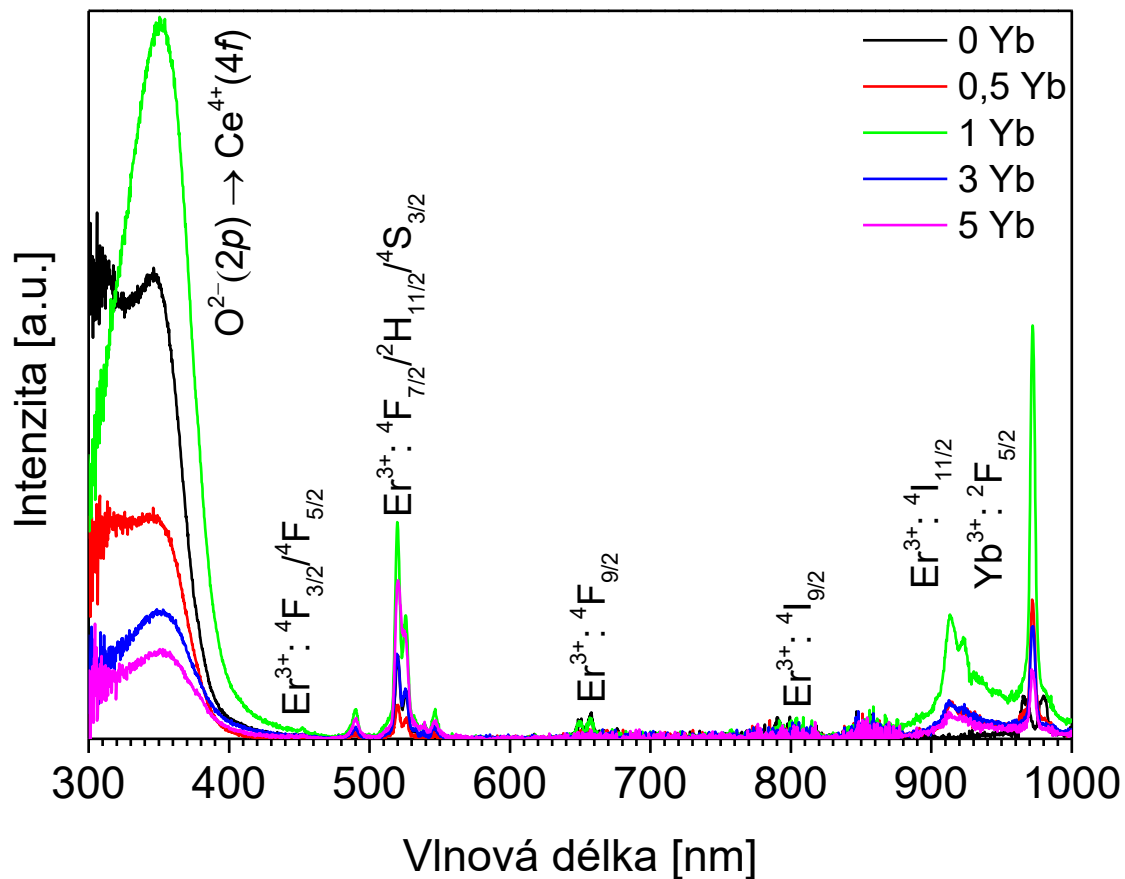


Obr. 18: Emisní spektra Stokesovy fotoluminiscence vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.

Z obr. 18 je patrné, že ve vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ roste intenzita emise $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ s rostoucím obsahem Yb^{3+} až do koncentrace $x = 1$ at.% Yb^{3+} , což lze přisuzovat účinnému přenosu excitační energie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Další zvýšení koncentrace Yb^{3+} ($x > 1$ at.%) naopak vede ke snížení uvedené emisní intenzity $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$, což může být způsobeno koncentračním zhašením [71]. Obsazování hladiny $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2}$ ve vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, ze které relaxací do základní hladiny $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{15/2}$ dochází k pozorované emisi při $\lambda \approx 1531$ nm, může být při excitační vlnové délce ≈ 977 nm uskutečněno následujícími mechanismy. Excitační vlnová délka ≈ 977 nm je v rezonanci s elektronovými přechody $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4\text{I}_{11/2}$ a $\text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2\text{F}_{5/2}$ (viz obr. 13). V případě vzorku $\text{Ba}_{19,90}\text{Ce}_{19,65}\text{Er}_{0,5}\text{O}_{59,95}$ dochází tedy excitací k obsazení hladiny $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{11/2}$, z níž procesy zářivé/nezářivé relaxace je následně obsazována hladina $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2}$ a relaxací iontu Er^{3+} z této hladiny do základního stavu $4\text{I}_{15/2}$ dochází k pozorované emisi při $\lambda \approx 1531$ nm. Přídavek Yb^{3+} do $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ vede k tomu, že excitační energie o vlnové délce ≈ 977 nm je účinněji absorbována ionty Yb^{3+} (senzibilizátor), které mají na rozdíl od iontů Er^{3+}

(aktivátor) při dané excitační vlnové délce několikanásobně vyšší účinný absorpční průřez (viz obr. 13). Excitační záření o vlnové délce ≈ 977 nm povede k excitaci iontů Yb^{3+} na hladinu $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2}$ a ty mohou následně danou energii předat sousedním iontům Er^{3+} podle mechanismu $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} + \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} + \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2}$ (ETU0). Následnými procesy zářivé/nezářivé relaxace $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ a rekombinací do základního stavu $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2}$ je uvolněno luminiscenční záření o vlnové délce ≈ 1531 nm.

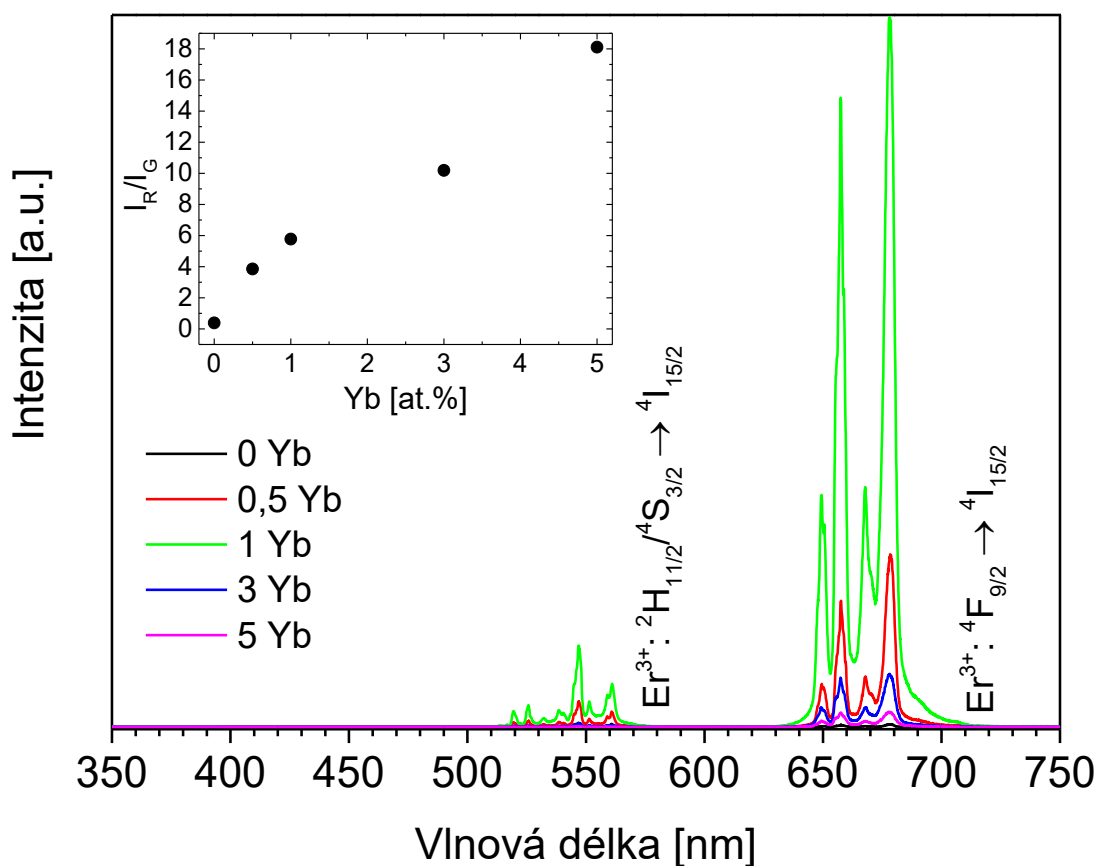
V další části práce bylo zkoumáno, kterými excitačními vlnovými délkami lze dosáhnout emise $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 1531$ nm) měřením fotoluminiscenčních excitačních spekter na obr. 19 při detekci emise $\lambda \approx 1531$ nm s použitím excitačního zdroje Xe lampy. Z měřených excitačních spekter na obr. 19 je zřejmé, že k získání emise při $\lambda \approx 1531$ nm lze použít excitační vlnové délky světelného záření přibližně při ≈ 980 nm, ≈ 790 nm, ≈ 660 nm, ≈ 490 – 550 nm, ≈ 455 nm a ≈ 350 nm, které přísluší excitaci hladin ze základního stavu $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2}$ nebo $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2}$. Konkrétně se jedná o absorpční elektronové přechody $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ($\lambda \approx 980$ nm), $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ ($\lambda \approx 980$ nm), $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ($\lambda \approx 790$ nm), $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ ($\lambda \approx 660$ nm), $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}/{}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}$ ($\lambda \approx 490$ – 550 nm) a $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{3/2}/{}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ($\lambda \approx 455$ nm). Pouze v případě excitace při $\lambda \approx 350$ nm je možné dané elektronové přechody přiřadit nábojovému přenosu (charge transfer) z $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Ce}^{4+} (4f)$, jak bylo dokumentováno v literatuře [4]. V průběhu nábojového přenosu může docházet k redukci oxidačního stavu $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ za současného vzniku kladně nabitých vakancí po kyslíku [72], které mohou zachytit až dva elektrony a působit tak jako F-centra [73].



Obr. 19: Fotoluminiscenční excitační spektra vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, při detekci emisního záření o vlnové délce ≈ 1531 nm.

3.6.2 Upkonvezní fotoluminiscence

Upkonvezní fotoluminiscenční emise vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ byla měřena v oblasti vlnových délek 350–750 nm při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm a emisní spektra jsou uvedena na obr. 20.

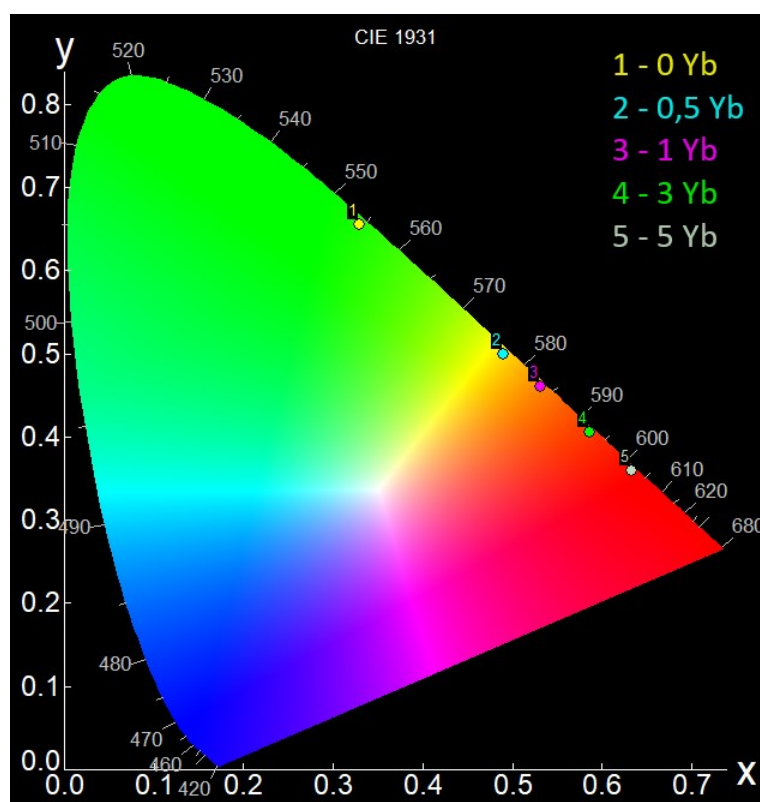


Obr. 20: Upkonvezní fotoluminiscenční emisní spektra vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm s vloženým grafem změny poměru intenzit červené (I_R) ku zelené (I_G) emisi na koncentraci Yb^{3+} .

