

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

**Příprava a vlastnosti chalkogenidových skel
dotovaných ionty Pr^{3+}**

Disertační práce

AUTOR PRÁCE: Ing. Pavla Staňková
VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Božena Frumarová, CSc.

2011

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL - TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC
CHEMISTRY

PREPARATION AND PROPERTIES OF
CHALCOGENIDE GLASSES DOPED
WITH Pr³⁺

Dissertation

AUTHOR: Ing. Pavla Staňková
SUPERVISOR: Ing. Božena Frumarová, CSc.

2011

Prohlašuji:

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích 16. 12. 2011

Ing. Pavla Staňková

Děkuji své školitelce Ing. Boženě Frumarové, CSc. za odborné vedení a bezbřehou energii, kterou věnovala předkládané práci a motivaci mé osoby k jejímu odevzdání.

Za všestrannou pomoc děkuji také prof. Ing. Miloslavu Frumarovi, DrSc.

Mé díky patří také společenské SLChPL a všem, kdo ji obývá, zejména pak Vašíkovi – jakožto blízkému spojenci.

Děkuji prof. Ing. M. Vlčkovi, CSc. za měření luminiscenčních a Ramanových spekter a Ing. M. Hrdličkovi za měření spektrálních závislostí indexu lomu, doc. Ing. P. Němcovi, Ph.D. a Ing. J. Jedelskému, Ph.D. za vytvoření makra pro výpočet J-O parametrů a konzultace.

Nemohu zapomenout ani na svého zaměstnavatele ing. J. Černého (SVOS s.r.o.), který mě vždy ve studiu podpořil a na I. Huspeku, který je důkazem, že praxe a zkušenost, je někdy mnohem více, než teorie.

Děkuji také svým kamarádům Prokymu, Regi, Alešovi za to, že jsou, a přeji jim tímto štěstí.

Poděkování patří celé mé rodině, zejména Radimovi, Kristýnce a Tomáškovi.

Práci věnuji babičce Evičce, jakožto nejhodnějšímu člověku, co znám.

Autor

Anotace

Prezentovaná disertační práce shrnuje výsledky studia skel systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaných ionty Pr^{3+} , jako materiálů s potenciálním využitím jejich luminiscence v infračervené oblasti spektra. Objemová skla byla připravena přímou syntézou z prvků v křemenných evakuovaných ampulích. Byly studovány hodnoty měrných hmotností, hodnoty charakteristických teplot (teplota skelné transformace, T_g , teplota krystalizace, T_x , teplota tání, T_m) a teplotní závislosti viskozit připravených skel. Struktura skel byla studována pomocí Ramanových spekter a absorpčních spekter získaných v daleké infračervené oblasti spektra. Elektronové přechody iontů Pr^{3+} v Ga-Ge-Sb-Se sklech byly studovány a popsány pomocí absorpční, emisní spektroskopie a měřením doby života excitovaných stavů z křivek zhášení luminiscence. Pravděpodobnosti přechodu zářivých spontánních elektronových přechodů mezi energetickými hladinami iontů Pr^{3+} , doby života luminiscence, „branching ratios“ a kvantové účinnosti jednotlivých spontánních zářivých přechodů iontů Pr^{3+} byly stanoveny na základě Judd-Ofeltovy analýzy.

Klíčová slova

chalkogenidová skla; ionty vzácných zemin, Ramanova spektroskopie; Judd-Ofelt, optické vlastnosti

Title

Preparation and properties of chalcogenide glasses doped with Pr^{3+} ions

Annotation

In this work, the Ga-Ge-Sb-Se glassy system doped with Pr^{3+} ions was studied as a perspective optical material with potential application of its luminescence infrared spectral region. The glassy properties samples synthesized by the melt-quenching technique from high-purity elements were obtained by quenching the ampoules with the melt in air. The density, characteristic temperatures of glass (temperatures of glass transition, T_g , temperature of glass crystallization, T_x , melting point of glass, T_m), temperature dependence of viscosity were studied. On the basis of the Raman spectra and far infrared absorption spectra of studied glasses was described structure of prepared glasses. Electronic transitions of Pr^{3+} ions in Ga-Ge-Sb-Se glasses corresponding to emissions in the infrared region were studied by means of absorption and emission spectroscopies and fluorescence lifetimes measurements. Transition probabilities, radiative lifetimes, branching ratios and quantum efficiencies of most of the emission transitions were estimated by a Judd-Ofelt analysis.

Keywords

chalcogenide glasses; rare-earth ions; Raman spectroscopy; Judd-Ofelt, optical properties

Obsah

1.0	ÚVOD	8
1.1	CÍL PRÁCE.....	8
2.0	LITERÁRNÍ ČÁST	9
2.1	CHALKOGENIDOVÁ SKLA	9
2.2	OPTICKÉ VLASTNOSTI IONTŮ VZÁCNÝCH ZEMIN	10
2.2.1	<i>Judd-Ofeltova teorie [33 - 43]</i>	16
2.3	CHALKOGENIDOVÁ SKLA DOTOVANÁ IONTY VZÁCNÝCH ZEMIN	20
2.3.1	<i>Chalkogenidová skla dotovaná ionty Pr³⁺ [63 - 70]</i>	23
2.3.2	<i>Selenidová skla obsahující Ga dotovaná ionty Pr³⁺</i>	26
2.3.2.1	System $Ga_5Ge_{18}Sb_7S_{70-x}Se_x$	26
2.3.2.2	System Ga-Ge-Sb-Se [76 - 81].....	29
3.0	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
3.1	PŘÍPRAVA STUDOVANÝCH MATERIÁLŮ.....	33
3.1.1	<i>Výchozí suroviny a syntéza skel</i>	33
3.1.2	<i>Broušení, leštění a skladování skel</i>	33
3.2	POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY	34
3.2.1	<i>Stanovení měrné hmotnosti vzorků</i>	34
3.2.2	<i>Stanovení termických vlastností</i>	34
3.2.3	<i>Stanovení viskozity</i>	35
3.2.3.1	Penetrační metoda	35
3.2.3.2	Metoda transversálního toku	35
3.2.4	<i>Stanovení indexu lomu</i>	36
3.2.5	<i>Měření Ramanových spekter</i>	36
3.2.6	<i>Stanovení optické propustnosti a spektrální závislosti reflektivity</i>	37
3.2.7	<i>Měření fotoluminiscence</i>	37
3.2.8	<i>Ostatní použité experimentální metody</i>	37
4.0	VÝSLEDKY A DISKUSE	38
4.1	STUDOVANÉ VZORKY	38
4.2	MĚRNÉ HMOTNOSTI SKEL.....	43
4.3	TERMICKÉ VLASTNOSTI SKEL.....	44
4.4	VISKOZITA.....	47
4.5	INDEX LOMU	50

4.6	RAMANOVA SPEKTRA STUDOVANÝCH SKEL	52
4.7	OPTICKÁ PROPUSTNOST SKEL V INFRAČERVENÉ OBLASTI SPEKTRA.....	62
4.8	JUDD-OFELTOVA ANALÝZA SKEL SYSTÉMU 100-X (GA ₅ GE ₂₅ SB ₁₀ SE ₆₀) XPR ₂ SE ₃	71
4.9	FOTOLUMINISCENCE SKEL GA-GE-SB-SE DOTOVANÝCH IONTY PR ³⁺	79
5.0	SHRnutí A ZÁVĚR.....	93
6.0	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	96

1.0 Úvod

V předkládané disertační práci jsou shrnuty výsledky získané při studiu chalkogenidových dotovaných skel ionty Pr^{3+} . Práce je členěna do několika celků, které odpovídají oblastem zájmu. První, literární část se zabývá souhrnem současného stavu problematiky. Druhá část je zaměřena na přípravu a studium fyzikálně-chemických vlastností objemových chalkogenidových skel systémů $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ dotovaných ionty Pr^{3+} , zejména pak na aplikaci Judd-Ofeltovy teorie ve vybraných sklech systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ dotovaného ionty Pr^{3+} .

1.1 Cíl práce

Cílem předkládané disertační práce byla příprava objemových vzorků chalkogenidových skel dotovaných ionty Pr^{3+} , analýzy a interpretace získaných údajů, které by mohly přispět k popisu a pochopení podstaty optických vlastností připravených skel a k jejich eventuálnímu využití. Dílčí cíle byly následující:

- Připravit homogenní objemové vzorky skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (kde $x = 0 - 1$).
- Určit základní fyzikálně-chemické vlastnosti připravených skel se zvláštním zaměřením na optické vlastnosti (optická propustnost, luminiscence).
- Analyzovat elektronové přechody iontů Pr^{3+} v připravených sklech pomocí Judd-Ofeltovy teorie.
- Interpretovat a diskutovat výsledky.

2.0 Literární část

2.1 Chalkogenidová skla

Přípravě a studiu materiálů s vlastnostmi vhodnými zejména pro aplikace v elektronice a optoelektronice je v současné době věnována značná pozornost. Mezi těmito materiály zauímají důležité místo i chalkogenidová skla.

Chalkogenidová skla (ChS) patří do skupiny anorganických skel, které obsahují jeden nebo více chalkogenidových prvků (S, Se, Te, ale ne O) v kombinaci s více elektroaktivnějšími prvky 14. a 15. (eventuálně 13.) skupiny periodického systému (Ge, As, Sb, Ga, In, apod.) [1]. Tato skla nejsou, až na výjimky, stechiometrickými sloučeninami, nýbrž složitějšími systémy s variabilním poměrem složek, tím dostáváme rozsáhlou paletu složení.

Chalkogenidová skla se obecně vyznačují vysokou propustností v široké spektrální oblasti, zejména v oblasti infračervené (IČ). Díky propustnosti v infračervené oblasti spektra, mnoha možnostem jejich přípravy [2 - 9] a flexibilitě jejich fyzikálně-chemických vlastností mají tato skla širokou oblast praktických i potenciálních aplikací [10 - 15]. Chalkogenidová skla se díky svým optickým vlastnostem používají pro výrobu čoček pro zobrazování v IČ oblasti spektra, tj. noční vidění a termovize. Dále se v IČ oblasti používají také pro výrobu difrakčních mřížek, planárních a kanálkových vlnodů, optických vláken. Změna mezi skelnou a krystalickou fází v chalkogenidovém materiálu umožňuje aplikaci chalkogenidových skel v oblasti optického záznamu informací, což je principem zápisu a vymazávání dat na dnes používaných DVD a Blu-ray discích, při čemž do budoucna se také počítá s možností ukládat informace nejenom v binární soustavě, ale v nějaké vyšší. Dalšími aplikacemi chalkogenidových skel jsou: elektrolyty pro pevnolátkové baterie, citlivé iontové selektivní elektrody, detektory rentgenova záření atd. [16].

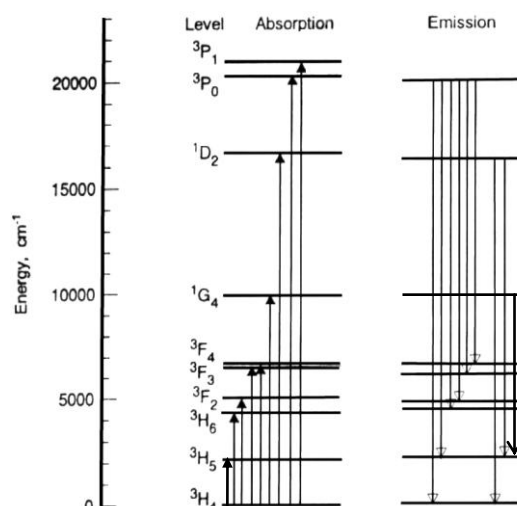
2.2 Optické vlastnosti iontů vzácných zemin

Lanthanoidy – jsou skupinou čtrnácti chemických prvků následujících za lanthanem, jejichž elektronová konfigurace obsahuje elektrony v orbitalech $4f$. Tyto prvky tvoří úzce příbuznou skupinu, která je označována jako „prvky vzácných zemin“. Obvykle se pod tento název zahrnuje i lanthan La, někdy také skandium Sc a yttrium Y [17].

Ionty vzácných zemin, přesněji trojmocné lanthanoidy (LA^{3+}), jsou používány jako aktivátory luminiscence (jak v krystalech, tak ve skelných materiálech), u nichž je pozorována intenzivní luminiscence a laserový efekt. Jedná se zejména o ionty praseodymu Pr, neodymu Nd, samaria Sm, terbia Tb, holmia Ho, erbia Er, thulia Tm, ytterbia Yb, apod. [17, 18]. Jejich elektronová konfigurace je $[Xe] 4f^{N-1} 5s^2 5p^6 6s^2$.

U iontů praseodymu, stejně jako u dalších iontů prvků vzácných zemin, se zářivé přechody uskutečňují mezi energetickými hladinami v elektronové slupce $4f$. Elektronová konfigurace iontu Pr^{3+} je $[Xe] 4f^2 6s^0$. V této konfiguraci iontu je atomu Pr jeden elektron odtržen ze slupky $4f$ a dva ze slupky $6s$. $N - 1$ elektronů slupky $4f$ zůstává stíněno od vnějších polí vnějšími slupkami $5s$ a $5p$, takže zářivé $4f \rightarrow 4f$ přechody tvoří relativně ostré spektrální čáry, ve srovnání např. s ionty přechodných kovů. Dalším důsledkem stínění je nižší citlivost spektrálních vlastností $4f \rightarrow 4f$ přechodů na typu hostitelského materiálu. Pro iont Pr^{3+} platí, že $N = 3$, a má tedy ve slupce $4f$ dva elektrony ($N - 1$), které mohou nabývat celkem 14 různých energetických úrovní. Tyto úrovně jsou diskrétní v případě iontu Pr^{3+} nacházejícího se ve vakuu. Pokud je však iont zabudován např. ve skelné matici ChS, dochází v důsledku absence uspořádání na dlouhou vzdálenost k rozšíření diskrétních hladin na energetické pásy [19].

Struktura energetických stavů iontu Pr^{3+} (pro energie $< 22\ 000\ \text{cm}^{-1}$) je ilustrována **obr. 1**. Jednotlivé hladiny jsou označeny v souladu s Russell-Saundersovou konvencí, vycházející z kvantové teorie. „Russell-Saunders term“ neboli symboly $^{2S+1}L_J$ jsou tvořeny pomocí tří kvantových čísel (orbitální L , spinové S a sumární J kvantové číslo volného atomu/iontu). Z **obr. 1** jsou zřejmé elektronové přechody ze základního stavu 3H_4 iontů Pr^{3+} na hladiny 3H_J ($J = 5, 6$), 3F_J ($J = 2, 3, 4$), 1G_4 , 1D_2 a 3P_J ($J = 0, 1$) identifikované absorpčními pásy v transmisních spektrech. Elektronové přechody na energeticky výše položené stavy iontů Pr^{3+} mohou být skryty v důsledku fundamentální absorpce skelné matrice. Na **obr. 1** jsou rovněž naznačeny zářivé elektronové přechody iontů Pr^{3+} pozorované v emisních (fotoluminiscenčních) spektrech po optickém buzení na hladiny 3P_J ($J = 0, 1$) [19, 20]. Některé ze zářivých elektronových přechodů mohou být využity pro zesilování optického signálu (např. $^1G_4 - ^3H_5$).



Obr. 1 Schéma energetických hladin iontu Pr^{3+} v chalkogenidovém skle $(\text{GeS}_2)_{79}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20}(\text{PrCl}_3)_1$ [13]. Šipkami orientovanými směrem vzhůru jsou naznačeny elektronové přechody odpovídající absorpčním pásům pozorované v transmisních spektrech skel spojené s el. přechody ze základní hladiny ${}^3\text{H}_4$ na energeticky výše položené hladiny; šipkami orientovanými dolů jsou naznačeny emisní pásy pozorované ve spektrech luminiscenčních (po buzení na hladiny ${}^3\text{P}_J$ ($J = 0, 1$)) spojené se zářivou deexcitací stavů ${}^3\text{P}_0$, ${}^1\text{D}_2$ a ${}^1\text{G}_4$.

Princip optického zesilování si lze pro jednoduchost představit na příkladu látky dotované ionty LA^{3+} . Ve zjednodušeném modelu platí, že LA^{3+} ionty, kterými je matrice dotována, existují nejméně ve dvou diskrétních stavech - v základním stavu a v excitovaném stavu. V tepelné rovnováze se většina iontů nachází v základním stavu s minimální energií, což je dáno Boltzmannovým rozdělením. V případě interakce iontů nacházejících se v základním stavu s kvanty světelné energie (fotony) mohou nastat tři různé jevy: absorpce, spontánní emise a stimulovaná emise. Absorpcí fotonu o energii rovné rozdílu energetických hladin se iont v základním stavu převede do excitovaného stavu s elektrony na vyšších hladinách. Z vybuzeného, metastabilního stavu může elektron přejít zpět na základní hladinu buď spontánně, za současného vyzáření fotonu s náhodnou polarizací a fází, nebo je k emisi fotonu stimulován jiným fotonem. V případě stimulované emise mají oba fotony stejné fázové a polarizační vlastnosti; jsou vzájemně koherentní. Stimulovaně vyzářený foton má tedy totožnou energii, směr, fázi a polarizaci s fotonem iniciačním, zatímco spontánně vyzářený foton má náhodnou fázi, polarizaci i směr šíření.

Nutnou podmínkou pro zesílení světla je dosažení inverzní populace. Absolutní většina elektronů daného systému musí být namísto v základním elektronovém stavu v excitovaném elektronovém stavu. Pak dostatečně silné čerpání způsobí, že většina iontů zůstává trvale v excitovaném stavu. Přivedeme-li pak do excitovaného aktivního prostředí optický signál, bude u fotonů optického signálu převažovat stimulovaná emise nad absorpcí a signál bude zesilován [21 - 23].

V souvislosti s optickým zesilováním je nutno zmínit i některé procesy přenosu energie mezi dvěma blízkými ionty, které nejčastěji vedou k zvýšení pravděpodobnosti nezářivých přechodů a ke snížení celkové efektivity luminiscence. Jedná se zejména o interakce:

- 1) *Iont vzácné zeminy - Skelná matrice,*
- 2) *Iont vzácné zeminy - Iont OH⁻,*
- 3) *Iont vzácné zeminy - Iont vzácné zeminy* [24].

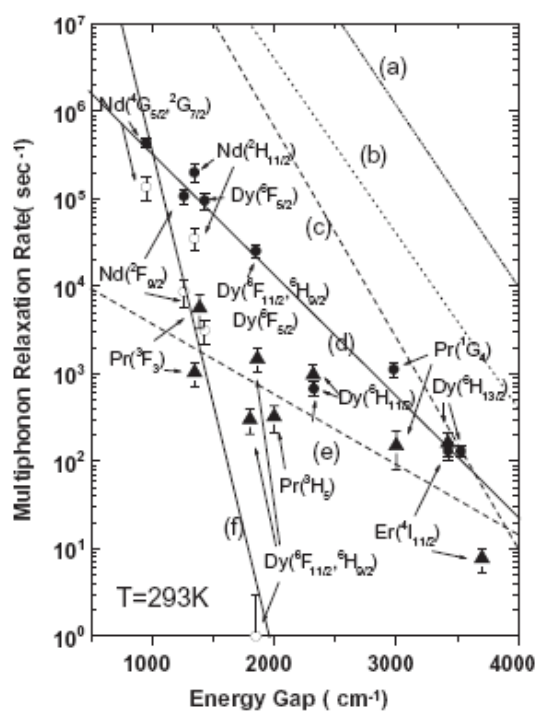
1) *Iont vzácné zeminy - Skelná matrice* - K interakci mezi iontem vzácné zeminy a skelnou maticí dochází v důsledku multifononové relaxace. Tato tzv. multifononová relaxace, tedy nezářivý přenos energie (deexcitace) z iontu vzácné zeminy na skelnou maticí za účasti několika fononů, snižuje dobu života elektronů na excitovaných energetických stavech. Uvedme příklad iontu Pr³⁺, u kterého může být důsledkem multifononové relaxace nezářivý přechod ¹G₄ - ³F₄. Významným faktorem, který spolurozhoduje, zda systém z excitované energetické hladiny přechází zářivě či nezářivě, je energie fononů. Je-li nízká, potom počet fononů potřebných k překonání pásů zakázaných energií např. mezi stavy ¹G₄ - ³F₄ musí být vysoký, pravděpodobnost takového děje pak klesá, a to vede k nižším rychlostem multifononové relaxace. Hostitelské mřížky s nízkou energií fononů tak poskytují větší naději na delší dobu života elektronu na excitovaných stavech. Rychlost multifononové relaxace (W_{mp}) pro případ, kdy příspěvek dalších mechanismů nezářivé deexcitace (viz níže) je možno zanedbat, je dána vztahem [25]:

$$W_{mp} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}}, \quad (1)$$

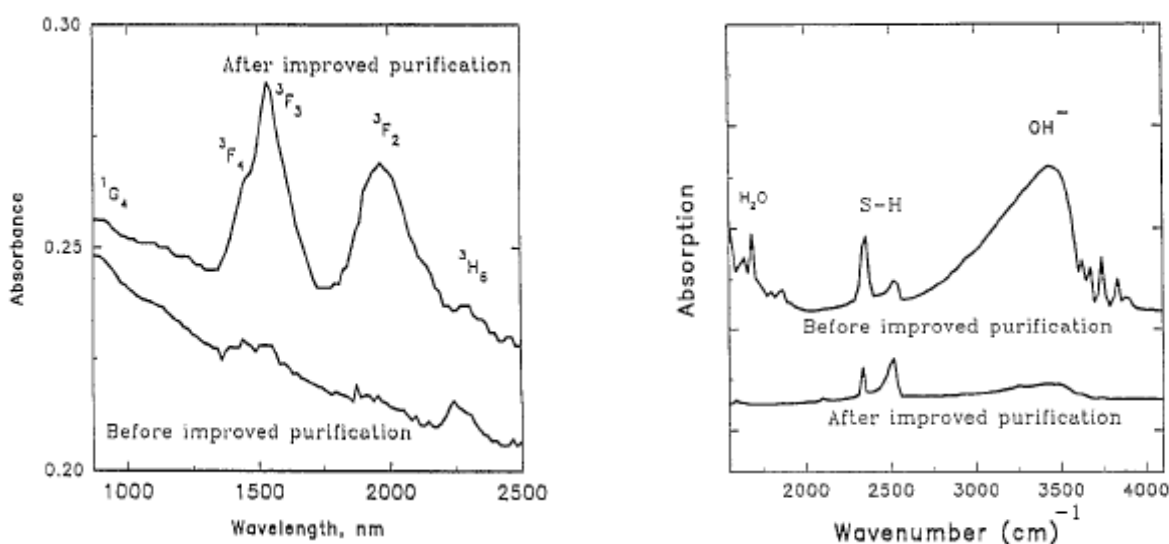
kde τ_{exp} je experimentálně zjištěná doba života excitovaného stavu a τ_{rad} je teoreticky vypočtená doba života excitovaného stavu.

Rychlosti multifononové relaxace pro některé skelné systémy s energetickým rozdílem mezi excitovaným stavem uvedeným v obrázku a nejbližším stavem (ΔE) ~ 500 - 4000 cm⁻¹ jsou uvedeny na **obr. 2**. Závislosti uvedené na **obr. 2** potvrzují, že rychlosti multifononové relaxace klesají jednak s rostoucím energetickým rozdílem elektronových stavů iontů LA³⁺ a jednak se snižující se energií fononů skelné matrice, jež klesá v tomto pořadí silikátová skla > skla na bázi TeO₂ > fluoridová skla > skla Ge-Ga-S > skla Ge-As-Ga-Se > Ge-As-Ga-S-CsBr.

2) *Iont vzácné zeminy - Iont OH⁻* - Tzv. hydroxylové zhášení je důsledkem přítomnosti overtonu hydroxylové skupiny (**obr. 3**) v hostitelském materiálu, jehož vlnová délka odpovídá cca 1.4 μm. Přítomnost iontů OH⁻ snižuje absorpci příslušející elektronovým přechodům iontů LA³⁺ (**obr. 3**). Zářivé elektronové přechody jsou rovněž silně potlačeny nezářivým přenosem energie z iontů LA³⁺ spojeným s vibracemi iontů OH⁻ [26 - 29].



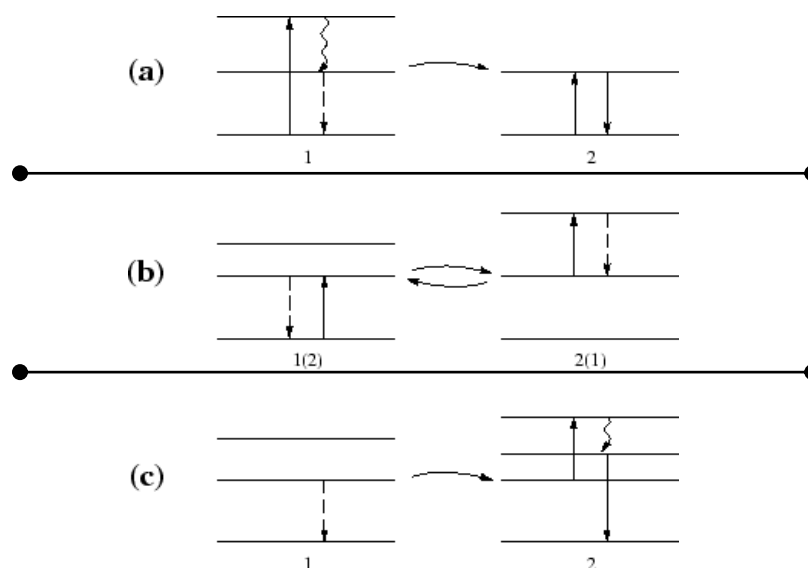
Obr. 2 Závislost rychlosti multifononové relaxace na energetickém rozdílu elektronových stavů iontů LA^{3+} pro různé skelné matrice: a) silikátová skla, b) skla na bázi TeO_2 , c) fluoridová skla, d) skla systému Ge-Ga-S, e) skla Ge-As-Ga-Se, f) Ge-As-Ga-S-CsBr [25].



Obr. 3 Vliv přítomnosti iontů OH^- na absorpci skel Ge-S dotovaných ionty Pr^{3+} : a) absorpční spektra skel před a po „vyčištění“ (v přítomnosti a nepřítomnosti iontů OH^-) v oblasti absorpce ionty Pr^{3+} , b) analogická spektra v oblasti absorpce skupin S-H a OH^- [27].

3) *Iont vzácné zeminy - Iont vzácné zeminy* - Interakce mezi ionty LA^{3+} - LA^{3+} , které mohou snižovat účinnost fotoluminiscence, zahrnují tři možné mechanismy: senzibilizovanou luminiscenci, párové

zhášení („pair quenching“) a kooperativní přechod na vyšší hladinu („co-operative upconversion“) [30 - 32]. Schematické znázornění jednotlivých procesů je uvedeno na **obr. 4**.



Obr. 4 Procesy přenosu energie mezi dvěma blízkými ionty vzácných zemin, donorem (1) a akceptorem (2): **a**) senzibilizovaná luminiscence, **b**) křížová relaxace - párové zhášení, **c**) křížová relaxace - kooperativní přechod na vyšší hladinu. Přerušovaná čára symbolizuje deexcitaci donoru za současného předání energie sousednímu iontu (akceptoru). Plná rovná čára ilustruje zářivou excitaci nebo deexcitaci a zvlněná čára nezářivou deexcitaci iontu [24].

Při senzibilizované luminiscenci dochází k přenosu energie z donorového iontu (1) na akceptorový iont (2) (**obr. 4a**). V optických vláknech dotovaných ionty $LA^{3+} - Yb^{3+}$ se tohoto jevu využívá k buzení iontů LA^{3+} na metastabilní energetické hladiny (př. metastabilní hladina iontů $Er^{3+} - {}^4I_{13/2}$).

Koncentrační zhášení se může uskutečnit mechanismem tzv. křížové relaxace - „cross relaxation“ (**obr. 4b**). V tomto případě donor přenáší energii na akceptor, který však relaxuje na původní energetickou hladinu nezářivě, a dochází tak k neúčinné ztrátě energie jednoho fotonu. Křížová relaxace může probíhat mezi dvěma blízkými LA^{3+} ionty stejného prvku (párové zhášení) nebo mezi dvěma ionty různých prvků, které mají dvě dvojice energetických hladin oddělené stejným gapem. Koncentrační zhášení luminiscence může být studováno měřením doby života luminiscence vzorků se vzrůstající koncentrací iontů LA^{3+} . Ke koncentračnímu zhášení dochází v okamžiku, kdy závislost doby života luminiscence na obsahu iontů prvků vzácné zeminy začne prudce klesat.

Další jev, který je pozorován zejména ve sklech a vláknech dotovaných ionty $Er^{3+} - Yb^{3+}$ [31], je kooperativní přechod na vyšší hladinu (**obr. 4c**). Je nutno poznamenat, že také ionty Pr^{3+} mohou interagovat tímto způsobem. V tomto procesu dochází k přenosu energie mezi dvěma elektrony

sousedících iontů na hladině 1G_4 . Akceptor se dodáním energie dostává na hladinu 1D_2 , přičemž donor přechází na hladinu 3H_5 nezářivým přechodem. Jde tedy o zvláštní případ křížové relaxace, kdy elektron akceptoru je vybuzen na vyšší energetickou hladinu, odkud může nezářivě přejít na některou z nižších energetických hladin, ze které následně přejde na základní stav, a to za současného vyzáření fotonu. Tento proces se uplatňuje zejména při vysoké koncentraci iontů Pr^{3+} a vysokých intenzitách buzení [32].

2.2.1 Judd-Ofeltova teorie [33 - 43]

K charakterizaci elektronových přechodů ve slupce $4f$ iontů LA^{3+} rozptýlených ve skelné/krytalické matici či roztoku je s výhodou používána Judd-Ofeltova (J-O) teorie. J-O teorie vychází zejména ze studií B. R. Judda [33], G. S. Ofelta [34] a knihy Goerllera-Walranda [35]; v následujícím textu jsou uvedeny pouze závěry z ní plynoucí [36 - 38].

Judd-Ofeltova teorie popisuje optické vlastnosti iontů vzácných zemin pouze na základě jednoduchého formalismu maticového počtu. Za určitých zjednodušujících předpokladů a znalosti tzv. sil oscilátorů jednotlivých elektronových přechodů ve slupce $4f$ iontů $LA^{3+}f(J, J')$ lze vypočítat důležité charakteristické veličiny luminiscence (pravděpodobnosti spontánních zářivých elektronových přechodů mezi energetickými hladinami iontů LA^{3+} , dobu života elektronů na jednotlivých excitovaných hladinách, kvantovou účinnost zářivých přechodů apod.).

Pro výpočet úhrnných pravděpodobností jednotlivých spontánních elektronových přechodů mezi stavy iontů LA^{3+} (A), resp. příspěvky jejich elektrických a magnetických dipólů ($A_{ed} + A_{md} = A$) lze dle J-O teorie použít rovnici:

$$A(J, J') = \frac{16\pi^3 n}{3h\varepsilon_0 (2J+1)\bar{\lambda}^3} (\chi_{ed} S_{ed} + \chi_{md} S_{md}) = A_{ed} + A_{md}, \quad (2)$$

kde n je index lomu materiálu, $\bar{\lambda}$ je vlnová délka přechodu v maximu, h je Planckova konstanta, ε_0 je permitivita vakua a J (J') je celkový moment hybnosti základního (excitovaného) stavu daného iontu.

Veličiny χ_{ed} a χ_{md} sloužící ke korekci přítomnosti iontu LA^{3+} v médiu s indexem lomu n jsou popsány vztahy:

$$\chi_{ed} = \frac{(n(\lambda)^2 + 2)}{9n(\lambda)} \quad ; \quad \chi_{md} = n(\lambda). \quad (3);(4)$$

Příspěvky elektrických a magnetických dipólů (S_{ed} a S_{md}) příslušející elektronovým přechodům mezi jednotlivými energetickými stavy iontů vzácných zemin jsou dány vztahy:

$$S_{ed}(J, J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left\langle 4f^n(SL)J \left\| U^{(t)} \right\| 4f^n(S'L')J' \right\rangle^2, \quad (5)$$

$$S_{md}(J, J') = \frac{h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \left\langle 4f^n(SL)J \left\| \bar{L} + 2\bar{S} \right\| 4f^n(S'L')J' \right\rangle^2, \quad (6)$$

kde e je elementární náboj, m je hmotnost elektronu, c je rychlost světla. Rovnice (5) dále zahrnuje fenomenologické Judd-Ofeltovy parametry Ω_t ($t = 2, 4, 6$) a výrazy $\left\langle J \left\| U^{(t)} \right\| J' \right\rangle$ představující

redukované maticové elementy tenzorových operátorů $U^{(t)}$ ($t = 2, 4, 6$), o nichž se předpokládá, že jsou nezávislé na skelné matici. Pro konkrétní výpočty jsou využívány maticové elementy vypočtené Weberem pro ionty Pr^{3+} v LaF_3 [36], Carnallem pro ionty Dy^{3+} v LaF_3 [37], apod.

