



## Stredo-kolská technika 2012

Setkání a prezentace prací stredo-kolských studentů na VUT

### Chalkogenidové skelné luminofory pro fotoniku

Jan Hrabovský

Gymnázium Josefa Ressela  
Olbrachtova 291 537 01, Chrudim IV.

Vedoucí práce: prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.  
Konzultant: Ing. Lukáš Štíflík

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

## Úvod

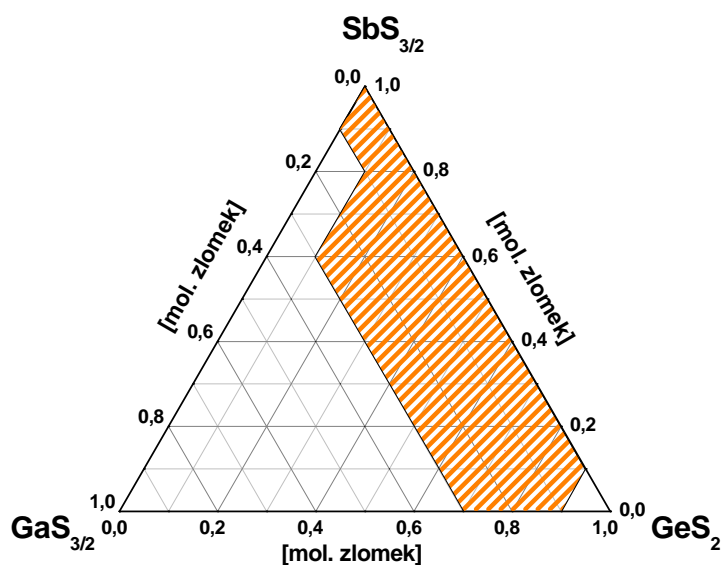
Cílem projektu je příprava a studium vlastností chalkogenidových materiálů vhodných pro aplikace v oblastech fotoniky, optoelektroniky a laserové optiky. Chalkogenidová skla na bázi Ge-Ga-Sb-S byla dopována ionty vzácných zemin  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ /  $\text{Tm}^{3+}$  a byla připravena prudkým chlazením taveniny materiálu syntézou z čistých prvků v ampulích z křemenného skla. Získané výsledky jsou konfrontovány s příslušnou literaturou.

## Obecná charakterizace chalkogenidových skel (ChG)

Skla<sup>[1]</sup> jsou obecně amorfni pevné látky, které podléhají transformacím při změně teploty, tj. při vyšších teplotách přechází z pevné konzistence na viskózní plastickou. Chalkogenidová skla jsou tvořena materiály na bázi S, Se, Te. Podle počtu konstituujících elementů dělíme skla na jednosložková, dvojsložková, tříložková nebo vícésložková. Nejčastěji jsou chalkogenidy připravovány v kombinaci s dalšími prvky, jako například Ga, Ge, As, nebo Sb.

Oblast sklotvornosti je často popisována tzv. ternárními fázovými diagramy (Obr.1.) a obecně roste s rostoucí koncentrací a klesající molární hmotností chalkogenidu tvořícího sklo<sup>[2]</sup>.

Vzhledem k malým rozdílům v elektronegativitách jednotlivých prvků je charakteristickým znakem chalkogenidových skel velká míra kovalentnosti vazeb a možnost tvorby homopolárních vazeb, například As-As, S-S ve skle  $\text{As-S}$ <sup>[3]</sup>.



Obr. 1. Ternární diagram sklotvornosti systému Ge-Ga-Sb-S (oranžová oblast).

ChG odíme převážně mezi polovodiči s nízkou vodivostí. Vyznačují se vysokým indexem lomu a nízkými fononovými energiemi. Díky své transparentnosti v infračervené oblasti elektromagnetického spektra (krátkovlnná absorpční hrana 0,5- 2 $\mu\text{m}$ ; dlouhovlnná absorpční hrana 12-20 $\mu\text{m}$ ) a především aspekty jsou tedy vhodná pro infračervené aplikace v oblastech fotoniky, optoelektroniky a laserové optiky. Jsou také vhodná pro dopování ionty vzácných zemin<sup>[3-6]</sup>.