Ve emisních spektrech na obr. 20 vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ lze pozorovat dva dominantní emisní pásy. První pás lze přiřadit emisi z elektronových přechodů $\text{Er}^{3+}: {}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 523\text{--}547$ nm), které odpovídají emisi světla v zelené viditelné spektrální oblasti. Druhý pás odpovídá emisi z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, která ve viditelné oblasti spektra odpovídá červené barvě při vlnové délce ≈ 660 nm. Z uvedených upkonvezních emisních spekter na obr. 20 lze pozorovat, že po přidavku 0,5 at.% Yb^{3+} do $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ dochází ke zvýšení intenzity upkonverzní fotoluminiscence ($\approx 6,5\times$ pro zelenou emisi, $\approx 67\times$ pro červenou emisi). Nejvyšší intenzitu upkonverzního záření vykazoval vzorek $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ dopovaný 1 at.% Yb^{3+} , kde byl nárůst intenzity oproti Yb^{3+} nedopovanému vzorku $\approx 20,5\times$ pro zelenou emisi $\text{Er}^{3+}: {}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ a $\approx 276\times$ pro červenou emisi $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. U vzorků obsahujících >1 at.% Yb^{3+} již dochází ke koncentračnímu zhášení, a tedy ke snížení celkové luminiscenční intenzity. Kromě toho bylo pozorováno, že s rostoucí koncentrací Yb^{3+} ve vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0\text{--}5$ at.%, dochází ke změně poměru zelené

a červené emisní intenzity ve prospěch červené emise. Uvedený nárůst upkoverzní emisní intenzity s rostoucí koncentrací Yb^{3+} lze přisuzovat opět účinnému přenosu excitační energie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ a uvedená pozorování v trendech emisní fotoluminiscenční intenzity jsou v souladu s experimentálně pozorovanými daty při měření Stokesovy emise $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ prezentovaných na obr. 18.

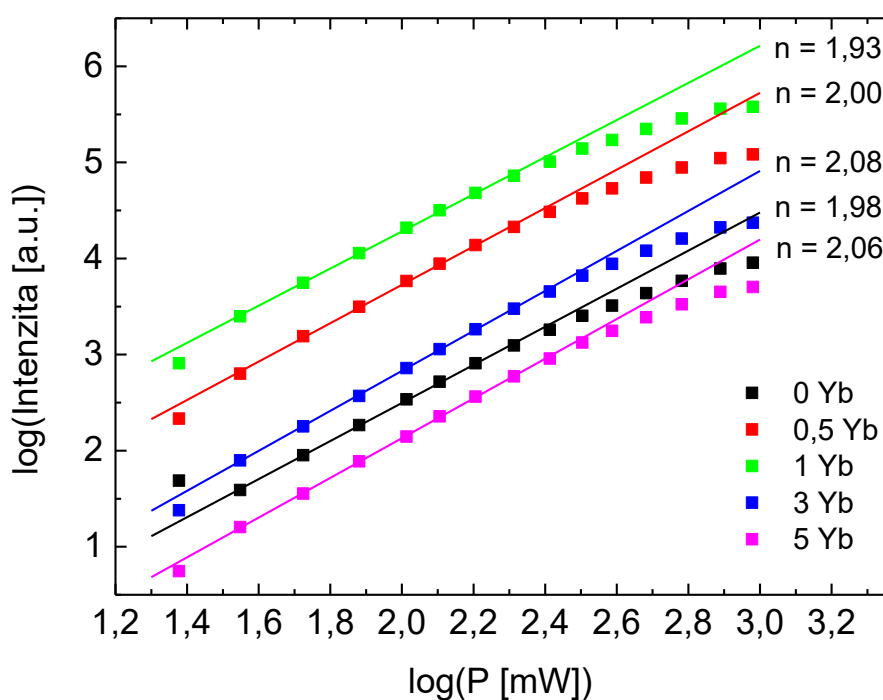
U vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ lze tedy pozorovat, že s rostoucím obsahem Yb^{3+} se při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm zvyšuje intenzita červeného fotoluminiscenčního upkonverzního záření ($\lambda \approx 660$ nm) z elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ na úkor intenzity zeleného záření ($\lambda \approx 523$ nm a ≈ 547 nm) z elektronových přechodů $\text{Er}^{3+}: {}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Substituce Yb^{3+} za Ce^{4+} v $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ tak umožňuje ladit výslednou barvu upkonverzní emise ze zelené (vzorek 0 Yb), přes žlutou (vzorek 0,5 Yb) a oranžovou (vzorek 1 Yb) až do červené (vzorek 3 Yb a 5 Yb), jak ilustruje chromatický diagram CIE1931 na obr. 21.



Obr. 21: Chromatický diagram CIE1931 upkonverzní fotoluminiscenční emise vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.

Na obr. 22 a 23 jsou uvedeny dvojité logaritmičké závislosti intenzity zelené $\text{Er}^{3+}: {}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 523$ nm a ≈ 547 nm) a červené $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 660$ nm)

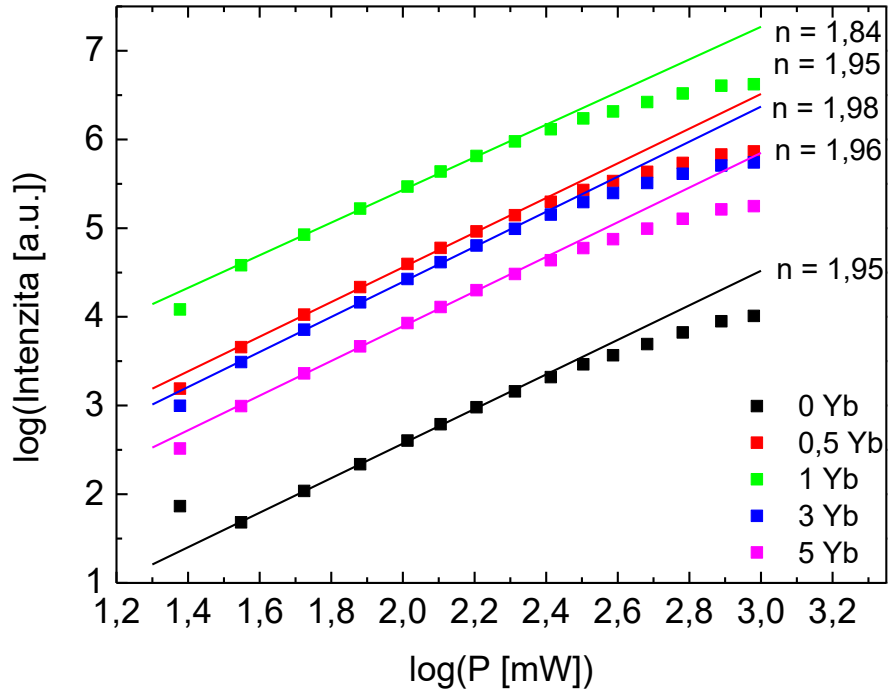
fotoluminiscenční upkonverzní emise vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ na excitačním výkonu P laseru o vlnové délce ≈ 977 nm. Uvedené body byly získány měřením upkonverzních emisních spekter při různých excitačních výkonech, přičemž intenzity byly vyhodnoceny numerickou integrací podle Simpsona. Směrnice z lineární regrese dané dvojitě logaritmičké závislosti popisuje, kolik fotonů je zahrnuto v upkonverzním procesu [74]. Na obr. 22 a 23 je však vidět, že daná závislost se odchyluje od linearity zejména při velmi nízkých excitačních výkonech, což lze přisuzovat malému poměru signálu a šumu, a potom také při vysokých excitačních výkonech, což lze připisovat změnou celkové dynamiky upkonverzního procesu [74], saturačním efektům [75] nebo tepelnému zhášení fotoluminiscence [75]. Z výše uvedených důvodů bylo celkem z 15 bodů lineární regrese na obr. 22 a 23 vyjmuta sedm bodů od nejvyššího excitačního výkonu a jeden bod pro nejnižší excitační výkon.



Obr. 22: Graf dvojitě logaritmičké závislosti zelené fotoluminiscenční upkonverzní emise $\text{Er}^{3+}: {}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 523$ nm a ≈ 547 nm) na výkonu P excitačního laseru ($\lambda \approx 977$ nm) vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$.

Získané směrnice z lineární regrese závislostí na obr. 22 a 23 jsou uvedeny u příslušných přímk. Směrnice n pro zelenou upkonverzní emisi $\text{Er}^{3+}: {}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ je v rozmezí hodnot $n \approx 1,93-2,08$ a pro červenou upkonverzní emisi $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ je $n \approx 1,84-1,98$. Je tedy

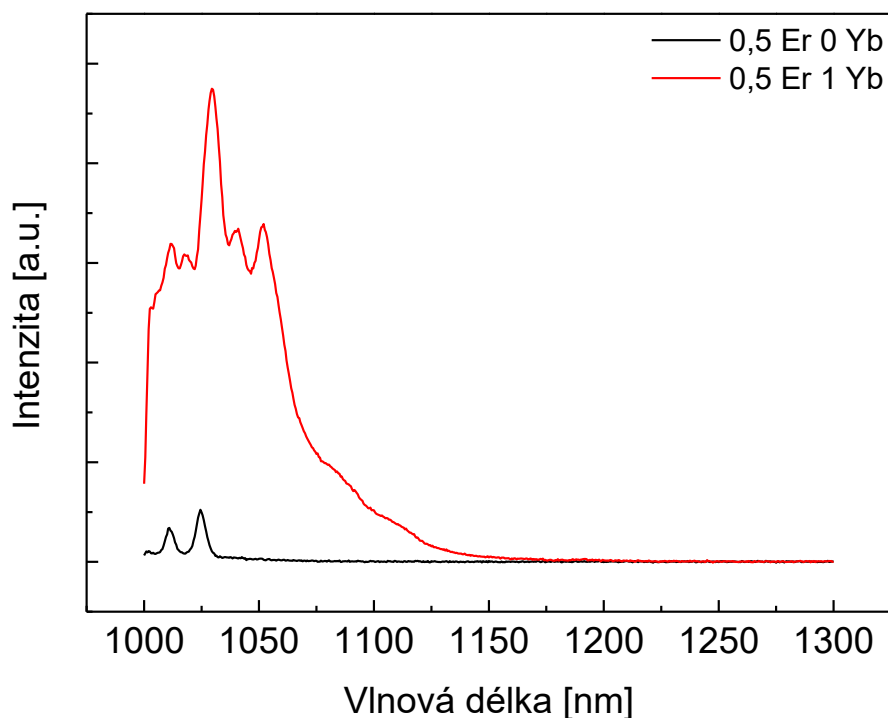
zřejmé, že v obou případech je k získání upkoverzní fotoluminiscence zapotřebí absorpce alespoň dvou fotonů o vlnové délce ≈ 977 nm.



Obr. 23: Graf dvojitě logaritmické závislosti červené fotoluminiscenční upkoverzní emise Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 660$ nm) na výkonu P excitačního laseru ($\lambda \approx 977$ nm) vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$.

3.6.3 Doba dohasínání luminescence

Pro objasnění luminescenčních mechanismů byly měřeny křivky dohasínání Stokesovy a upkoverzní fotoluminiscence studovaných vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm. Konkrétně se jednalo o Stokesovu emisi Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 1531$ nm), Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ($\lambda \approx 1052$ nm) a upkoverzní emise Er^{3+} : ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 547$ nm) a Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 658$ nm). Vzhledem k tomu, že emise Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ se částečně spektrálně překrývá s emisí Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, byly uvedené emise samostatně změřeny pro vzorky $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0$ nebo 1 at.% a jejich výsledná spektra jsou uvedena na obr. 24. Na obr. 24 je patrné, že při vlnové délce $\lambda \approx 1052$ nm dochází pouze k emisí z iontů Yb^{3+} a nikoliv z Er^{3+} . Z tohoto důvodu byla k měření křivek dohasínání Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ zvolena právě emisní vlnová délka $\lambda \approx 1052$ nm.