Při znalosti tří Judd-Ofeltových parametrů Ω_t ($t = 2, 4, 6$) lze přechody mezi jednotlivými energetickými stavy vyjádřit dle J-O teorie pomocí sil oscilátorů $f_{cal}(J, J') = f_{ed}(J, J') + f_{md}(J, J')$ následovně:

$$f_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)e^2 \bar{\lambda}} [\chi_{ed} S_{ed}(J, J') + \chi_{md} S_{md}(J, J')], \quad (7)$$

kde příspěvky magnetických dipólů k celkové síle oscilátoru jsou vzhledem k jejich malým hodnotám obvykle zanedbány. Síly oscilátoru $f(J, J')$ přechodu mezi energetickými stavy J a J' lze také získat experimentálně, a to ze znalosti absorpčního koeficientu $\alpha(\lambda)$ zjištěného absorpční spektroskopií:

$$f_{exp}(J, J') = 4\pi\epsilon_0 \left(\frac{mc}{\pi e^2 N_i} \right) \int \frac{\alpha(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda, \quad (8)$$

kde N_i je koncentrace iontů příslušné vzácné zeminy, α je experimentálně určený absorpční koeficient a λ je vlnová délka.

Judd-Ofeltovy parametry lze určit fitováním, resp. např. regresní analýzou za použití metody nejmenších čtverců, rovnic (7), (8) a předpokladu nesplnění výběrových pravidel pro přechody magnetických dipólů ($\Delta J = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta I = 0$):

$$S_{ed}(J, J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle J \| U^{(t)} \| J' \rangle \right|^2 = \frac{3h\epsilon_0 c(2J+1)}{2\pi^2 \chi N_i \bar{\lambda}} \int \alpha(\lambda) d\lambda. \quad (9)$$

Na přesnost výpočtu lze soudit z hodnot odchylky (*rms*), která je daná následujícím výrazem:

$$rms = \left(\frac{\sum (f_{exp} - f_{calc})^2}{n_{transitions} - n_{parameters}} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

kde f_{exp} jsou síly oscilátorů určené z transmisních spekter, f_{calc} jsou nařítované síly oscilátorů, $n_{transitions}$ je počet přechodů použitých k výpočtu, $n_{parameters}$ je počet fitovaných parametrů.

Pomocí získaných J-O parametrů je možné vypočítat s pomocí rovnice (2) celkové pravděpodobnosti spontánních elektronových přechodů mezi jednotlivými energetickými hladinami iontů La^{3+} . Po zanedbání příspěvků magnetických dipólů k celkovým hodnotám spontánních pravděpodobností elektronových přechodů lze pro výpočet pravděpodobností formulovat:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2 n}{3h(2J+1)\bar{\lambda}^3} \left[\frac{(n^2 + 2)^2}{9} \right] \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (SL)J \| U^{(t)} \| (S'L')J' \rangle \right|^2. \quad (11)$$

Je zřejmé, že pro A_{total} („total radiative transition probability“) musí platit:

$$A_{total} = \sum_i A_i(J, J'). \quad (12)$$

Z hodnot pravděpodobností spontánních přechodů mezi jednotlivými energetickými hladinami iontů LA^{3+} (A) získaných pomocí J-O teorie, lze získat další důležité parametry, které mají značnou výpovědní hodnotu pro charakterizaci materiálů dotovaných vzácnými zeminami.

Koeficient β („fluorescence branching ratio“) spontánního zářivého přechodu z počátečního stavu J na nižší hladinu J' je definován vztahem:

$$\beta(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_i A_i(J, J')}. \quad (13)$$

Koeficient β udává relativní pravděpodobnost jednotlivých spontánních zářivých elektronových přechodů v celkové pravděpodobnosti zářivých přechodů probíhajících z příslušné energetické hladiny. V případě, kdy může dojít k deexcitaci energetické hladiny několika různými spontánními zářivými elektronovými přechody, tento koeficient umožňuje kvantitativně popsat, které přechody mohou probíhat a určit pravděpodobnost jednotlivých přechodů.

Hodnoty emisního průřezu „emission cross-sections“ (σ_e) lze dle Füchtbauer-Ladenburgovy rovnice vyjádřit jako:

$$\sigma_e = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2} \frac{A}{\Delta\lambda_{eff}}, \quad (14)$$

kde jsou hodnoty σ_e korelovány s hodnotami „pološírek“ luminiscenčních pásů experimentálně zjištěných emisních spekter a s hodnotami pravděpodobností spontánních přechodů mezi jednotlivými energetickými stavy iontů LA^{3+} (A). V rovnici (14) λ představuje vlnovou délku maxima příslušného luminiscenčního pásu, $\Delta\lambda_{eff}$ je jeho „pološírka“ - „effective fluorescence bandwidth“, která může být vypočtena jako podíl plochy emisního pásu a maximální intenzity tohoto pásu.

Dobu života excitovaného stavu „radiative lifetime“ (τ_{rad}) snadno obdržíme z výrazu:

$$\tau_{rad}^{-1} = \sum_i A_i(J, J'). \quad (15)$$

Důležitým parametrem je kvantová účinnost “radiative quantum efficiency” (η), která obecně vyjadřuje kvalitu konverze kvant záření na elektrony (a zpět) a její doplněk do hodnoty 1 určuje ztráty (v ideálním případě $\eta = 1$). Pro co nejlepší využití energie budícího záření (tak aby budící záření bylo v látce co nejvíce absorbováno) je nutno zajistit, aby se elektrony okamžitě po vyzáření fotonů navracely v maximálním počtu kvantových soustav až na hladinu, z níž mohou být opět excitovány. (Musí být stále k dispozici co největší počet elektronů schopných přeskočení z hladiny J na hladinu J'). Kvantová účinnost zářivého přechodu je definována vztahem:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}}, \quad (16)$$

kde τ_{exp} je experimentálně zjištěná hodnota doby života luminiscence.

J-O teorie je ve své podstatě aplikovatelná pro jakýkoli systém dotovaný ionty LA^{3+} . Z prací publikovaných v minulých letech lze však soudit, že aplikovatelnost této teorie pro materiály dotované ionty Pr^{3+} má několik nedostatků.

Prvním problémem bývá příliš velký rozdíl mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami f_{exp} a f_{cal} . Důsledkem velkého rozdílu $f_{\text{exp}} - f_{\text{cal}}$ jsou vysoké hodnoty rms , které svědčí o (ne)přesnosti fitu. Toto chování může být způsobeno jednak nepřesnostmi při určování experimentálních sil oscilátorů elektronových přechodů a dále i stejnou vahou kladenou při výpočtu na síly oscilátorů lišících se až o dva řády [39].

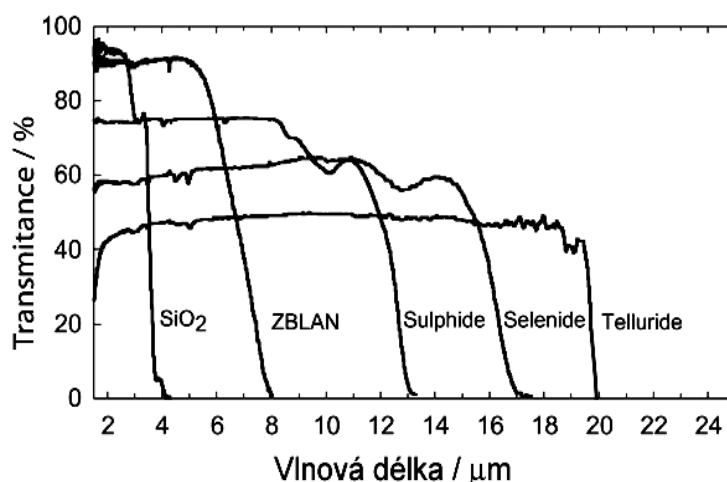
Dalším problémem, objevujícím se při aplikaci J-O teorie na iont Pr^{3+} , jsou vypočtené záporné hodnoty parametru Ω_2 , což je v rozporu s teoretickým základem J-O teorie. Tento jev je popisován zejména v případech, kdy do J-O výpočtů je zahrnut i elektronový přechod ${}^3H_4 - {}^3P_2$, což poukazuje na podstatnou souvislost mezi hodnotami Ω_i a druhem použitých elektronových přechodů, za pomoci kterých jsou J-O parametry vypočítány. Hodnoty Ω_i jsou současně významně závislé i na počtu elektronových přechodů, které jsou do výpočtu zahrnuty. Toto ne zcela standardní chování v případě iontu Pr^{3+} je vysvětleno nižší hodnotou energetického rozdílu ($\sim 50000 \text{ cm}^{-1}$) mezi konfiguracemi $4f^N$ a $4f^{N-1} 5d$, která vede k jistému vzájemnému ovlivňování těchto konfigurací, jež není v souladu s teoretickými předpoklady Judda a Ofelta [40]. Řešením tohoto problému je nezahrnout elektronový přechod ${}^3H_4 - {}^3P_2$ do výpočtu, pro což ovšem neexistuje jasné fyzikální zdůvodnění.

Je zřejmé, že problematika aplikace J-O teorie pro ionty Pr^{3+} je komplexního charakteru. Detailně se jí věnují tzv. modifikované J-O teorie, které např. zavádějí do výpočtů další parametry, používají alternativní minimalizační kritérium apod. [41 - 43]. Přes některé z uvedených nedostatků je J-O teorie, zejména ve své modifikované podobě, jež zvyšuje validitu J-O parametrů a jejich použitelnost pro výpočet charakteristických veličin luminiscence z nich vyplývajících, silným kvantitativním nástrojem pro popis elektronových přechodů iontů vzácných zemin.

2.3 Chalkogenidová skla dotovaná ionty vzácných zemin

Chalkogenidová skla jsou v současné době mimo jiné studována i jako hostitelské materiály vhodné pro dotaci ionty LA^{3+} (s maximálním obsahem 0.5 - 3 mol.%). Ve srovnání se skly oxidovými či halogenidovými mají chalkogenidová skla následující odlišné vlastnosti [2 - 9, 44 - 54]:

- ChS se vyznačují nízkými hodnotami energie fononů. Tento fakt je důležitý pro potlačení nežádoucích elektronových přechodů mezi energetickými hladinami iontů dopantu po předchozím optickém buzení. Vzhledem k nízké energii fononů v chalkogenidových sklech výrazně klesá pravděpodobnost multifononové relaxace. V luminiscenčních spektrech ChS dotovaných ionty LA^{3+} je možno pozorovat elektronové přechody mezi energetickými stavy iontů LA^{3+} , které není možno identifikovat ve sklech oxidových či fluoridových.
- Vysoké hodnoty indexu lomu. Vysoké hodnoty indexu lomu mají za následek vysoké hodnoty pravděpodobností spontánních zářivých elektronových přechodů mezi energetickými hladinami iontů LA^{3+} a dalších parametrů těchto přechodů.
- Široká oblast optické propustnosti (**obr. 5**). Ve srovnání s oxidovými, popř. fluoridovými skly, jejichž dlouhovlnná absorpční hrana (DAH) se nachází v blízkosti 3.5 μm , resp. 7.5 μm , je oblast propustnosti ChS rozšířena výrazně dále do infračervené oblasti spektra, např. sulfidová skla jsou propustná v oblasti $\sim 0.6 - 10 \mu\text{m}$ a selenidová skla jsou opticky propustná v oblasti $\sim 0.7 - 14 \mu\text{m}$. Široká oblast propustnosti ChS dovoluje studium a využití luminiscence ve střední infračervené oblasti spektra, kde u skel oxidových či fluoridových dochází k úplné absorpci optického záření.



Obr. 5 Transmisní spektra skel různého složení: oxidové (SiO_2), fluoridové (ZBLAN), sulfidové, selenidové a teluridové sklo. Obrázkem je ilustrován vliv složení těchto jednotlivých skel na polohu DAH [47].

Jistou nevýhodou ChS oproti sklům oxidovým či fluoridovým je posun jejich krátkovlnné absorpční hrany směrem k nižším energiím. Tento posun vede k částečnému omezení zářivých elektronových přechodů mezi energetickými hladinami iontů LA^{3+} ve viditelné oblasti spektra.

Jedním z požadavků na skla dotovaná ionty LA^{3+} vzhledem k potenciálním aplikacím je dostatečná rozpustnost těchto iontů v hostitelském materiálu. Tento požadavek není u chalkogenidových skel obecně splněn, a proto je v poslední době vyvinuto značné úsilí v hledání materiálů na bázi chalkogenidů vyhovujících i v tomto ohledu (viz. níže). Aplikacně důležitými parametry této třídy materiálů, které je dále nutno brát v potaz, jsou dobrá sklotvornost, teplotní stabilita a chemická odolnost.

ChS dotovaná ionty LA^{3+} jsou tedy zajímavou skupinou nekrystalických materiálů zejména pro jejich intenzivní fotoluminiscenci v infračervené oblasti spektra. Fotoluminiscence je způsobena zářivými elektronovými přechody mezi jednotlivými energetickými hladinami iontů vzácných zemin, jak je zřejmé z předchozího textu. Výčet emisních pásů příslušejících vybraným iontům LA^{3+} v infračervené oblasti spektra podává **tab. 1**.

Tab. 1 Emisní pásy v infračervené oblasti spektra pro vybrané ionty LA^{3+} v ChS [46].

Iont	Vlnová délka emisních pásů [μm]
Nd^{3+}	0.786; 0.919; 1.08; 1.37
Er^{3+}	0.822; 0.866; 0.987; 1.54; 2.7; 3.5; 4.5
Tm^{3+}	1.21; 1.45; 1.81; 2.35
Ho^{3+}	0.76; 0.91; 1.2; 2.9; 3.9
Pr^{3+}	1.3; 1.6; 2.9; 3.4; 4.5; 4.8; 4.9; 7.2
Dy^{3+}	1.3; 1.8; 2.3; 4.3
Tb^{3+}	3.0; 4.8; 8.0

Je nutno poznamenat, že ve střední IČ oblasti spektra ChS se objevuje několik absorpčních pásů souvisejících s přítomností nečistot, které mohou negativně ovlivňovat zářivé elektronové přechody iontů LA^{3+} (v důsledku absorpce luminiscenčního záření či nezářivého přenosu energie na vibrace spojené s přítomností nečistot). Příklady těchto absorpčních pásů spolu s jejich přiřazením jednotlivým funkčním skupinám (molekulám) jsou pro případ selenidových skel uvedena v **tab. 2**.

Shrňme-li dostupné literární prameny, lze vyslovit závěr, že binární chalkogenidová (sulfidová, selenidová) skla dotovaná ionty LA^{3+} nejsou v dnešní době příliš studována. Důvodem je zejména popisovaná nízká rozpustnost iontů LA^{3+} v klasických chalkogenidových binárních sklech $\text{GeS}(\text{Se})_x$ (pouze stovky ppm), případně jejich nízká optická aktivita (nízké hodnoty absorpčních koef.

resp. nízké hodnoty amplitud luminiscenčních pásů emisních spekter) ve sklech typu $As_xS(Se)_{1-x}$ [55, 56].

Významně lepších výsledků bylo dosaženo při studiu ternárních nebo vícekomponentních chalkogenidových skel. Bylo zjištěno, že se rozpustnost LA^{3+} ve sklech může zvyšovat např. přidávkou Ga [57]. Ve sklech Ge-Ga-Se [58], Ga-La-S [59], apod. se při zachování amorfního stavu rozpouští až několik molárních procent iontů LA^{3+} . Model vysvětlující zvýšenou rozpustnost iontů LA^{3+} ve sklech Ge-Ga-Se předpokládá, že inkorporace strukturních jednotek obsahujících Ga (tetraedry $[GaSe_4]$) do třídímní neuspořádané sítě, která je tvořena tetraedrickými strukturními jednotkami $[GeSe_4]$ spojenými vrcholy a hranami, dává prostor pro vytvoření ekvivalentního počtu záporně nabitých poloh vhodných pro umístění iontů LA^{3+} . Zvýšená rozpustnost iontů LA^{3+} byla prokázána v dalších multikomponentních chalkogenidových sklech, např. v systémech Ga-Ge-Se, Ga-Ge-Se-CsX ($X = \bar{I}, \bar{Br}, \bar{Cl}$), Ba-In-Ga-Ge-Se, Ge-As-Se, Ga-Ge-As-Se apod. [60 - 62].

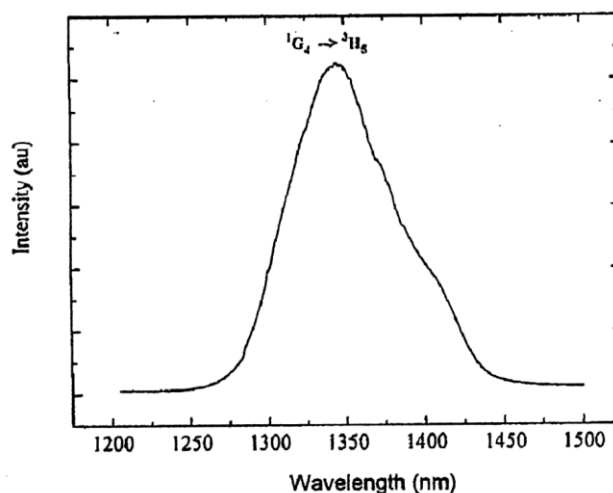
Aplikace ChS dotovaných ionty LA^{3+} jsou zejména v oblasti optického sdělování informací. Zde by tyto materiály mohly tvořit aktivní komponenty pevnolátkových laserů, optických a vláknových zesilovačů, případně komponenty planárních integrovaných optických obvodů pro zesílení či generaci světelného záření a podobně.

Tab. 2 Absorpční pásy a jejich přiřazení vibracím „nečistot“ v selenidových ChS [47].

Vlnová délka pásu [μm]	Přiřazení pásu
2.7/2.8	H_2O
2.92	-OH/-O-H
3.5/4.1	$H_2Se/-Se-H$
4.55	Se-H
4.57	$H_2Se/-Se-H$
6.3	H_2O
7.8	$H_2Se/-Se-H$
7.96/8.7	SeO_2
10.4	-Se-O
15.9	$H_2Se/-Se-H$

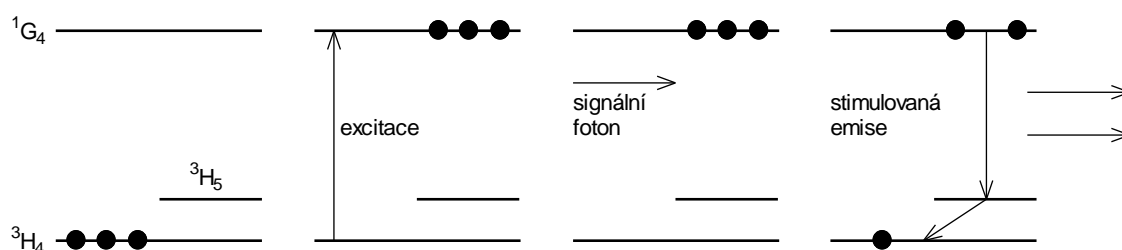
2.3.1 Chalkogenidová skla dotovaná ionty Pr^{3+} [63 - 70]

ChS dotovaná Pr^{3+} ionty lze využít pro generaci nebo zesilování světla v blízké a střední infračervené oblasti spektra. Zejména mohou najít uplatnění jako vláknové či planární zesilovače optického signálu v oblasti $\sim 1.3 \mu\text{m}$ (druhé telekomunikační okno v SiO_2 vláknech). Zářivým elektronovým přechodem využitelným pro tuto oblast je přechod $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_5$ iontu Pr^{3+} (**obr. 6 - 8**).



Obr. 6 Příklad fotoluminiscenčního spektra ChS dotovaného ionty Pr^{3+} v oblasti $1.3 \mu\text{m}$ [67].

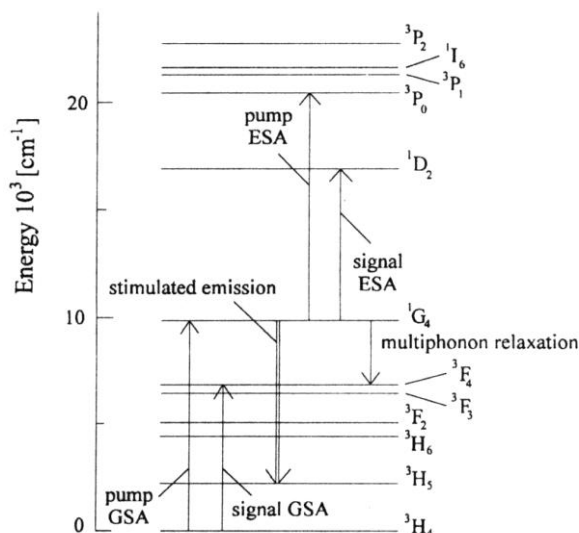
Elektrony iontů Pr^{3+} jsou do metastabilního excitovaného stavu $^1\text{G}_4$ buzeny ze základní energetické hladiny $^3\text{H}_4$ přímo budícím zářením o vlnové délce $\sim 1 \mu\text{m}$. Jestliže systémem prochází foton vhodné vlnové délky ($\sim 1.3 \mu\text{m}$), je iniciována stimulovaná emise záření za přechodu elektronu mezi hladinami $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_5$ (**obr. 7**).



Obr. 7 Proces stimulované emise v oblasti $1.3 \mu\text{m}$ v ChS dotovaných ionty Pr^{3+} [30].

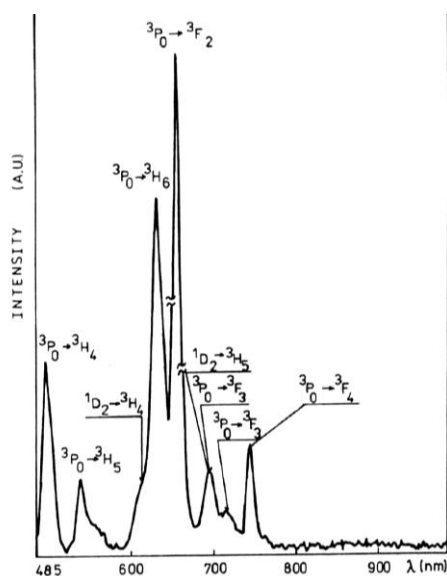
Z hladiny 3H_5 se elektrony iontů Pr^{3+} vrací do stavu 3H_4 nezářivým přechodem (pravděpodobně procesem nezářivé multifononové relaxace) nebo procesem zářivým za emise v oblasti 4.5 - 5 μm . O způsobu deexcitace stavu 3H_5 rozhoduje zejména hodnota energie fononů hostitelské matrice.

Kromě absorpce budícího záření ($\sim 1 \mu m$) základním stavem 3H_4 („pump ground state absorption - pump GSA“) může základní stav iontů Pr^{3+} absorbovat rovněž záření emitované ($\sim 1.3 \mu m$) za excitace elektronu do stavu $^3F_3/^3F_4$ (**obr. 8**, „signal GSA“). Obecně může docházet (pokud fundamentální absorpce chalkogenidové matrice není limitujícím faktorem) za absorpce kvanta budícího/emitovaného záření i k přechodům z excitovaného stavu 1G_4 na vyšší energetické hladiny $^3P_0/^1D_2$ (**obr. 8**). Procesy tohoto typu se označují jako „pump excited state absorption“, „pump ESA“ (absorpce budícího záření excitovaným stavem) či „signal ESA“ (absorpce emitovaného záření, tj. signálu, excitovaným stavem) [30].



Obr. 8 Schéma energetických stavů iontu Pr^{3+} v ChS s vyznačením dějů probíhajících při optickém buzení zářením s vlnovou délkou $\sim 1 \mu m$ [30].

Výše uvedené procesy v kombinaci s dalšími zářivými elektronovými přechody a multifononovou relaxací mohou vést k tomu, že je elektrony iontů Pr^{3+} obsazována hladina 1G_4 , tak i stavy 3H_J ($J = 5, 6$), 3F_J ($J = 2, 3, 4$), 1D_2 a 3P_0 . Důsledkem obsazení hladin 1D_2 a 3P_0 elektrony iontů Pr^{3+} může být řada luminiscenčních pásů spojená se zářivými přechody z těchto hladin ve viditelné oblasti spektra (**obr. 9**).



Obr. 9 Fotoluminiscenční spektrum ChS o složení $79\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}1\text{PrCl}_3$ [13].

Pro další aplikace v infračervené oblasti spektra je možno kromě již popsané emise ($\sim 1.3 \mu\text{m}$, přechod $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_5$) potenciálně využít řadu dalších zářivých elektronových přechodů iontu Pr^{3+} ze stavů $^3\text{H}_J$ ($J = 5, 6$) a $^3\text{F}_J$ ($J = 2, 3, 4$) [70]. Vzhledem k vyšším pravděpodobnostem těchto přechodů jsou pro tyto aplikace vhodná zejména selenidová skla. Důvodem jsou velmi nízké hodnoty energie fononů, jež jsou v důsledku vyšší atomové hmotnosti selenu ve srovnání se sírou ještě nižší než u skel sulfidových ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ pro skla selenidová, $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ pro skla sulfidová). V luminiscenčních spektrech selenidových skel dotovaných ionty Pr^{3+} již byly identifikovány zářivé elektronové přechody v oblastech ~ 1.6 , ~ 1.8 , $\sim 2.0 - 2.6$, $\sim 3 - 5 \mu\text{m}$, jež odpovídají uvedeným přechodům ze stavů $^3\text{H}_J$ ($J = 5, 6$) a $^3\text{F}_J$ ($J = 2, 3, 4$). Některé z těchto přechodů jsou pozorovatelné skutečně jen v selenidových sklech s velmi nízkými hodnotami energie fononů.

2.3.2 Selenidová skla obsahující Ga dotovaná ionty Pr^{3+}

V posledních několika letech je věnována pozornost selenidovým sklům s přidavkem Ga, která jsou dotovaná ionty vzácné zeminy Pr^{3+} . Jde zejména o práce týkající se skel Ga-Ge-Se, Ga-Ge-As-Se, Ba-In-Ga-Ge-Se, Ga-Ge-Sb-S-Se, Ga-Ge-Sb-Se [71 - 81].

Zvýšená rozpustnost iontů Pr^{3+} ve sklech modifikovaných Ga je odůvodněna vyšším rozdílem elektronegativit mezi prvky Ga a Se než je tomu u jiných párů prvků (Ge-Se, Sb-Se, As-Se, atd.) přítomných ve studovaných chalkogenidových sklech. Vazba Ga-Se je méně kovalentnějšího charakteru než ostatní heteropolární vazby a tudíž strukturní jednotky GaSe_4 v případě přítomnosti iontu Pr^{3+} budou nejspíše ze všech strukturních jednotek přítomných ve sklech vytvářet ekvivalentní počet záporně nabitých poloh vhodných pro jeho umístění. Z tohoto důvodu je pozitivní iont Pr^{3+} přednostně situovaný v blízkosti GaSe_4 strukturních jednotek, což poukazuje na přímou souvislost mezi přítomností Ga a zvýšenou rozpustností iontu Pr^{3+} ve skelném systému [71, 72]. Přidavek Ga do skel systému Ge-Sb-Se dotovaných ionty Pr^{3+} má také pozitivní vliv na změnu optických vlastností, kterou studoval ve svých pracích Choi a Kim a další [73, 74].

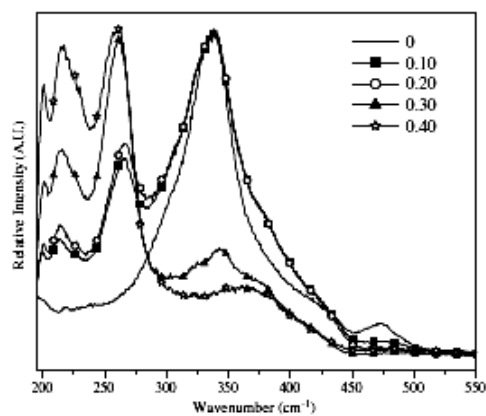
Selenidová skla složení Ga-Ge-Sb-Se(S) dotovaná ionty Pr^{3+} jsou velmi perspektivní skupinou materiálů, neboť splňují základní aplikační požadavky (široká oblast sklotvornosti, dobrá rozpustnost iontů Pr^{3+} , vysoké hodnoty indexu lomu, široká oblast optické propustnosti, nízké hodnoty energie jejich fononů (200 cm^{-1} pro skla selenidová, 350 cm^{-1} pro skla sulfidická).

2.3.2.1 Systém $\text{Ga}_5\text{Ge}_{18}\text{Sb}_7\text{S}_{70-x}\text{Se}_x$

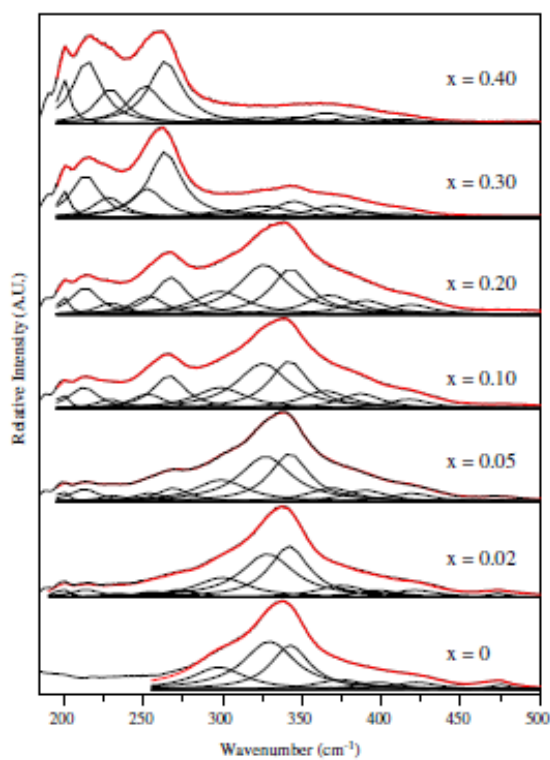
Systém $\text{Ga}_5\text{Ge}_{18}\text{Sb}_7\text{S}_{70-x}\text{Se}_x$ ($x = 0$ až 40) byl studován s ohledem na změny vybraných fyzikálně - chemických vlastností související se změnou poměru prvků síra/selen.

Z Ramanových spekter (**obr. 10, 11**) je patrné, že sulfo-selenidová skla vykazují široký pás ležící mezi 195 a 500 cm^{-1} , zatímco Ramanovo spektrum čistého sulfidického skla vykazuje výrazný pík s maximem blízkým 340 cm^{-1} a slabý pík v oblasti 475 cm^{-1} . Přiřazení Ramanových frekvencí jednotlivým vibračním módům je popsáno v **tab. 3**. Petit a další diskutuje pokles nelineárního indexu lomu v závislosti na snížení počtu strukturních jednotek $\text{GeS}_{4/2}$ ($\text{GaS}_{4/2}$) za současného vzniku strukturních jednotek $\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$ ($\text{Ga}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$), $\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$ a GeSe_3S při nízkém obsahu Se a za vzniku smíšených strukturních jednotek GeSe_3S pro skla bohatší na Se. Skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{18}\text{Sb}_7\text{S}_{30}\text{Se}_{40}$ pravděpodobně tvoří $\text{GeSe}_{4/2}$ ($\text{GaSe}_{4/2}$) a $\text{Ge}_2\text{Se}_4\text{Se}_{2/2}$.

Dále u tohoto systému byly sledovány změny měrné hmotnosti, ρ , transformační teploty, T_g , nelineární indexu lomu, n_2 , šířky zakázaného pásu, λ_{gap} (odečteného pro absorpční koeficient 10 cm^{-1} (**tab. 4**)). Z předložených závislostí je zřejmé, že s rostoucím podílem Se dochází k růstu ρ , n_2 , poklesu T_g a posunu KAH k delším vlnovým délkám (**obr. 12**) [75].



Obr. 10 Ramanova spektra skel o složení $\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.18}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.7-x}\text{Se}_x$, kdy $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ [75].



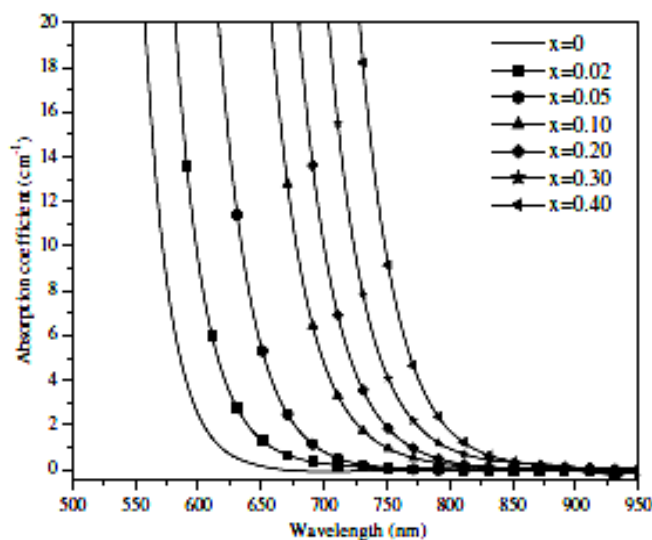
Obr. 11 Fittovaná Ramanova spektra skel o složení $\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.18}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.7-x}\text{Se}_x$, kdy $x = 0 - 0.4$ [75].

Tab. 3 Přiřazení Ramanových frekvencí jednotlivým strukturálním jednotkám [75].