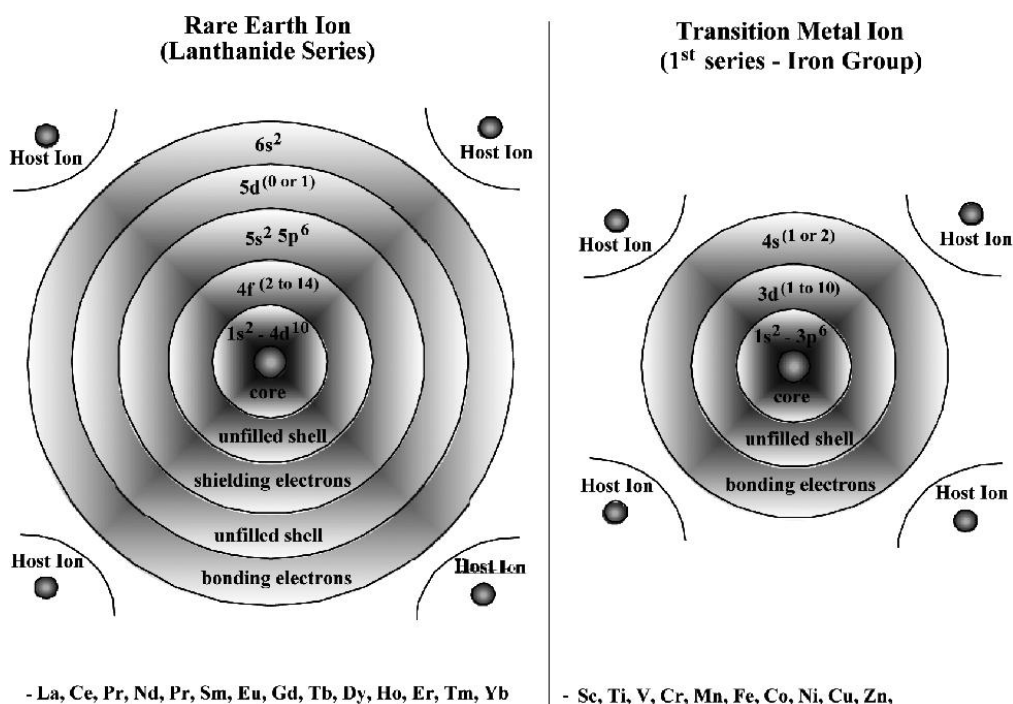
## Obecné vlastnosti chalkogenidových skel systému Ge-Ga-Sb-S

Hostitelský materiál chalkogenidového skla dopovaný ionty vzácných zemin by měl mít pro námi zkoumané aplikace vysokou teplotní a chemickou stabilitu, široké optické okno, vysoký index lomu a nízké fononové energie. Uvedené vlastnosti lze do určité míry ovlivnit volbou složení hostitelské matrice<sup>[7-8]</sup>. Vliv koncentrace  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  v Ge-Ga-Sb-S sklech lze shrnout následovně (↑ = roste, ↓ = klesá):

- Pokud koncentrace  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  roste nebo je  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  nahrazováno za  $\text{GeS}_2$ <sup>[9-11]</sup>:
  - ↑ molární hmotnost skla (hustota) [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
  - ↑ koeficient teplotní roztažnosti [ $10^{-6}\text{K}^{-1}$ ]
  - ↑ index lomu  $n$
  - ↑ optická šířka zakázaného pásu  $E_g$  [eV].
  - ↑ teplota skelné transformace  $T_g$  [K]
- S rostoucí koncentrací  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  se zvyšuje rozpustnost  $\text{RE}^{3+}$  iontů<sup>[10]</sup>.

## Podoba iontů vzácných zemin ( $\text{RE}^{3+}$ )

Pokud je materiál dopován ionty vzácných zemin, pak tyto ionty vystupují jako opticky aktivní centra. Jedná se zejména o elektronové přechody 4f orbitalů. Místo vzácných zemin lze použít také některých iontů přechodných kovů, ale ty jsou na rozdíl od iontů vzácných zemin silně ovlivněny okolním elektrickým polem hostitelské matrice (ligandové pole). Tomu je v případě iontů vzácných zemin zamezeno tím, že jejich 4f orbitály jsou od vnějšího elektrického pole hostitelské matrice stíněny vnějšími s, p orbitály jak je znázorněno na Obr.2, a proto mají své spektrální linie dobře tvarované a blízké volným iontům<sup>[12]</sup>.



Obr. 2. Znáznornění atomární struktury  $\text{RE}^{3+}$  iontu a iontu přechodného kovu<sup>[12]</sup>