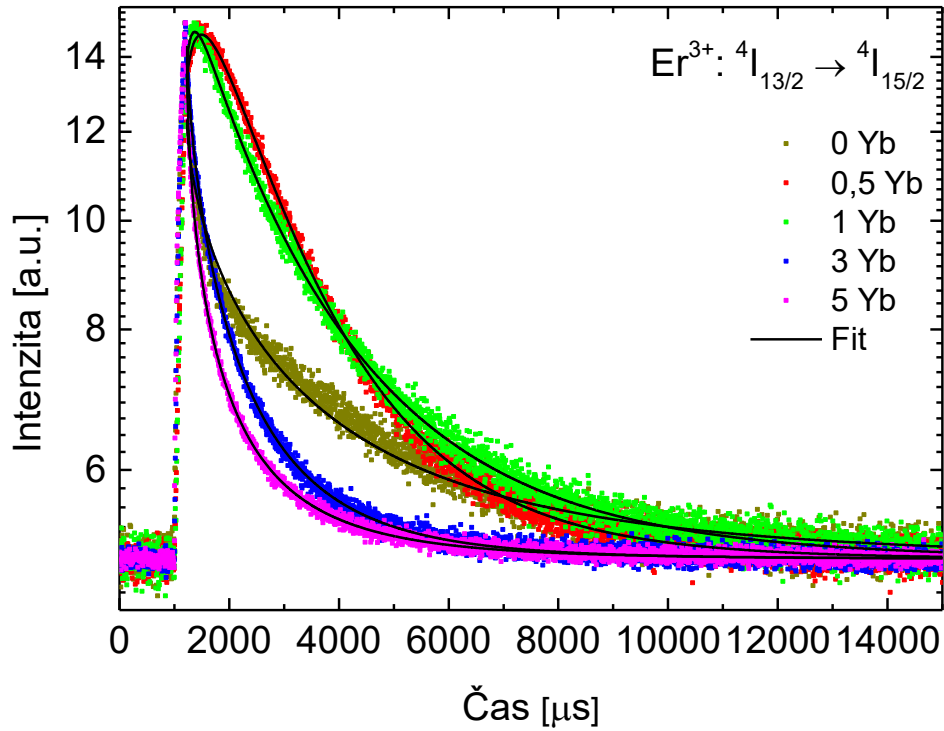


Obr. 24: Fotoluminiscenční emisní spektra vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.

Na obr. 25 jsou uvedeny křivky dohasínání Stokesovy fotoluminiscenční emise $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ měřené při vlnové délce emise ≈ 1531 nm s použitím ≈ 977 nm excitačního laseru. Výsledné křivky dohasínání byly modelovány s použitím rovnice (26) [76]:

$$I_{PL} = I_{off} + \left\{ N_1 + N_2 \left[1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau_R}\right)^\delta} \right] \right\} e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau_D}\right)^\delta}, \quad (26)$$

kde I_{off} je minimum fotoluminiscenční intenzity v čase $t \rightarrow \infty$, N_1 je obsazenost energetické hladiny $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2}$, N_2 je obsazenost iontů na hladinách energeticky vyšších než $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2}$, t_0 je počáteční čas od ukončení excitačního pulzu, τ_R je doba náběhu luminiscenční intenzity od ukončení excitačního pulzu (rise time), τ_D je doba dohasínání $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ a parametr δ vyjadřuje disperzi v dobách dohasínání iontů Er^{3+} , např. vlivem změny lokální symetrie v různých místech hostitelské krystalové mříže, přičemž nabývá hodnot $(0;1>$. Získané doby náběhu a doby dohasínání jsou uvedeny v tab. 4.



Obr. 25: Křivky dohasínání Stokesovy fotoluminiscenční emise IČ záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ o vlnové délce ≈ 1531 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.

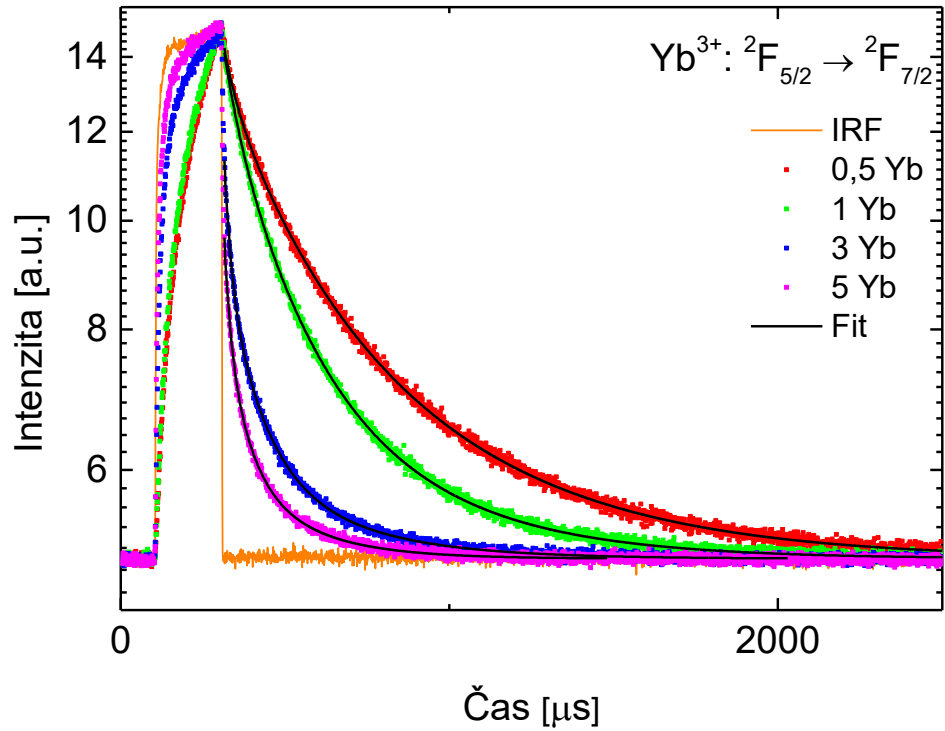
Z křivek dohasínání elektronového přechodu $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ na obr. 25 je zřejmé, že v případě vzorku 0 Yb dochází po ukončení excitačního pulzu k multiexponenciálnímu dohasínání luminiscenční intenzity. Kdežto v případě vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0,5$ nebo 1 at.% (vzorky 0,5 Yb a 1 Yb), dochází po ukončení excitačního pulzu ještě po nějakou dobu ke zvýšení luminiscenční intenzity (rise time) a až poté k jejímu dohasínání. Uvedený počáteční nárůst luminiscenční intenzity může být vysvětlen účinným přenosem excitační energie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ např. procesy $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} + \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} + \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2}$ (ETU0 na obr. 17) následovaný zářivou/nezářivou relaxací $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ a zářivou rekombinací $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Z tab. 4 je zřejmé, že celková doba dohasínání se s přidavkem Yb^{3+} do $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ nejprve zvyšuje z hodnoty $\tau_D \approx 1406$ μs (vzorek 0 Yb) přes $\tau_R + \tau_D \approx 1981$ a 1932 μs (vzorky 0,5 Yb a 1 Yb), a poté klesá až do hodnoty $\tau_D \approx 369$ μs (vzorek 5 Yb). Uvedené chování lze přisuzovat právě účinnému energetickému přenosu $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ mechanismem ETU0 (Obr. 17) pro vzorky 0,5 Yb a 1 Yb a následně koncentračnímu zhášení ve vzorcích 3 Yb a 5 Yb. Kromě toho je z tab. 4 patrné, že hodnota τ_R poklesne

z $\approx 652 \mu\text{s}$ (vzorek 0,5 Yb) na $\approx 155 \mu\text{s}$ (vzorek 1 Yb), což značí právě účinný energetický přenos $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ [76]. V tab. 4 je také zřejmé, že s rostoucí koncentrací Yb^{3+} dochází k poklesu parametru δ , což naznačuje, že dochází k rozšiřování distribuce doby dohasínání luminiscence [77]. Přesná příčina není zcela zřejmá, ale uvedené může být způsobeno např. zabudováváním iontů Yb^{3+} do různých krystalografických poloh v hostitelské matici BaCeO_3 [78], případně k zabudovávání iontů Yb^{3+} jak v objemu, tak i na povrchu daného nanokrystalického hostitelského materiálu [76, 79].

Tab. 4: Hodnoty dob náběhu τ_R , dob dohasínání τ_D , parametru δ a hodnoty χ^2 Stokesovy emise o vlnové délce $\approx 1531 \text{ nm}$ ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) z obr. 25 vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ s použitím rovnice (26).

	$\tau_R [\mu\text{s}]$	$\tau_D [\mu\text{s}]$	δ	χ^2
0 Yb	–	1406±20	0,614±0,005	1,259
0,5 Yb	652±112	1329±116	0,826±0,027	1,000
1 Yb	155±12	1777±30	0,808±0,008	0,993
3 Yb	–	616±5	0,662±0,003	1,040
5 Yb	–	369±4	0,555±0,003	1,001

Na obr. 26 jsou uvedeny křivky dohasínání Stokesovy fotoluminiscenční emise $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ s detekcí emise při vlnové délce $\approx 1052 \text{ nm}$ a s použitím excitace laserem o vlnové délce $\approx 977 \text{ nm}$. Vzorek $\text{Ba}_{19,90}\text{Ce}_{19,65}\text{Er}_{0,5}\text{O}_{59,95}$ (0 Yb) není v obr. 26 zahrnut, neboť neobsahuje ionty Yb^{3+} zodpovědné za studovanou emisi.



Obr. 26: Křivky dohasínání Stokesovy fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce $\approx 1052 \text{ nm}$ ($\text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{5/2} \rightarrow 2\text{F}_{7/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce $\approx 977 \text{ nm}$.

Z křivek dohasínání byla doba dohasínání určena použitím modelu multi-exponenciální funkce podle rovnice (27) [80], přičemž křivky dohasínání byly nejlépe popsány modelem obsahujícím tři exponenciální složky.

$$I_{PL} = I_{off} + \sum_i N_i e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau_i}\right)}, \quad (27)$$

kde N_i je amplituda, τ_i je doba dohasínání složky i . Z dob dohasínání a normalizovaných složek $\sum_i N_i = 1$ byla spočtena střední doba dohasínání $\bar{\tau}$ podle rovnice (28) [80]. Na obr. 26 jsou uvedené výsledky modelovaných dat s použitím rovnice (27) a hodnoty včetně hodnot chí kvadrátu χ^2 , jsou uvedeny v tab. 5.

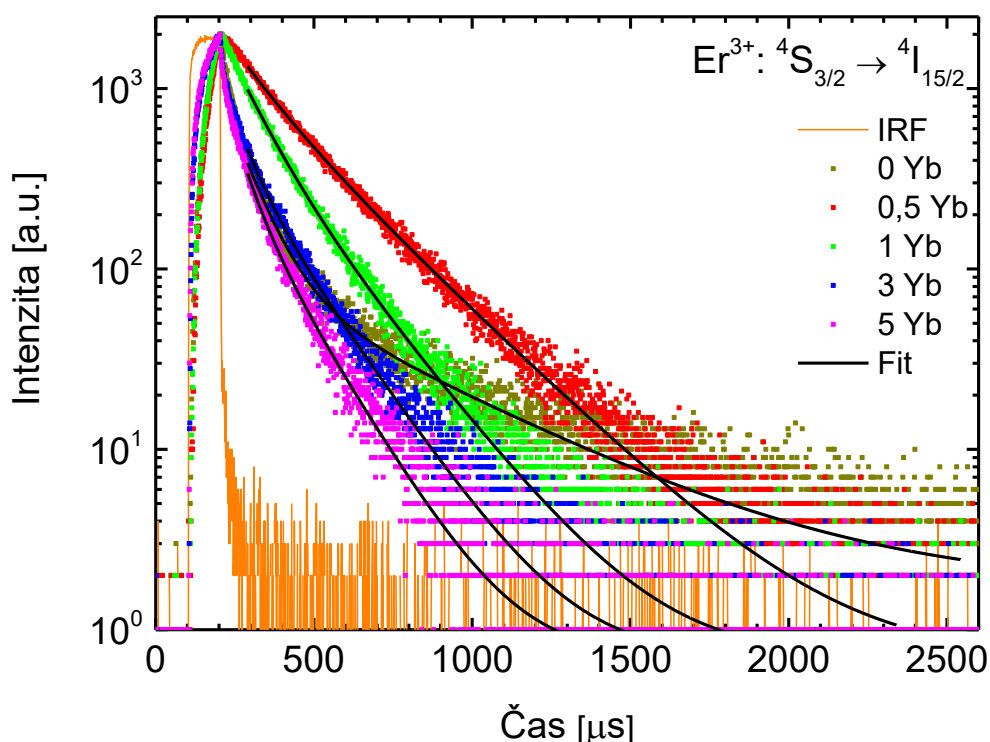
$$\bar{\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i \tau_i}, \quad (28)$$

Ze získaných dob dohasínání $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ při excitaci ≈ 977 nm laserem je z tab. 5 zřejmé, že střední doba dohasínání $\bar{\tau}$ se zkracuje s rostoucí koncentrací Yb^{3+} ve studovaných vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, což může být vysvětleno jednak účinnějším energetickým přenosem $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, jednak koncentračnímu zhášení při $x = 3$ nebo 5 at.%, jak je ilustrováno v emisních spektrech na obr. 18 a 20.