Ramanova frekvence [cm^{-1}]	Přiřazené strukturální jednotky/vibrace
190	$\text{SbSe}_{3/2}$ (ν_1)
200	$\text{GeSe}_{4/2}$ (A_1)
215	$\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$ (A_{c1}), event. GeSe_3S (ν_1)
230	GeSe_2S_2
250	kruhy atomů Se_8 (A_1)
266	řetězce atomů Se_n (A_1)
300	$\text{SbS}_{3/2}$ (E)
310	GeSe_4 (F_2), Ga-Se
330	$\text{GeS}_{4/2}$ (A_1)
340	GeS_4 , event. GaS_4 (A_1)
370 - 380	$\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$, event. $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$ (T_2)
400	$\text{GeS}_{4/2}$, event. $\text{GaS}_{4/2}$ (T_2)
420	$\text{S}_3\text{Ge-S-GeS}_3$
475	kruhy atomů S_8 (A_1)
485	řetězce atomů S_n (A_1)

Tab. 4 Hodnoty měrné hmotnosti (ρ), teploty skelné transformace (T_g), nelineárního indexu lomu (n_2) a šířky zakázaného pásu (λ_{gap}) charakterizující skla $\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.18}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.7-x}\text{Se}_x$ [75].

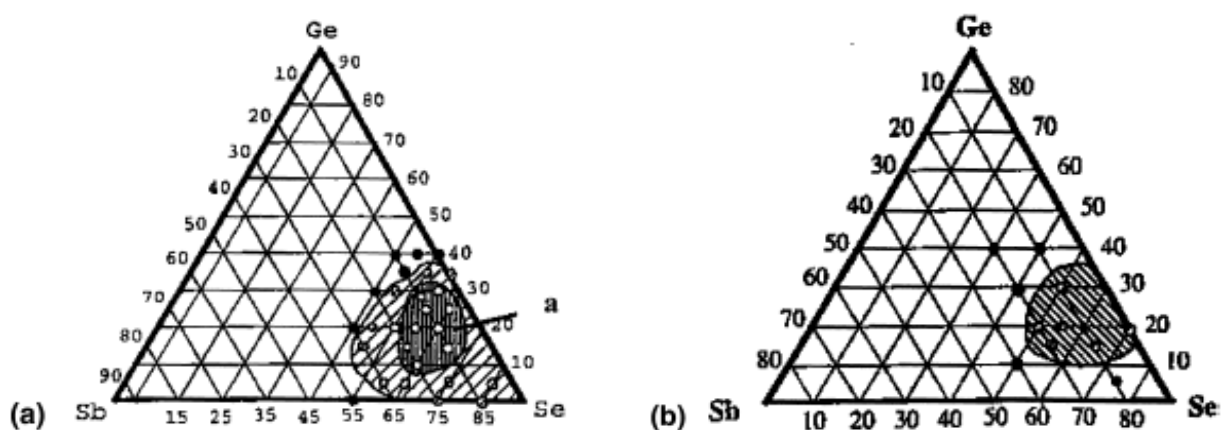
Množství Se [at.%]	ρ [g/cm^3] ± 0.02	T_g [$^\circ\text{C}$] ± 5	n_2 [$10^{-18} \text{m}^2/\text{W}$]	λ_{gap} [nm]
0	3.60	300	1.56	571
2	3.15	290	1.60	598
5	3.19	287	1.90	633
10	3.33	280	2.46	677
20	3.60	271	2.61	700
30	3.80	247	3.80	724
40	4.00	243	4.57	747



Obr. 12 Absorpční spektra skel systému $\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.18}\text{Sb}_{0.07}\text{S}_{0.7-x}\text{Se}_x$, kdy $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ [75].

2.3.2.2 Systém Ga-Ge-Sb-Se [76 - 81]

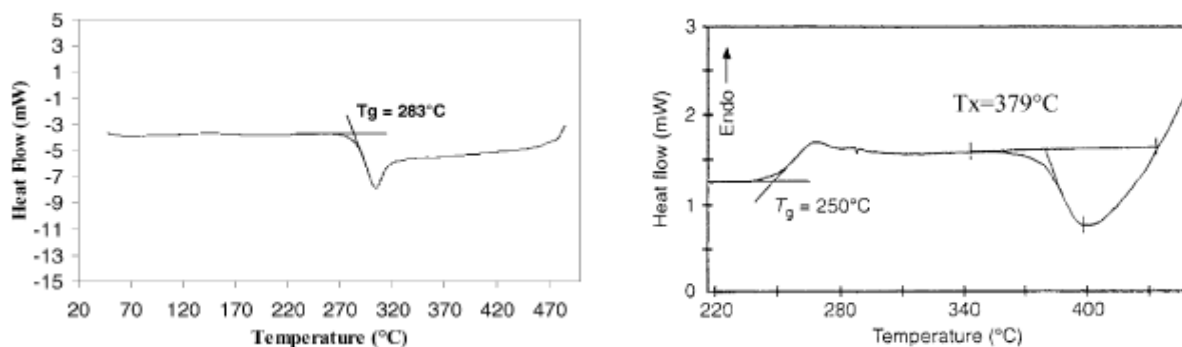
Oblast sklotvornosti skel systému Ga-Ge-Sb-Se je znázorněna pomocí ternárního systému Ge-Sb-Se s přidavkem prvku Ga. Na **obr. 13** můžeme vidět dva ternární diagramy příslušející dvou systémům s rozdílnými hodnotami koncentrace Ga (5 at.% a 10 at.%).



Obr. 13 Oblast sklotvornosti systému Ga-Ge-Sb-Se. Bod bez výplně: skelný vzorek, bod s výplní: krystalický vzorek. (a) Ga - 5 at.%; diagonální příčky - oblast sklotvornosti, vertikální příčky - oblast sklotvornosti bez krystalizace na křivkách DTA (při rychlosti ohřevu 10 °C/min) (b) Ga - 10 at.%; diagonální příčky - oblast skelného materiálu [76].

Z diagramů je zřejmé, že s rostoucí koncentrací Ga dochází ke snížení schopnosti systému Ga-Ge-Sb-Se tvořit sklo. Pro systém s více než 15-ti at.% Ga je velmi obtížné získat dostatečně velký skelný vzorek použitelný pro měření nutné k jeho charakterizaci.

Metodou DSC byly získány hodnoty teplot skelné transformace, T_g , a počátku krystalizace, T_x , pro několik skel různého složení studovaného systému (**tab. 5**, **obr. 14**, **15**).



Obr. 14 DSC analýza systémů $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ pro rychlost ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ [77, 78].

Obr. 15 DSC analýza systémů $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{55}$ pro rychlost ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ [77].

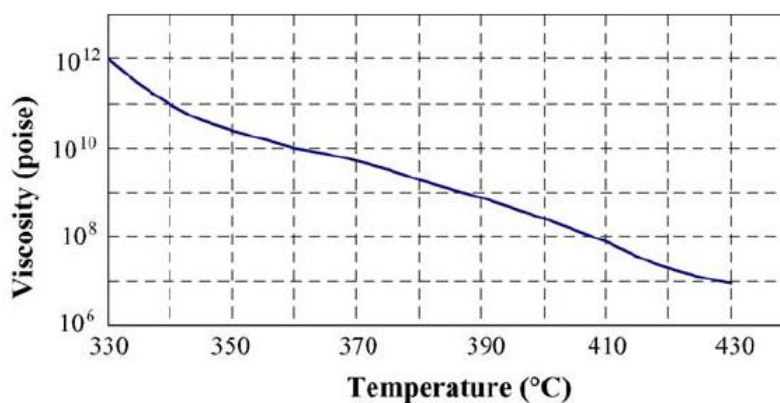
Tab. 5 Termální vlastnosti skel různého složení systému Ga-Ge-Sb-Se [76].

složení [at.%]				T_g	T_x	$T_x - T_g$
Ga	Sb	Ge	Se	[$\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$]	[$\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$]	[$\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$]
5	8	25	62	301	461	160
5	7	28	60	288	448	160
5	10	25	60	283	-	-
5	20	15	60	253	-	-
5	20	20	55	250	379	129
5	25	5	65	186	315	129
7	5	28	60	288	459	171
8	12	25	55	275	387	112
8	10	12	70	186	316	130
10	5	20	65	316	440	124
10	15	15	60	274	383	109

Z **tab. 5** je patrné, že dva systémy vykazují absenci krystalizačního pásu, a tím se řadí mezi nejstabilnější složení tohoto systému. Jmenovitě jde o skla: $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ (**obr. 14**) a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$.

Změnu viskozity s teplotou skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ znázorňuje **obr. 16**. Z pozvolné změny viskozity s teplotou lze očekávat, že zpracování tohoto skla bude relativně snadné. Teplota zpracování by se měla pohybovat v oblasti $420\text{ }^\circ\text{C}$, čemuž odpovídá interval viskozity cca $10^7 - 10^8\text{ P}$.

Mechanické vlastnosti skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ jsou příznivé pro přípravu optických vláken a souhrnně je uvádí následující **tab. 6**.

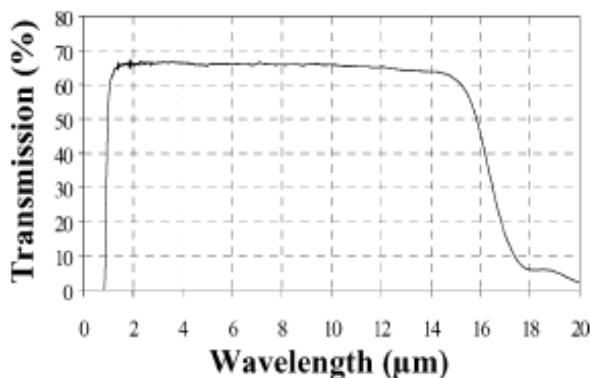


Obr. 16 Teplotní závislost viskozity skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [78].

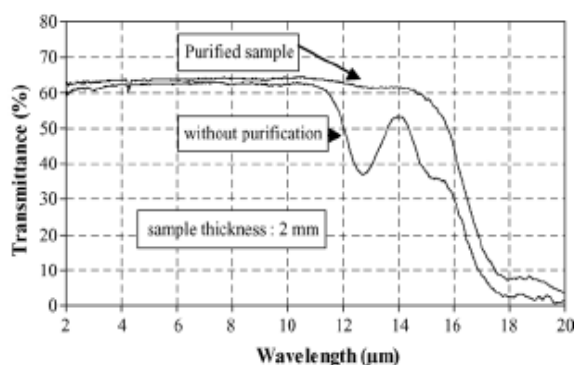
Tab. 6 Mechanické vlastnosti systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [76].

Konst. Elasticity [GPa]	Youngův modul [GPa]	Poissonova konstanta	Termální expanzní koeficient [K ⁻¹]	Měrná hmotnost [g/cm ³]
9.5 ± 0.1	23.9 ± 0.3	0.269 ± 0.005	155 ± 10^{-7}	4.69 ± 0.02

Oblast optické propustnosti skel tohoto systému leží v oblasti mezi $2 - 14\text{ }\mu\text{m}$ (**obr. 17**). Z **obr. 18** je zřejmé, že výrazný vliv na propustnost v oblasti DAH má přítomnost nečistot - absorpčního pásu v oblasti $12.8\text{ }\mu\text{m}$, který je způsoben přítomností kyslíku, náleží vazbě Ge-O. Za speciálních podmínek a aparatury však lze připravit sklo vykazující dobrou propustnost světla až do oblasti $14 - 15\text{ }\mu\text{m}$.

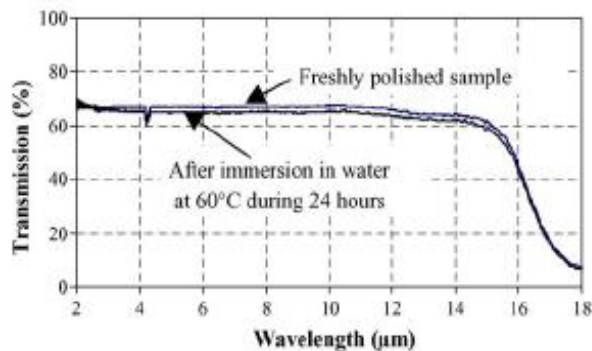


Obr. 17 Optická propustnost skel systému Ga-Ge-Sb-Se, jmenovitě $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [79].



Obr. 18 Vliv nešišot na propustnost v oblasti DAH pro systémú Ga-Ge-Sb-Se [80].

Sklo $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ je vysoce odolné vůči zředěným roztokům kyselin (50 hodin, 1 mol/l HCl nebo HNO_3). Vůči koncentrovaným kyselinám (10 mol/l HCl nebo HNO_3) však svou odolnost ztrácí a jeho optická propustnost velmi rychle klesá v závislosti na době setrvání skla v kyselině. Zásadité roztoky mají na toto sklo výraznější (negativní) vliv již při nízkých koncentracích (1 mol/l). Sklo bylo ponořeno na 24 hodin do vody o teplotě 60 °C. Propustnost skla v infračervené oblasti světla před testem a po něm nezaznamenala výrazné změny (**obr. 19**), proto můžeme toto sklo považovat za stabilní.



Obr. 19 Změna optické propustnosti skel systému Ga-Ge-Sb-Se ve vodním prostředí o teplotě 60 °C [78].

3.0 Experimentální část

3.1 Příprava studovaných materiálů

3.1.1 Výchozí suroviny a syntéza skel

Pro syntézu studovaných chalkogenidových skel bylo použito prvků gallia - Ga, germánia - Ge, antimonu - Sb a selenu - Se polovodičové čistoty, neboť vlastnosti těchto materiálů mohou být ovlivněny i stopovým množstvím nečistot. Jako dopant základní matrice byl zvolen prvek praseodym - Pr o čistotě 3N (Sigma-Aldrich).

K přípravě všech studovaných systémů bylo použito přímé syntézy z prvků. Syntézy skel byly prováděny v předem vyčištěných křemenných ampulích. Křemenné ampule byly vyčištěny ponořením do směsi HCl a HNO₃ (v objemovém poměru 3:1) po dobu 24 hodin. Následně omyty destilovanou a redestilovanou vodou a po té vysušeny ve vakuové sušárně. Do takto připravených křemenných ampulí byly v odpovídajících předem vypočtených množstvích naváženy prvky příslušných systémů 100-x(Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀)xPr₂Se₃ a 100-x(Ga₅Ge₁₅Sb₂₀Se₆₀)xPr₂Se₃, kde $x = 0$ až 1 mol.% Pr (navážka Pr se pohybuje mezi 0.1 až 2 hm.%). Celkové navážky připravovaných vzorků byly 6 g až 10 g.

Vlastní syntézy chalkogenidových skel byly prováděny v elektrické odporové peci. V prvním kroku byly ampule zahřívány po dobu 16 hodin při teplotě 960 °C za současného kývání pece a následně kaleny na vzduchu. Poté následovala temperance připravených skel (v ampulích) při teplotě $T_g - 20$ °C po dobu tří hodin.

3.1.2 Broušení, leštění a skladování skel

Pro optické měření bylo nutno objemové vzorky vyleštit. Příprava planparalelních leštěných destiček probíhá v několika krocích na elektrické leštičce *Buehler Minimet 1000*:

- příprava planparalelních destiček za pomoci brusné suspenze prášku karbidu křemíku *F 600 - 1 000* se střední velikostí částic cca 4.5 μm v ethanolu na skleněné podložce,
- vlastní leštění planparalelní destičky komerční suspenzí POLIMAX I. na sametové podložce.

Pro měření viskozity metodou transversálního toku byly získané objemové vzorky skel (poloměr R přibližně 5 mm) rozřezány na planparalelní destičky o tloušťce 0.2 až 0.5 mm.

Připravené objemové vzorky skel byly skladovány v suchém, bezprašném a temném prostředí exikátoru při pokojové teplotě.

3.2 Použité experimentální metody

3.2.1 Stanovení měrné hmotnosti vzorků

Měrná hmotnost připravených skel, ρ_s , byla stanovena hydrostatickou a pyknometrickou metodou.

- Hydrostatická metoda:

$$\rho_s = \frac{\rho_l m_1}{m_1 - m_2}, \quad (17)$$

kde m_1 je hmotnost vzorku na vzduchu, m_2 je hmotnost vzorku v kapalině, ρ_l je hustota známé kapaliny. Kapalinou známé měrné hmotnosti byl zvolen toluen.

- Pyknometrická metoda:

$$\rho_s = \frac{m_1}{m_1 + m_2 - m_3} (\rho_1 - \rho_2) + \rho_2, \quad (18)$$

kde m_1 je hmotnost vzorku na vzduchu, m_2 je hmotnost pyknometru s rozpouštědlem (toluen), m_3 je hmotnost pyknometru s rozpouštědlem (toluen) a vloženým vzorkem, ρ_1 je hustota rozpouštědla (toluen), ρ_2 je hustota vzduchu za podmínek $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $p = 10^5 \text{ Pa}$.

3.2.2 Stanovení termických vlastností

Pro stanovení teplot skelné transformace, T_g , studovaných skel bylo použito metody diferenciální termické analýzy (DTA) s použitím DTA analyzátoru R.M.I.-DTA 03. Měření byla provedena na prášcích studovaných skel (cca 50 mg) zatavených v evakuovaných křemenných ampulích v teplotním rozsahu 25 - 700 $^\circ\text{C}$. Pro měření bylo použito rychlosti ohřevu 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Teploty skelné transformace, T_g , studovaných skel byly dále s větší přesností stanoveny metodou diferenciální skenovací kalorimetrie DSC pomocí přístroje DSC 12E Mettler Toledo. Připravená skla v podobě prášku (cca 15 - 20 mg) byla měřena v tlakově uzavřených hliníkových kelímcích v teplotním rozsahu 40 - 400 $^\circ\text{C}$, rychlostí 10 a 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Termogramy byly zpracovány softwarem Pyris.

3.2.3 Stanovení viskozity

Viskozita studovaných skel a jejich podchlazených tavenin byla měřena pomocí termomechanického analyzátoru TMA CX02R (R.M.I, ČR) [82] dvěma různými metodami, tj. penetrační metodou a metodou transversálního toku.

3.2.3.1 Penetrační metoda

Penetrační metoda byla použita pro měření širší oblasti viskozit $10^7 - 10^{12}$ Pa s. Při této metodě bylo jako indentoru použito korundové polokoule o průměru 3.98 mm a ocelového válce o průměru 1mm. Penetrační síla indentoru působícího na vzorek (10 - 300 mN) a čas izotermní penetrace (30 - 5000 min) byly voleny v závislosti na hodnotě viskozity měřeného vzorku.

Viskozita při penetraci kulovým indentorem lze vypočítat dle následujícího vztahu [83]:

$$\eta = \frac{9}{32\sqrt{2R}} \frac{Ft}{h^{3/2}}, \quad (19)$$

kde R je poloměr indentoru, F je aplikovaná síla, h je hloubka penetrace a t je čas pro danou hloubku penetrace.

Viskozita při penetraci válcovým indentorem lze vypočítat dle následujícího vztahu [84]:

$$\eta = \frac{F}{8R(dh/dt)}, \quad (20)$$

kde R je poloměr indentoru, F je aplikovaná síla, dh/dt je rychlost penetrace válcového indentoru.

3.2.3.2 Metoda transversálního toku

Metoda je založena na stlačování cylindrického vzorku studovaných skel mezi dvěma paralelními korundovými pláty. Tato metoda je aplikovatelná pro oblast viskozit $10^4 - 10^{10}$ Pa s. V naší práci byla tato metoda použita pouze pro viskozity pod 10^7 Pa s, kde nemohla být využita penetrační metoda. Vztah pro výpočet viskozity vzorku v oblasti nižších viskozit $10^4 - 10^7$ Pa s vychází z rovnic toku pro cylindrický vzorek [85]:

$$\eta = \frac{2\pi Fh^5}{3V(dh/dt)(2\pi h^3 + V)}, \quad (21)$$

kde F je síla aplikovaná na vzorek, h je výška vzorku a dh/dt je rychlost deformace a V je objem vzorku.

3.2.4 Stanovení indexu lomu

Hodnoty indexu lomu studovaných skel byly ve spektrální oblasti 500 - 1500 nm získány elipsometrickou metodou pomocí spektrálního elipsometru VB-250, VASE, Woollam. Pro analýzu elipsometrických dat bylo využito Cauchyho vztahu [86] pro disperzi indexu lomu. Pro spektrální oblast 1500 - 4500 nm byly hodnoty indexu lomu interpolovány použitím Cauchyho vztahu.

3.2.5 Měření Ramanových spekter

Ramanova spektra studovaných skel byla měřena za použití FT/IR spektrometru IFS 55 EQUINOX (Bruker) (7500 - 400 cm^{-1}) vybaveným Ramanovým nástavcem FRA-106 metodou zpětného rozptylu (3500 - 500 cm^{-1}) s buzením na 1064 nm (Nd:YAG laser s vlnovou délkou excitačního záření 1064 nm). Vysoká citlivost přístroje je dána použitím Ge detektoru, chlazeného kapalným dusíkem.

Experimentálně získané intenzity Ramanových spekter jsou teplotně závislé. Pro korekci teplotně závislých fononových hladin byla spektra redukována za použití Gammon - Shukerovy rovnice [87]:

$$I^{red}(\omega) = (\omega_L - \omega)^{-4} \cdot \omega \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right) \cdot I(\omega), \quad (22)$$

kde $I^{red}(\omega)$ je redukováná ramanova intenzita, ω_L a ω frekvence excitačního resp. rozptýleného záření, T teplota, k Boltzmannova konstanta a $I(\omega)$ naměřená intenzita ramanova signálu.

Získaná redukováná Ramanova spektra byla softwarově rozložena na jednotlivé pásy pomocí „peak fitting modulu“ (Origin 6) metodou „Psvogt2“ dle rovnice:

$$y = A \cdot \left[mu \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{w_L}{4(x-xc)^2 + w_L^2} + (1-mu) \cdot \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w_G} \cdot e^{-\frac{4 \ln 2}{w_G^2}(x-xc)^2} \right], \quad (23)$$

kde A je amplituda, xc poloha středu pásu, w_G pološířka Gaussovy křivky, w_L pološířka Lorentzovy křivky, y intenzita a x vlnčet.

Ramanova spektra všech studovaných skel byla měřena při pokojové teplotě. U vybraných studovaných skel dotovaných ionty Pr^{3+} byla měřena teplotní závislost Ramanových spekter v teplotním intervalu -168 °C až +127 °C.

3.2.6 Stanovení optické propustnosti a spektrální závislosti reflektivity

Ke stanovení optické propustnosti studovaných skel ve viditelné (VIS) a blízké infračervené (NIR) oblasti spektra elektromagnetického záření byl použit dvoupaprskový spektrofotometr Jasco V-570 (UV-VIS-NIR, 200 - 2500 nm) a spektrofotometr Perkin Elmer Lambda (UV-VIS, 200 - 2500 nm). Závislosti optické propustnosti studovaných skel ve střední infračervené (MID) oblasti spektra elektromagnetického záření ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ tj. 2.5 - 25 μm) byly měřeny spektrofotometrem BioRad FTS 175C. Měření optické propustnosti byla prováděna na oboustranně vyleštěných planparalelních destičkách připravených skel tloušťky 0.2 - 2.4 mm. Měření optické propustnosti všech studovaných skel byla prováděna při pokojové teplotě. U vybraných skel dotovaných ionty Pr^{3+} byla studována teplotní závislost optické propustnosti v teplotním intervalu $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ až $+127 \text{ }^\circ\text{C}$ s použitím kryostatu Optistat CF-V, OXFORD INSTRUMENTS.

K měření reflektivity ve vzdálené infračervené (FAR) oblasti spektra elektromagnetického záření ($500 - 100 \text{ cm}^{-1}$, tj. 20 - 100 μm) byl použit spektrofotometr BioRad FTS 45. Optická reflektivita byla studována na jednostranně vyleštěných planparalelních destičkách, jejichž druhá strana byla zbroušena a začerněna. Měření optické reflektivity byla prováděna při pokojové teplotě.

3.2.7 Měření fotoluminiscence

Fotoluminiscence studovaných skel dotovaných ionty Pr^{3+} byla měřena při laboratorní teplotě pomocí FT/IR spektrometru IFS 55 EQUINOX (Bruker) ($7500 - 400 \text{ cm}^{-1}$) s rozšířením pro dalekou IČ oblast ($450 - 50 \text{ cm}^{-1}$) vybaveným Ramanovým nástavcem FRA-106 ($3500 - 500 \text{ cm}^{-1}$) s buzením na 1064 nm. Lumíniscence v blízké infračervené oblasti spektra (1200 - 1700 nm) byla detekována vysoce citlivým Ge detektorem chlazeným kapalným dusíkem. Dále byl použit laditelný laser s optickým parametrickým oscilátorem (základní opakovací frekvence 10 Hz (měnitelná), délka výstupního laserového pulsu 5 ns, průměrný výkon cca 10 mW).

Fotoluminiscenční spektra vybraných studovaných skel dotovaných ionty Pr^{3+} byla rovněž měřena v teplotním intervalu $-168 \text{ }^\circ\text{C}$ až $+127 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.8 Ostatní použité experimentální metody

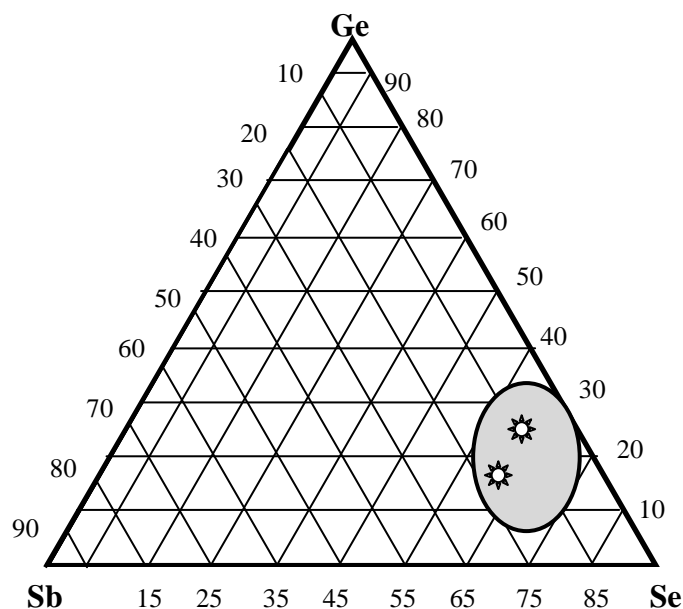
Snímky objemových vzorků byly pořízeny skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-5500LV. Kvantitativní analýzy připravených vzorků byly provedeny rentgenovým energiově disperzním (EDX) mikroanalyzátozem IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10).

Rentgenová difrakční analýza studovaných materiálů byla provedena na přístroji ZHG 14B (Cu antikatoda, Ni filtr) na prášcích připravených skel.

4.0 Výsledky a diskuse

4.1 Studované vzorky

Skla systému Ga-Ge-Sb-Se(S) byla studována v několika pracích [71 - 81]. Při výběru nejvhodnějších složení skel systému Ga-Ge-Sb-Se pro dotaci iontem vzácné zeminy, jmenovitě iontem Pr^{3+} , je vycházeno z údajů uvedených zejména v pracích [76 - 78]. V práci [76] je oblast sklotvornosti skel systému Ga-Ge-Sb-Se znázorněna pomocí ternárního systému Ge-Sb-Se s přidavkem prvku Ga (**obr. 13**). Z této práce vyplývá, že dva vzorky s obsahem 5 at.% Ga patří díky absenci krystalizačního pásu (**tab. 5**) mezi nejstabilnější složení tohoto systému. Jmenovitě jde o skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$, které v naší práci byly zvoleny jako skelná matrice pro dotaci iontem Pr^{3+} (**obr. 20**).



Obr. 20 Diagram ternárního systému Ge-Sb-Se s přidavkem Ga - 5 at.%. Šedivá plocha - oblast sklotvornosti systému Ga-Ge-Sb-Se bez krystalizace na křivkách DTA (při rychlosti ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C/min}$). Hvězdičky vyznačují složení studovaných skel $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$.

Přímou syntézou z prvků a následným chlazením na vzduchu byly připraveny objemové vzorky o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (kde $x = 0 - 1$) (**tab. 7**). Všechny syntetizované objemové vzorky jsou sklovitého vzhledu lasturovitého lomu a tmavě černé barvy. Skelná povaha a homogenita těchto vzorků byla určena pomocí optické propustnosti, rentgenové strukturní analýzy a elektronového mikroskopu.

Podarilo se připravit vzorky homogenních skel obsahujících až 0.6 mol.% Pr_2Se_3 v případě systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a vzorky homogenních skel obsahujících maximálně 0.1 mol.% Pr_2Se_3 v případě systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$. Z výsledků měření plošného

rozdělení obsahu jednotlivých prvků na hranách a leštěných plochách vzorků pomocí metody EDX a elektronového mikroskopu je patrné, že během přípravy vzorků nedochází v těchto sklech k segregaci složek, neboli byla připravena skla s rovnoměrným rozložením jednotlivých prvků. Za důkaz amorfního stavu studovaných objemových vzorků bylo považováno několik faktorů:

- nepřítomnost krystalků na snímcích pořízených optickým mikroskopem, v některých případech elektronovým mikroskopem (**obr. 21**).
- nepřítomnost jakýchkoli difrakčních linií v difraktogramech prášků připravených skel s dotací i bez dotace iontem Pr^{3+} (**obr. 23a, b**).
- vysoká optická propustnost bez známek rozptýlu (viz kap. 4.7).

Vzorky pro $x = 1$ se pro oba systémy nepodařilo připravit ve formě skla. Dále se nepodařilo v amorfním stavu připravit objemový vzorek o složení $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$, což potvrzují snímky z elektronového mikroskopu (**obr. 22a, b, c**). Na snímcích (**obr. 22b, c**) jsou patrné krystaly. Z výsledků měření plošného rozdělení prvků uvnitř a vně krystalů, pomocí metody EDX a elektronového mikroskopu, je patrné, že ke krystalizaci vzorků došlo zejména díky přítomnosti vyššího množství prvku Pr, než se bylo možné ve studovaných systémech rozpustit (**tab. 8**). Z porovnání množství Pr v krystalu vzorku $99(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})1\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (20.23 at.%) a $99(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})1\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (29.10 at.%) vyplývá, že systém $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ má schopnost rozpouštět Pr do vyšších koncentrací, což potvrzuje **tab. 8**. Krystalickou fázi obsahoval i vzorek o složení $99.8(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.2\text{Pr}_2\text{Se}_3$, a protože její přítomnost byla prokázána pouze měřením optické propustnosti v infračervené oblasti spektra, lze usuzovat na přítomnost velmi malých krystalů (≤ 1000 nm).

Tab. 7 Seznam připravených vzorků.

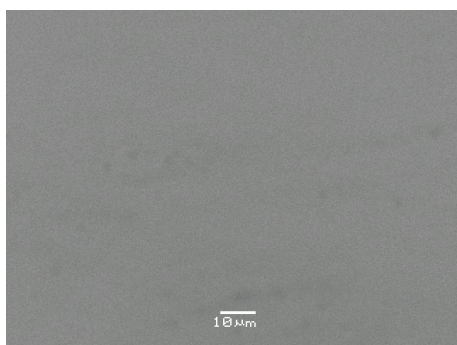
Složení vzorku	Forma	Kvantitativní analýza EDAX [at.%] [•]			
		Ga	Ge	Sb	Se
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$	sklo	4.78	24.09	11.00	60.13
$99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$	sklo	5.11	24.60	9.89	60.40
$99.9(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.1\text{Pr}_2\text{Se}_3$	sklo	5.16	23.98	9.38	61.48
$99.8(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.2\text{Pr}_2\text{Se}_3$	sklo	5.04	23.02	10.52	61.42
$99.7(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.3\text{Pr}_2\text{Se}_3$	sklo	4.55	24.34	10.28	60.83
$99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$	sklo	5.28	23.02	9.16	62.54
$99.4(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.6\text{Pr}_2\text{Se}_3$	sklo	4.42	23.98	10.83	60.77
$99(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})1\text{Pr}_2\text{Se}_3$	-				
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$	sklo	4.83	16.10	19.02	60.05
$99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$	sklo	5.34	14.75	18.45	61.46
$99.9(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.1\text{Pr}_2\text{Se}_3$	sklo	5.13	13.99	20.65	60.23
$99.8(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.2\text{Pr}_2\text{Se}_3$	-				
$99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$	-				
$99(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})1\text{Pr}_2\text{Se}_3$	-				

[•] Prvek Pr nebyl analyzován - důvodem je jeho nízká koncentrace, která je pod mezí stanovitelnosti.

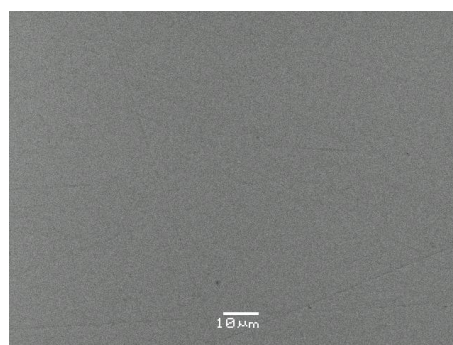
Tab. 8 Kvantitativní analýza rentgenovým energiově disperzním (EDX) mikroanalyzátozem krystalických vzorků.