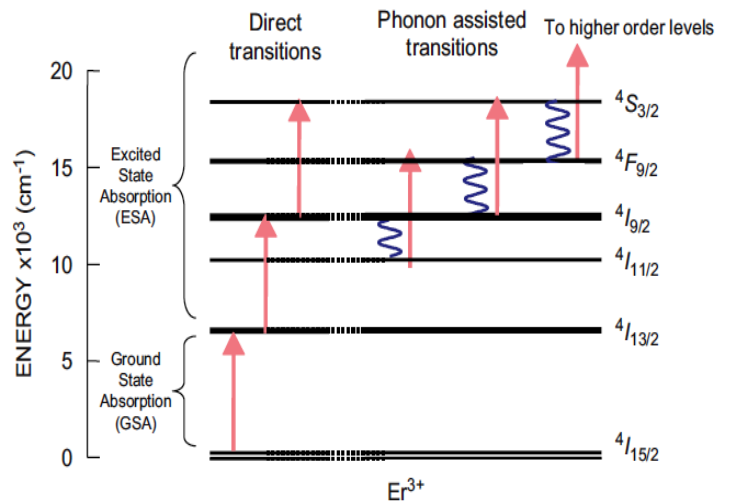
## Principy fotonové up-konverze

Proces spoívá v transformaci nízkenergetických fotonů na fotony o vyšší energii. Nízkenergetický foton excituje elektron  $RE^{3+}$  iontu ze základní hladiny na vyšší energetickou hladinu. Excitovaný elektron může být opět excitován stejnou fotonovou energií na další vyšší energetickou hladinu. Excitovaný stav je obecně metastabilní, a proto má elektron tendenci deexcitovat na nižší hladiny. Pokud deexcituje po dvou a více fotonové absorpci na základní stav, pak může dojít k vyzaření (luminiscenci) fotonu o vyšší energii, tzv. up-konverze<sup>[13]</sup>.

Existuje více up-konverzních mechanismů, které mohou probíhat i souasně. Který z nich je dominantní nelze jednoznačně určit. Na Obr. 3.-5. jsou uvedeny tři základní mechanismy, ve kterých ale nejsou zahrnuty ztráty vzniklé nezávislou rekombinací<sup>[13]</sup>.

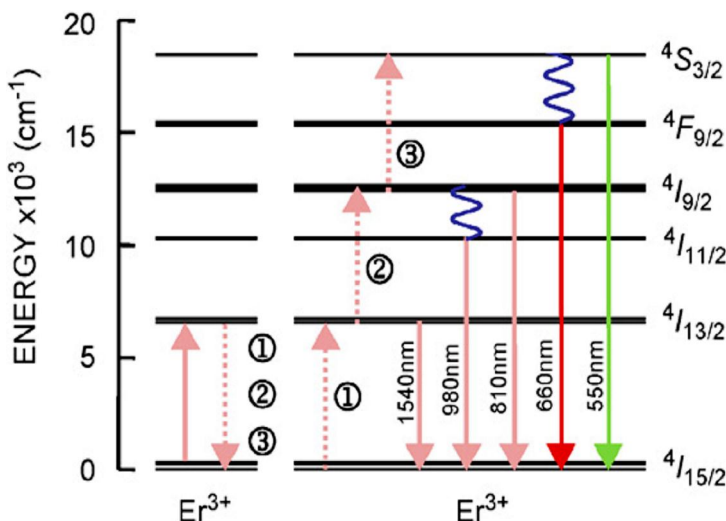
### Absorpce základního stavu/absorpce excitovaného stavu (GSA/ESA)

Jedná se o jeden z nejjednodušších procesů a odehrává se na energetických hladinách jediného iontu  $RE^{3+}$ . Elektron na základní hladině je nejprve excitován dopadajícím fotonem o energii  $E_1$  na vyšší energetickou hladinu. Již excitovaný elektron je dále excitován fotonem o stejné energii na další vyšší energetickou hladinu. Z excitované hladiny foton následně deexcituje zpět na základní hladinu, přičemž se vyzaří foton o energii vyšší než je energie excitace iontu. Proces je znázorněn na Obr.3<sup>[13]</sup>.



Obr. 3. GSA/ESA proces v  $Er^{3+}$  [13]

### Energetický Transfer (ET)

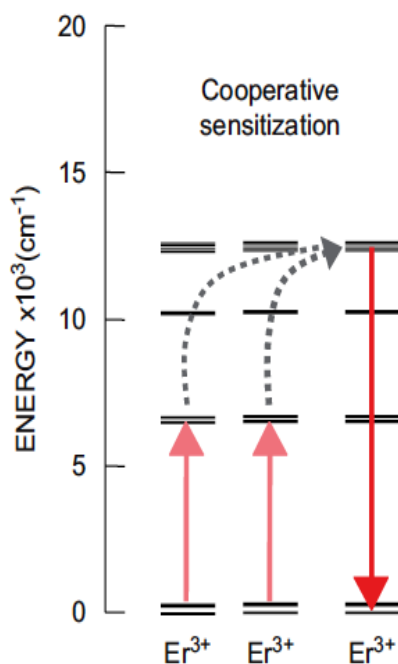


Obr. 4. Energetický transfer mezi dvěma ionty  $Er^{3+}$  [13]

Tento proces se uskutečuje na dvou sousedních iontech  $RE^{3+}$ . Pokud je elektron prvního iontu excitován dopadajícím fotonem ze základní hladiny na hladinu vyšší a v jeho blízkém okolí se nachází další  $RE^{3+}$  iont, dojde na prvním iontu k deexcitaci. Energie fotonu vyzařovaná během deexcitace elektronu prvního iontu je transferována na elektron sousedního iontu  $RE^{3+}$ , který může být uflve vyšším excitacním stavu. Procesy postupné excitace a deexcitace elektronu iontu  $RE^{3+}$  může dojít k vyzaření fotonu o vyšší energii, jak znázorňuje Obr.4<sup>[13]</sup>.