Tab. 5: Hodnoty dob dohasínání Stokesovy fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 1052 nm ($\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.

	τ_1 [μs]	τ_2 [μs]	τ_3 [μs]	χ^2	$\bar{\tau}$ [μs]
0 Yb	–	–	–	–	–
0,5 Yb	39 \pm 4	204 \pm 11	521 \pm 6	0,970	462,6700
1 Yb	48 \pm 5	180 \pm 11	399 \pm 12	0,955	313,2525
3 Yb	19 \pm 1	96 \pm 4	299 \pm 10	0,993	201,0359
5 Yb	17 \pm 2	65 \pm 6	210 \pm 12	0,986	144,6499

Křivky dohasínání upkonverzní fotoluminiscenční emise $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ při detekci emise při vlnové délce ≈ 547 nm a excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm jsou uvedeny na obr. 27. Uvedené křivky na obr. 27 bylo možno modelovat podle rovnice (27) s použitím dvou exponenciálních složek. Výsledné doby dohasínání jsou uvedeny v tab. 6.



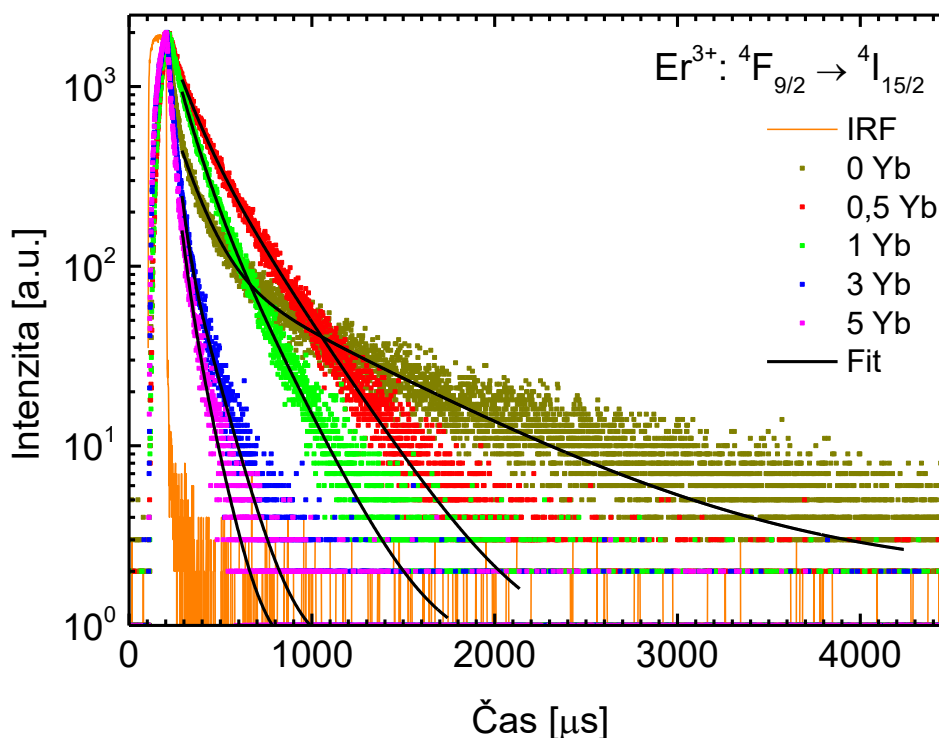
Obr. 27: Křivky dohasínání upkonverzní fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 547 nm ($\text{Er}^{3+}: 4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.

Z dob dohasínání $\text{Er}^{3+}: 4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ uvedených v tab. 6 je zřejmé, že střední doba dohasínání $\bar{\tau}$ se jako v předchozím případě zkracuje s rostoucí koncentrací Yb^{3+} ve vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, což může být opět přisuzováno procesům účinného energetického přenosu $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ a koncentračnímu zhášení pro $x = 3$ nebo 5 at.%, jak je ilustrováno v emisních spektrech na obr. 18 a 20. Uvedený energetický přenosový mechanismus by mohl být $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{11/2} + \text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{7/2} + \text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{7/2}$ (ETU1 na obr. 17), který vede k obsazování termálně sprzęžených hladin $\text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{7/2}/^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$, z nichž relaxací do hladiny $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{15/2}$ dochází k zelené upkonverzní emisi pozorované na obr. 20. Pozorované dvě složky dob dohasínání τ_1 a τ_2 mohou reprezentovat relaxaci na hladinách $\text{Er}^{3+}: 4\text{S}_{3/2}$ a $4\text{I}_{11/2}$, jak bylo prezentováno v práci [81].

Tab. 6: Hodnoty dob dohasínání upkonverzní fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 547 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.

	τ_1 [μs]	τ_2 [μs]	χ^2	$\bar{\tau}$ [μs]
0 Yb	84 \pm 2	480 \pm 11	1,230	317,2044
0,5 Yb	122 \pm 7	263 \pm 3	1,156	234,6167
1 Yb	94 \pm 4	202 \pm 4	1,088	163,7788
3 Yb	62 \pm 5	171 \pm 3	0,999	150,0938
5 Yb	56 \pm 5	150 \pm 5	1,094	128,0604

Na obr. 28 je grafická závislost křivek dohasínání červené upkonverzní fotoluminiscenční emise $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ při detekci emise o vlnové délce ≈ 658 nm a excitačním laserovým zářením o vlnové délce ≈ 977 nm. Stejně jako v případě zelené upkonverzní fotoluminiscence $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, i v tomto případě bylo možné uvedené křivky dohasínání modelovat podle rovnice (27) s použitím dvou exponenciálních funkcí. Výsledné doby dohasínání jsou uvedeny v tab. 7.



Obr. 28: Křivky dohasínání upkonverzní fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 658 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.

Z dob dohasínání $\text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ získaných analýzou dat z obr. 28 a prezentovaných v tab. 7 je patrné, že střední doba dohasínání $\bar{\tau}$ se opět zkracuje s rostoucí koncentrací Yb^{3+} ve studovaných perovskitech $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$. To opět může být přisouzeno procesům energetického přenosu $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ a koncentračnímu zhášení při $x > 1$ at.%, jak je dokumentováno v emisních spektrech na obr. 18 a 20. Energetický přenos by podle energetického diagramu na obr. 17 mohl být uskutečněn procesy $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2} + \text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{9/2} + \text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{7/2}$ (ETU2). Z tohoto hlediska je tedy zřejmé, že pro získání červené upkonverzní emise $\text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ musí ion Er^{3+} být excitován na hladině $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2}$, aby mohlo dojít k procesu ETU2. Kromě toho, s rostoucí koncentrací Yb^{3+} ve studovaných vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ dochází ke zvyšování poměru červené $\text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ ku zelené $\text{Er}^{3+}: 2\text{H}_{11/2}/4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ upkonverzní fotoluminiscenční intenzity, a celkovému poklesu zelené upkonverzní emisní intenzity, jak je uvedeno na obr. 20. Proto při dané excitační vlnové délce ≈ 977 nm je nutno předpokládat luminiscenční mechanismus, který bude obsazovat nejen hladiny $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2}$ k uskutečnění ETU2 procesu, ale také povede k vyprazdňování hladin $\text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{7/2}/2\text{H}_{11/2}/4\text{S}_{3/2}$. Uvedeným mechanismem, který zahrnuje interakci mezi ionty Er^{3+} a Yb^{3+} může být energetický zpětný přenos $\text{Er}^{3+}: 4\text{S}_{3/2} + \text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{7/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2} + \text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{5/2}$ (EBT na obr. 17), který vede k obsazení hladiny $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2}$ a současně k vyprazdňování termálně spřažených hladin $\text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{7/2}/2\text{H}_{11/2}/4\text{S}_{3/2}$, jak bylo pozorováno také v [76]. Ion Er^{3+} na hladině $\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2}$ může být následně excitován na hladinu $\text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{9/2}$ procesy ESA2 v rámci jednoho iontu Er^{3+} nebo účinnějším energetickým přenosem $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ procesy ETU2 na obr. 17. Uvedený mechanismus vede ke zvýšení červené upkonverzní emisní intenzity $\text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ na úkor zelené emisní intenzity $\text{Er}^{3+}: 2\text{H}_{11/2}/4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$, jak bylo pozorováno v experimentálních datech na obr. 20. Přítomnost rychlých procesů přenosu excitační energie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ETU0 následovaný procesy ETU1, ETU2 a EBT bude mít také za následek zkracování dob dohasínání luminiscenční emise při vlnových délkách ≈ 1531 nm ($\text{Er}^{3+}: 4\text{I}_{13/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$), ≈ 1052 nm ($\text{Yb}^{3+}: 2\text{F}_{5/2} \rightarrow 2\text{F}_{7/2}$), ≈ 658 nm ($\text{Er}^{3+}: 4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$) a ≈ 547 nm ($\text{Er}^{3+}: 4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$). Důvodem je pokles meziiontové vzdálenosti [74]. Při velmi krátkých vzdálenostech mezi ionty však začne převažovat koncentrační zhášení [76].

Tab. 7: Hodnoty dob dohasínání upkonverzní fotoluminiscenční emise záření vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, o vlnové délce ≈ 658 nm ($\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) při excitaci laserem o vlnové délce ≈ 977 nm.

	τ_1 [μs]	τ_2 [μs]	χ^2	$\bar{\tau}$ [μs]
0 Yb	121 \pm 2	81010	1,286	572,5017
0,5 Yb	111 \pm 4	284 \pm 4	1,090	255,9389
1 Yb	90 \pm 4	212 \pm 5	1,066	168,3118
3 Yb	33 \pm 3	117 \pm 3	0,985	99,2676
5 Yb	36 \pm 6	90 \pm 6	1,057	75,1500

ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce se zabývá studiem strukturních a optických vlastností perovskitů BaCeO_3 dopovaných ionty lanthanoidů Er^{3+} a Yb^{3+} připravených spalovací metodou s použitím dusičnanů jako oxidovadla a kyseliny citrónové jako paliva. Celkem bylo připraveno pět vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0; 0,5; 1; 3; 5$ at. %. Rentgenovou difrakční (XRD) analýzou bylo zjištěno, že vzorky dopované 0,5–3 at.% Yb^{3+} žíhané při 1085 °C po dobu 2 h a následně 1150 °C po dobu 1 h obsahovaly vysoký podíl ($\geq 87\%$) kubické perovskitové fáze BaCeO_3 ($Pm\bar{3}m$), a ty dopované 0,5–1 at.% Yb^{3+} navíc ortorhombickou perovskitovou fází ($\geq 11\%$) BaCeO_3 ($Pnma$). Kromě toho byla u vzorků detekována také přítomnost fází ortorhombického BaCO_3 ($Pm\bar{c}n$) a kubického $\text{Ce}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ($Fm\bar{3}m$). Pouze u vzorku dopovaného 5 at.% Yb^{3+} nebylo možné provést kvantitativní analýzu, protože obsahoval více fází, včetně kubického Yb_2O_3 ($Ia\bar{3}$), u nichž nebyla známa korundová čísla. Přítomnost BaCO_3 ve vzorcích byla také potvrzena pomocí FTIR spektroskopie. Velikost mřížkového parametru a velikost krystalitů kubického BaCeO_3 klesá se zvyšujícím se obsahem Yb^{3+} ve vzorcích. Změna velikosti krystalitů byla potvrzena také snímky pořízených skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Ze snímku bylo také patrné, že vzorky jsou porézní, mají velký měrný povrch a morfologicky se jedná o agregáty. Energiově disperzní rentgenovou (EDX) mikroanalýzou bylo potvrzeno chemické složení vzorků. Odklon chemického složení zjištěné EDX mikroanalýzou od teoretického je vysvětlen matricovými efekty. Měření difuzní odrazivosti UV-Vis-NIR spektrofotometrií byly studovány absorpční elektronové přechody $4f \rightarrow 4f^*$ v iontech Er^{3+} a Yb^{3+} a změna reflektance vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ po expozici UV zářením o $\lambda = 366$ nm. Byly pozorovány absorpční pásy v oblasti vlnových délek při ≈ 1530 nm, ≈ 980 nm, ≈ 660 nm a ≈ 520 nm, které odpovídají elektronovým přechodům Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ($\lambda \approx 1530$ nm), Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ($\lambda \approx 980$ nm), Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ ($\lambda \approx 980$ nm), ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ ($\lambda \approx 660$ nm) a ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ ($\lambda \approx 520$ nm). Expozicí studovaných vzorků UV zářením o $\lambda = 366$ nm dochází ke poklesu reflektance v široké spektrální oblasti vlnových délek ≈ 400 – 1400 nm, což se projevilo tmavnutím vzorků. Uvedené bylo přisuzováno nábojovému přenosu $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ce}^{4+}(4f)$ a interakci bodových defektů, zejména kyslíkových vakancí v BaCeO_3 . Bylo pozorováno, že vzorky $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ obsahující vyšší koncentrace Yb^{3+} jsou méně fotocitlivé k expozici UV zářením. Dané chování bylo vysvětleno tím, že dopováním BaCeO_3 ionty Yb^{3+} pravděpodobně nedochází pouze k obsazování kationtové podmřížky Ce^{4+} , což je spojeno s tvorbou defektů Yb_{Ce}^- a vakancemi V_{O}^{2+} , které mohou vést ke vzniku F-center. Při