Složení vzorku	Kvantitativní analýza EDX [at.%] [•]				
	Ga	Ge	Sb	Se	Pr
matrice	4.50	23.48	11.86	60.16	- [•]
$99(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})1\text{Pr}_2\text{Se}_3$ krystal	2.83	16.94	2.49	57.51	20.23
$99(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})1\text{Pr}_2\text{Se}_3$ krystal	3.27	10.65	6.74	50.24	29.10
matrice	5.25	14.28	20.39	60.08	- [•]

[•] Prvek Pr nebyl v okolí krystalu analyzován - důvodem je jeho nízká koncentrace, která je pod mezí stanovitelnosti.

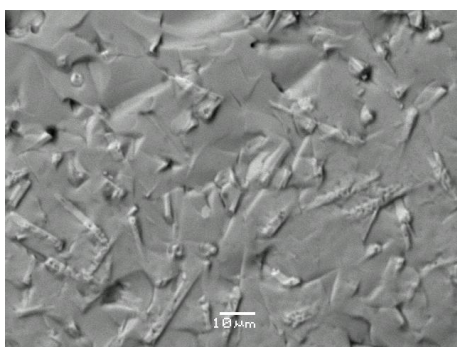


a) $99.4(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.6\text{Pr}_2\text{Se}_3$

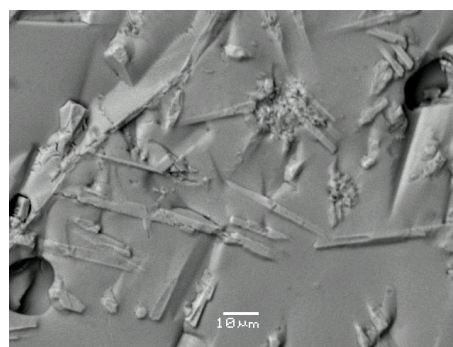


b) $99.9(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.1\text{Pr}_2\text{Se}_3$

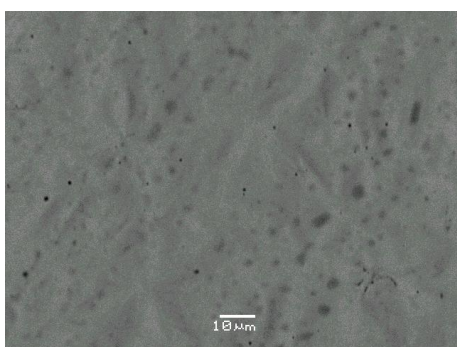
Obr. 21 Snímky z elektronového mikroskopu - skelné vzorky s nejvyšší koncentrací Pr^{3+} iontu, které se podařilo připravit pro studované systémy $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$.



a) $99(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})1\text{Pr}_2\text{Se}_3$

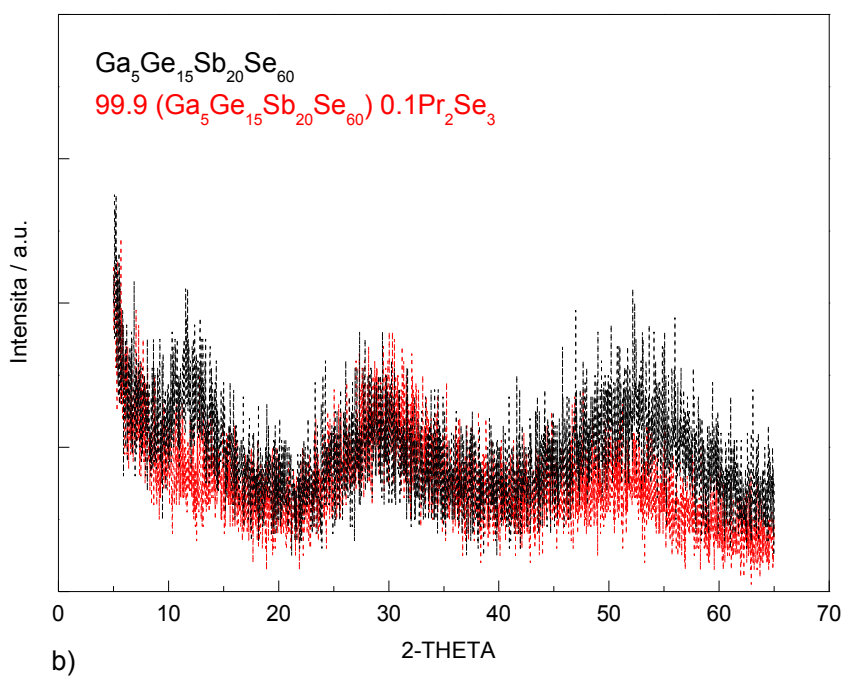
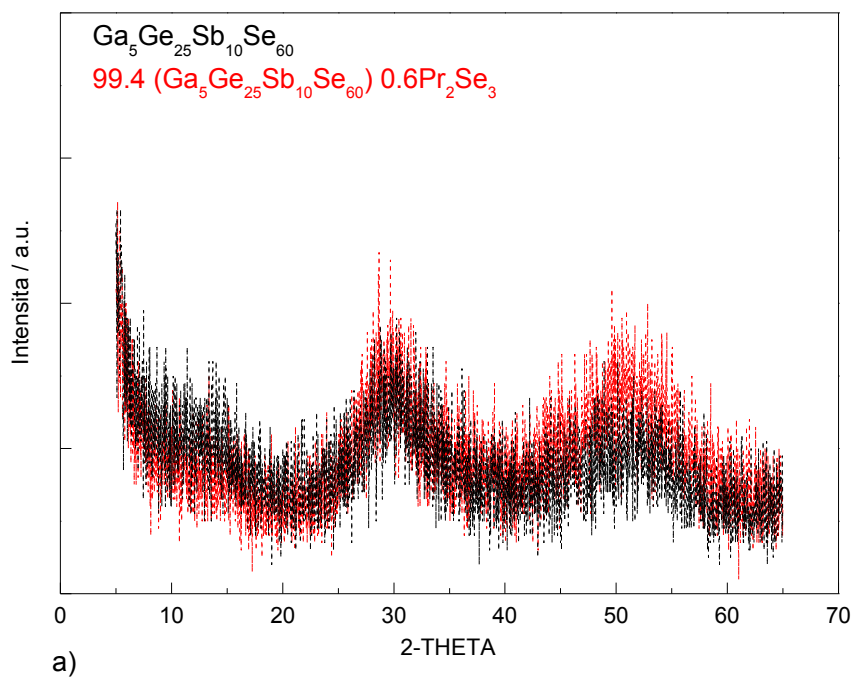


b) $99(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})1\text{Pr}_2\text{Se}_3$



c) $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$

Obr. 22 Snímky z elektronového mikroskopu - krystalické vzorky.



Obr. 23 Difraktogramy vybraných vzorků.

4.2 Měrné hmotnosti skel

Hodnoty měrné hmotnosti skel, ρ , systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaného Pr^{3+} ionty se pohybují v rozmezí 4.74 - 5.10 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ v závislosti na obsahu Ge, Sb nebo Pr ve studovaných vzorcích (**tab. 9**).

Dotace iontem Pr^{3+} nemá na hodnoty měrné hmotnosti připravených skel výrazný vliv.

S rostoucím podílem Sb (s klesajícím podílem prvku Ge) v systému Ga-Ge-Sb-Se dochází k růstu měrné hmotnosti studovaných skel. To odpovídá hodnotám měrných hmotností dříve publikovaných systémů $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{14}\text{Se}_{70}$ (4.69 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [88] a $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{Se}_{70}$ (4.55 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [89], kde se měrná hmotnost skel systému Ge-Sb-Se také mění v závislosti na poměru prvků Ge:Sb.

Získané hodnoty měrných hmotností pro dotovaná skla $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (kde $x = 0.03 - 0.6$) $\rho = 4.75 - 4.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ jsou srovnatelné s již publikovanou hodnotou pro sklo nedotované $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ (4.69 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [76]).

Tab. 9 Měrné hmotnosti skel, ρ , systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaného Pr^{3+} ionty.

Složení vzorku	ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$	4.74
99.97($\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$)0.03 Pr_2Se_3	4.75
99.9($\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$)0.1 Pr_2Se_3	4.77
99.8($\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$)0.2 Pr_2Se_3	4.76
99.7($\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$)0.3 Pr_2Se_3	4.79
99.5($\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$)0.5 Pr_2Se_3	4.80
99.4($\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$)0.6 Pr_2Se_3	4.82
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$	5.05
99.97($\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$)0.03 Pr_2Se_3	5.01
99.9($\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$)0.1 Pr_2Se_3	5.10
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [76]	4.69
$\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{14}\text{Se}_{70}$ [88]	4.69
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{Se}_{70}$ [89]	4.55

4.3 Termické vlastnosti skel

Termické vlastnosti skel, hodnoty charakteristických teplot (teplota skelné transformace, T_g , teplota krystalizace, T_x , a teplota tání, T_m) systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaného Pr^{3+} ionty byly studovány metodou diferenciální termické analýzy (DTA) a metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).

Typické záznamy diferenciální termické analýzy (DTA) pro vybrané vzorky skel jsou uvedeny na **obr. 24, 25**. Z DTA křivek byly odečteny hodnoty teplot skelné transformace, T_g . Křivky dalších studovaných skel jsou prakticky totožné, proto nejsou uvedeny. Hodnoty teplot skelné transformace, T_g , získané DTA metodou studovaných skel byly také zjišťovány pomocí metody DSC.

Při zahřívání studovaných vzorků dochází pouze k jedné, okem viditelné enthalpické změně. Endotermní změna je spojena s transformací sklovitého materiálu a charakterizuje ji teplota T_g . Hodnoty T_g skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ vycházející z DTA analýzy se pohybují v rozmezí teplot 277 - 286 °C a skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ v rozmezí teplot 249 - 253 °C. Při použití DSC analýzy a rychlosti ohřevu 10 °C/min se hodnoty teplot T_g skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{25}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ pohybují v rozmezí 274 - 288 °C a skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Sb}_{20}\text{Ge}_{15}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ v rozmezí 248 - 253 °C. Pro rychlost ohřevu 20 °C/min se hodnoty T_g skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{25}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ pohybují v rozmezí 281 - 396 °C a skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Sb}_{20}\text{Ge}_{15}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ v rozmezí 254 - 260 °C. Získané hodnoty T_g vybraných studovaných skel jsou souhrnně uvedeny v **tab. 10**. Z **tab. 10** je patrné, že hodnoty T_g studovaných skel rostou s rostoucím obsahem dopantu ve skelné matici.

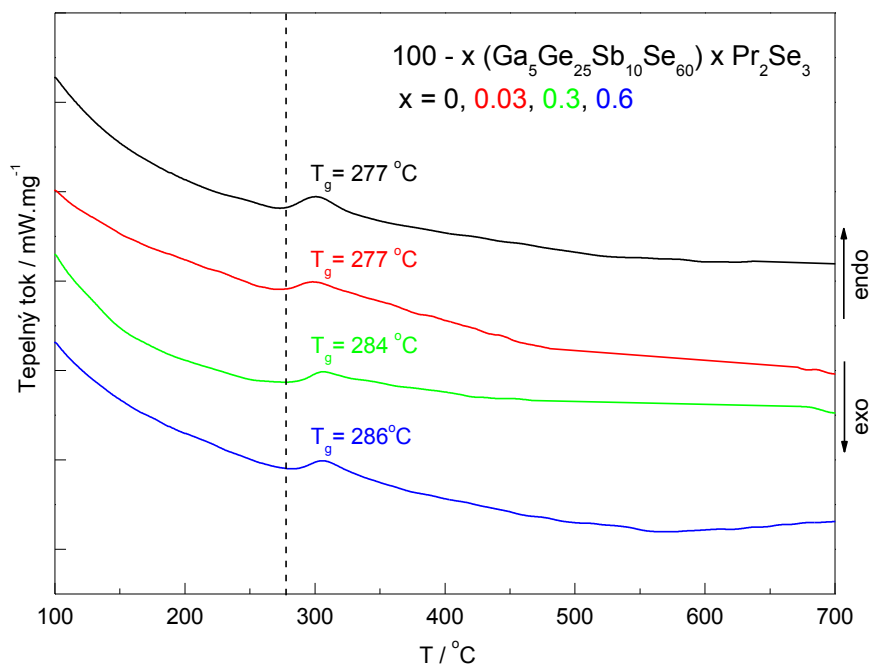
Z křivek DTA všech studovaných skel systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaných Pr^{3+} ionty je dále zřejmá absence krystalizačního, exotermického, píku. Díky absenci krystalizačního píku lze usuzovat, že studovaná dotovaná skla budou stabilní.

Druhá, endotermní změna, objevující se obvykle na křivkách DTA, odpovídá teplotě tání, T_m . Skla systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaná Pr^{3+} ionty však nemají definovanou teplotu tání na křivkách DTA. Z toho lze usoudit, že dochází k pozvolnému tání skel obou systémů a nelze tedy s přesností označit jejich pravděpodobný začátek tání, T_m .

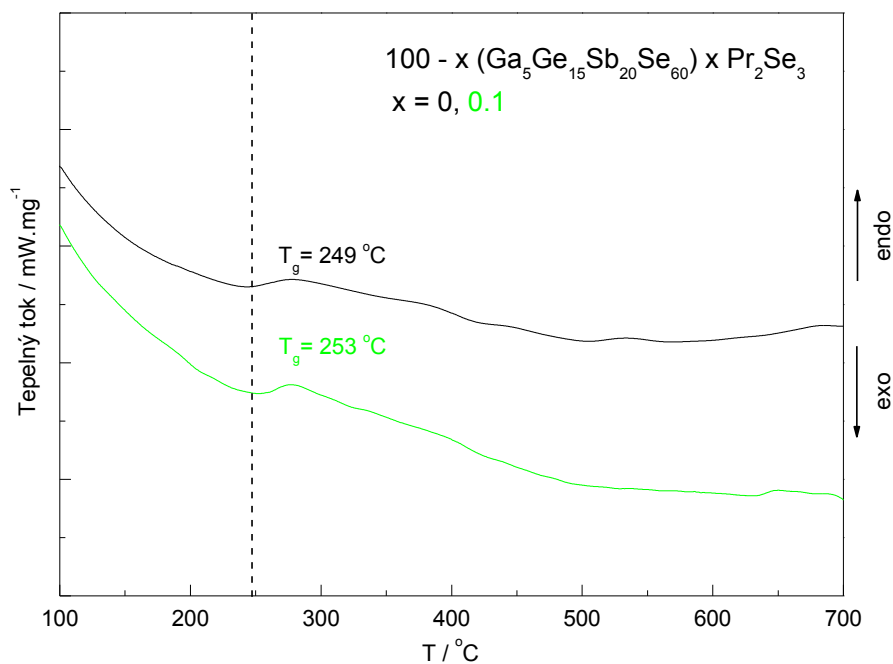
Termické vlastnosti nedotovaných skel systému Ga-Ge-Sb-Se byly studovány v práci [76, 77]. Nalezené hodnoty T_g systému $\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{25}\text{Se}_{60}$ (283 °C) a $\text{Ga}_5\text{Sb}_{20}\text{Ge}_{15}\text{Se}_{60}$ (253 °C) jsou srovnatelné s našimi výsledky pro skla dotovaná Pr^{3+} ionty. V práci [76] byla také popisována absence krystalizačního píku u nedotovaných skel $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$, což dle našich výsledků platí i pro skla dotovaná. Z tohoto lze usoudit, že dotací Pr^{3+} ionty neztrácejí skla na stabilitě.

Tab. 10 Výsledky termické analýzy studovaných skel systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaného Pr³⁺ ionty.

Složení vzorku	T_g (DSC) [°C] rychlost ohřevu		T_g (DTA) [°C] rychlost ohřevu
	10 °C/min	20 °C/min	10 °C/min
Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₀	275	287	277
99.97(Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₀)0.03Pr ₂ Se ₃	276	281	277
99.9(Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₀)0.1Pr ₂ Se ₃	274	283	274
99.8(Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₀)0.2Pr ₂ Se ₃	279	286	283
99.7(Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₀)0.3Pr ₂ Se ₃	285	291	284
99.5(Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₀)0.5Pr ₂ Se ₃	286	396	286
99.4(Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₀)0.6Pr ₂ Se ₃	288	396	286
Ga ₅ Ge ₁₅ Sb ₂₀ Se ₆₀	248	256	249
99.97(Ga ₅ Ge ₁₅ Sb ₂₀ Se ₆₀)0.03Pr ₂ Se ₃	248	254	251
99.9(Ga ₅ Ge ₁₅ Sb ₂₀ Se ₆₀)0.1Pr ₂ Se ₃	253	260	253
<i>Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀ [76]</i>	283	-	-
<i>Ga₅Ge₁₅Sb₂₀Se₆₀ [76]</i>	253	-	-



Obr. 24 DTA křivky skel o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$.



Obr. 25 DTA křivky skel o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$.

4.4 Viskozita

Pro skla systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0, 0.03, 0.2, 0.6$) byly měřeny teplotní závislosti viskozit v oblasti $10^6 - 10^7$ Pa s (rovnice (21), kap. 3.2.3.2 [85]), které jsou rozhodující pro tažení vláken [90]. Ze získaných teplotních závislostí viskozit bylo patrné, že dotace prvky vzácné zeminy nemá významný vliv na jejich polohu ani tvar. Teplotní závislost viskozity studovaných skel, od teploty skelné transformace, T_g (10^{12} Pa s), do teploty odpovídající viskozitě spodní hranice oblasti tažení vláken (10^5 Pa s), bylo možno popsat pomocí závislosti vybraného studovaného skla $99.8(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.2\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (obr. 26). Tento rozsah viskozit byl proměřen kombinací metody penetrační ($10^7 - 10^{12}$ Pa s) a metody transverzálního toku ($10^5 - 10^7$ Pa s) (kap. 3.2.3) [82 - 85].

Získaná závislost viskozity na teplotě odpovídá rovnici Arrheniova typu:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right), \quad (24)$$

kde η_0 je předexponenciální faktor, E_η je aktivační energie viskózního toku, R je univerzální plynová konstanta a T je teplota. Linie na obr. 26 znázorňuje nejlepší fit experimentálních dat s použitím rovnice (24). Z měření vyplývá, že teplotní interval v oblasti viskozit ($10^6 - 10^7$ Pa s) vhodný pro tažení vláken pro skla systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ dotovaného Pr^{3+} ionty leží v oblasti teplot 340 - 365 °C. Nalezená teplota skelné transformace, T_{12} , pro viskozitu 10^{12} Pa s, je uvedena v tab. 11, v které jsou pro srovnání uvedeny hodnoty příslušející systému $(\text{GeSe}_2)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.2}$ [91]. Hodnota $T_{12} = 272$ °C je o 7 °C nižší, než je teplota skelné transformace $T_g = 279$ °C získané metodou DSC pro sklo $99.8(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.2\text{Pr}_2\text{Se}_3$, což můžeme brát jako ověření přesnosti a správnosti našeho měření.

Teplotní interval vhodný pro tažení vláken skel systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ dotovaného Pr^{3+} ionty byl stanoven na základě teplotní závislosti viskozity skla $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ získané v oblasti $10^5 - 10^7$ Pa s (obr. 26). Teplotní interval vhodný pro tažení vláken pro tento systém leží v oblasti teplot 299 - 322 °C. Protažením nejlepšího fitu experimentálních dat do oblasti viskozit odpovídajících teplotě skelné transformace, T_g , získáme teoretickou hodnotu teploty skelné transformace, $T_{12} = 239$ °C (tab. 11).

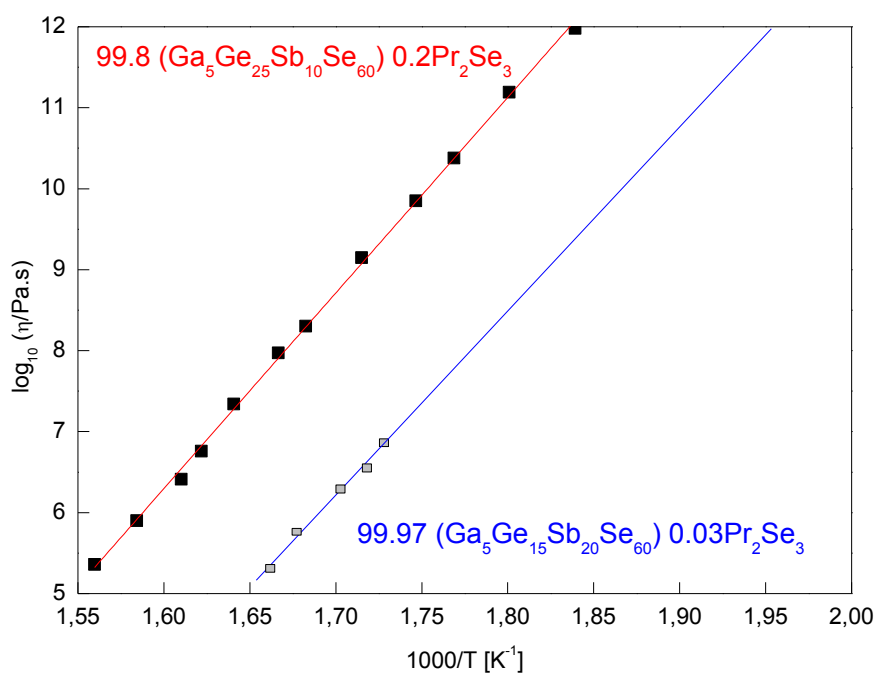
Ze získaných závislostí a z nich stanovených teplotních intervalů vhodných pro tažení vláken pro skla systémů $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ dotovaných Pr^{3+} ionty lze pozorovat, že s rostoucím podílem Sb:Ge dochází k posunu teplotního intervalu k nižším teplotám. Tento trend byl pozorován i u skel systému $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ [91], v kterém dochází také se zvyšováním podílu Sb:Ge ke snižování hodnoty viskozity pro danou teplotu. Dotovaná skla systému $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ však oproti systému Ga-Ge-Sb-Se vykazují v oblasti viskozit 10^5 Pa s výrazný sklon ke krystalizaci. Což potvrzuje fakt, že s přidavkem Ga do skelné matrice dochází k potlačení krystalizace vlivem zvýšení rozpustnosti iontů vzácné zeminy a že dotovaná skla systému Ga-Ge-Sb-Se vykazují vysokou stabilitu při přípravě vláken.

Získaný teplotní interval, vhodný pro tažení vláken, pro skla systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ dotovaného Pr^{3+} ionty můžeme porovnat s již dříve publikovanými intervaly pro nedotované systémy $\text{Ga}_2\text{Ge}_{30}\text{Sb}_8\text{Se}_{55}\text{S}_5$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [78, 92] (**tab. 11**). Teplotní interval v oblasti viskozit $10^5 - 10^7$ Pa s ($370 - 390$ °C) nedotovaného systému $\text{Ga}_2\text{Ge}_{30}\text{Sb}_8\text{Se}_{55}\text{S}_5$ je o 30 °C posunut k vyšším teplotám v porovnání s teplotním intervalem stanoveným v naší práci pro skla systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$. Tento posun je pravděpodobně způsoben nižším podílem Sb a substitucí selenu sírou, kdy dochází s rostoucím podílem chalkogenu o nižší molární hmotnosti ($S = 32.064$ g/mol) k zvýšení T_g i teplot pro oblast viskozit $10^5 - 10^7$ Pa s. Porovnáním teplotní oblasti (420 °C) nedotovaného systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$, kterou stanovil ve své práci Zhang (kap. 2.3.2.2, **obr. 16** [78]), je námi stanovený teplotní interval výrazně posunut k nižším teplotám. Hodnota $T_{12} = 315$ °C, odečtená z **obr. 16** (kap. 2.3.2.2) [78], by měla být blízká (spíše o něco nižší) hodnotě T_g stanovené metodou termické analýzy v též práci, která je 283 °C. Hodnoty teplot T_{12} a T_g se však značně liší (**tab. 11**). Z tohoto důvodu usuzujeme, že námi stanovený interval ($340 - 365$ °C) pro skla systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ je přesnější a důvěryhodnější.

Tab. 11 Teplotní intervaly (oblast viskozit $10^6 - 10^7$ Pa s) vhodné pro tažení vláken pro studovaná skla systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaného Pr^{3+} ionty, hodnoty T_{12} odečtené z teplotních závislostí viskozit pro 10^{12} Pa s a teploty skelné transformace, T_g , získané metodou DSC.

Složení vzorku	T_{12} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{12}$	Teplotní interval [°C]
99.8($\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$)0.2 Pr_2Se_3	272	279	7	340 - 365
99.97($\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$)0.03 Pr_2Se_3	239	248	9	299 - 322
(GeSe_2) _{0.7} (Sb_2Se_3) _{0.3} [91]	266	280	14	341 - 362
(GeSe_2) _{0.6} (Sb_2Se_3) _{0.4} [91]	245	261	16	318 - 339
(GeSe_2) _{0.5} (Sb_2Se_3) _{0.5} [91]	234	247	13	294 - 315
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [78]	315	283	-32	410 - 430
$\text{Ga}_2\text{Ge}_{30}\text{Sb}_8\text{Se}_{55}\text{S}_5$ [92]	273	290	17	370 - 390 [▲]

[▲] Teplotní interval pro oblast viskozit $10^5 - 10^7$ Pa s.



Obr. 26 Teplotní závislost viskozity (v oblasti viskozit $10^5 - 10^{12}$ Pa s) $99.8(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.2\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$.

4.5 Index lomu

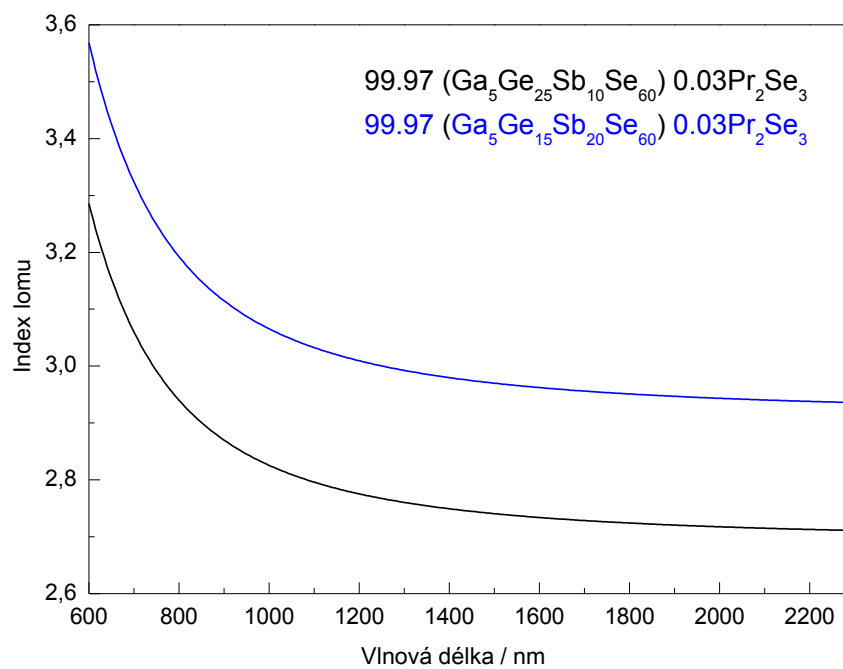
Spektrální závislosti indexu lomu vybraných skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ získané analýzou elipsometrických dat v oblasti 600 - 2300 nm jsou uvedeny na **obr. 27, 28**. Pro vyhodnocení elipsometrických dat byl využit model zahrnující Cauchyho vztah pro disperzi indexu lomu [86]. Získané Cauchyho parametry byly použity pro interpolaci hodnot indexu lomu mimo spektrální rozsah elipsometrického měření.

Hodnoty indexu lomu jednotlivých studovaných skel pro vlnovou délku 1064 nm jsou uvedeny v **tab. 12**. Hodnoty indexu lomu se pohybují pro skla o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ v rozmezí 3.27 (600 nm) - 2.71 (2300 nm) a pro skla o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ v rozmezí 3.57 (600 nm) - 2.94 (2300 nm).

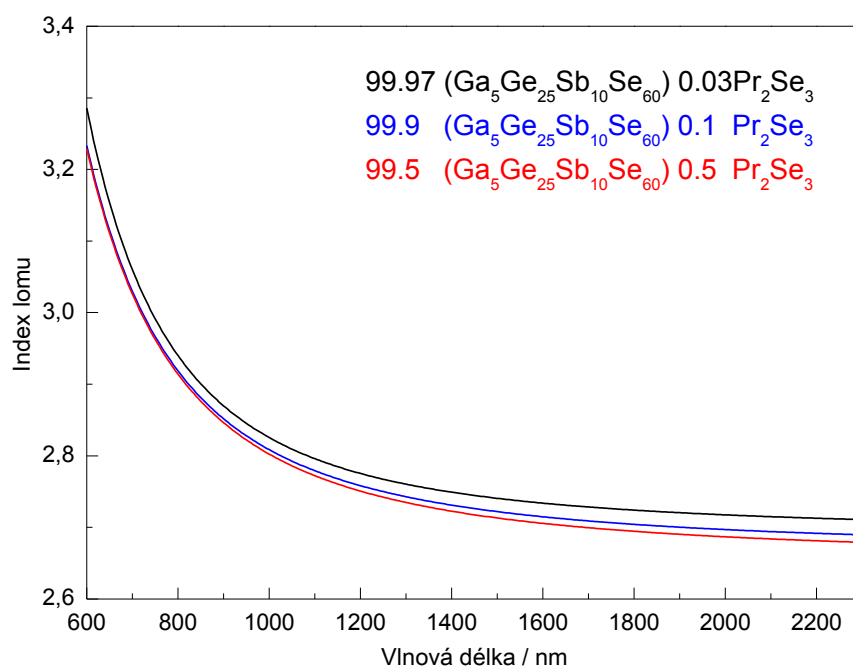
Ze získaných spekter je patrné, že dotace vzácné zeminy nemá významný vliv na hodnotu indexu lomu (**obr. 28**) studovaných skel. S rostoucí koncentrací iontu Pr^{3+} ve skle index lomu jen velmi slabě klesá, zjištěné spektrální závislosti indexu lomu dalších studovaných skel nejsou proto uvedeny. Z **obr. 27** je zřejmé, že index lomu s rostoucím podílem Sb v základní matici, a s klesajícím podílem Ge, roste. Tento trend je obecně platný, což můžeme prokázat porovnáním indexu lomu skel systému Ge-Sb-Se, v kterých se také mění pouze poměr Ge:Sb ($\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{Se}_{70}$ a $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{14}\text{Se}_{70}$ [88]). V **tab. 12** jsou dále pro srovnání uvedena skla systému $\text{Ga}_2\text{Ge}_{30}\text{Sb}_8\text{Se}_{55}\text{S}_5$ [92] a $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ [89], kde je viditelný pokles indexu lomu související se substitucí selenu sírou.

Tab. 12 Odečtené hodnoty indexu lomu studovaných skel systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaného Pr^{3+} ionty pro vlnovou délku 1064 nm.

Složení vzorku	Index lomu při 1064 nm
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$	2.79
$99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$	2.81
$99.9(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.1\text{Pr}_2\text{Se}_3$	2.79
$99.8(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.2\text{Pr}_2\text{Se}_3$	2.79
$99.7(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.3\text{Pr}_2\text{Se}_3$	2.78
$99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$	2.78
$99.4(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.6\text{Pr}_2\text{Se}_3$	2.78
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$	3.10
$99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$	3.04
$99.9(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.1\text{Pr}_2\text{Se}_3$	3.01
$\text{Ga}_2\text{Ge}_{30}\text{Sb}_8\text{Se}_{55}\text{S}_5$ [92]	2.64
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{Se}_{70}$ [88]	2.62
$\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{14}\text{Se}_{70}$ [88]	2.68
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ [89]	2.25



Obr. 27 Spektrální závislosti indexu lomu skel o složení Ga₅Ge₂₅₍₁₅₎Sb₁₀₍₂₀₎Se₆₀ dotovaných Pr³⁺ iontem.



Obr. 28 Spektrální závislosti indexu lomu skel o složení Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀ dotovaných Pr³⁺ iontem.

4.6 Ramanova spektra studovaných skel

Struktura připravených dotovaných a nedotovaných skel systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie v oblasti $50 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Ramanova spektra skel, redukována dle Gammona a Shukera, měřená za pokojové teploty, jsou uvedena na **obr. 29 - 34**.

Ze získaných spekter je patrné, že dotace P^{3+} ionty nemá vliv na polohu a tvar těchto spekter (**obr. 29, 30**). Dále se tedy budeme zabývat pouze popisem spekter nedotovaných systémů.

V redukovaných Ramanových spektrech obou nedotovaných skel systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ (**obr. 31**) se nachází dominantní pás v oblasti $145 - 245 \text{ cm}^{-1}$ s maximem v blízkosti 205 cm^{-1} a jedním ramenem v blízkosti 174 cm^{-1} . Další pás Ramanova spektra skel se nachází v oblasti $245 - 345 \text{ cm}^{-1}$ a je mnohem méně intenzivní. Třetí pás je možno pozorovat v oblasti $50 - 145 \text{ cm}^{-1}$, kdy poloha a tvar tohoto pásu může být ovlivněna absorpcí filtru Ramanova přístroje, který redukuje intenzitu budícího záření.