## Kooperativní up-konverze

Složitější proces kooperativní up-konverze se může odehrávat například na těchto iontech  $\text{RE}^{3+}$ , které musí být v těsné blízkosti u sebe. Na dvou iontech dojde současně k excitaci elektronů ze základních stavů na vyšší energetické hladiny. Oba elektrony následně deexcitují, přičemž každý vyžádá foton o energii nižší, než byla primární excitací energie. Tyto energie jsou transferovány na třetí iont  $\text{RE}^{3+}$ , čímž excitují jeho elektron na vyšší energetickou hladinu než v předchozím případě (dvou a více fotonová absorpce), ze které elektron deexcituje zpět na základní hladinu, přičemž dojde k vyžádání fotonu o energii vyšší, než byla energie primárního excitací záření. Schéma procesu je znázorněno na Obr. 5<sup>[13]</sup>.



Obr. 5. Energetický transfer mezi dvěma ionty  $\text{Er}^{3+}$  <sup>[13]</sup>

## Měření

Amorfní stav připravených vzorků byl stanoven metodou rentgenové difrakce (XRD) analýzy, termické vlastnosti a skelný stav metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Chemické složení bylo určeno energiově-disperzní rentgenovou (EDX) fluorescenční mikroanalýzou. Disperze indexu lomu a optická šířka zakázaného pásu  $E_g$  byla vyhodnocena analýzou měřených dat spektroskopické elipsometrie s proměnným úhlem (VASE). Fotoluminiscenční a up-konverzní spektra byla studována fotoluminiscenční (PL) spektroskopií, přičemž excitací zdrojem elektronových f-f přechodů iontů vzácných zemin byl laditelný Ti:safírový laser.

## Závěr

Up-konverze fotonů byla experimentálně potvrzena z fotoluminiscenčních měření v případě vzorků na bázi Ge-Ga-Sb-S dopovaných  $\text{Er}^{3+}$ , kde byly pozorovány dva fotoluminiscenční pásy ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra. Tyto pásy přísluší f-f elektronovým přechodům mezi stavy  $^4\text{S}_{3/2}$  -  $^4\text{I}_{15/2}$  (fotoluminiscenční pás centrován při 545 nm) a  $^4\text{F}_{9/2}$  -  $^4\text{I}_{15/2}$  (fotoluminiscenční pás centrován při 660 nm). Tento materiál se tedy jeví jako potenciálně vhodný pro aplikace zvyšování účinnosti solárních křemíkových článků up-konverzí fotonů transmitovaných k emíkem.

V případě dopování ionty  $\text{Ho}^{3+}$  a  $\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  up-konverze nebyla pozorována, nicméně se tyto materiály jeví zajímavé pro telekomunikační aplikace a lasery.

## Pod kování

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

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

## Literatura

- [1] A. Feltz, *Amorphous inorganic materials and glasses*. Berlin, Německo, 1993.
- [2] R. Fairman a B. Ushkov, *Semiconducting chalcogenide glass I: Glass Formation, Structure, And Stimulated Transformations In Chalcogenide Glasses* vol.78. Berkeley, USA, 2004.
- [3] A. V. Kolobov, *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, Weinheim, Německo, 2003.
- [4] M. A. Popescu, *Non-crystalline chalcogenides*. Dordrecht, Nizozemí, 2000.
- [5] A. Zakery a S. R. Elliot, *J. Non-Cryst. Solids* 330 (2003) 1-12.
- [6] X. H. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel, J. Lucas, *Chem.-Eur. J.* 14 (2007) 432-442.
- [7] M. Ichikawa, T. Wakasugi, K. Kadono, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2235-2240.
- [8] J. Troles, Y. Niu, C. Duverger-Arfulo, F. Smektala, L. Brilland, V. Nazabal, V. Moizan, F. Desevedavy, P. Houizot, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 976-982.
- [9] Y. G. Choi a J. H. Song, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 2396-2399.
- [10] J. Heo, J. M. Yoon, S.-Y. Ryou, *J. Non-Cryst. Solids* 238 (1998) 115-123.
- [11] B. G. Aitken, C. W. Ponader, R. S. Quimby, *C. R. Chimie* 5 (2002) 865-872.
- [12] B. Walsh, *Judd-Ofelt theory: Principles and Practices* v *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, vol. I, B. Di Bartolo a O. Forte, Ed. Springer Netherlands, 2006, 403-433.
- [13] A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 829-842.