vyšších koncentracích Yb^{3+} zřejmě dochází i k obsazování kationtové podmřížky Ba^{2+} za současné anihilace vakancí po kyslíku a vzniku defektů Yb_{Ba}^- a vyloučení fáze BaO. Uvedená fáze BaO byla skutečně pozorována ve formě BaCO_3 na difraktogramech některých studovaných vzorků.

Fotoluminiscenční spektrofotometrií byla měřena Stokesova a anti-Stokesova emisní spektra s použitím excitační vlnové délky ≈ 977 nm. V případě měření Stokesových fotoluminiscenčních spekter studovaných vzorků byla pozorována emise ve spektrální oblasti při vlnové délce ≈ 1531 nm, která pochází z elektronového přechodu Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Dále byla měřena upkonverzní (anti-Stokesova) fotoluminiscenční emise ve spektrální oblasti vlnových délek 350–750 nm. Byly pozorovány dva dominantní emisní pásy, které přísluší elektronovým přechodům Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 523\text{--}547$ nm; zelená emise) a Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 660$ nm; červená emise). Z měřených dat bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem Yb^{3+} ve vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ dochází k více než sedmnáctinásobnému zvýšení intenzity Stokesovy a více než dvacetinásobnému zvýšení anti-Stokesovy emise až do koncentrace $x \approx 1$ at.%, a současně se zvyšuje poměr intenzit červené upkonverzní emise Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 660$ nm) ku zelené Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 523\text{--}547$ nm). Kromě toho bylo zjištěno, že doby dohasínání luminiscence emisních přechodů Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 1531$ nm), Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ($\lambda \approx 1052$ nm), Er^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 658$ nm) a Er^{3+} : ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 547$ nm) se zkracují s rostoucí koncentrací Yb^{3+} . Uvedené chování bylo objasněno mechanismem účinného energetického přenosu mezi ionty Yb^{3+} a Er^{3+} . Naopak, u vzorků $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x > 1$ at.% byl pozorován pokles fotoluminiscenční intenzity, což lze přisuzovat procesům koncentračního zhášení. Ze získaných chromatických diagramů je patrné, že barva upkonverzní fotoluminiscenční emise ve vzorcích $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$ se postupně mění ze zelené ($x = 0$ at.% Yb^{3+}) až do červené ($x \gtrsim 3$ at.% Yb^{3+}). Studované vzorky BaCeO_3 dopovaného ionty Er^{3+} a Yb^{3+} mohou být slibnými materiály pro luminiscenční aplikace. Avšak pro jejich aplikace by bylo žádoucí lépe prostudovat mechanismus fotocitlivosti těchto materiálů k expozici ultrafialovému záření, která může negativně ovlivnit výsledné optické vlastnosti, stejně tak vlastnosti stojící za protonovou vodivostí, pro níž jsou dané materiály hojně studovány.

Předkládaná práce tedy ukazuje potenciál perovskitových materiálů BaCeO_3 : Er^{3+} , Yb^{3+} jako nových luminoforů s laditelnými optickými vlastnostmi.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ASSIREY, E.A.R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal* [online]. 2019, **27**(6), 817-829 [cit. 2024-02-04]. ISSN 13190164. Dostupné z: doi:10.1016/j.jsps.2019.05.003
- [2] ATTA, N.F., A. GALAL a E.H. EL-ADS. Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications* [online]. InTech, 2016, 2016-02-03, 107-151 [cit. 2024-02-04]. ISBN 978-953-51-2245-6. Dostupné z: doi:10.5772/61280
- [3] MEDVEDEV, D., A. MURASHKINA, E. PIKALOVA, A. DEMIN, A. PODIAS a P. TSIAKARAS. BaCeO₃: Materials development, properties and application. *Progress in Materials Science* [online]. 2014, **60**, 72-129 [cit. 2024-03-05]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2013.08.001
- [4] PANDA, S., P. VINODKUMAR, U. MADHUSOODANAN, R. RAMACHANDRAN, V. SRIDHARAN a B.S. PANIGRAHI. Synthesis, characterization and optical properties of BaCeO₃: Eu - An efficient red phosphor for w-LED applications. *Journal of Luminescence* [online]. 2019, **214** [cit. 2024-03-11]. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2019.116538
- [5] KHLISSA, F., M. FHOULA a M. KHITOUNI. Luminescence and protonic conduction of Eu³⁺ doped BaCeO₃ perovskite synthesized by glycine-nitrate combustion method. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2023, **959** [cit. 2024-03-11]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2023.170434
- [6] JASIRA, S.V., V.P. VEENA, C.K. SHILPA, K. ABHIJITH a K.M. NISSAMUDEEN. Amber Light Emitting Samarium Incorporated Barium Cerate Perovskite with 100% Color Purity for Pharmaceutical Industry. *Journal of Fluorescence* [online]. [cit. 2024-03-11]. ISSN 1053-0509. Dostupné z: doi:10.1007/s10895-023-03370-5
- [7] WERTS, M.H.V. Making sense of Lanthanide Luminescence. *Science Progress* [online]. 2005, **88**(2), 101-131 [cit. 2024-03-25]. ISSN 0036-8504. Dostupné z: doi:10.3184/003685005783238435

- [8] LI, W., Z. WANG, F. DESCHLER, S. GAO, R.H. FRIEND a A.K. CHEETHAM. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. *Nature Reviews Materials* [online]. 2017, **2**(3) [cit. 2024-02-03]. ISSN 2058-8437. Dostupné z: doi:10.1038/natrevmats.2016.99
- [9] LUO, S. a W.A. DAOUD. Recent progress in organic–inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, **3**(17), 8992-9010 [cit. 2024-02-04]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C4TA04953E
- [10] BECKER, M., T. KLÜNER a M. WARK. Formation of hybrid ABX₃ perovskite compounds for solar cell application: first-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors. *Dalton Transactions* [online]. 2017, **46**(11), 3500-3509 [cit. 2024-02-04]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C6DT04796C
- [11] RAO, C.N.R. Perovskites. *Encyclopedia of Physical Science and Technology* [online]. Elsevier, 2003, 707-714 [cit. 2024-02-04]. ISBN 9780122274107. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-227410-5/00554-8
- [12] SHI, Z. a A. JAYATISSA. Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods. *Materials* [online]. 2018, **11**(5) [cit. 2024-02-04]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma11050729
- [13] LI, C., X. LU, W. DING, L. FENG, Y. GAO a Z. GUO. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* [online]. 2008, **64**(6), 702-707 [cit. 2024-02-06]. ISSN 0108-7681. Dostupné z: doi:10.1107/S0108768108032734
- [14] BARTEL, Ch.J., Ch. SUTTON, B.R. GOLDSMITH, R. OUYANG, Ch.B. MUSGRAVE, L.M. GHIRINGHELLI a M. SCHEFFLER. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances* [online]. 2019, **5**(2) [cit. 2024-02-06]. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.aav0693

- [15] NAVAS, D., S. FUENTES, A. CASTRO-ALVAREZ a E. CHAVEZ-ANGEL. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. *Gels* [online]. 2021, 7(4) [cit. 2024-02-19]. ISSN 2310-2861. Dostupné z: doi:10.3390/gels7040275
- [16] DHAL, G., S. DEY, D. MOHAN a R. PRASAD. Solution Combustion Synthesis of Perovskite-type Catalysts for Diesel Engine Exhaust gas Purification. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2017, 4(9), 10489-10493 [cit. 2024-02-21]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2017.06.406
- [17] JAIN, S.R., K.C. ADIGA a V.R. PAI VERNEKER. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame* [online]. 1981, 40, 71-79 [cit. 2024-02-21]. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/0010-2180(81)90111-5
- [18] CARRETTE, L., A. FRIEDRICH a U. STIMMING. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. *CHEMPHYSICHEM* [online]. 2000, 1, 162-193 [cit. 2024-02-22]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/1439-7641(20001215)1:4162::AID-CPHC1623.0.CO;2-Z
- [19] DERVISOGLU, R. Scheme of a proton-conducting fuel cell. In: *Wikipedia* [online]. 2012 [cit. 2024-02-22]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell#/media/File:Solid_oxide_fuel_cell_protonic.svg
- [20] RAHMAN, I.Z., M.A. RAZA a M.A. RAHMAN. Perovskite Based Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cell Application: A Review. *Advanced Materials Research* [online]. 2012, 445, 497-502 [cit. 2024-02-28]. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.445.497
- [21] BONANOS, N. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. *Solid State Ionics* [online]. 1995, 79, 161-170 [cit. 2024-02-28]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/0167-2738(95)00056-C
- [22] SKINNER, S.J. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. *International Journal of Inorganic Materials* [online]. 2001, 3(2), 113-121 [cit. 2024-02-28]. ISSN 14666049. Dostupné z: doi:10.1016/S1466-6049(01)00004-6

- [23] ATTA, N.F., A. GALAL a S.M. ALI. The Catalytic Activity of Ruthenates ARuO₃ (A = Ca, Sr or Ba) for the Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Medium. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2012, 7(4), 725-746 [cit. 2024-02-25]. ISSN 1452-3981. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7010725.pdf>
- [24] GUO, N., L. JIANG, D. WANG, Y. ZHAN a Z. WANG. Selective modulation of La-site vacancies in La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃ perovskites catalysts for toluene Oxidation: The role of oxygen species on the catalytic mechanism. *Separation and Purification Technology* [online]. 2023, 310 [cit. 2024-02-25]. ISSN 13835866. Dostupné z: [doi:10.1016/j.seppur.2023.123227](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123227)
- [25] JEONG, J., M. KIM, J. SEO, et al. Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells. *Nature* [online]. 2021, 2021-04-15, 592(7854), 381-385 [cit. 2024-02-25]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: [doi:10.1038/s41586-021-03406-5](https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5)
- [26] What are perovskites and their applications. *NanoWerk* [online]. [cit. 2024-02-25]. Dostupné z: <https://www.nanowerk.com/what-are-perovskites.php>
- [27] HOFFMANN, A. Untersuchungen über Verbindungen mit Perowskitstruktur. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* [online]. 1935, 1935-2-1, 28B(1), 65-77 [cit. 2024-03-05]. ISSN 2196-7156. Dostupné z: [doi:10.1107/s0567740872003462](https://doi.org/10.1107/s0567740872003462)
- [28] JACOBSON, A. J., B. C. TOFIELD a B. E. F. FENDER. The structures of BaCeO₃, BaPrO₃ and BaTbO₃ by neutron diffraction: lattice parameter relations and ionic radii in O-perovskites. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* [online]. 28(3), 956-961 [cit. 2024-03-05]. ISSN 05677408. Dostupné z: [doi:10.1107/S0567740872003462](https://doi.org/10.1107/S0567740872003462)
- [29] KNIGHT, K. Structural phase transitions in BaCeO₃. *Solid State Ionics* [online]. 1994, 1994-12-15, 74(3-4), 109-117 [cit. 2024-03-05]. ISSN 01672738. Dostupné z: [doi:10.1016/0167-2738\(94\)90199-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90199-6)
- [30] YAMAGUCHI, S. Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped BaCeO₃. *Solid State Ionics* [online]. 2003, 162-163, 23-29 [cit. 2024-03-05]. ISSN 01672738. Dostupné z: [doi:10.1016/S0167-2738\(03\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00249-2)