Pro snadnější interpretaci byla redukována Ramanova spektra skel $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ rozložena na několik pásů pomocí počítačového programu "peak fitting modul" (Origin 6) za použití Voigtovy metody (**obr. 33, 34**). Tato metoda se ukázala jako nejvhodnější, poněvadž zahrnuje obě složky popisující Ramanovy pásy studovaných skel, tj. Gaussovskou i Lorentzovskou část.

Redukovaná Ramanova spektra studovaných skel $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ byla v oblasti $50 - 345 \text{ cm}^{-1}$ rozložena na 11 podpásů, jejichž maxima se nacházela v blízkosti 91, 113, 135, 154, 165, 178, 190, 202, 216, 260, 282, 306 cm^{-1} a 87, 112, 136, 155, 164, 177, 190, 202, 216, 265, 286, 305 cm^{-1} . Pomocí redukovaných Ramanových spekter systémů Sb-Se, Ge-Se, Ga-Ge-Se, Ge-Sb-Se a Ga-Ge-Sb-S/Se, které jsou diskutovány v řadě publikací (**obr. 32, tab. 3, 13 - 16** [75, 93 - 100]), byly uvedené pásy Ramanových spekter studovaných skel přiřazeny vibračním módům strukturních jednotek přítomných ve studovaných sklech (**tab. 17, 18**).

Tab. 13 Frekvence maxim pásů redukovaného Ramanova spektra a jejich přiřazení pro sklo $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$ [93, 94].

Ramanova frekvence [cm^{-1}]	Přiřazení
155	$\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$
195	$\text{SbSe}_{3/2}$
234	$t\text{-Se}$
250	Se_n
260	Se_8

Tab. 14 Frekvence maxim pásů redukovaného Ramanova spektra a jejich přiřazení pro sklo GeSe_2 [95, 96].

Ramanova frekvence [cm^{-1}]	Přiřazení
177	$\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2} (A_g)$
200	$\text{GeSe}_{4/2} (A_1)$
214	$\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2} (A_{c1})$

Tab. 15 Frekvence maxim pásů redukovaného Ramanova spektra a jejich přiřazení pro skla Ga-Ge-Se [97, 98].

Ramanova frekvence [cm^{-1}]	Přiřazení
112 (138)	řetězce atomů Se_n , event. kruhy Se_8
180	$\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$, event. $\text{GaGeSe}_{6/2}$ či $\text{Ga}_2\text{Se}_{6/2}$
200	$\text{GeSe}_{4/2}$, event. $\text{GaSe}_{4/2}$
216	$\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$
240	valenční vibrace vazeb na hranách klasrů - "outrigger"
260-270	řetězce (kruhy) atomů Se_n
310	GeSe_4 , event. GaSe_4

Tab. 16 Frekvence maxim pásů redukovaného Ramanova spektra a jejich přiřazení pro sklo Ge-Sb-Se [99, 100].

Ramanova frekvence [cm^{-1}]	Přiřazení
85	Se-Se
120-130	Se-Se
150	$\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$
175	$\text{Se}_3\text{Ge-(Ge}_2)_n\text{-GeSe}_3$, event. $\text{Ge-Ge}_m\text{Se}_{4-m}$
190	$\text{SbSe}_{3/2}$
203	$\text{GeSe}_{4/2}$
250-330	$\text{Se}_3\text{Ge-(Ge}_2)_n\text{-GeSe}_3$, event. $\text{Ge-Ge}_m\text{Se}_{4-m}$

Tab. 17 Frekvence maxim pásů redukovaného Ramanova spektra a jejich přiřazení pro sklo $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$.

Ramanova frekvence [cm^{-1}]	Přiřazení
50-145	Ge-Se a Se-Se
154	$\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$
165	$\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ ($\text{Ga}_2\text{Se}_{6/2}$)
174	$\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ ($\text{Ga}_2\text{Se}_{6/2}$)
190	$\text{SbSe}_{3/2}$
202	$\text{GeSe}_{4/2}$ a $\text{GaSe}_{4/2}$
216	$\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$
250-330	GeSe_4 (F_2), Ga-Se, Se-Se

Tab. 18 Frekvence maxim pásů redukovaného Ramanova spektra a jejich přiřazení pro sklo $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$.

Ramanova frekvence [cm^{-1}]	Přiřazení
50-145	Ge-Se a Se-Se
155	$\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$
164	$\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ ($\text{Ga}_2\text{Se}_{6/2}$)
175	$\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ ($\text{Ga}_2\text{Se}_{6/2}$)
190	$\text{SbSe}_{3/2}$
203	$\text{GeSe}_{4/2}$ ($\text{GaSe}_{4/2}$)
216	$\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$
250-330	GeSe_4 (F_2), Ga-Se, Se-Se

Dominantní pás redukovaného Ramanova spektra skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ ($\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$) oblasti $145 - 245 \text{ cm}^{-1}$ maximem v blízkosti 205 cm^{-1} a jedním ramenem v blízkosti 174 cm^{-1} tvoří 6 pásů, jejichž maxima se nacházela v blízkosti $154, 165, 174, 190, 202, 216 \text{ cm}^{-1}$ ($155, 164, 175, 190, 203, 216 \text{ cm}^{-1}$) (**obr. 33, 34**). Pás Ramanova spektra s maximem v blízkosti 216 cm^{-1} je možno přiřadit (podobně jako ve skle $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Se}_{70}$ [97]) A_{e1} vibracím, které odpovídají deformovaným fragmentům vrstevnaté struktury c- GeSe_2 , která obsahuje di-tetraedry $\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$ sdílející hranu. Pás Ramanova spektra s maximem v blízkosti 202 cm^{-1} (203 cm^{-1}) je možno přiřadit A_I vibračním módům tetraedrů $\text{GeSe}_{4/2}$ a $\text{GaSe}_{4/2}$ sdílejících vrcholový atom Se. Tento vibrační mód není aktivní v infračerveném spektru, neboť symetrické vibrace nemají vliv na změny dipólového momentu strukturních jednotek ($\text{GeSe}_4, \text{GaSe}_4$). Ramanovský pás s maximem v blízkosti 190 cm^{-1} je ve skle $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$ přiřazován symetrickým valenčním vibracím SbSe_3 pyramid (vibracím strukturních jednotek $\text{SbSe}_{3/2}$), které obsahují heteropolární vazby Sb-Se [100]. Ve studovaných sklech $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ ($\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$) je pravděpodobné analogické přiřazení. Pás s maximem v blízkosti 174 cm^{-1} (175 cm^{-1}) je jako ve sklech ve sklech $\text{GeSe}_2, (\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}_2$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Se}_{70}$ přiřazován vibracím strukturních jednotek $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ ($\text{Ga}_2\text{Se}_{6/2}$), resp. vibracím vazeb Ge-Ge (Ge-Ga, Ga-Ga) v amorfním stavu, jmenovitě jde o vibrační mód A_g [95 - 100]. Hodnota Ramanova posunu 165 cm^{-1} (164 cm^{-1}) odpovídá dalšímu vibračnímu módu aktivnímu v Ramanových spektrech a přísluší také strukturním jednotkám $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ ($\text{Ga}_2\text{Se}_{6/2}$). Pás Ramanova spektra s maximem v blízkosti 154 cm^{-1} (155 cm^{-1}) je možno přiřadit (podobně jako ve skle $\text{Ge}_x\text{Sb}_{40-x}\text{Se}_{60}$ [100]) vibracím vazeb Sb-Sb, které jsou součástí strukturních jednotek $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$.

Pás Ramanova spektra nízké intenzity v oblasti $50 - 145 \text{ cm}^{-1}$ s třemi nevýraznými maximy v oblasti $91, 113, 135 \text{ cm}^{-1}$ lze dle literatury přiřadit deformačním vibračním módům Ge-Se či Se-Se vazeb, kdy řetězce Se atomů jsou tvořeny maximálně dvěma atomy selenu. S ohledem na podstechometrii selenu není pravděpodobná přítomnost kruhů Se_8 (A_I) či polymerních řetězců Se_n (E), jejichž vibrační módy odpovídají ve sklech $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Se}_{70}$ a $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}_2$ hodnotám Ramanovu posunu $85 \text{ cm}^{-1}, 112 \text{ cm}^{-1}$ a 138 cm^{-1} [97, 99].

Další pás Ramanova spektra nízké intenzity se nachází v oblasti $245 - 345 \text{ cm}^{-1}$ a byl rozložen do třech podpásů s maximy v oblasti $260, 282$ a 306 cm^{-1} ($265, 286, 305 \text{ cm}^{-1}$). Ramanovský pás s maximem v blízkosti 266 cm^{-1} je ve skle Ga-Ge-Sb-S/Se [75] přiřazován vibračnímu módu A_I řetězců Se atomů. Ve studovaných sklech $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ ($\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$) je pravděpodobné analogické přiřazení, tj. pás Ramanova spektra s maximem v blízkosti 260 cm^{-1} (265 cm^{-1}) je vzhledem k podstechometrii selenu přiřazen vibračnímu módu A_I řetězců Se atomů, které jsou tvořeny maximálně dvěma atomy selenu. Pás Ramanova spektra s maximem v blízkosti 306 cm^{-1} (305 cm^{-1}) pravděpodobně náleží asymetrickému vibračnímu módu F_2 strukturních jednotek GeSe_4 a/nebo vibracím vazeb základní strukturní jednotky Ga-Se podobně jako ve skle Ga-Ge-Sb-S/Se [75] a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Se}_{70}$ [97]. Přesné přiřazení pásu s maximem v blízkosti 282 cm^{-1} (286 cm^{-1}) je nejasné. Němec ve své práci uvádí, že jedním z důvodů je i to, že pro tento pás není v Ramanově spektru nalezeno

jednoznačné maximum, tudíž amplituda a pozice tohoto pásu může být posunuta v závislosti na použitém způsobu rozkladu.

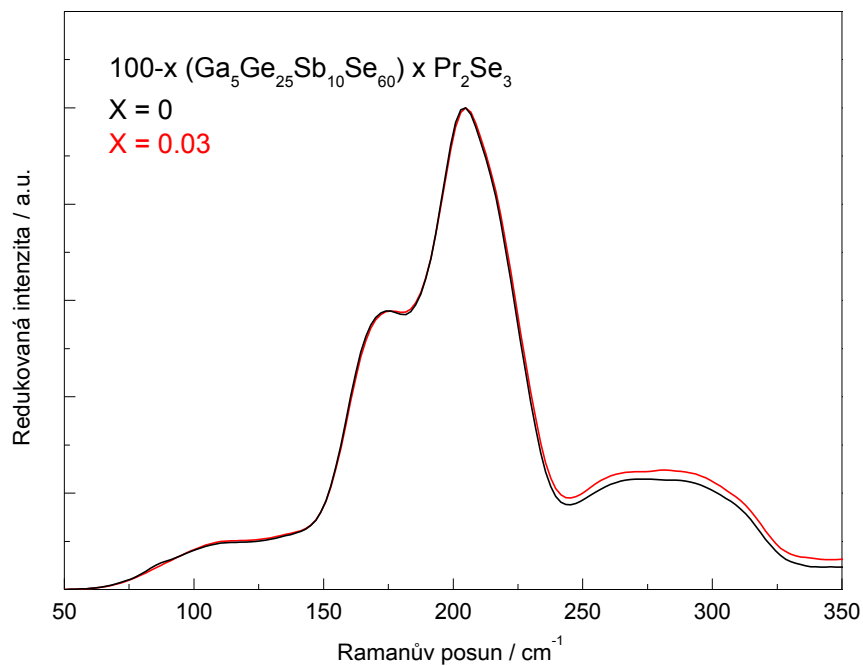
Z analýzy redukovaných Ramanových spekter tedy plyne, že struktura studovaných skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25(15)}\text{Sb}_{10(20)}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ je tvořena zejména tetraedry $\text{Ge}(\text{Ga})\text{Se}_4$, které vzájemně sdílejí vrchol či hranu, pyramidami a polyedry příslušející struktuře SbSe_3 . Dále jsou ve studovaných sklech přítomné homopolární vazby Ge-Ge (příp. Ga-Ga) a Se-Se. Jediným rozdílem ve struktuře studovaných skel systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ je podíl symetrických valenčních vibrací SbSe_3 pyramid (cca 190 cm^{-1}) a vazeb Sb-Sb (cca 154 cm^{-1}) vůči ostatním strukturálním jednotkám obsahující Ge. Porovnáním těchto pásů č.1, 4 pro jednotlivá skla (**obr. 33, 34**) je zřetelná přímá závislost mezi množstvím Sb (10 at.% a 20 at.%) a intenzitou pásů příslušejících strukturálním jednotkám $\text{SbSe}_{3/2}$ ve sklech. Skla systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ mají pásy v blízkosti 145 a 190 cm^{-1} intenzivnější (větší plocha) než je tomu u skla systém $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$. To, že plochy pásů v blízkosti 145 a 190 cm^{-1} klesají s množstvím Sb ve sklech, poukazuje na správnost rozkladu redukovaných Ramanových spekter do jednotlivých pásů.

Dále byla studována teplotní závislost Ramanových spekter připravených dotovaných skel systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ v oblasti $50 - 600\text{ cm}^{-1}$. Ramanova spektra skel, redukovaná dle Gammona a Shukera, měřená v intervalu teplot $77 - 400\text{ K}$, jsou uvedena na **obr. 35, 36**. Ze získaných redukovaných Ramanových spekter je patrné, že s rostoucí teplotou dochází k mírnému posunu spekter ke kratším frekvencím. To by mohlo být přisuzováno rostoucímu vlivu multifononové relaxace se zvyšující se teplotou. Z Bose-Einsteinovy distribuce vyplývá, že množství fononů klesá s klesající teplotou dle následujícího vztahu [101]:

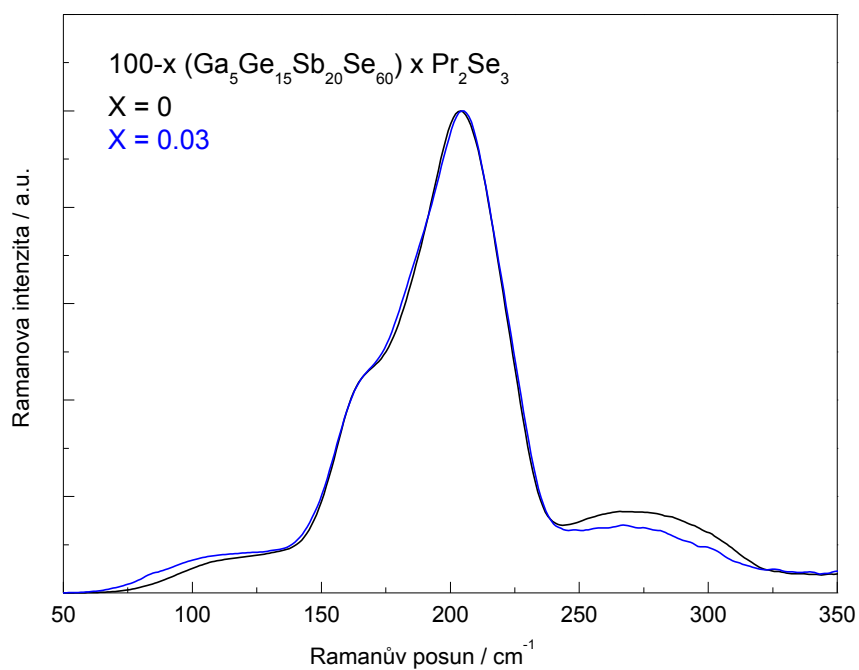
$$n_m = 1 / \exp(\hbar\omega_m/kT) - 1, \quad (25)$$

kde $\hbar\omega$ je energie fonononu v modu m , k je Boltzmannova konstanta a T reprezentuje teplotu. Je uváděno, že některé vibrační módy řídí multifononovou relaxaci ve sklech [102, 103]. Pro sulfidová skla $\text{Ga}_2\text{Ge}_{30}\text{As}_6\text{S}_{62}$ bylo odvozeno, že A_1 vibrační mód tetraedru $\text{GeS}_{4/2}$ sdílející vrcholový atom S v blízkosti 375 cm^{-1} nejvýrazněji přispívá procesu multifononové relaxace. Analogicky lze odvodit, že nejvýrazněji přispívá procesu multifononové relaxace v selenidových sklech o složení $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ bude vibrační mód tetraedru $\text{GeSe}_{4/2}$ (A_1) v blízkosti 202 cm^{-1} (203 cm^{-1}). Tento fakt potvrzují i **obr. 35, 36**, kdy se s rostoucí teplotou mění zejména poloha pásu s maximem v oblasti 205 cm^{-1} . Teplotní závislosti vibračního módu A_1 skel složení $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ jsou na **obr. 37** znázorněny v intervalu teplot $100 - 400\text{ K}$. Poloha pásu vibračního módu A_1 pro obě složení studovaných skel pro 77 K a 100 K je rovnocenná, což je srovnatelné s výsledky pro systém $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, kdy pozice pásu příslušející vibračnímu módu A_1 je jen slabě závislá na teplotě v oblasti teplot pod 80 K . To je důvod proč se zabýváme studiem posunu módu A_1 nad

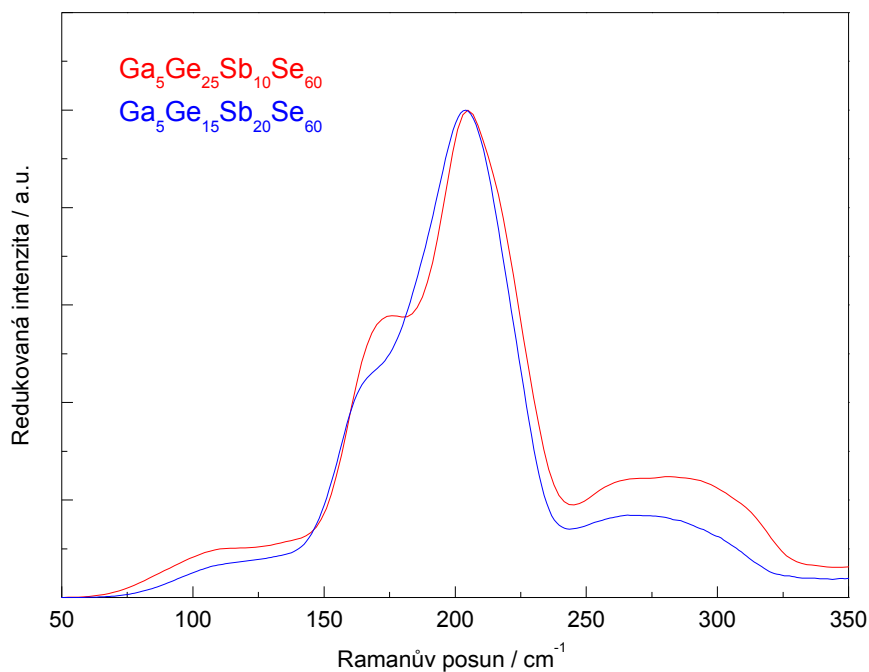
teplotou 100 K, kde anharmonické interakce ve sklech hrají podstatnou roli v měnících se vibračních vlastnostech. Z **obr. 37** je patrné, že u skel $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ dochází k výraznějšímu posunu módu A_1 než u skel $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$. To bude pravděpodobně způsobeno podílem Se_n segmentů vnořených mezi tzv. „breathing“ módy tetraedru $\text{GeSe}_{4/2}$ a zejména podílem těchto „breathing“ módů tetraedru $\text{GeSe}_{4/2}$ v jednotlivých sklech [104].



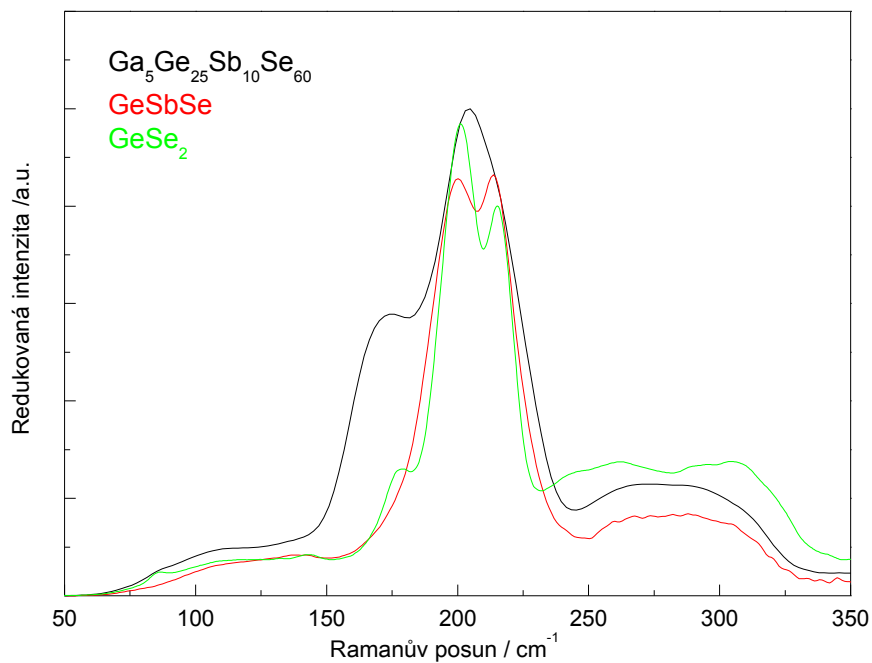
Obr. 29 Redukované Ramanovo spektrum skel systému 100-x(Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀)xPr₂Se₃.



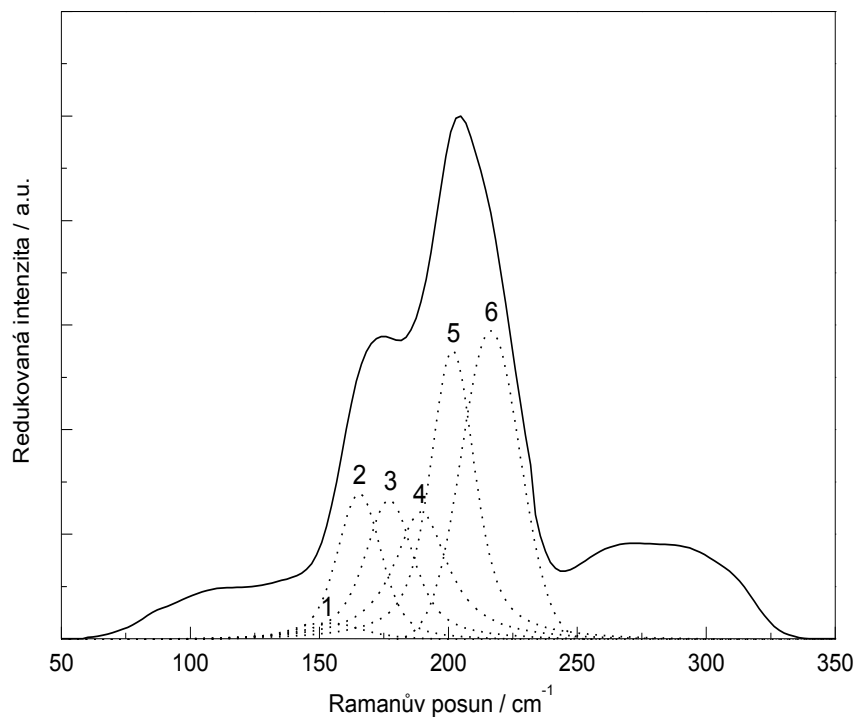
Obr. 30 Redukované Ramanovo spektrum skel systému 100-x(Ga₅Ge₁₅Sb₂₀Se₆₀)xPr₂Se₃.



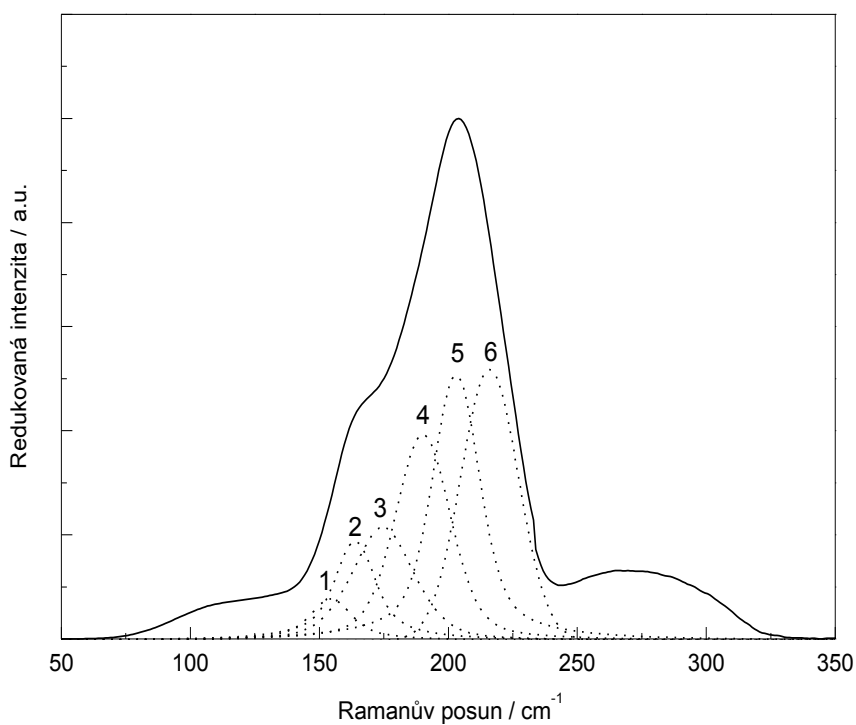
Obr. 31 Redukované Ramanova spektra skel Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀ a Ga₅Ge₁₅Sb₂₀Se₆₀.



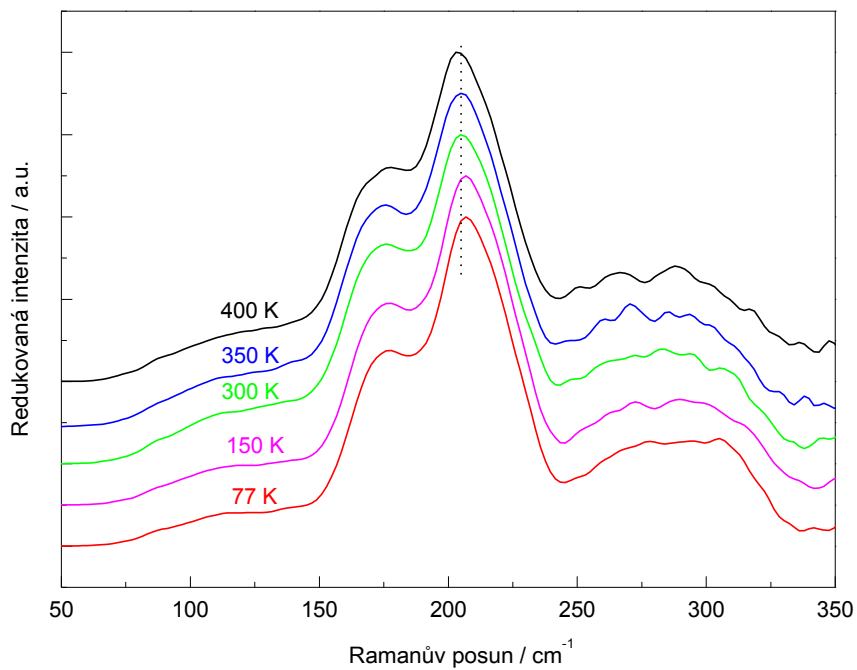
Obr. 32 Redukované Ramanova spektra skel Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀, GeSbSe a GeSe₂.



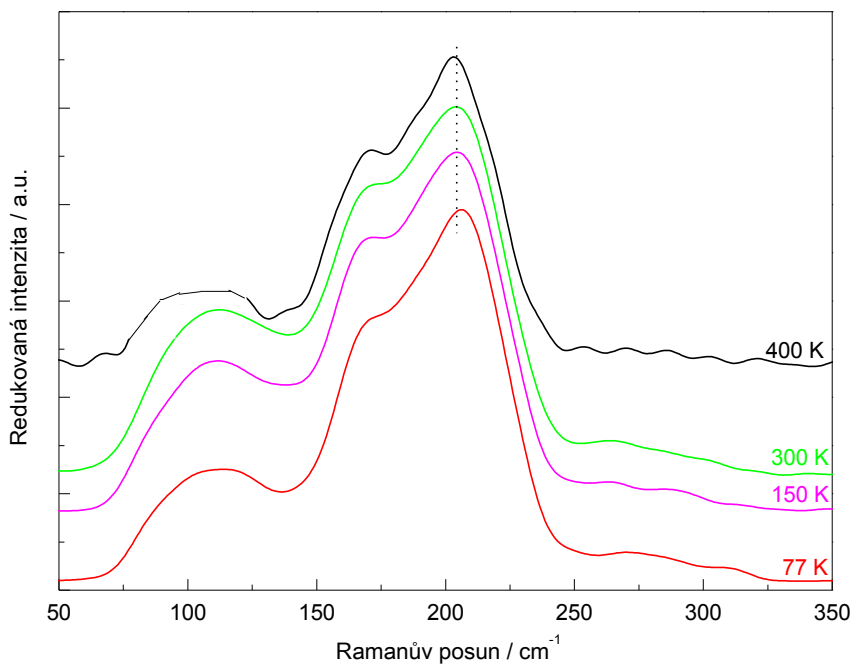
Obr. 33 Redukované Ramanovo spektrum skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a jeho rozložení v oblasti 145 - 250 cm^{-1} do jednotlivých pásů. 1 - pás s maximem $\sim 154 \text{ cm}^{-1}$, 2 - pás $\sim 165 \text{ cm}^{-1}$, 3 - pás $\sim 174 \text{ cm}^{-1}$, 4 - pás $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$, 5 - pás $\sim 202 \text{ cm}^{-1}$, 6 - pás $\sim 216 \text{ cm}^{-1}$.



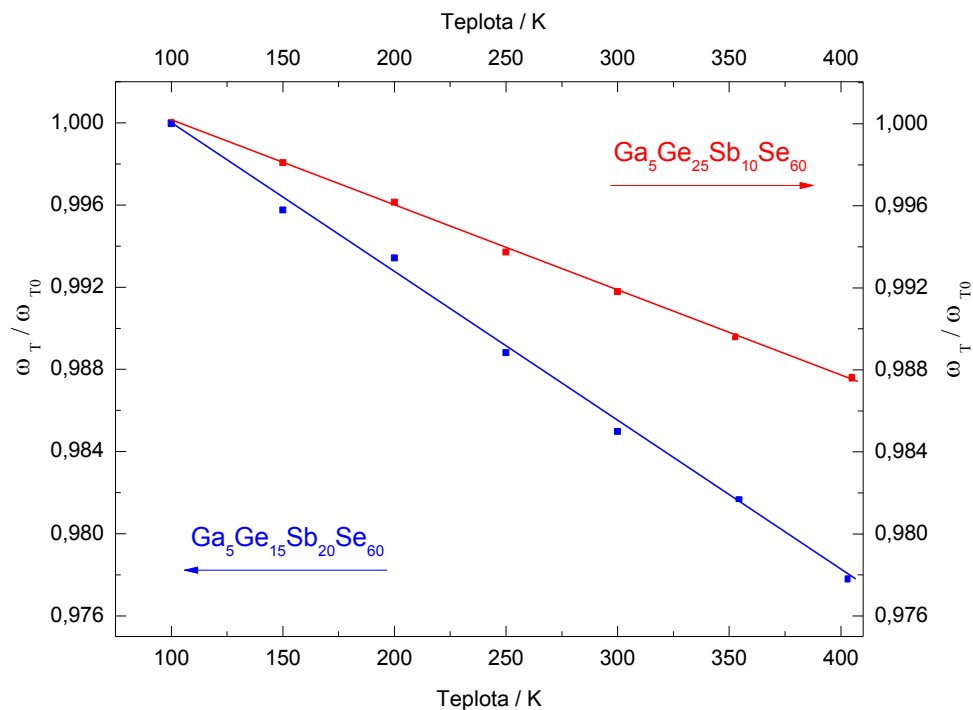
Obr. 34 Redukované Ramanovo spektrum skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ a jeho rozložení v oblasti 145 - 250 cm^{-1} do jednotlivých pásů. 1 - pás s maximem $\sim 155 \text{ cm}^{-1}$, 2 - pás $\sim 164 \text{ cm}^{-1}$, 3 - pás $\sim 175 \text{ cm}^{-1}$, 4 - pás $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$, 5 - pás $\sim 203 \text{ cm}^{-1}$, 6 - pás $\sim 216 \text{ cm}^{-1}$.



Obr. 35 Redukovaná Ramanova spektra skla $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ získaná pro různé teploty.



Obr. 36 Redukovaná Ramanova spektra skla $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ získaná pro různé teploty.



Obr. 37 Závislost posunu maxima pásu v oblasti 202 cm^{-1} (203 cm^{-1}) náležícího vibračnímu módu tetraedru $\text{GeSe}_{4/2}$ (A_1) v závislosti na teplotě pro skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ ($\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$), kdy posun je vztažen k poloze jmenovaného pásu při nejnižší teplotě ($T_0 = 100\text{ K}$).

4.7 Optická propustnost skel v infračervené oblasti spektra

Studovaná skla o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ jsou dobře propustná v široké spektrální oblasti spektra. Měření optické propustnosti bylo prováděno na vyleštěných planparalelních destičkách objemových vzorků. Z experimentálních hodnot byly vypočítány hodnoty absorpčního koeficientu, K , dle následujícího vztahu:

$$K = (1/d) \log \{ [(1-R)^2/2T] + [(1-R)^4/4T^2 + R^2]^{1/2} \}, \quad (26)$$

kde d je tloušťka vzorku, R je odrazivost a T je teplota.

Optické šířky zakázaného pásu, E_g , byly odhadnuty v lineární oblasti závislosti logaritmu K na energii dopadajícího záření, a to pro hodnotu $\log K = 2$ ($K \approx 100 \text{ cm}^{-1}$). Odhadnuté relativní hodnoty šířky zakázaného pásu, E_g , pro vybraná studovaná skla jsou uvedeny v **tab. 19**. Hodnoty E_g klesají s rostoucí koncentrací Pr a s rostoucím podílem Sb/Ge, což odpovídá trendu u skel systému Ge-Sb-Se [88].

Tab. 19 Relativní hodnoty šířky zakázaného pásu, E_g , pro vybraná studovaná skla ($\log K = 2$).

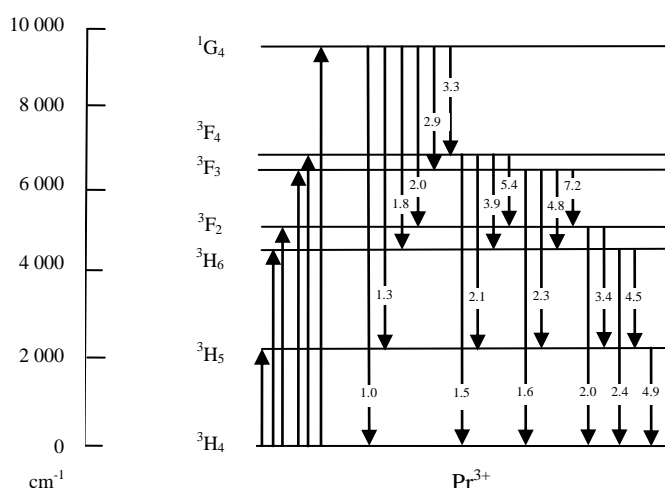
Složení vzorku	E_g [eV]
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$	1.57
99.9 ($\text{Ga}_5 \text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$) 0.1 Pr_2Se_3	1.56
99.7 ($\text{Ga}_5 \text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$) 0.3 Pr_2Se_3	1.55
99.5 ($\text{Ga}_5 \text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$) 0.5 Pr_2Se_3	1.53
99.4 ($\text{Ga}_5 \text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$) 0.6 Pr_2Se_3	1.53
$\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$	1.47
99.97 ($\text{Ga}_5 \text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$) 0.03 Pr_2Se_3	1.47
99.9 ($\text{Ga}_5 \text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$) 0.1 Pr_2Se_3	1.46
$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{Se}_{70}$ [88]	1.70
$\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{14}\text{Se}_{70}$ [88]	1.50

Příklady spektrálních závislostí optické propustnosti vybraných studovaných skel měřených při pokojové teplotě v blízké a střední infračervené oblasti spektra jsou uvedeny na **obr. 39 - 41**. Optická propustnost všech studovaných skel se pohybuje v rozmezí 60 - 70 % (pro vzorky o tloušťce $d \approx 1.5 \text{ mm}$), což je hodnota typická pro homogenní selenidová skla. Na kvalitu připravených vzorků poukazuje nepřítomnost absorpčních pásů v oblasti $1600, 3500 \text{ cm}^{-1}$ příslušejících vibracím vazeb O-H. Slabý absorpční pás v oblasti 2900 cm^{-1} přísluší vibraci vazeb Se-H.

Krátkovlnná absorpční hrana (KAH) skel o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ leží v oblasti 775 – 975 nm. KAH skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ se posouvá k delším vlnovým délkám 900 – 1050 nm a snižuje se tak šířka zakázaného pásu (**obr. 39 - 41**). U obou systémů se s rostoucí koncentrací Pr_2Se_3 posouvá poloha KAH do oblasti delších vlnových délek. Z tohoto vyplývá, že se šířka zakázaného pásu, E_g , snižuje s rostoucí koncentrací Sb a v důsledku dotace Pr_2Se_3 .

Dlouhovlnná absorpční hrana (DAH) skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ se nachází v oblasti 500 cm^{-1} a pravděpodobně souvisí s multifononovými vibracemi Ge(Ga)-Se. Ze spektrálních závislostí ve střední infračervené oblasti spektra je zřejmé, že poloha DAH je téměř nezávislá na podílu Ge:Se i na koncentraci dotace Pr_2Se_3 (**obr. 39 - 41**).

Na rozdíl od skel nedotovaných je možno v transmisních spektrech skel systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaných ionty Pr^{3+} pozorovat přítomnost nových absorpčních pásů (**obr. 40, 41**). Tyto pásy přísluší elektronovým přechodům ze základní energetické hladiny iontů Pr^{3+} ($^3\text{H}_4$) na hladiny energeticky vyšší ($^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4$). Schéma energetických hladin iontu Pr^{3+} ve sklech systému Ga-Ge-Sb-Se znázorňuje **obr. 38**, kde šipkami směrem vzhůru jsou označeny přechody z hladiny základní $^3\text{H}_4$ na energeticky výše položené hladiny $^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4$ a šipkami orientovanými směrem dolů jsou označeny všechny potenciální zářivé elektronové přechody z excitovaných stavů iontů Pr^{3+} v infračervené oblasti spektra.



Obr. 38 Schéma energetických hladin iontu Pr^{3+} v chalkogenidových sklech v oblasti IR vlnových délek. Číselné hodnoty v šípkách udávají vlnovou délku emitovaného záření v μm [105].

Ve sklech obou systémů dotovaných 0.01 mol.% Pr_2Se_3 jsou intenzity těchto pásů slabé. Absorpční pásy je možné pozorovat při vyšší dotaci, která je minimálně 0.03 mol.% Pr_2Se_3 . V transmisních spektrech skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ byly pozorovány čtyři absorpční pásy s maximy v blízkosti 1018, 1593, 2038 a 4735 nm. Jedná se o elektronové přechody $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ (1018 nm), $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$ (2038 nm), $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$ (1593 nm) a $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (4735 nm). V transmisních spektrech skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ byla pozorována, oproti předchozímu systému, absence absorpčního pásu s maximem v blízkosti 1018 nm, který je přiřazen elektronovému přechodu $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$, a je pravděpodobně skryt v KAH skel. Ze získaných transmisních spekter skel je patrné, že u obou složení dochází k výraznému překrývání individuálních absorpčních pásů elektronových přechodů $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ($^3\text{F}_2$) a $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ($^3\text{F}_4$). Překrývající se pásy lze separovat pomocí

počítačového programu (Origin - peak fitting). Z důvodu získání dobré kvality fitu a následného přesného rozkladu pásů bylo použito tzv. Voigtovy metody.

Absorpční pásy, elektronové přechody na vyšší energetické hladiny iontů Pr^{3+} (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{I}_6$), jsou skryty v KAH studovaných skel nebo v oblasti příslušející přechodům valenční pás – vodivostní pás, kde dochází k úplné absorpci optického záření.

Polohy maxim absorpčních pásů studovaných systémů dané energií jednotlivých hladin jsou srovnatelné s jinými selenidovými skly dotovanými ionty Pr^{3+} (**tab. 20**) [105, 106].

Tab. 20 Přechody elektronu ze základní hladiny ${}^3\text{H}_4$ iontu Pr^{3+} v různých sklech.

El. přechod	<i>BIGGSe</i>	<i>Ga₅Ge₃₀Se₆₅</i>	<i>Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀</i>	<i>Ga₅Ge₁₅Sb₂₀Se₆₀</i>
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	[nm] [105]	[nm] [106]	[nm] [▲]	[nm] [▲]
${}^3\text{H}_5$	4734	4737	4735	4735
${}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_2$	2340, 2025	2345, 2022	2344, 2038	2344, 2038
${}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4$	1590, 1481	1584, 1478	1593, 1486	1593, 1486
${}^1\text{G}_4$	1003	1022	1018	-

[▲] Skla z naší práce.

Z transmisních spekter studovaných dotovaných skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ byly pomocí vztahu (8) (kap. 2.2.1) vypočteny experimentální hodnoty tzv. sil oscilátorů f_{exp} jednotlivých elektronových přechodů mezi základní energetickou hladinou a výše položenými diskretními hladinami Pr^{3+} iontu. Koncentrace iontů Pr^{3+} N_i (cm^{-3}) je dána vztahem:

$$N_i = \frac{\rho_S m_{Pr} N_A}{M_{Pr} m_S}, \quad (27)$$

kde ρ_S je měrná hmotnost skla, m_{Pr} je navážka Pr, N_A je Avogadrova konstanta, M_{Pr} je molární hmotnost Pr, m_S je celková navážka určená pro syntézu skla. Intenzita absorpčních pásů Pr^{3+} iontu je přímo úměrná silám oscilátorů, f_{exp} , které jsou přímo úměrné pravděpodobnosti přechodu mezi dvěma energetickými stavy iontu a změně dipólového momentu při tomto přechodu ($f_{ed} = f_{exp}$, $f_{md} = 0$).

V případě výpočtu celkových sil oscilátorů odpovídající elektronovému přechodu ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ iontu Pr^{3+} byl z celkové síly oscilátoru odečten příslušný magnetický příspěvek ($f_{md} \neq 0$) [107]. Pro výpočet magnetického příspěvku byly využity síly oscilátorů přechodů magnetických dipólů iontů vzácných zemin tabelované Görller-Walrandem a Binnemansem, u nichž se předpokládá, že jsou nezávislé na hostitelské matici. Magnetické příspěvky sil oscilátorů, f_{md} , byly vypočteny dle vztahu:

$$f_{md}(J, J') = n f'_{md}(J, J'), \quad (28)$$

kde hodnota f'_{md} je ta část síly oscilátoru, která je závislá na hostitelské matici. Dle [107], je hodnota $f'_{md} = 9.76 \times 10^{-8}$, tudíž f_{md} odpovídá hodnotě 26.6×10^{-8} .

Experimentální hodnoty sil oscilátorů jednotlivých elektronových přechodů ze základní energetické hladiny Pr^{3+} na hladiny vyšší jsou pro studovaná skla souhrnně uvedeny v **tab. 21, 22**. Pro srovnání jsou v **tab. 23** dále uvedeny experimentální hodnoty sil oscilátorů f-f elektronových přechodů mezi energetickými stavy iontů Pr^{3+} ve vybraných sulfidových a selenidových sklech [106, 108]. Srovnatelné hodnoty sil oscilátorů pro skla selenidová a sulfidová mohou být vysvětleny pomocí velmi blízkých hodnot elektronegativity Se a S (2.55 a 2.58).

Tab. 21 Experimentální hodnoty sil oscilátorů jednotlivých elektronových přechodů ze základní energetické hladiny Pr^{3+} na hladiny vyšší skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$.

El. přechod	$f_{exp} * 10E-8$						
	$100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$						
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	x = 0.03	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.5	x = 0.5 [▲]	x = 0.5 [◆]	x = 0.6
${}^3\text{H}_5$	395	565	479	479	469	495	461
${}^3\text{H}_6$	145	193	165	164	161	170	157
${}^3\text{F}_2$	1364	1811	1552	1543	1539	1522	1448
${}^3\text{F}_3$	1628	2027	1747	1695	1689	1701	1670
${}^3\text{F}_4$	767	1009	871	847	851	820	830
${}^1\text{G}_4$	43	55	49	47	49	57	47

▲ Kryostat - 400 K. ◆ Kryostat - 77 K.

Tab. 22 Experimentální hodnoty sil oscilátorů jednotlivých elektronových přechodů ze základní energetické hladiny Pr^{3+} na hladiny vyšší skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$.

El. přechod	$f_{exp} * 10E-8$	
	$100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$	
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	x = 0.03	x = 0.1
${}^3\text{H}_5$	386	425
${}^3\text{H}_6$	143	179
${}^3\text{F}_2$	1342	1690
${}^3\text{F}_3$	1570	2014
${}^3\text{F}_4$	742	987
${}^1\text{G}_4$	-	-

Tab. 23 Experimentální hodnoty sil oscilátorů jednotlivých elektronových přechodů ze základní energetické hladiny Pr^{3+} na hladiny vyšší vybraných skel.

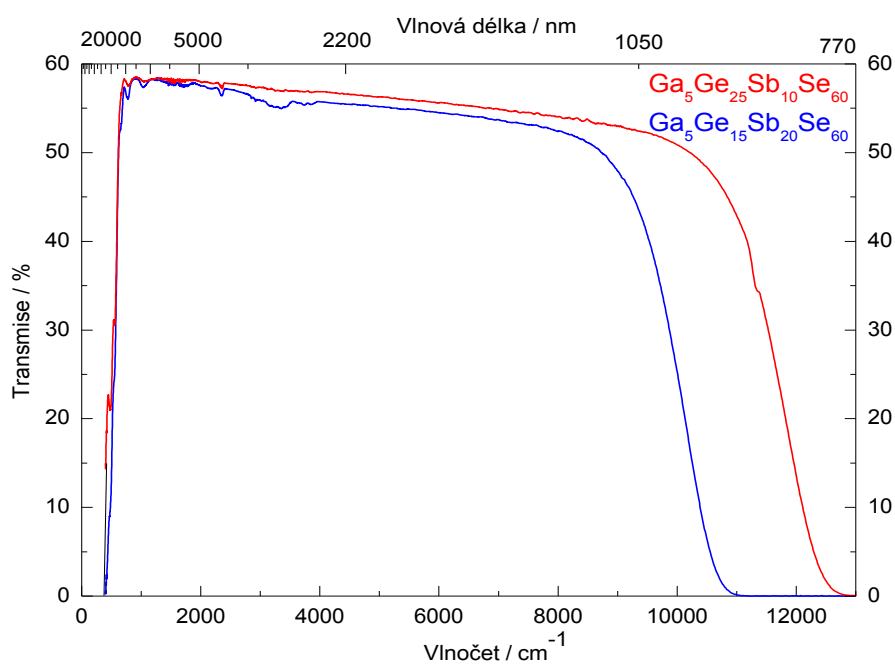
El. přechod	$f_{exp} * 10E-8$		
	GaGeS [108]	$\text{Ga}_5\text{Ge}_{30}\text{Se}_{65}$ [106]	$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [▲]
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$			
${}^3\text{H}_5$	-	667	479
${}^3\text{H}_6$	-	200	165
${}^3\text{F}_2$	1550	1749	1543
${}^3\text{F}_3$	1560	2095	1695
${}^3\text{F}_4$	617	757	847
${}^1\text{G}_4$	67	100	47

▲ Sklo $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$ z naší práce.

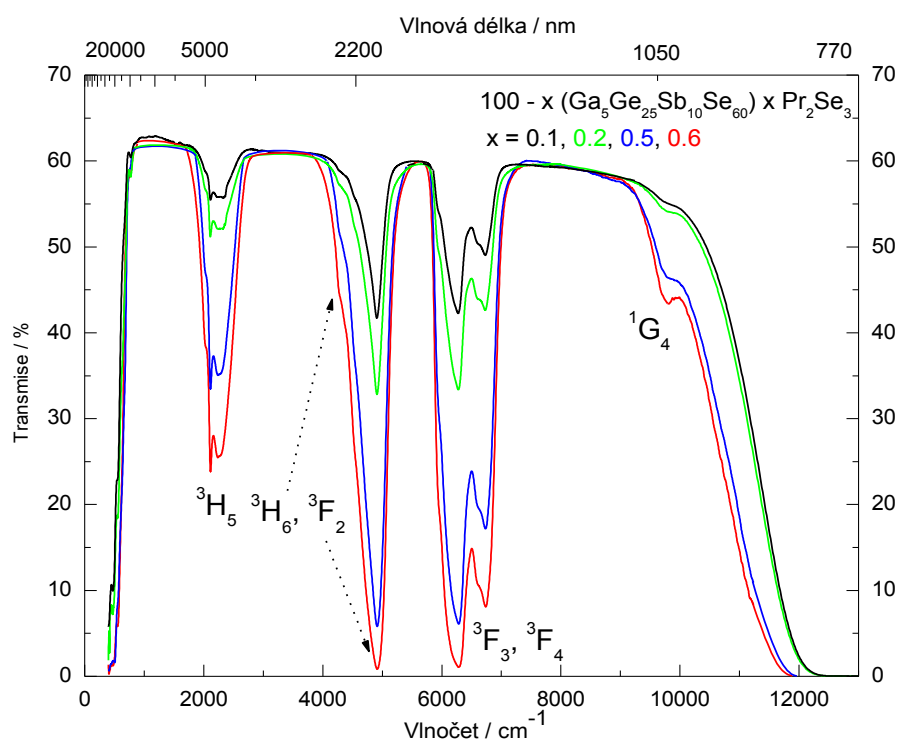
Teplotní závislost transmisních spekter skel dotovaných ionty Pr^{3+} , jmenovitě skel $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ je na **obr. 42 – 46**. Bylo zjištěno, že u obou složení skel dochází se vzrůstající teplotou k posunu absorpčních pásů příslušných elektronových přechodů mezi energetickými hladinami iontů Pr^{3+} směrem k nižším energiím a současně k rozšiřování uvedených absorpčních pásů na úkor jejich intenzity (**obr. 43, 44**). Plochy pod jednotlivými pásy jsou teplotně nezávislé. Hodnoty ploch absorpčních pásů skel $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ odečtené z absorpčních spekter získaných za pokojové teploty a za teplot 77 a 400 K jsou srovnatelné (**tab. 21**). Rozdíl mezi velikostí ploch pásů při 77 a 400 K je dán změnou šířky pásů na úkor jejich intenzity elektronových přechodů mezi energetickými hladinami iontů Pr^{3+} . Tohoto faktu bylo využito k co nejpřesnější separaci překrývajících se individuálních absorpčních pásů elektronových přechodů ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (${}^3\text{F}_2$) a ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ (${}^3\text{F}_4$) a k jejich rozkladu do „podpásů“, kdy bylo použito „nejostřejší“ absorpční spektrum získané při 77 K. Počet „podpásů“ individuálních absorpčních pásů elektronových přechodů ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (${}^3\text{F}_2$) a ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ (${}^3\text{F}_4$) a informace v jaké oblasti vlnových délek leží, byly důležité informace pro co nejpřesnější separaci těchto pásů pro ostatní studovaná skla systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$. Dále ve studovaných transmisních spektrech skel dotovaných ionty Pr^{3+} dochází s klesající teplotou (až do teploty 150 K) k posunu KAH ke kratším vlnovým délkám, což má zejména u skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ význam při odečtení plochy absorpčního pásu s maximem v blízkosti 1018 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$), který je za pokojové teploty zcela skryt v KAH skla (**obr. 41, 45**). Z tohoto vyplývá, že se šířka zakázaného pásu, E_g , snižuje s rostoucí teplotou (**tab. 24**). Se vzrůstající teplotou dochází k zúžení efektivní šířky zakázaného pásu (snížením energie defektních stavů) cca 0.07 eV pro 100 °C. Ze spektrálních závislostí ve střední infračervené oblasti spektra je zřejmé, že poloha DAH je téměř nezávislá na změně teploty (**obr. 46**).

Tab. 24 Teplotní závislost relativních hodnot šířek zakázaného pásu, E_g , skel systému Ga-Ge-Sb-Se.

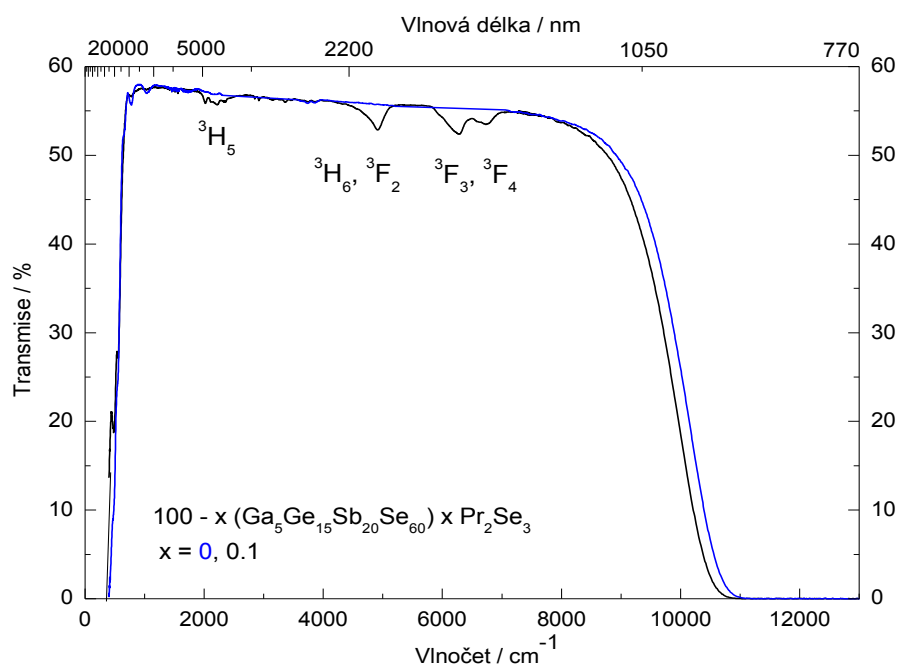
T [K]	99.5(Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₀)0.5Pr ₂ Se ₃ E_g [eV]	99.97(Ga ₅ Ge ₁₅ Sb ₂₀ Se ₆₀)0.03Pr ₂ Se ₃ E_g [eV]
100	1.65	1.60
150	1.63	1.60
200	1.60	1.56
250	1.56	1.52
300	1.53	1.47
350	1.49	1.44
400	1.45	1.41



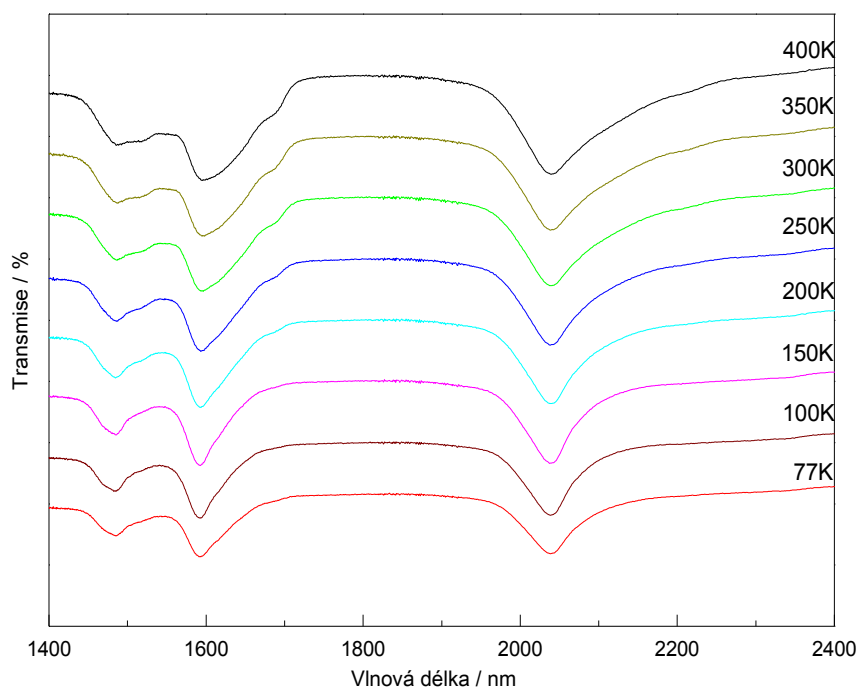
Obr. 39 Transmisní spektrum nedotovaného skla $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$.



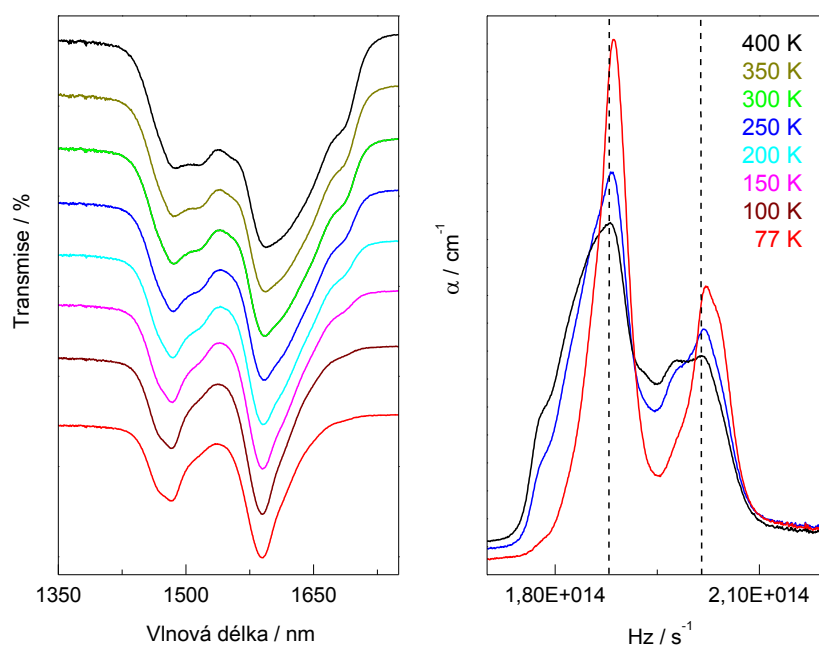
Obr. 40 Transmisní spektrum skla $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.6$).



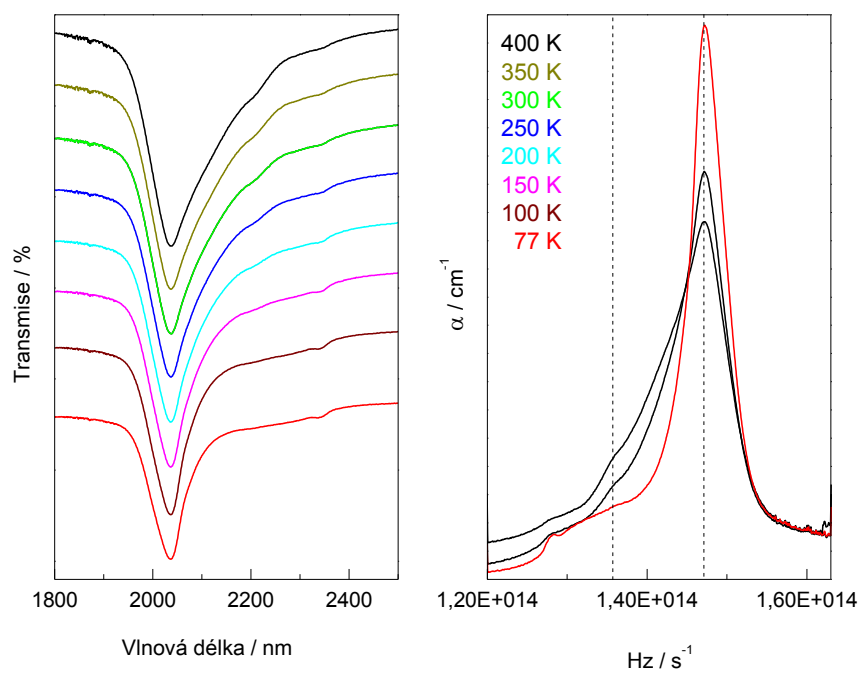
Obr. 41 Transmisní spektrum skla 100-x(Ga₅Ge₁₅Sb₂₀Se₆₀)xPr₂Se₃ (x = 0, 0.1).



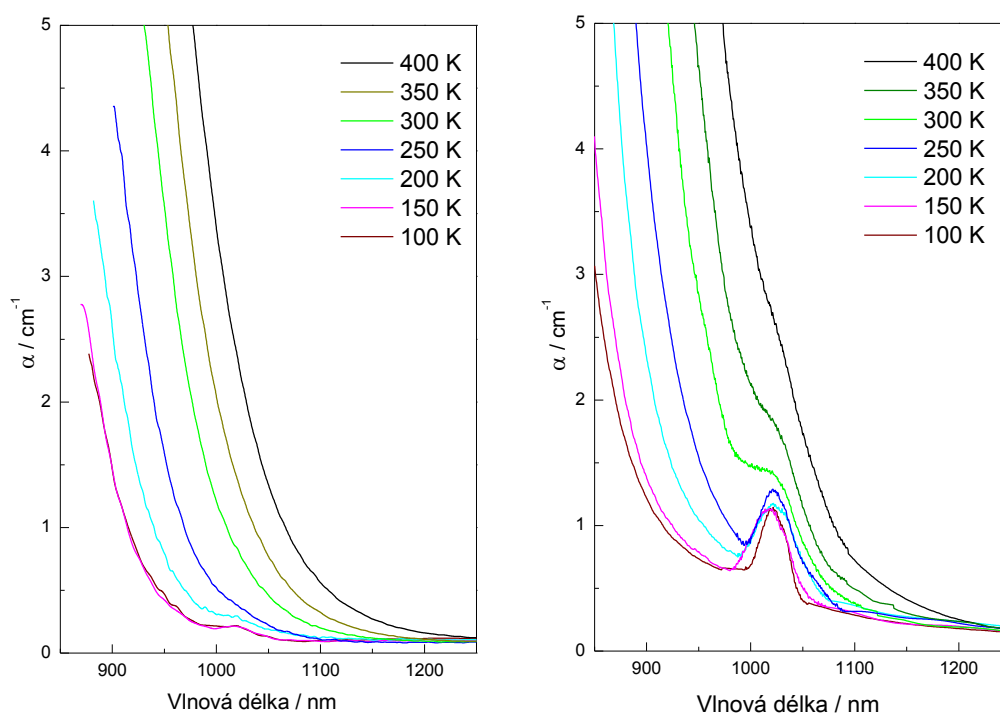
Obr. 42 Teplotní závislost transmisního spektra skla 99.5(Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀)0.5Pr₂Se₃.



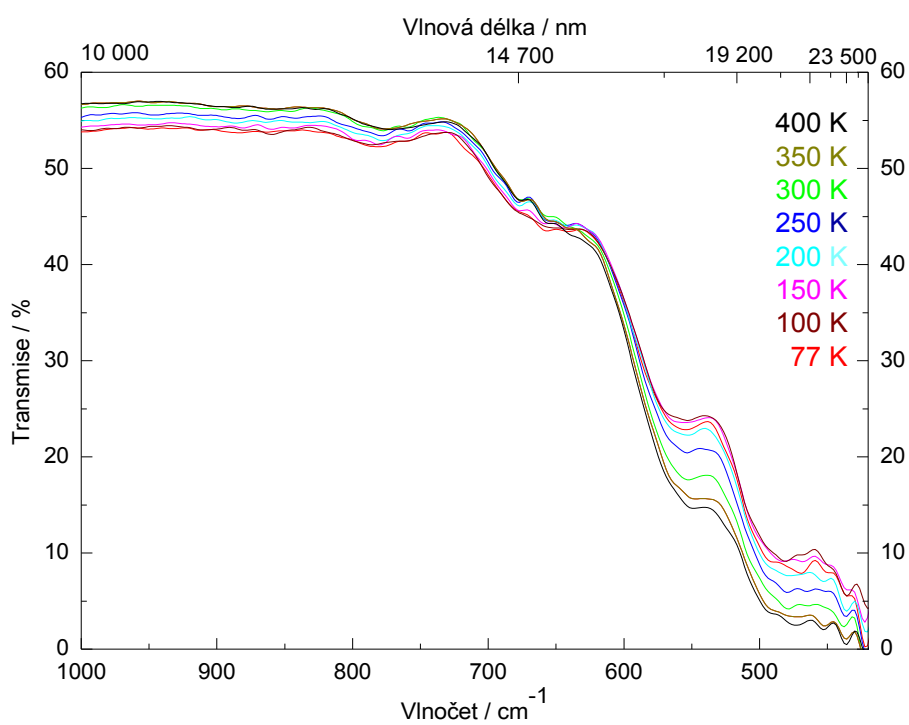
Obr. 43 Teplotní závislost absorpčního pásu příslušejícímu elektronovému přechodu ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3, {}^3F_4$ skla $99.5(Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60})0.5Pr_2Se_3$ (77 - 400 K).



Obr. 44 Teplotní závislost absorpčního pásu příslušejícímu elektronovému přechodu ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_2$ skla $99.5(Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60})0.5Pr_2Se_3$ (77 - 400 K).



Obr. 45 Teplotní závislost KAH skla $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$.



Obr. 46 Teplotní závislost DAH skla $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$.

4.8 Judd-Ofeltova analýza skel systému 100-x (Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀) xPr₂Se₃

Judd-Ofeltovy parametry (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) iontů Pr³⁺ byly stanoveny pouze pro skla o složení 100-x(Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀)xPr₂Se₃ (x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.6). Judd-Ofeltovy parametry skel 100-x(Ga₅Ge₁₅Sb₂₀Se₆₀)xPr₂Se₃ (x = 0.03, 0.1) nebyly počítány z důvodu slabých absorpčních pásů příslušející elektronovým přechodům ³H₅, (³H₆, ³F₂), (³F₃, ³F₄) a absenci pásu ¹G₄ za pokojové teploty.