- [31] GLÖCKNER, R. Protons and other defects in BaCeO₃: a computational study. *Solid State Ionics* [online]. **122**(1-4), 145-156 [cit. 2024-03-06]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(99)00070-3
- [32] GUAN, J., S. E. DORRIS, U. BALACHANDRAN a M. LIU. The Effects of Dopants and A: B Site Nonstoichiometry on Properties of Perovskite-Type Proton Conductors. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1998, 1998-05-01, **145**(5), 1780-1786 [cit. 2024-03-06]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1838557
- [33] SHIMA, D. a S.M. HAILE. The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate. *Solid State Ionics* [online]. 1997, 1997-05-01, **97**(1-4), 443-455 [cit. 2024-03-06]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(97)00029-5
- [34] HIGUCHI, T., H. FUKAWA a H. TAKAHASHI. Valence States of BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} Ceramics by Soft-X-Ray Spectroscopy. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* [online]. 2011, **36**(1), 15-18 [cit. 2024-03-09]. ISSN 1382-3469. Dostupné z: doi:10.14723/tmrsj.36.15
- [35] PULPHOL, P., N. VITTAYAKORN, W. VITTAYAKORN a T. KOLODIAZHNYI. Electrical conductivity, magnetism, and optical properties of reduced BaCeO₃. *Applied Physics A* [online]. 2019, **125**(3) [cit. 2024-03-09]. ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-019-2497-9
- [36] SWIFT, M., A. JANOTTI a Ch. G. VAN DE WALLE. Small polarons and point defects in barium cerate. *Physical Review B* [online]. 2015, **92**(21) [cit. 2024-03-09]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.92.214114
- [37] KOMPAN, M.E., Y.M. BAIKOV, B.A.-T. MELEKH a A.V. YAKUBOVICH. Luminescence spectra of nominally pure BaCeO₃ perovskite crystals. *Physics of the Solid State* [online]. 2002, **44**(7), 1263-1267 [cit. 2024-03-09]. ISSN 1063-7834. Dostupné z: doi:10.1134/1.1494620
- [38] KIM-LOHSOONTORN, P., C. PAICHITRA, S. VORATHAMTHONGDEE a P. SEEHARAJ. Low-temperature preparation of BaCeO₃ through ultrasonic-assisted

- precipitation for application in solid oxide electrolysis cell. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **278**, 13-18 [cit. 2024-03-09]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.01.053
- [39] CHEN, F., O. T. SØRENSEN, G. MENG a D. PENG. Thermal Decomposition of $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ Studied by Stepwise Isothermal Analysis and Non-Isothermal Thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. **53**(2), 397-410 [cit. 2024-03-09]. ISSN 14182874. Dostupné z: doi:10.1023/A:1010124905090
- [40] TENEVICH, M.I., E.S. MOTAYLO, V.A. KHOREV, A.P. SHEVCHIK, O.V. GLUMOV, I.V. MURIN a V.I. POPKOV. Mechanical, thermophysical and electrochemical properties of dense BaCeO_3 ceramics sintered from hydrazine-nitrate combustion products. *Ceramics International* [online]. 2023, **49**(19), 31087-31095 [cit. 2024-03-11]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2023.07.053
- [41] TARRAGÓ, D.P., B. MORENO, E. CHINARRO a V.C. DE SOUSA. Perovskites Used in Fuel Cells. *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications* [online]. InTech, 2016, 2016-02-03 [cit. 2024-03-11]. ISBN 978-953-51-2245-6. Dostupné z: doi:10.5772/61465
- [42] WANG, Ch., J. YANG, J. LI, Ch. LUO, X. XU a Feng QIAN. Solid-state electrochemical hydrogen sensors: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2023, **48**(80), 31377-31391 [cit. 2024-03-11]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2023.04.167
- [43] IWAHARA, H., H. UCHIDA, K. OGAKI a H. NAGATO. Nernstian Hydrogen Sensor Using BaCeO_3 - Based , Proton-Conducting Ceramics Operative at $200^\circ\text{--}900^\circ\text{C}$. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1991, 1991-01-01, **138**(1), 295-299 [cit. 2024-03-11]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2085558
- [44] PELANT, I. a J. VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie*. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1447-0.
- [45] LAKOWICZ, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd Ed. New York: Springer Science+Business Media, 1999. ISBN 978-1-4757-3063-0.

- [46] BEBB, H.B. a E.W. WILLIAMS. *Chapter 4 Photoluminescence I: Theory* [online]. In: . Elsevier, 1972, s. 181-320 [cit. 2024-03-18]. Semiconductors and Semimetals. ISBN 9780127521084. Dostupné z: doi:10.1016/S0080-8784(08)62345-5
- [47] PROKOP, V. *Chalkogenidová skla dotovaná prvky vzácných zemin pro upkonverzi a jejich potenciální aplikace v oblasti fotoniky*. Pardubice, 2021. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta Chemicko-Technologická. Vedoucí práce Prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.
- [48] FREEK SUIJVER, J. Upconversion Phosphors. In: RONDA, Cees R., ed. *Luminescence: From Theory to Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007, s. 133-177. ISBN 978-3-527-31402-7.
- [49] SUN, Qi-C., Y. C. DING, D. M. SAGAR a P. NAGPAL. Photon upconversion towards applications in energy conversion and bioimaging. *Progress in Surface Science* [online]. 2017, **92**(4), 281-316 [cit. 2024-03-21]. ISSN 00796816. Dostupné z: doi:10.1016/j.progsurf.2017.09.003
- [50] SHALAV, A., B.S. RICHARDS a M.A. GREEN. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2007, **91**(9), 829-842 [cit. 2024-03-13]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2007.02.007
- [51] WANGA, H., X. YIN, M. XING, et al. Luminescence property tuning of Yb³⁺-Er³⁺ doped oxysulfide using multiple-band co-excitation. *RSC Advances* [online]. 2018, **8**(30), 16557-16565 [cit. 2024-03-25]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA02503G
- [52] SINGH, V., R.P.S. CHAKRADHAR, I. LEDOUX-RAK, L. BADIE, F. PELLE a S. IVANOVA. Infrared and visible emission of Er³⁺ in combustion-synthesized CaAl₂O₄ phosphors. *Journal of Luminescence* [online]. 2009, **129**(11), 1375-1380 [cit. 2024-03-25]. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2009.07.003
- [53] AOKI, T., L. STRIZIK, J. HRABOVSKY a T. WAGNER. Quadrature frequency resolved spectroscopy of upconversion photoluminescence in GeGaS: Er³⁺ ; II.

- elucidating excitation mechanisms of red emission besides green emission. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2017, **28**(10), 7077-7082 [cit. 2024-04-08]. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-017-6363-2
- [54] BALABHADRA, S., M.F. REID, V. GOLOVKO a J.-P. R. WELLS. A comparison of the Yb³⁺ absorption and upconversion excitation spectra for both the cubic and hexagonal phases of NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles. *Optical Materials* [online]. 2020, **107** [cit. 2024-03-25]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2020.110050
- [55] NACCACHE, R., F. VETRONE, V. MAHALINGAM, L.A. CUCCIA a J.A. CAPOBIANCO. Controlled Synthesis and Water Dispersibility of Hexagonal Phase NaGdF₄: Ho³⁺/Yb³⁺ Nanoparticles. *Chemistry of Materials* [online]. 2009, 2009-02-24, **21**(4), 717-723 [cit. 2024-05-06]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm803151y
- [56] LÜ, J., L. WANG, L. FAN, Y. LI, L. DAI a H. GUO. Chemical stability of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions in different atmospheres. *Journal of Rare Earths* [online]. 2008, **26**(4), 505-510 [cit. 2024-04-03]. ISSN 10020721. Dostupné z: doi:10.1016/S1002-0721(08)60127-1
- [57] SAILAJA, J.M., N. MURALI, S.J. MARGARETTE, N. Krishna JYOTHI, K. RAJKUMAR a V. VEERAI AH. Chemically stable proton conducting doped BaCeO₃ by citrate-EDTA complexing sol-gel process for solid oxide fuel cell. *South African Journal of Chemical Engineering* [online]. 2018, **26**, 61-69 [cit. 2024-03-11]. ISSN 10269185. Dostupné z: doi:10.1016/j.sajce.2018.08.002
- [58] RYU, K.H. a S.M. HAILE. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions. *Solid State Ionics* [online]. 1999, **125**(1-4), 355-367 [cit. 2024-04-29]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(99)00196-4
- [59] CHIARA, A., F. GIANNICI, C. PIPITONE, A. LONGO, Ch. ALIOTTA, M. GAMBINO a A. MARTORANA. *Solid-Solid Interfaces in Protonic Ceramic Devices: A Critical Review* [online]. 2020, 2020-12-16, **12**(50), 55537-55553 [cit. 2024-04-03]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.0c13092

- [60] MUSTAPHA, S., M.M. NDAMITSO, A.S. ABDULKAREEM, J.O. TIJANI, D.T. SHUAIB, A.K. MOHAMMED a A. SUMAILA. Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2019, 2019-12-01, **10**(4) [cit. 2024-05-06]. ISSN 2043-6262. Dostupné z: doi:10.1088/2043-6254/ab52f7
- [61] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* [online]. 1976, **32**(5), 751-767 [cit. 2024-04-29]. ISSN 0567-7394. Dostupné z: doi:10.1107/S0567739476001551
- [62] PAOLETTI, L., B.M. BRUNI, A. GIANFAGNA, S. MAZZIOTTI-TAGLIANI a A. PACELLA. Quantitative Energy Dispersive X-Ray Analysis of Submicrometric Particles Using a Scanning Electron Microscope. *Microscopy and Microanalysis* [online]. 2011, **17**(5), 710-717 [cit. 2024-04-28]. ISSN 1431-9276. Dostupné z: doi:10.1017/S1431927611000432
- [63] LU, Y., Y. LI, L. QIN, Y. HUANG, Ch. QIN, T. TSUBOI a W. HUANG. Efficient conversion from UV light to near-IR emission in Yb³⁺-doped triple-layered perovskite CaLaNb₃O₁₀. *Materials Research Bulletin* [online]. 2015, **64**, 425-431 [cit. 2024-04-09]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2014.12.078
- [64] PORTILLO, M.Ch., O.P. MORENO, M.A. MORA-RAMÍREZ, H.J. SANTIESTEBAN, C.B. AVENDAÑO a Y.P. BERNAL. Optical and structural analysis of the charge transfer of Ce³⁺ + e⁻ → Ce⁴⁺ ion in the cerium oxide (CeO₂). *Optik* [online]. 2021, **248** [cit. 2024-04-29]. ISSN 00304026. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijleo.2021.168178
- [65] WU, J., R. A. DAVIES, M. S. ISLAM a S. M. HAILE. Atomistic Study of Doped BaCeO₃: Dopant Site-Selectivity and Cation Nonstoichiometry. *Chemistry of Materials* [online]. 2005, 2005-02-01, **17**(4), 846-851 [cit. 2024-04-29]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm048763z