J-O parametry (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) iontů Pr³⁺ ve sklech o složení 100-x(Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀)xPr₂Se₃ (x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.6) byly určeny fitováním, resp. regresní analýzou za použití metody nejmenších čtverců [33, 34] a experimentálně určených hodnot sil oscilátorů individuálních elektronových přechodů (³H₄ → ¹G₄, ³H₄ → ³F₄, ³H₄ → ³F₃, ³H₄ → ³F₂, ³H₄ → ³H₆ a ³H₄ → ³H₅) (kap. 4.7, **tab. 21**). Pro výpočty byly dále použity hodnoty indexu lomu získané analýzou elipsometrických měření (kap. 4.5) a redukované maticové elementy tenzorových operátorů $U^{(t)}$, které byly vypočtené Weberem pro iont Pr³⁺ ve skelné matici LaF₃ [36].

Pro výpočet J-O parametrů iontů Pr³⁺ ve sklech o složení 100-x(Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀)xPr₂Se₃ (x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.6) bylo použito 6-ti nebo 5-ti absorpčních pásů, kdy byl sledován vliv počtu sil oscilátorů individuálních elektronových přechodů zahrnutých do výpočtu na přesnost J-O parametrů. Bylo zvoleno celkem sedm variant výpočtů J-O parametrů, kdy výpočet zahrnuje:

- I. 6 absorpčních pásů
- II. 5 absorpčních pásů (bez el. přechodu ³H₄ → ¹G₄)
- III. 5 absorpčních pásů (bez el. přechodu ³H₄ → ³F₄)
- IV. 5 absorpčních pásů (bez el. přechodu ³H₄ → ³F₃)
- V. 5 absorpčních pásů (bez el. přechodu ³H₄ → ³F₂)
- VI. 5 absorpčních pásů (bez el. přechodu ³H₄ → ³H₆)
- VII. 5 absorpčních pásů (bez el. přechodu ³H₄ → ³H₅)

Ze získaných výsledků (**tab. 25**) a porovnání hodnot *rms* (**tab. 26**) jednotlivých variant výpočtu vyplývá, že hodnoty *rms* odchylky pro absolutní standardní metodu nezávisí v našem případě výrazně na počtu vybraných absorpčních pásů (5 vs 6 pásů), ale zejména na druhu absorpčních pásů zahrnutých do výpočtu. Z porovnání hodnot *rms* pro jednotlivé varianty výpočtu vyplývá, že v případě výpočtu standardní absolutní metodou jsou rozhodující intenzivní absorpční pásy příslušející elektronovým přechodům ³H₄ → ³F₄, ³H₄ → ³F₃ a ³H₄ → ³F₂. Vynechání slabších pásů (³H₄ → ¹G₄, ³H₄ → ³H₅, ³H₄ → ³H₆) proto nemá výrazný vliv na hodnoty *rms* odchylky. Nejpřesnější variantou výpočtu je tedy varianta I., kdy bylo zahrnuto 6 absorpčních pásů, a varianta VII., kdy nebyl do výpočtu zahrnut absorpční pás ³H₄ → ³H₅. Toto potvrzuje fakt, že plocha (síly oscilátorů el. přechodu ³H₄ → ³H₅) pásu byla odečtena s nižší přesností, než tomu bylo u pásu ostatních, což je důsledkem překrývání tohoto pásu s absorpcí způsobenou přítomností Se-H.

Tab. 25 Hodnoty Judd-Ofelt parametrů Ω_t ($t = 2, 4, 6$) a odchylky rms spočítané pro rozdílný počet absorpčních pásů studovaných dotovaných skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.6$) za použití standardní (absolutní) metody pro varianty I–VII.

Standardní metoda varianta	x Pr ₂ Se ₃ [mol.%]	Ω_2 [10 ⁻²⁰ cm ²]	Ω_4 [10 ⁻²⁰ cm ²]	Ω_6 [10 ⁻²⁰ cm ²]	rms [10 ⁻⁸]
I. pro všech 6 el. přechodů	0.1	9.11	7.5	5.67	6.48
	0.2	7.75	6.48	4.88	1.87
	0.5	8.02	6.27	4.79	0.9
	0.6	7.47	6.31	4.69	3.79
II. bez el. přechodu $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$	0.1	9.11	7.5	5.67	7.92
	0.2	7.75	6.48	4.88	2.71
	0.5	8.04	6.27	4.79	1.10
	0.6	7.47	6.31	4.69	4.49
III. bez el. přechodu $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$	0.1	8.80	7.91	5.51	11.1
	0.2	7.68	6.58	4.84	3.12
	0.5	8.14	6.10	4.86	1.93
	0.6	7.07	6.89	4.69	8.77
IV. bez el. přechodu $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$	0.1	10.02	6.10	5.81	13.7
	0.2	8.05	6.10	4.92	3.43
	0.5	8.23	6.00	4.81	1.86
	0.6	9.17	4.10	4.91	13.6
V. bez el. přechodu $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$	0.1	9.00	7.54	5.65	8.34
	0.2	8.10	6.43	4.87	2.03
	0.5	7.80	6.31	4.79	0.97
	0.6	7.10	6.39	4.69	6.13
VI. bez el. přechodu $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	0.1	9.11	7.50	5.67	7.78
	0.2	7.76	6.48	4.88	1.58
	0.5	8.01	6.28	4.78	1.01
	0.6	7.48	6.31	4.69	4.01
VII. bez el. přechodu $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$	0.1	9.11	7.50	5.66	1.58
	0.2	7.75	6.48	4.88	2.38
	0.5	8.02	6.27	4.79	0.43
	0.6	7.46	6.33	4.68	2.20

Tab. 26 Porovnání hodnot odchylek *rms* pro jednotlivé varianty (I-VII) výpočtu.

Varianta výpočtu	<i>rms</i> [10^{-8}]			
	x = 0.1	x = 0.2	x = 0.5	x = 0.6
I.	6.48	1.87	0.90	3.72
II.	7.92	2.71	1.10	4.49
III.	11.1	3.12	1.93	8.77
IV.	13.7	3.43	1.86	13.6
V.	8.34	2.03	0.97	6.13
VI.	7.78	1.58	1.01	4.01
VII.	1.58	2.38	0.43	2.20

Získané J-O parametry iontů Pr^{3+} ve studovaných sklech, v případě zahrnutí 6-ti absorpčních pásů (varianta I.), které lze díky předchozí analýze považovat za nejpřesnější, jsou uvedeny v **tab. 27**. Pro srovnání jsou v **tab. 28** uvedeny J-O parametry iontů Pr^{3+} ve vybraných selenidových, oxidických, fluoridových a sulfidových sklech.

Tab. 27 Judd-Ofelt parametry Ω_t ($t = 2, 4, 6$) iontu Pr^{3+} ve sklech $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.6$) a odchylka *rms*.

x	Ω_2	Ω_4	Ω_6	<i>rms</i>
[mol.%]	[10^{-20} cm^2]	[10^{-20} cm^2]	[10^{-20} cm^2]	[10^{-8}]
0.1	9.11	7.50	5.66	6.5
0.2	7.75	6.48	4.88	2.3
0.5	8.02	6.27	4.79	0.9
0.6	7.47	6.31	4.69	3.7

Tab. 28 Porovnání Judd-Ofelt parametrů Ω_t ($t = 2, 4, 6$) iontu Pr^{3+} ve sklech $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ s vybranými skly - oxidickým, fluoridovým, sulfidovým a selenidovým.

Ω_t [10^{-20} cm^2]	$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ [▲]	<i>GaGeAsSe</i> [109]	<i>Ge₃₀Ga₅Se₆₅</i> [106]	<i>Ge₂₉Ga₅S₆₆</i> [57]	ZBLAN [110]	<i>Li₂O-B₂O₃</i> [111]
Ω_2	8.02	8.43	6	5.04	1.6	0.77
Ω_4	6.27	5.97	16.8	13.8	5.06	3.84
Ω_6	4.79	4.87	5	5.8	4.79	3.58

[▲] Sklo 99.5($\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$)0.5 Pr_2Se_3 z naší práce.

Díky znalosti J-O parametrů (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) iontů Pr^{3+} ve sklech $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a rovnice (7) (kap. 2.2.1) byly zpětně vypočteny hodnoty sil oscilátorů f_{cal} , resp. hodnoty příspěvků elektrických dipólů.

Kvalita regresivní analýzy použité pro výpočet J-O parametrů jednotlivých iontů vzácných zemin je dána velikostí odchylky (*rms*) vypočtené dle rovnice (10) (kap. 2.2.1), rozdílem Δ ($\Delta = f_{cal} - f_{exp}$) a podílem hodnot f_{cal}/f_{exp} . Porovnání hodnot experimentálně stanovených hodnot sil oscilátorů f - f elektronových přechodů f_{exp} s vypočtenými hodnotami sil oscilátorů f_{cal} zobrazuje **tab. 29, 30**.

Tab. 29 Měřené (f_{exp}), zpětně dopočítané (f_{cal}) síly oscilátorů f - f elektronových přechodů Pr^{3+} iontů ve sklech systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.1, 0.2$) a jejich rozdíly Δ ($\Delta = f_{cal} - f_{exp}$).

Elektronový přechod $^3\text{H}_4 \rightarrow$	λ [nm]	x = 0.1				x = 0.2			
		f_{exp} [10^{-8}]	f_{cal} [10^{-8}]	Δ [10^{-8}]	f_{cal}/f_{exp}	f_{exp} [10^{-8}]	f_{cal} [10^{-8}]	Δ [10^{-8}]	f_{cal}/f_{exp}
$^3\text{H}_5$	4735	565	554	-2	0.99	479	477	-2	0.99
$^3\text{H}_6$	2344	193	195	2	1.01	165	168	3	1.02
$^3\text{F}_2$	2038	1811	1812	1	1.00	1552	1552	0	1.00
$^3\text{F}_3$	1594	2027	2028	1	1.00	1747	1747	0	1.00
$^3\text{F}_4$	1486	1009	1012	3	1.00	871	871	0	1.00
$^1\text{G}_4$	1018	55	56	1	1.02	49	48	-1	0.98

Tab. 30 Měřené (f_{exp}), zpětně dopočítané (f_{cal}) síly oscilátorů f - f elektronových přechodů Pr^{3+} iontů ve sklech systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.5, 0.6$) a jejich rozdíly Δ ($\Delta = f_{cal} - f_{exp}$).

Elektronový přechod $^3\text{H}_4 \rightarrow$	λ [nm]	x = 0.5				x = 0.6			
		f_{exp} [10^{-8}]	f_{cal} [10^{-8}]	Δ [10^{-8}]	f_{cal}/f_{exp}	f_{exp} [10^{-8}]	f_{cal} [10^{-8}]	Δ [10^{-8}]	f_{cal}/f_{exp}
$^3\text{H}_5$	4735	465	466	1	1.00	461	456	-5	0.99
$^3\text{H}_6$	2344	164	163	-1	0.99	157	160	3	1.02
$^3\text{F}_2$	2038	1543	1543	0	1.00	1484	1484	0	1.00
$^3\text{F}_3$	1594	1695	1695	0	1.00	1670	1670	0	1.00
$^3\text{F}_4$	1486	847	847	0	1.00	830	831	1	1.00
$^1\text{G}_4$	1018	47	47	0	1.02	47	46	-1	0.98

Velmi nízké hodnoty rms , Δ a zejména pozitivní hodnoty J-O parametrů Ω_2 potvrzují efektivnost a aplikovatelnost standardní J-O teorie pro výpočet spektroskopických parametrů iontů Pr^{3+} ve studovaném chalkogenidovém skle systému $Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60}$. A to i přesto, že výpočty J-O parametrů vycházely pouze z omezeného počtu absorpčních pásů Pr^{3+} iontu, které jsou přímo úměrné silám oscilátorů f_{exp} .

Získané hodnoty J-O parametrů iontů Pr^{3+} ve sklech $100-x(Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60})xPr_2Se_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.6$) jsou srovnatelné s daty nalezenými pro skla systému Ga-Ge-As-Se ($\Omega_2 = 8.34, \Omega_4 = 5.92, \Omega_6 = 4.87$), jejichž studiem se podrobně zabýval Saw a Han [101, 109]. Hodnoty získaných J-O parametrů ($\Omega_2 = 7.5 - 9.1, \Omega_4 = 6.3 - 7.5, \Omega_6 = 4.7 - 5.7$) klesají s rostoucí koncentrací iontů Pr^{3+} , což je pravděpodobně způsobeno jejich klesající optickou aktivitou. Snížení optické aktivity iontů Pr^{3+} je nejspíše následek jejich seskupování, čímž dochází ke vzniku „klastřů“ ve skelné matici [110 - 112]. Do jaké míry jsou hodnoty J-O parametrů ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) závislé na přítomnosti iontů Pr^{3+} lze jen těžko odhadovat, neboť musíme počítat s nezanedbatelnou chybou vnesenou do výpočtu při určování experimentálních hodnot sil oscilátorů f_{exp} .

Z literatury vyplývá, že J-O parametr Ω_2 je velmi citlivý k nejbližšímu okolí iontů vzácných zemin LA^{3+} a ke složení skelné matrice. J-O parametr Ω_2 přímo souvisí s kovalencí chemických vazeb a strukturálními změnami v nejbližším okolí iontů LA^{3+} . Je známo, že hodnota J-O parametru Ω_2 vzrůstá se stupněm kovalence chemických vazeb v systému [113]. Poměrně vysoké hodnoty J-O parametrů $\Omega_2 = 9.11 - 7.47$ iontů Pr^{3+} ve studovaných sklech jsou pravděpodobně důsledkem vysoké míry kovalentního charakteru chemických vazeb v selenidových sklech závislé na rozdílu elektronegativit atomů oproti sklům fluoridovým a oxidickým. Tento předpoklad o vlivu míry kovalentnosti chemických vazeb ve sklech na hodnotu J-O parametru Ω_2 lze podpořit porovnáním hodnot elektronegativity Se (2.55), O (3.44) a F (3.98) a porovnáním již známé hodnoty Ω_2 pro sklo fluoridové $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ ($\Omega_2 = 1.6$) [110]. Naopak blízké hodnoty J-O parametru Ω_2 pro skla sulfidová a selenidová pravděpodobně vyplývají z velmi blízkých hodnot elektronegativity Se a S (2.55 a 2.58), kdy hodnota Ω_2 je pro sklo Ge-Ga-Se [106] rovna 6 a pro sklo Ge-Ga-S [57] rovna 5.04.

Ze získaných hodnot J-O parametrů ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) a rovnic (11), (12), (13), (14), (15) (kap. 2.2.1) byly vypočteny některé důležité charakteristické veličiny luminiscence.

V první řadě byly dle rovnice (11) (kap. 2.2.1) vypočítány pravděpodobnosti spontánních elektronových přechodů, A , mezi jednotlivými energetickými hladinami iontů Pr^{3+} , resp. příspěvky jejich elektrických dipólů, A_{ed} . Příspěvky přechodů magnetických dipólů k celkovým hodnotám spontánních pravděpodobností zářivých elektronových přechodů byly zanedbány vzhledem k jejich nízkým hodnotám.

Ze získaných hodnot pravděpodobností spontánních zářivých elektronových přechodů mezi jednotlivými energetickými hladinami iontů Pr^{3+} byly pomocí rovnice (12) vypočteny hodnoty A_{total} („total radiative transitiv probability“), hodnoty koeficientu β („branching ratio“) (rovnice (13))

a hodnoty emisního průřezu „emission cross-sections” (σ_e) (rovnice (14), (kap. 2.2.1)). Dobu života excitovaného stavu “radiative lifetime” (τ_{rad}) snadno obdržíme z výrazu (15) (kap. 2.2.1).

Vypočtené hodnoty pravděpodobností spontánních zářivých elektronových přechodů, A , A_{total} , hodnoty koeficientu β a doby života excitovaného stavu, τ_{rad} , jsou souhrnně uvedeny v **tab. 31, 32**.

Jak již bylo zmíněno, s rostoucí koncentrací iontů Pr^{3+} ve sklech dochází ke snižování optické aktivity [112]. Z tohoto důvodu bylo pro další výpočty (kap. 4.9) použito pouze sklo s nízkou koncentrací Pr^{3+} iontů. Jmenovitě jde o sklo $99.9(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.1\text{Pr}_2\text{Se}_3$.

Tab. 31 Parametry všech potenciálních zářivých elektronových přechodů mezi energetickými hladinami iontů Pr^{3+} ve sklech $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.1, 0.2$).

Elektronový přechod	λ [nm]	$A[\text{s}^{-1}]$		β [%]
		x = 0.1	x = 0.2	
${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	4735	100.5	86.5	100
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		100.5	86.5	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		9950	11561	
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	2344	122.5	105.6	56
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	4643	96.5	83.1	44
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		219.0	188.7	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		4566	5299	
${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	2037	3934.6	3371.0	88
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	3577	520.7	449.1	12
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	15580	2.0	1.7	0
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		4457.3	3821.8	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		224	262	
${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1594	5219.5	4497.1	73
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	2402	1767.1	1511.2	25
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	4978	171.2	147.7	2
$\rightarrow {}^3\text{F}_2$	7315	4.3	3.7	0
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		7162.1	6159.7	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		140	162	
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1486	2342.5	2017.3	56
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	2166	1334.0	1150.0	32
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	4060	477.3	409.6	11
$\rightarrow {}^3\text{F}_2$	5491	7.8	6.7	0
$\rightarrow {}^3\text{F}_3$	22030	0.2	0.2	0
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		4161.8	3583.8	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		240	279	
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1018	292.7	251.9	5
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	1297	3274.0	2818.4	56
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	1800	1917.2	1645.2	33
$\rightarrow {}^3\text{F}_2$	2035	38.5	33.3	1
$\rightarrow {}^3\text{F}_3$	2818	35.6	30.7	1
$\rightarrow {}^3\text{F}_4$	3232	244.7	210.5	4
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		5802.7	4990.0	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		172	200	

Tab. 32 Parametry všech potenciálních zářivých elektronových přechodů mezi energetickými hladinami iontů Pr^{3+} ve sklech $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.5, 0.6$).

Elektronový přechod	λ [nm]	$A[\text{s}^{-1}]$		β [%]
		$x = 0.5$	$x = 0.6$	
${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	4735	83.6	81.8	100
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		83.6	81.8	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		11962	12225	
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	2344	100.9	99.5	56
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	4643	80.0	78.4	44
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		180.9	177.9	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		5528	5621	
${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	2037	3315.6	3189.6	88
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	3577	428.7	424.4	12
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	15580	1.6	1.6	0
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		3745.9	3615.6	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		267	277	
${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1594	4321.3	4258.8	73
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	2402	1501.2	1432.4	25
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	4978	141.3	139.8	2
$\rightarrow {}^3\text{F}_2$	7315	3.6	3.5	0
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		5967.4	5834.5	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		168	171	
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1486	1944.7	1907.9	56
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	2166	1104.5	1091.9	32
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	4060	401.5	389.0	11
$\rightarrow {}^3\text{F}_2$	5491	6.4	6.3	0
$\rightarrow {}^3\text{F}_3$	22030	0.2	0.2	0
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		3457.3	3395.3	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		289	295	
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1018	243.6	238.7	5
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	1297	2721.7	2667.6	56
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	1800	1612.3	1561.1	33
$\rightarrow {}^3\text{F}_2$	2035	31.7	31.8	1
$\rightarrow {}^3\text{F}_3$	2818	29.6	29.0	1
$\rightarrow {}^3\text{F}_4$	3232	204.0	199.5	4
$A_{total} [\text{s}^{-1}]$		4842.9	4727.7	
$\tau_{rad} [\mu\text{s}]$		206	212	

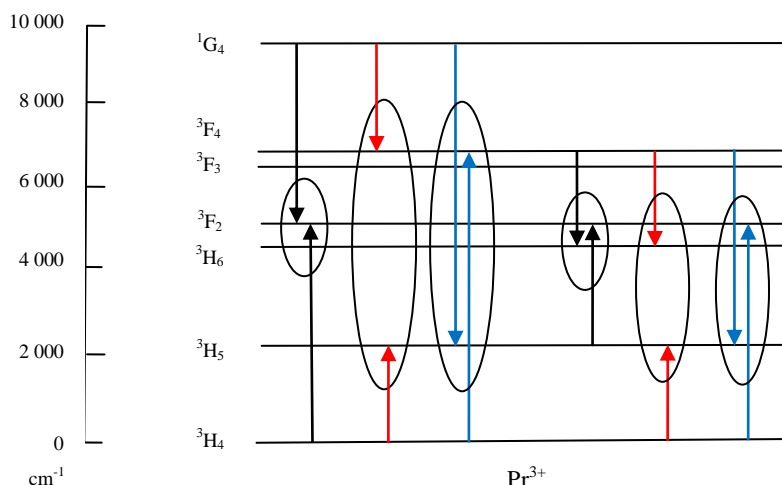
4.9 Fotoluminiscence skel Ga-Ge-Sb-Se dotovaných ionty Pr³⁺

V luminiscenčních spektrech skel o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6$) a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1$) byly při buzení s vlnovou délkou 1064 nm zaznamenány dva intenzivní luminiscenční pásy s maximy v blízkosti 1340 a 1610 nm (**obr. 50, 51**).

Na základě hodnot pravděpodobností spontánních zářivých elektronových přechodů mezi jednotlivými hladinami iontů Pr³⁺ vycházejících z J-O teorie a na základě získaných luminiscenčních spekter můžeme zaznamenané emisní pásy přiřadit konkrétním zářivým elektronovým přechodům mezi diskrétními energetickými stavy iontů Pr³⁺. První intenzivní emisní pás s maximem v blízkosti 1340 nm lze přiřadit zářivým elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami ¹G₄ a ³H₅ iontů Pr³⁺. Druhý luminiscenční pás nižší intenzity s maximem v blízkosti 1610 nm lze přiřadit zářivým elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami (³F₃, ³F₄) a ³H₄ iontů Pr³⁺ (**obr. 50, 51, tab. 31, 32**).

Porovnáním ploch jednotlivých luminiscenčních pásů studovaných skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6$) v blízkosti 1340 nm je patrný pokles intenzit jednotlivých pásů se vzrůstající koncentrací iontu Pr³⁺ (**obr. 50, 52**). Tento výsledek je srovnatelný s průběhem koncentračního zhasnutí v selenidových sklech dotovaných ionty Pr³⁺, které se může uskutečnit několika následujícími mechanismy: $^1\text{G}_4 : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6 : ^3\text{F}_2$, $^1\text{G}_4 : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4 : ^3\text{H}_5$, $^1\text{G}_4 : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5 : ^3\text{F}_4$ [114]. Porovnáním ploch jednotlivých luminiscenčních pásů studovaných skel v blízkosti 1610 nm byl pozorován nejdříve růst a poté pokles intenzit jednotlivých pásů se vzrůstající koncentrací iontů Pr³⁺. Počáteční růst intenzity luminiscence do koncentrace 0.1 mol.% Pr³⁺ je připisován tzv. „radiation trapping“ [115]. Při dalším zvýšení koncentrace Pr³⁺ iontů ve skle dochází k poklesu intenzity luminiscence, což je opět připisováno koncentračnímu zhasnutí mechanismem tzv. křížové relaxace: $(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4) : ^3\text{H}_5 \rightarrow (^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2) : (^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2)$, $(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4) : ^3\text{H}_4 \rightarrow (^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2) : ^3\text{H}_5$, $(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4) : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5 : (^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2)$ [116, 117] (**obr. 47**).

K zvýšení pravděpodobnosti nezářivých přechodů a poklesu celkové efektivity luminiscence přispívají i další mechanismy (kap. 2.2), jejich vliv však není při vyšších koncentracích iontů Pr³⁺ markantní. Z tohoto důvodu je nutné pro další měření použít sklo systému Ga-Ge-Sb-Se s koncentrací iontů Pr³⁺ vhodnou pro praktické použití v IČ oblasti spektra, při které bude vliv koncentračního zhasnutí minimální (vysoká hodnota doby života luminiscence) a vyhneme se možnému „radiation trapping“. Koncentrační závislost doby života luminiscence iontů Pr³⁺ ve skle systému Ga₂Ge₃₀Sb₈Se₆₀ popisuje ve své práci Park [118], který určil koncentrační interval Pr³⁺ iontů vhodný pro praktické použití 0.016 - 0.05 mol.%. Han a Heo [101] z koncentrační závislosti doby života luminiscence iontů Pr³⁺ ve skle systému Ga₅Ge₂₈As₁₂Se₅₅ označili za nejvhodnější koncentraci dotace ionty Pr³⁺ 0.02 mol.%.



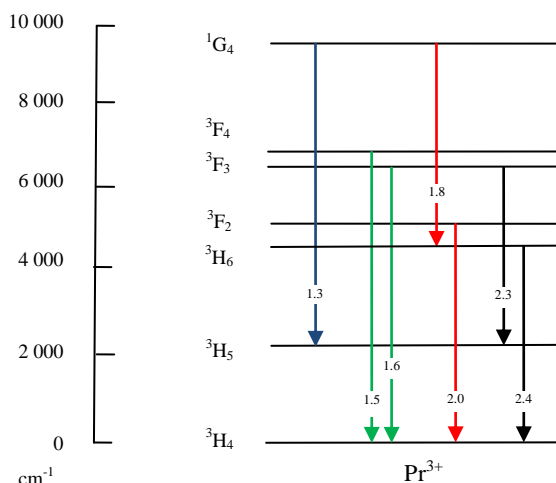
Obr. 47 Schéma energetických hladin iontu Pr^{3+} v chalkogenidových sklech v oblasti IR vlnových délek. Šipky zobrazují nežářivé přechody (tzv. křížová relaxace) hladiny $^1\text{G}_4$ a $(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4)$.

S ohledem na získané závislosti (**obr. 52**) a na již publikované hodnoty vhodných koncentrací iontů Pr^{3+} bude pro další měření luminiscence při pokojové teplotě použito pouze sklo s nejnižší dotací $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (**obr. 53**). Důvodem, proč byl zvolen dotovaný systém $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$, je absence J-O výpočtů pro systém $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$. Sklo složení $99.7(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.3\text{Pr}_2\text{Se}_3$ bude využíváno pouze jako sklo srovnávací pro diskusi.

V luminiscenčním spektru skla $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ bylo zaznamenáno několik intenzivních luminiscenčních pásů s maximy v oblasti $\sim 1340, 1670, 1900$ nm (při buzení optickým zářením s vlnovou délkou 1064 nm) a 2400 nm (při buzení optickým zářením s vlnovou délkou 1490 nm). První dva luminiscenční pásy (1340, 1670 nm) lze přiřadit dle předešlé analýzy zářivým elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ a $(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4) \rightarrow ^3\text{H}_4$ iontů Pr^{3+} . Luminiscenční pás s maximem v blízkosti 1900 nm náleží zejména elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami $^1\text{G}_4$ a $(^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2)$ s částečným přispěním elektronových přechodů mezi energetickými hladinami $^3\text{F}_2$ a $^3\text{H}_4$ (**obr. 53, tab. 31**). Čtvrtý, poslední pás v blízkosti 2400 nm může být přiřazen elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami $(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4) \rightarrow ^3\text{H}_5$ a $(^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2) \rightarrow ^3\text{H}_4$ (**obr. 53, tab. 31**). Přiřazení jednotlivých luminiscenčních pásů elektronovým přechodům mezi diskretními energetickými stavy iontů Pr^{3+} je souhrnně uvedeno v **tab. 33 (obr. 48)**.

Tab. 33 Přiřazení jednotlivých luminiscenčních pásů elektronovým přechodům mezi diskretními energetickými stavy iontů Pr^{3+} .

Elektronový přechod	λ [nm]
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$	1340
$(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4) \rightarrow ^3\text{H}_4$	1670
$^1\text{G}_4 \rightarrow (^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2) / ^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	1900
$(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4) \rightarrow ^3\text{H}_5 / (^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2) \rightarrow ^3\text{H}_4$	2400



Obr. 48 Energetický diagram – přiřazení luminiscenčních pásů iontu Pr^{3+} ve studovaných sklech $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ s maximy v blízkosti ~ 1340 , 1670 , 1900 a 2400 nm elektronovým přechodům mezi diskrétními energetickými stavy iontů Pr^{3+} .

„Pološířky“ diskutovaných luminiscenčních pásů, $\Delta\lambda_{\text{eff}}$, v oblasti 1340 , 1670 , 1900 a 2400 nm odpovídají hodnotám 70 , 120 , 130 a 230 nm. Díky znalosti „pološířek“ jednotlivých luminiscenčních pásů a hodnot pravděpodobností spontánních přechodů mezi jednotlivými energetickými hladinami iontů Pr^{3+} lze vypočítat hodnoty „emisního průřezu“, σ_e , (kap. 2.2.1, rovnice (14)). Doba života excitovaného stavu “radiative lifetime”, τ_{rad} , snadno obdržíme z výrazu (15) (kap. 2.2.1).

Experimentálně získané doby života luminiscence, τ_{exp} , jednotlivých emisních pásů iontů Pr^{3+} byly stanoveny pomocí „Fluorescence decay curves“ při 1340 , 1670 a 2400 nm. Doba života luminiscence, τ_{exp} , hladiny $^1\text{G}_4$ byla určena z křivky zhášení při 1340 nm (buzení optickým zářením s vlnovou délkou 1064 nm). Fluorescenční zhášení je jednoduše exponenciální s dobou života luminiscence, τ_{exp} , kdy τ_{exp} je 90 ± 0.3 a ~ 20 μs pro $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $99.7(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.3\text{Pr}_2\text{Se}_3$. Doba života luminiscence, τ_{exp} , hladiny ($^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$) byla určena z křivky zhášení při 1670 nm (buzení optickým zářením s vlnovou délkou 1490 nm). Fluorescenční zhášení je opět jednoduše exponenciální s dobou života luminiscence, τ_{exp} , kdy τ_{exp} je 150 ± 0.2 a ~ 20 μs pro $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $99.7(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.3\text{Pr}_2\text{Se}_3$. Doba života luminiscence, τ_{exp} , hladiny ($^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$) byla určena z křivky zhášení při 2400 nm (buzení optickým zářením s vlnovou délkou 1490 nm). Tato hodnota τ_{exp} byla ve skutečnosti určena z exponenciálního fitu „long-time“ části křivky zhášení za předpokladu, že příspěvek odpovídající přechodu ($^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$) \rightarrow $^3\text{H}_5$ v luminiscenčním pásu v oblasti 2400 nm byl mohem rychlejší. Doba života luminiscence, τ_{exp} , hladiny ($^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$) je tedy rovna 250 ± 5 a $\sim 40 \pm 7$ μs pro $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $99.7(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.3\text{Pr}_2\text{Se}_3$, tudíž mnohem menší než τ_{rad} získané z J-O analýzy. Pokles hodnot doby života luminiscence, τ_{exp} (τ_{rad}), uvažovaných elektronových přechodů iontů Pr^{3+} je přiřazován některým procesům koncentračního zhášení luminiscence.

Na základě hodnot vycházejících z J-O analýzy a z experimentálních hodnot doby života luminiscence, τ_{exp} , můžeme dle rovnice (16) (kap. 2.2.1) stanovit hodnoty kvantové účinnosti, η , jednotlivých elektronových zářivých přechodů iontů Pr^{3+} („radiative quantum efficiency“) pro excitované hladiny 1G_4 , ($^3F_3, ^3F_4$) a ($^3H_6, ^3F_2$). Doby života luminiscence, τ_{rad} , překrývajících se hladin ($^3F_3, ^3F_4$) a ($^3H_6, ^3F_2$) byly získány z τ_{rad} odpovídajícím jednotlivým excitovaným hladinám za pomoci Boltzmannovy rozdělovací funkce [105, 119, 120].

Získané hodnoty experimentálně stanovených dob života luminiscence, τ_{exp} , vypočtené doby života, τ_{rad} , kvantové účinnosti zářivého přechodu, η , hodnoty emisního průřezu, σ_e a hodnoty $\tau_{exp} \sigma_e$ jsou pro sklo 99.97(Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀)0.03Pr₂Se₃ souhrnně uvedeny v **tab. 34**.

Tab. 34 Hodnoty experimentálně stanovených dob života luminiscence, τ_{exp} , vypočtené doby života, τ_{rad} , kvantové účinnosti zářivého přechodu, η , hodnoty emisního průřezu, σ_e , hodnoty $\tau_{exp} \sigma_e$ skla složení 99.97(Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀)0.03Pr₂Se₃.