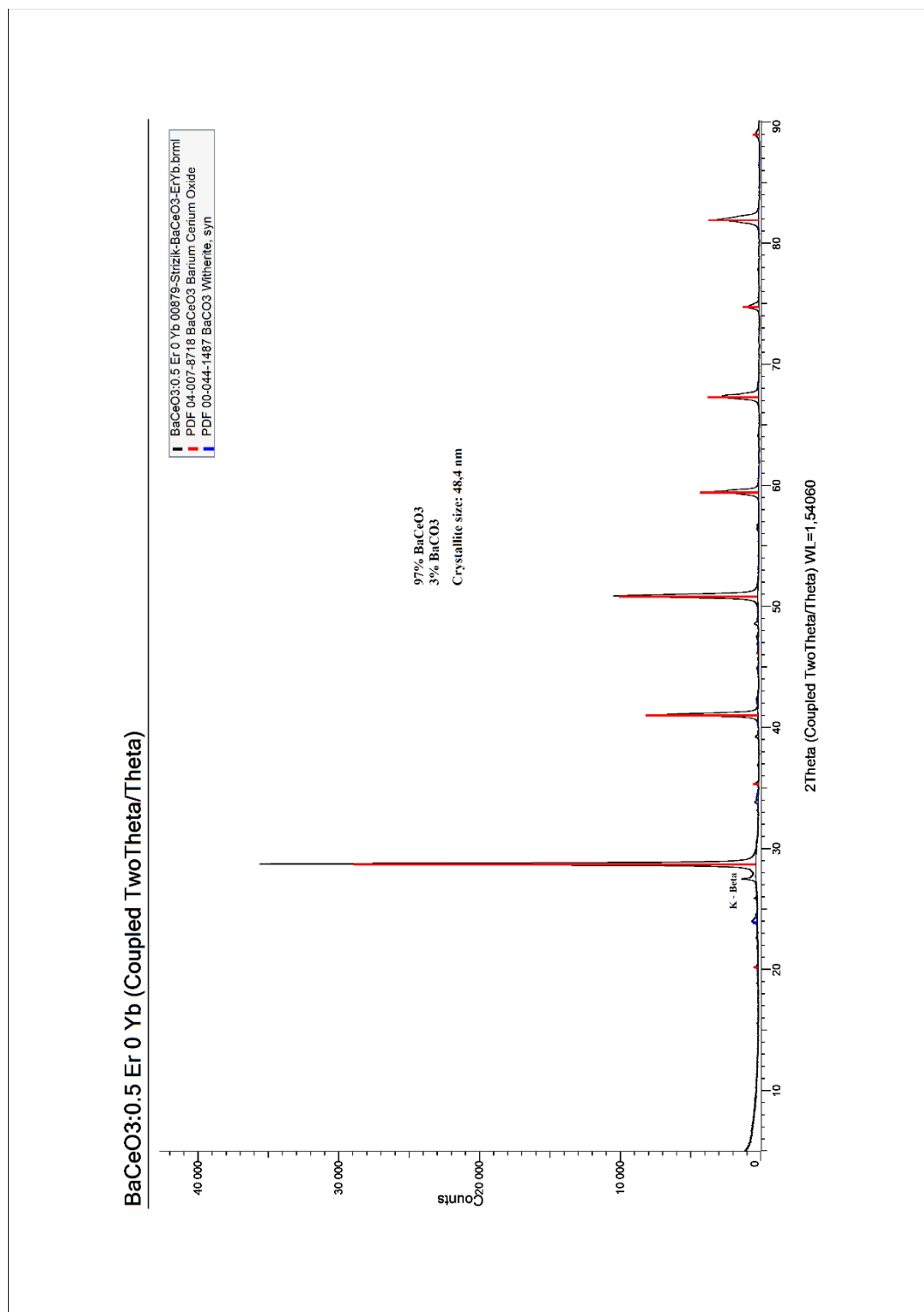
- [66] TILLEY, R.J.D. Intrinsic and Extrinsic Defects in Insulators: Ionic Conductivity. In: *Defects in Solids*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008, s. 286. ISBN 978-0-470-07794-8.
- [67] LIN, H.-L., R.-K. CHIANG, Ch.-L. KUO a Ch.-W. CHANG. Synthesis of BaCeO₃ powders by a fast aqueous citrate–nitrate process. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2007, **353**(11-12), 1188-1194 [cit. 2024-04-15]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.042
- [68] GUPTA, H. C., P. SIMON, T. PAGNIER a G. LUCAZEAU. Force constant calculation from Raman and IR spectra in the three non-cubic phases of BaCeO₃. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2001, **32**(5), 331-337 [cit. 2024-04-28]. ISSN 0377-0486. Dostupné z: doi:10.1002/jrs.700
- [69] SCAREL, G. a E.C. STEVENS. The Effect of Infrared Light's Power on the Infrared Spectra of Thin Films. *World Journal of Condensed Matter Physics* [online]. 2019, **09**(01), 1-21 [cit. 2024-05-06]. ISSN 2160-6919. Dostupné z: doi:10.4236/wjcmp.2019.91001
- [70] MANSFELDOVÁ, T. *Studium vlastností Er³⁺ dopovaného LaYbO₃ připraveného spalovací syntézou*. Pardubice, 2023. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta Chemicko-Technologická. Vedoucí práce Ing. Lukáš Stržížík, Ph.D.
- [71] CANTELAR, E., G. LIFANTE-PEDROLA, M. QUINTANILLA, J.A. SANZ-GARCÍA a F. CUSSÓ. Spectroscopic characterization of Er³⁺-doped CaF₂ nanoparticles: Luminescence concentration quenching, radiation trapping and transition probabilities. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2023, **954** [cit. 2024-04-29]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2023.170192
- [72] WANG, Ch., C. WEN, J. LAUTERBACH a E. SASMAZ. Superior oxygen transfer ability of Pd/MnO_x–CeO₂ for enhanced low temperature CO oxidation activity. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2017, **206**, 1-8 [cit. 2024-05-04]. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2017.01.020

- [73] MAKSIMCHUK, P.O. Role of shallow electronic traps formed by oxygen vacancies in formation of luminescent properties of CeO_{2-x} nanocrystals. *Functional Materials* [online]. 2014, 2014-06-30, **21**(2), 152-157 [cit. 2024-05-04]. ISSN 10275495. Dostupné z: doi:10.15407/fm21.02.152
- [74] GAMELIN, D.R. a H.U. GUDEL. Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems. *Transition Metal and Rare Earth Compounds* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001, 2001-12-20, 1-56 [cit. 2024-05-04]. Topics in Current Chemistry. ISBN 978-3-540-67976-9. Dostupné z: doi:10.1007/3-540-44474-2_1
- [75] BAI, X., H. SONG, G. PAN, et al. Size-Dependent Upconversion Luminescence in Er³⁺/Yb³⁺-Codoped Nanocrystalline Ytria: Saturation and Thermal Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2007, 2007-09-01, **111**(36), 13611-13617 [cit. 2024-04-28]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp070122e
- [76] NETOLICKY, T., L. STRIZIK, L. BENES, K. MELANOVA, S. SLANG a T. WAGNER. Deep red upconversion photoluminescence in Er³⁺-doped Yb₃Ga₅O₁₂ nanocrystalline garnet. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2022, **105**(5), 3391-3402 [cit. 2024-04-28]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.18313
- [77] JOHNSTON, D. C. Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays. *Physical Review B* [online]. 2006, **74**(18) [cit. 2024-05-04]. ISSN 1098-0121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.74.184430
- [78] WANG, Y., X. WANG, Y. MAO a J. A. DORMAN. Impact of Sc³⁺-Modified Local Site Symmetries on Er³⁺ Ion Upconversion Luminescence in Y₂O₃ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2022, 2022-07-21, **126**(28), 11715-11722 [cit. 2024-05-04]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.2c00835
- [79] VETRONE, F., J.-Ch. BOYER, J.A. CAPOBIANCO, A. SPEGHINI a M. BETTINELLI. Significance of Yb³⁺ concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y₂O₃: Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals. *Journal of Applied Physics* [online]. 2004, 2004-07-01, **96**(1), 661-667 [cit. 2024-05-04]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1739523

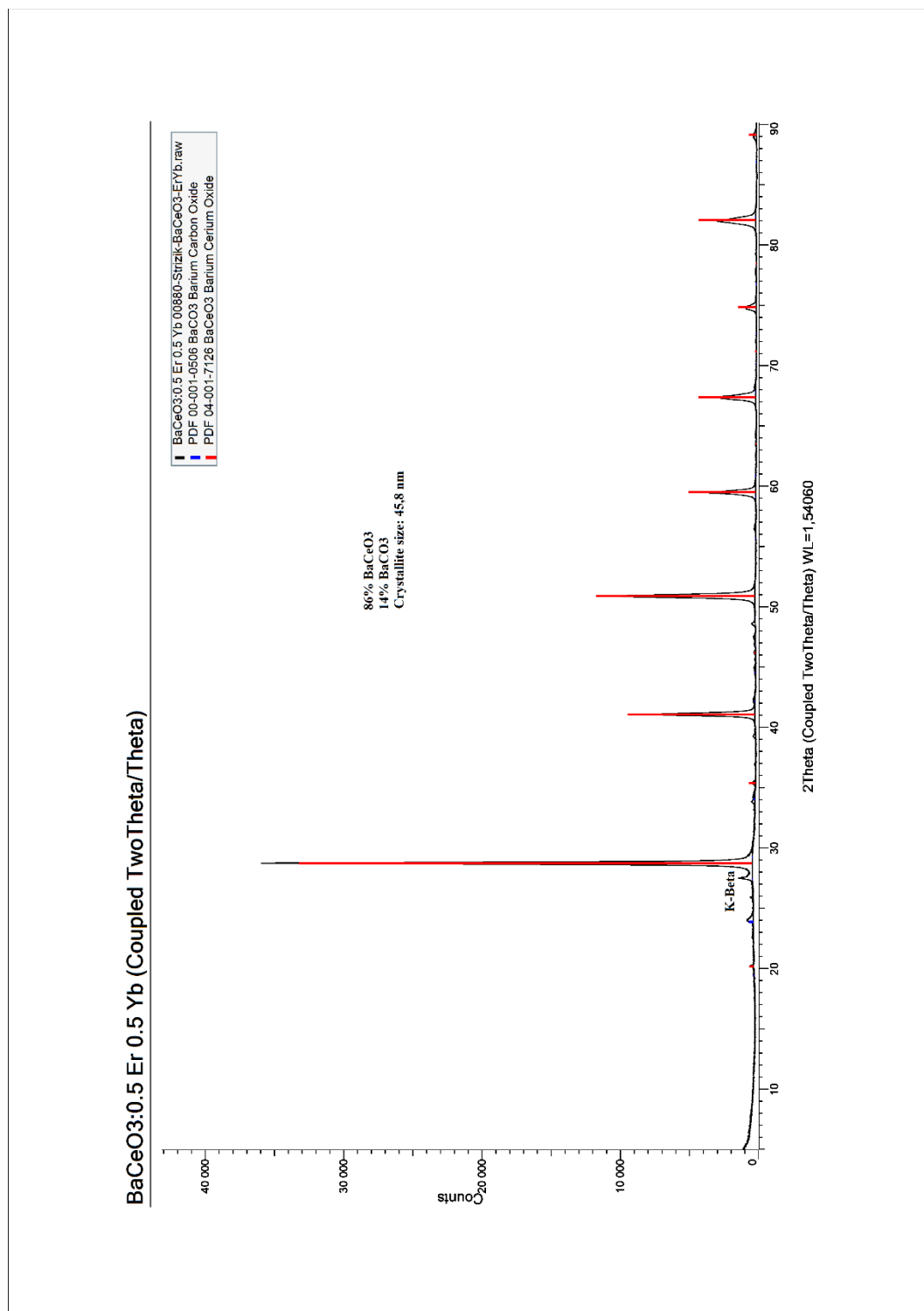
- [80] CHIRVONY, V.S., K.S. SEKERBAYEV, H. PASHAEI ADL, I. SUÁREZ, Y.T. TAURBAYEV, A.F. GUALDRÓN-REYES, I. MORA-SERÓ a J.P. MARTÍNEZ-PASTOR. Interpretation of the photoluminescence decay kinetics in metal halide perovskite nanocrystals and thin polycrystalline films. *Journal of Luminescence* [online]. 2020, 221 [cit. 2024-05-09]. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2020.117092
- [81] STRIZIK, L., V. PROKOP, J. HRABOVSKY, T. WAGNER a T. AOKI. Quadrature frequency resolved spectroscopy of upconversion photoluminescence in GeGaS: Er³⁺: I. Determination of energy transfer upconversion parameter. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2017, 28(10), 7053-7063 [cit. 2024-05-06]. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-016-6306-3

PŘÍLOHY

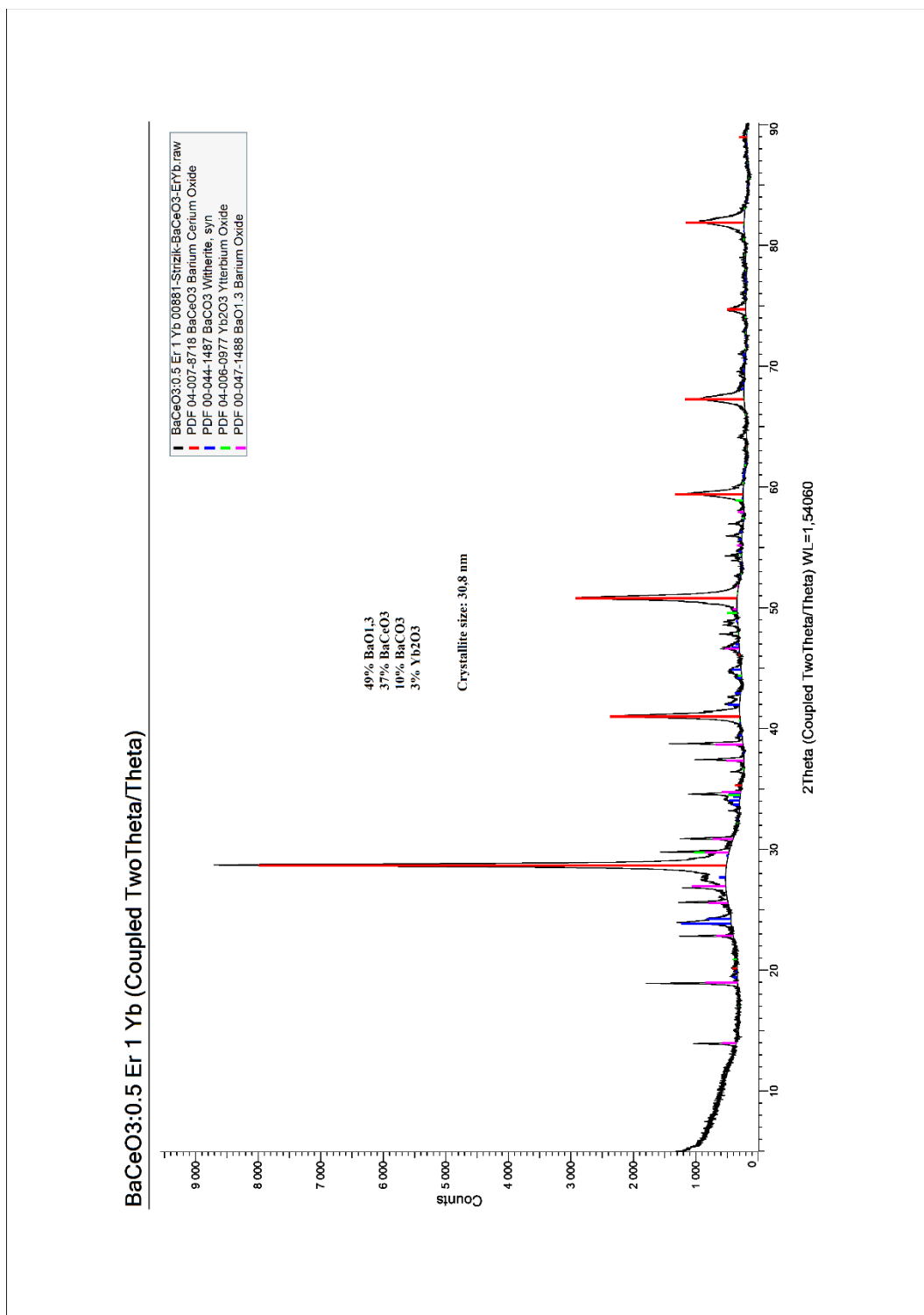
Příloha A: Difraktogram vzorku $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0$ at.% Yb^{3+} , žíhaného při 1085 °C po dobu 2 h.	80
Příloha B: Difraktogram vzorku $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0,5$ at.% Yb^{3+} , žíhaného při 1085 °C po dobu 2 h.	81
Příloha C: Difraktogram vzorku $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 1$ at.% Yb^{3+} , žíhaného při 1085 °C po dobu 2 h.	82
Příloha D: Difraktogram vzorku $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 3$ at.% Yb^{3+} , žíhaného při 1085 °C po dobu 2 h.	83
Příloha E: Difraktogram vzorku $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 5$ at.% Yb^{3+} , žíhaného při 1085 °C po dobu 2 h.	84



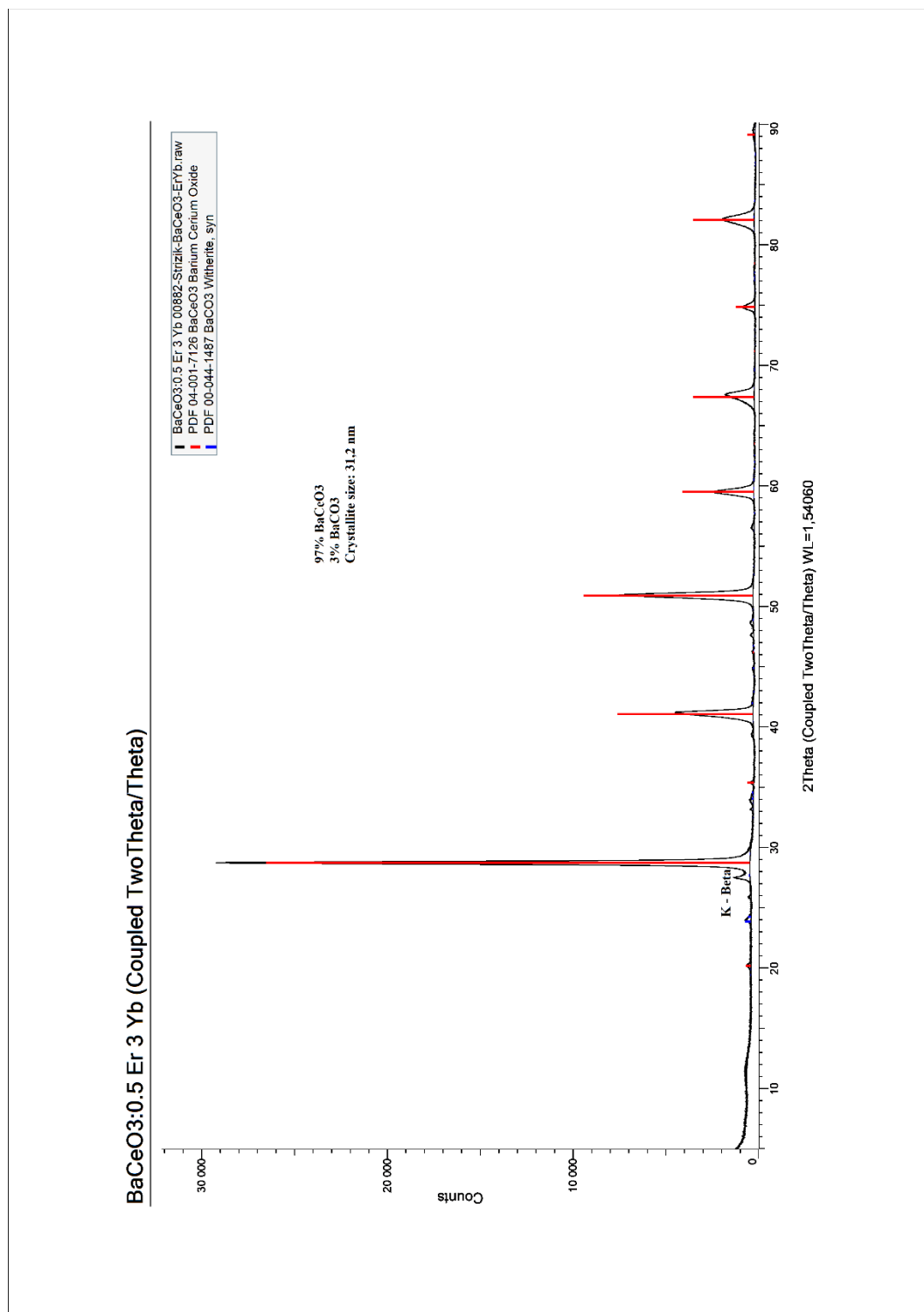
Příloha A: Difraktogram vzorku Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}, kde x = 0 at.% Yb³⁺, žíhaného při 1085 °C po dobu 2 h.



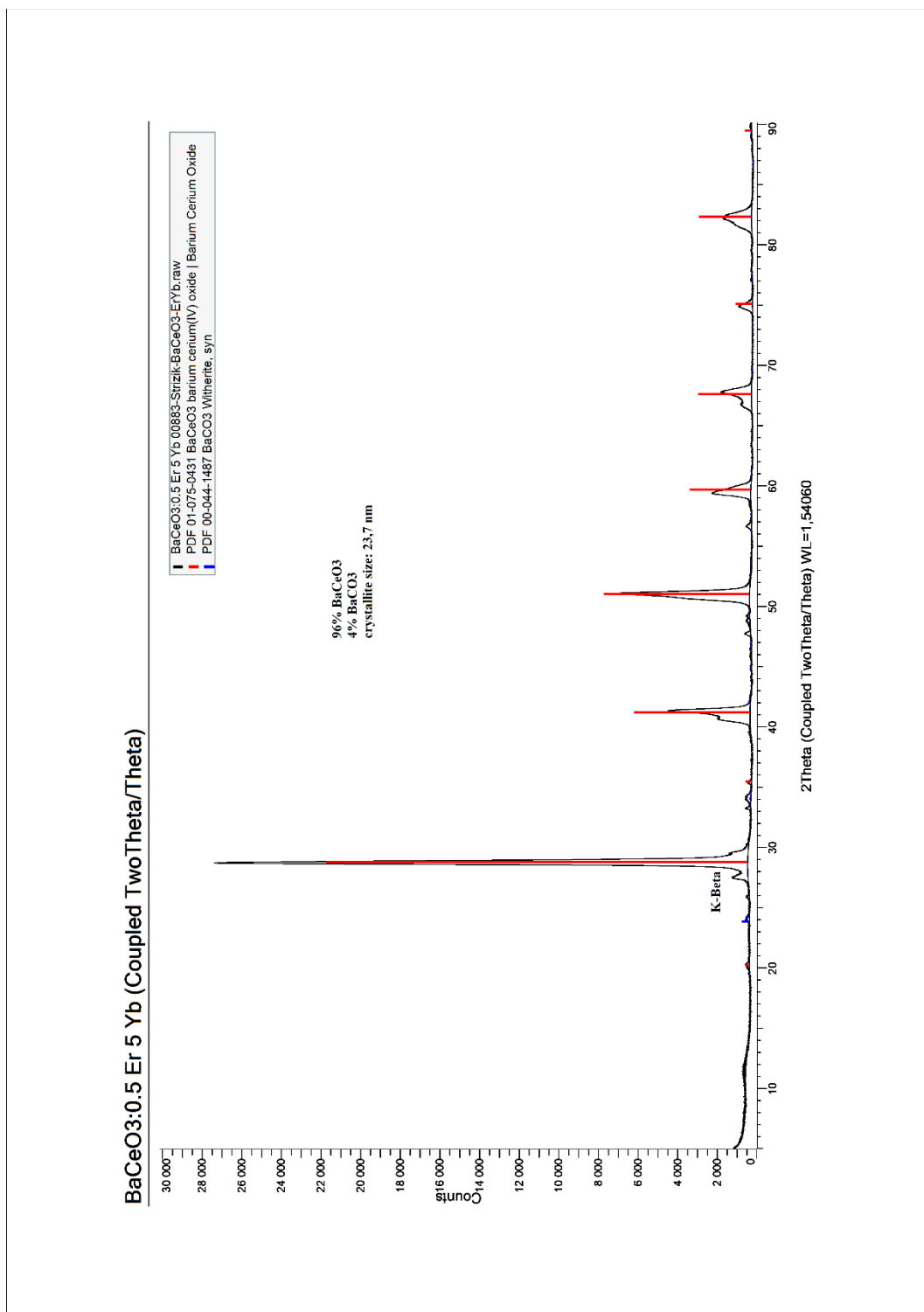
Příloha B: Difraktogram vzorku $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 0,5$ at.% Yb^{3+} , žíhaného při 1085°C po dobu 2 h.



Příloha C: Difraktogram vzorku Ba_{19,90-0,2x}Ce_{19,65-0,7x}Er_{0,5}Yb_xO_{59,95-0,1x}, kde x = 1 at.% Yb³⁺, žíhaného při 1085 °C po dobu 2 h.



Příloha D: Difraktogram vzorku $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 3$ at.% Yb^{3+} , žíhaného při $1085\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 h.



Příloha E: Difraktogram vzorku $\text{Ba}_{19,90-0,2x}\text{Ce}_{19,65-0,7x}\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_x\text{O}_{59,95-0,1x}$, kde $x = 5$ at.% Yb^{3+} , žíhaného při 1085 °C po dobu 2 h.