Elektronový přechod	τ_{exp} [μ s]	τ_{rad} [μ s]	η [%]	σ_e [10^{-20} cm^2]	$\tau_{exp} \sigma_e$ [$10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$]
$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	90 ± 0.3	170	53	2.58	2.32
$(^3F_3, ^3F_4) \rightarrow ^3H_4$	150 ± 0.2	150	100	5.65	8.48
$(^3H_6, ^3F_2) \rightarrow ^3H_4$	250 ± 5	3420	7	0.53	1.32

Kvantové účinnosti zářivého přechodu, η , pro hladiny 1G_4 a ($^3F_3, ^3F_4$) odpovídají hodnotám 53 % a 100 %. Z tohoto důvodu je podíl nezářivých přechodů vedoucí k depopulaci těchto hladin relativně nízký, proto můžeme studovaná skla označit jako vhodná pro aplikaci v oblasti laserové optiky. Na druhou stranu kvantová účinnost, η , zářivého přechodu hladiny ($^3H_6, ^3F_2$) je velmi nízká (~ 7%). Šířka zakázaného pásu mezi hladinami 3H_6 a 3H_5 je cca 2150 cm^{-1} , zatímco mezi hladinami 3F_3 a 3F_2 je 1370 cm^{-1} . Z tohoto důvodu hladina 3F_3 podléhá pravděpodobně více zhášení, než je tomu u hladiny 3H_6 , které je následek multifononové relaxace. Proto inzerovaná nízká kvantová účinnost hladiny ($^3H_6, ^3F_2$) nemůže být přiřazena procesu multifononové relaxace, ale je pravděpodobně důsledek energetického přenosu v důsledku přítomnosti nečistot a/nebo defektů. Vibrační módy Se-H nečistot (2200 cm^{-1}) jsou v dobré rezonanční shodě s již zmiňovanou šířkou zakázaného pásu mezi hladinami 3H_6 a 3H_5 , což umožňuje energetický přenos. Z důvodu použití vysoké energie při stanovování hodnoty τ_{exp} lze předpokládat proces „up converse“ $^3H_6 + ^3H_6 \rightarrow ^3H_5 + ^3F_3$, který způsobuje depopulaci hladiny ($^3H_6, ^3F_2$) [121, 122]. Hodnoty kvantové účinnosti zářivých přechodů $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ a ($^3H_6, ^3F_2$) $\rightarrow ^3H_4$ stanovené pro studovaná skla systému Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀ jsou srovnatelné s již dříve publikovanými daty pro sulfidová a selenidová skla (~ 50 – 70 % a ~ 6 % pro $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ a

(${}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_2$) \rightarrow ${}^3\text{H}_4$) [105, 123]. Na druhou stranu kvantová účinnost zářivého přechodu (${}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4$) \rightarrow ${}^3\text{H}_4$ studovaných skel je o něco vyšší v porovnání s již publikovanými daty. Tento fakt je důležitý pro možnost uplatnění skel tohoto systému při přípravě „U-band“ (oblast 1625 - 1675 nm) optických vláken [92].

Hodnota $\tau_{exp} \sigma_e$, získaná jako násobek experimentálně stanovených dob života luminiscence, τ_{exp} , a hodnot emisního průřezu, σ_e , je další parametr charakterizující účinnost optických vláken [124]. Stejně jako tomu bylo pro kvantovou účinnost, η , tak i hodnota $\tau_{exp} \sigma_e$ skel systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ je pro přechod ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ srovnatelná s hodnotami v sulfidických sklech ($2.32 \times 10^{-24} \text{ cm}^2\text{s}$) [125]. Na druhou stranu je hodnota $\tau_{exp} \sigma_e$ studovaných skel pro přechod (${}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4$) \rightarrow ${}^3\text{H}_4$ ($8.48 \times 10^{-24} \text{ cm}^2\text{s}$) vyšší než dosud publikovaná data [126]. Pro hodnotu $\tau_{exp} \sigma_e$ ($1.32 \times 10^{-24} \text{ cm}^2\text{s}$) příslušející přechodu (${}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_2$) \rightarrow ${}^3\text{H}_4$ nebyla v dostupné literatuře nalezena žádná data pro porovnání.

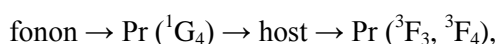
Získané hodnoty experimentálně stanovených dob života luminiscence, τ_{exp} , kvantové účinnosti zářivých přechodů, η , emisního průřezu, σ_e , hodnoty $\tau_{exp} \sigma_e$ skel systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ pro přechody ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ a (${}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4$) \rightarrow ${}^3\text{H}_4$ jsou příznivé pro aplikaci jako IČ lasery a optická vlákna.

Pro studium teplotních závislostí luminiscenčních spekter (1200 – 1800 nm) byla zvolena skla $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.5$) a $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$. Koncentrace 0.03 mol.% Pr_2Se_3 byla zvolena s ohledem na minimální vliv koncentračního zhášení, sklo $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$ slouží pouze pro srovnání teplotních závislostí luminiscence s vlivem koncentračního zhášení (**obr. 61**) a bez něj (**obr. 60**).

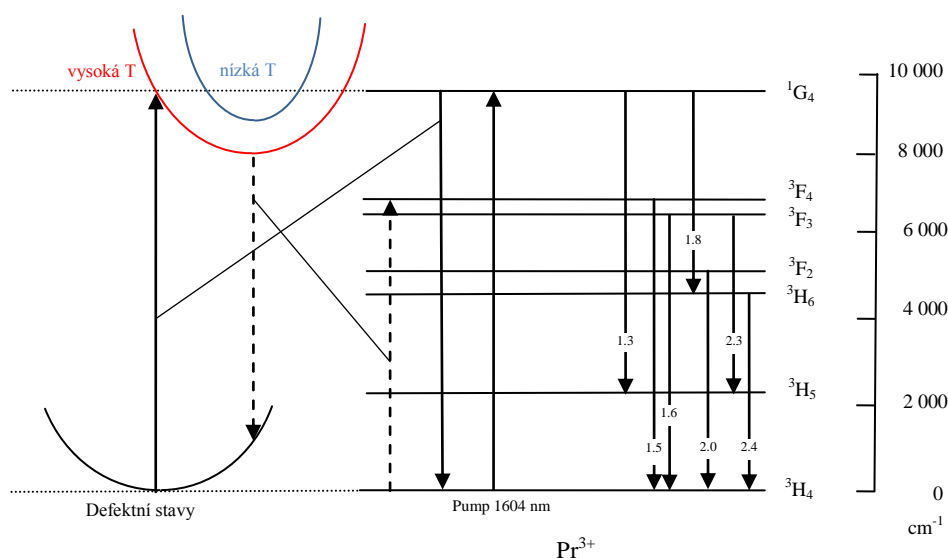
V luminiscenčních spektrech studovaných skel byly v intervalu teplot 100 - 400 K a při buzení s vlnovou délkou 1064 nm zaznamenány dva intenzivní luminiscenční pásy s maximy v blízkosti 1340 a 1610 nm (**obr. 54 - 59**). Dle předešlé analýzy náleží tyto luminiscenční pásy zářivým elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ a (${}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4$) \rightarrow ${}^3\text{H}_4$ iontů Pr^{3+} . Luminiscenční spektra získaná za nižších teplot vykazují větší kvalitu oproti spektrům obsahující výrazný šum získaných za teplot nad 300 K (šum nad 300 K byl odfiltrován pomocí programu Origin). Dále se maxima obou luminiscenčních pásů všech studovaných skel s klesající teplotou mírně posouvají k vyšším vlnovým délkám (**obr. 58, 59**). To je pravděpodobně následek snížení stupně multifononové relaxace při nízkých teplotách.

Ze závislostí intenzit luminiscenčních pásů elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ na teplotě pro skla s nejnižší koncentrací - $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ - je patrné, že pro obě složení mají křivky podobný průběh i tvar (**obr. 60, 62**). Nejvyšší hodnota intenzity luminiscence systému $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ je pouze posunuta k vyšším teplotám (250 K) oproti systému $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (200 K). To je nejspíše způsobeno změnou šířky zakázaného pásu (změnou energie defektních stavů) v závislosti na poměru Ge:Sb a dále pak v závislosti na měnící se teplotě. Ze závislostí je patrné, že s rostoucí teplotou, od hodnoty teploty příslušející maximu intenzity luminiscence studovaných skel

(250 a 200 K), dochází k poklesu intenzit luminiscence. Což je ve shodě s tvrzením, že od určité teploty nastává ve všech luminiscenčních soustavách ke spojitému poklesu účinnosti luminiscence k nule, kde jsou nezářivé tepelné přechody v převaze, tj. luminiscence hasne. Tato tzv. multifononová relaxace snižuje dobu života elektronů na excitovaných energetických stavech. Důsledkem multifononové relaxace může být za vyšších teplot také nezářivý přechod ${}^1G_4 - {}^3F_4$. Se vzrůstající teplotou dochází k zúžení efektivní šířky zakázaného pásu (snížením energie defektních stavů) cca 0.07 eV pro 100 °C (kap. 4.7, **tab. 24**), což má za následek výrazné zhášení Pr^{3+} iontů a snížení hodnoty celkové luminiscence. Pokles energie šířky zakázaného pásu, E_g , s teplotou pro skla systému Ga-Ge-As-S dotované ionty Pr^{3+} stanovil Quimby cca 0.1 eV pro 100 °C, což je s naším výsledkem srovnatelné. Jak dochází k posunu defektních stavů k nižším energiím, větší část iontů Pr^{3+} je zhášeno. Dle modelu zhášení pro sulfidová skla lze analogicky pro selenidová skla odvodit, že část energie přenesená do defektních stavů se může vrátit dle mechanismu (**obr. 49**) [127]:



což by mohlo být vysvětlení pozvolnějšího poklesu intenzity luminiscenčního pásu ${}^3F_3, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ s teplotou pro sklo $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (**obr. 62**).

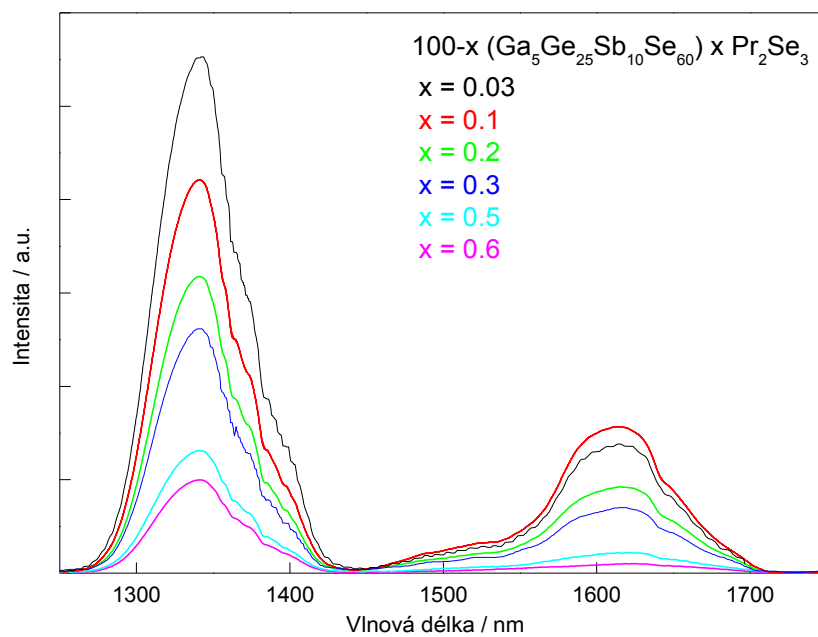


Obr. 49 Schéma energetických hladin iontu Pr^{3+} v chalcogenidových sklech $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$. Znárodnění modelu zhášení dle mechanismu: fonon $\rightarrow \text{Pr} ({}^1G_4) \rightarrow \text{host} \rightarrow \text{Pr} ({}^3F_3, {}^3F_4)$.

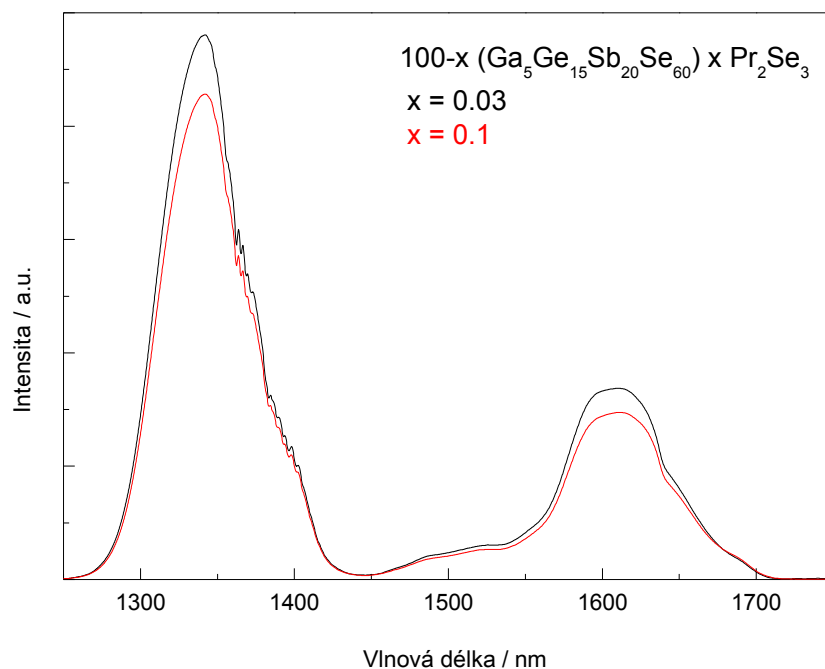
Intenzita luminiscenčních pásů elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$ od teploty 250 K (200 K) se snižuje i přesto, že multifononová relaxace při nízkých teplotách klesá. Důvodem by mohl být fakt, že absorpční pás ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$ leží v oblasti KAH a dále by se mohl při nižších teplotách projevit vliv koncentračního zhášení iontů Pr^{3+} , poněvadž ideální koncentrace iontů Pr^{3+} leží pravděpodobně ještě při nižších koncentracích než je 0.03 mol.%.

Ze závislosti intenzit luminiscenčních pásů elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami ${}^3F_3, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ na teplotě pro skla s nejnižší koncentrací - 99.97(Ga₅Ge₂₅Sb₁₀Se₆₀)0.03Pr₂Se₃ a 99.97(Ga₅Ge₁₅Sb₂₀Se₆₀)0.03Pr₂Se₃ - je patrné, že pro obě složení mají křivky podobný průběh i tvar. Křivky opisují téměř přesně teplotní závislosti intenzit luminiscenčních pásů elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$. Pokles intenzity luminiscenčního pásu ${}^3F_3, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ s rostoucí teplotou lze přisoudit rostoucímu vlivu multifonové relaxace na zhášení luminiscence. Pokles intenzit luminiscence s klesající teplotou je pravděpodobně způsobena překrýváním individuálních absorpčních pásů elektronových přechodů ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$ (3F_4) [101]. Jak vyplývá z Boltzmannovy statistiky populace elektronů iontů Pr³⁺ na níže ležící hladině 3F_3 bude narůstat s klesající teplotou. Vlnové délky odpovídající elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_4, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ jsou cca 1600 nm a 1500 nm, také doba života luminiscence hladiny 3F_3 je pro selenidová skla kratší než hladiny 3F_4 . Z tohoto vyplývá, že doba života hladiny (${}^3F_3, {}^3F_4$) bude klesat se snižující se teplotou. Podobné změny byly zaznamenány také u fluoridových skel pro překrývající se individuální pásy elektronových přechodů ${}^3P_1, {}^3P_0$. Což svědčí o obecné platnosti tohoto předpokladu pro hladiny v těsné blízkosti, kdy doba života hladiny níže položené je kratší než doba života hladiny nad ní.

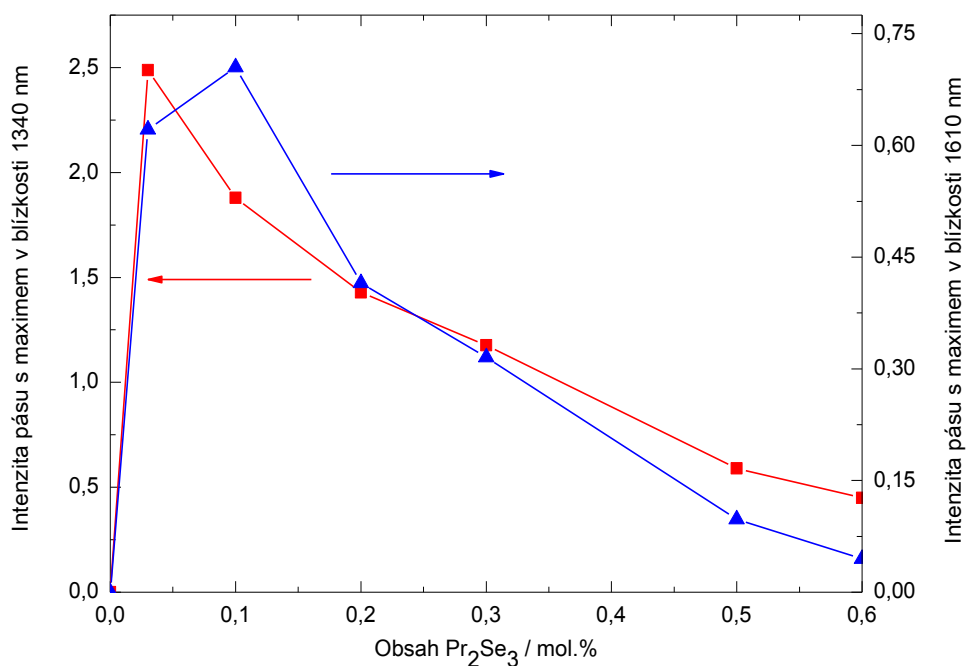
Rozložení populace elektronů iontů Pr³⁺ v závislosti na teplotě vycházející z Boltzmannovy statistiky odpovídá změně tvaru luminiscenčních pásů ${}^3F_3, {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ (**obr. 59**). S klesající teplotou pod pokojovou teplotu se maximum luminiscenčního pásu posouvá k delším vlnovým délkám a objevuje se rameno s maximem v oblasti 1650 nm, což můžeme pokládat za důkaz, že při nižších teplotách je hladina 3F_3 více populována ionty Pr³⁺ (pokojová teplota - 89 %). Naopak při teplotách nad 300 K je patrnější rameno při 1500 nm, které může být přisuzováno zářivým elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$.



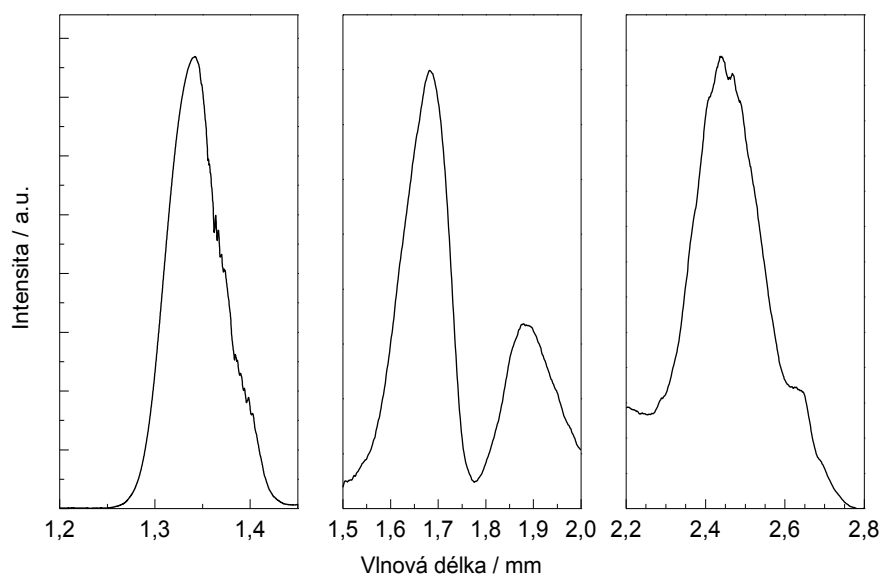
Obr. 50 Závislost intenzity luminiscence na vlnové délce pro skla o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6$).



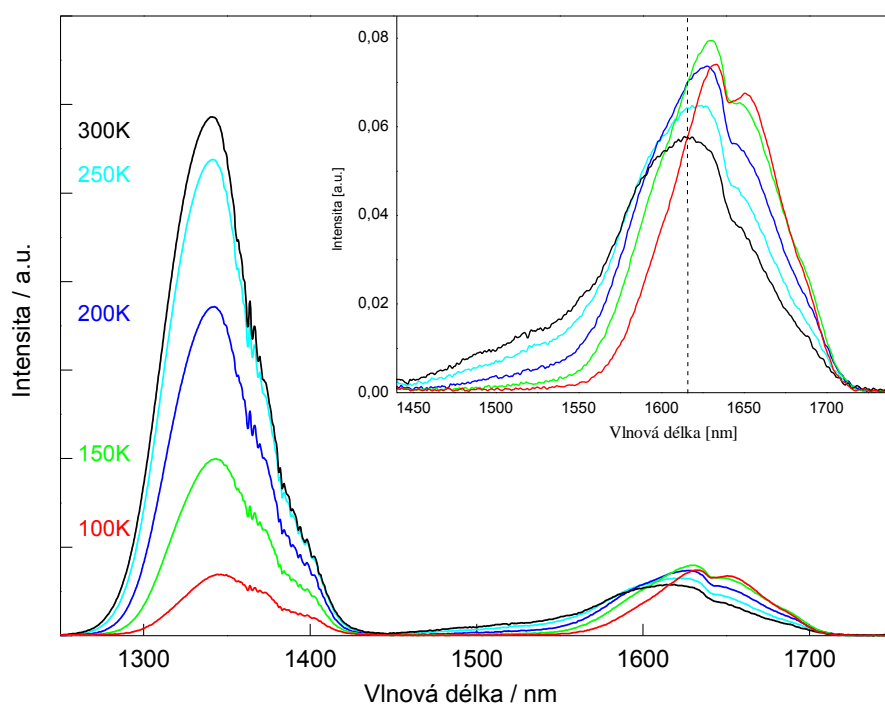
Obr. 51 Závislost intenzity luminiscence na vlnové délce pro skla o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1$).



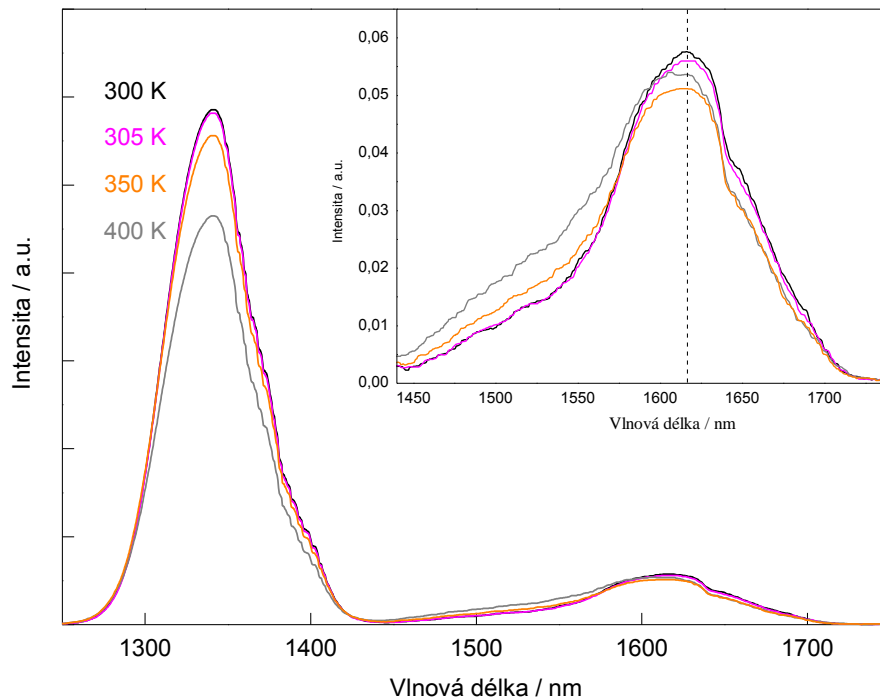
Obr. 52 Závislost intenzity luminiscenčních pásů v oblasti 1340 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$) a 1610 nm ($^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$) na měnícím se obsahu Pr_2Se_3 ve skle o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6$).



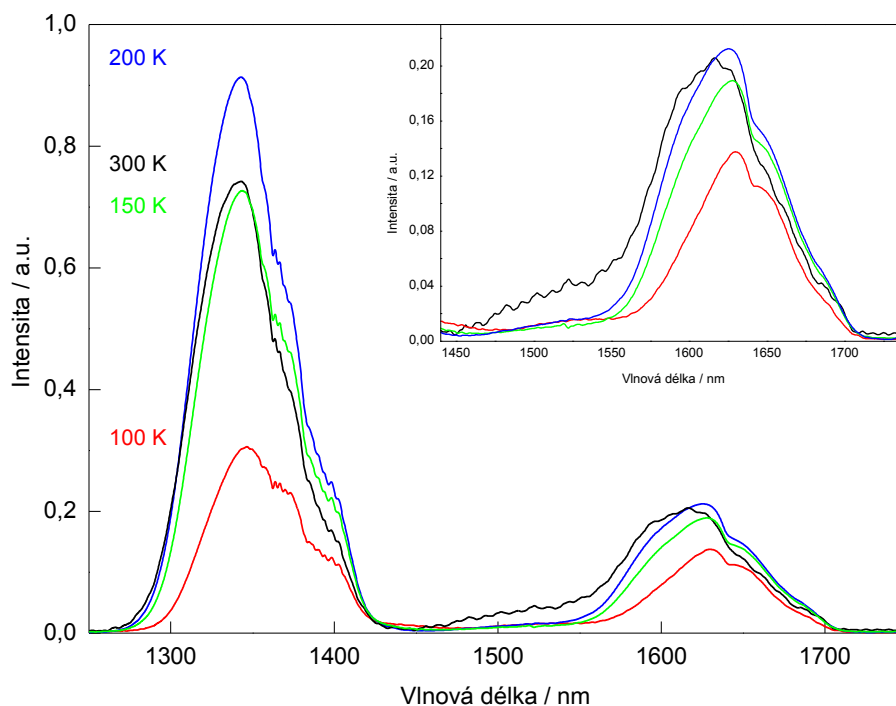
Obr. 53 Závislost intenzity luminiscence na vlnové délce pro sklo složení $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$.



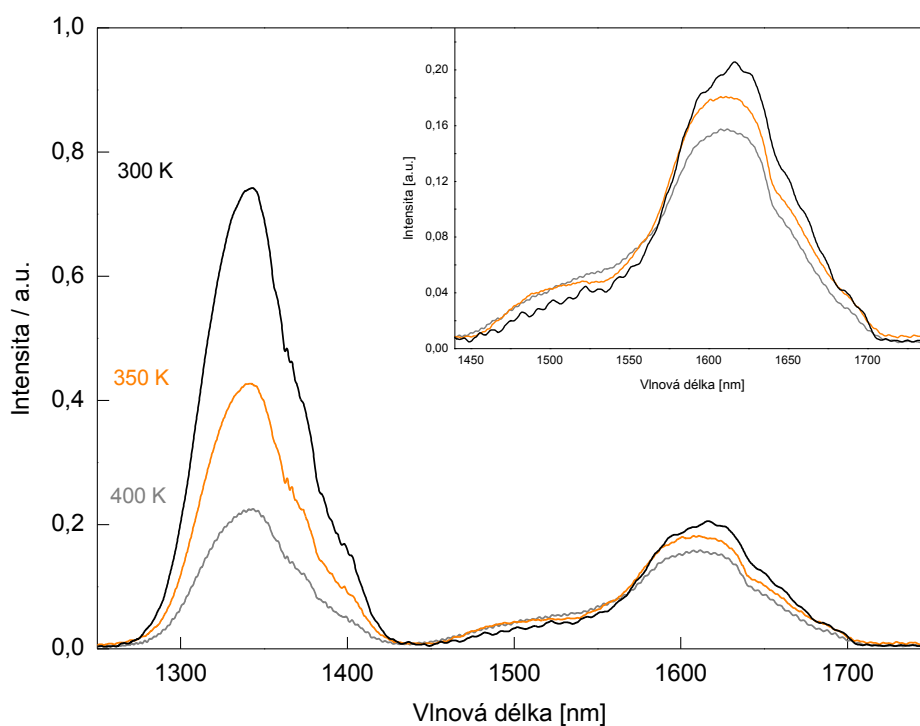
Obr. 54 Teplotní závislost intenzity luminiscence pro sklo složení $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$.



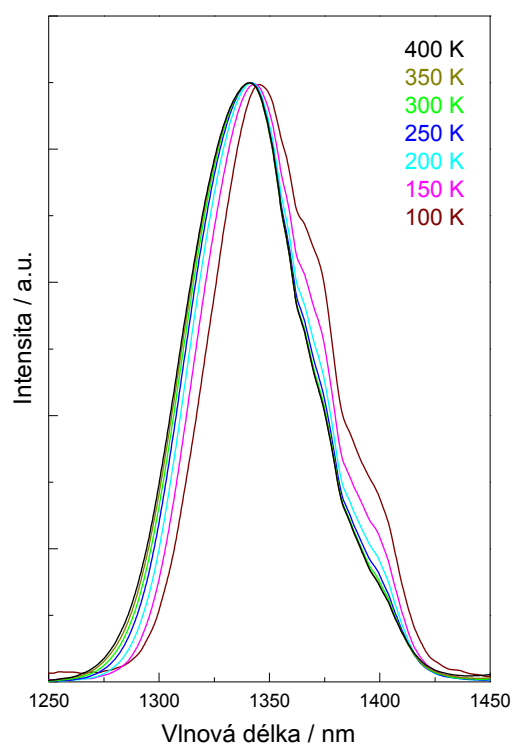
Obr. 55 Teplotní závislost intenzity luminiscence pro sklo složení $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$.



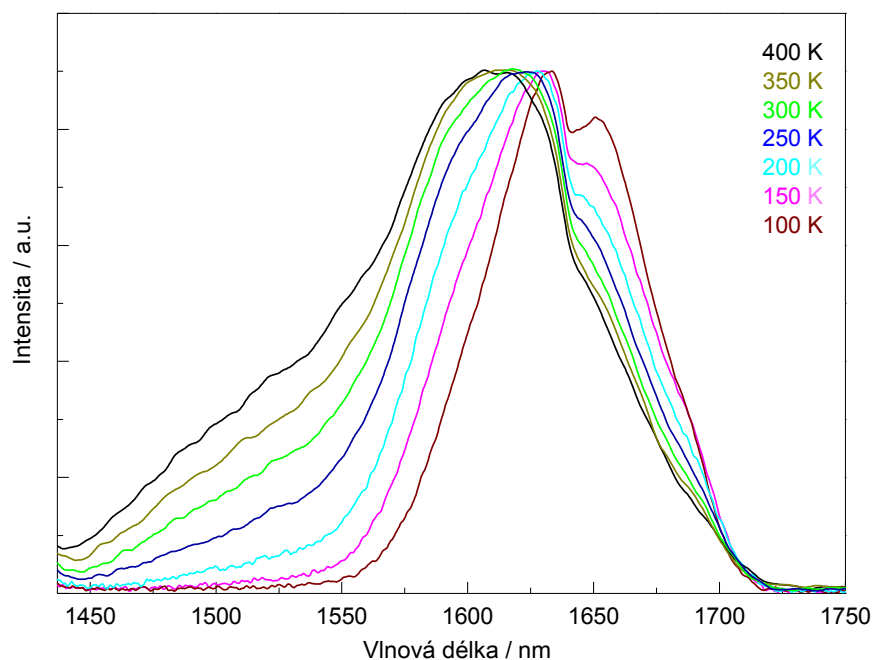
Obr. 56 Teplotní závislost intenzity luminiscence pro sklo složení $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$.



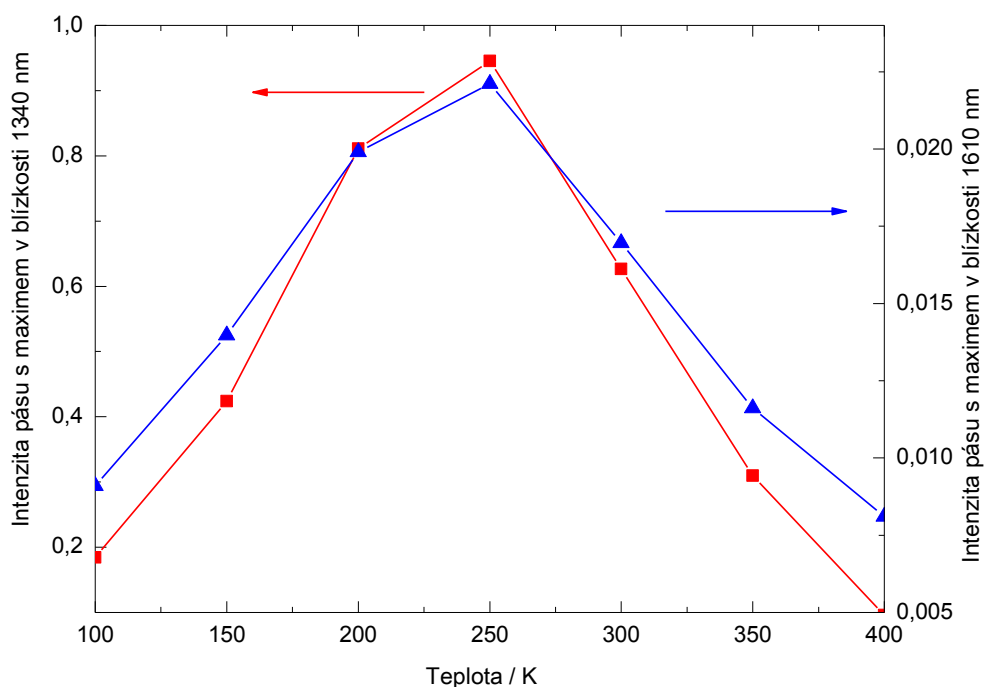
Obr. 57 Teplotní závislost intenzity luminiscence pro sklo složení $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$.



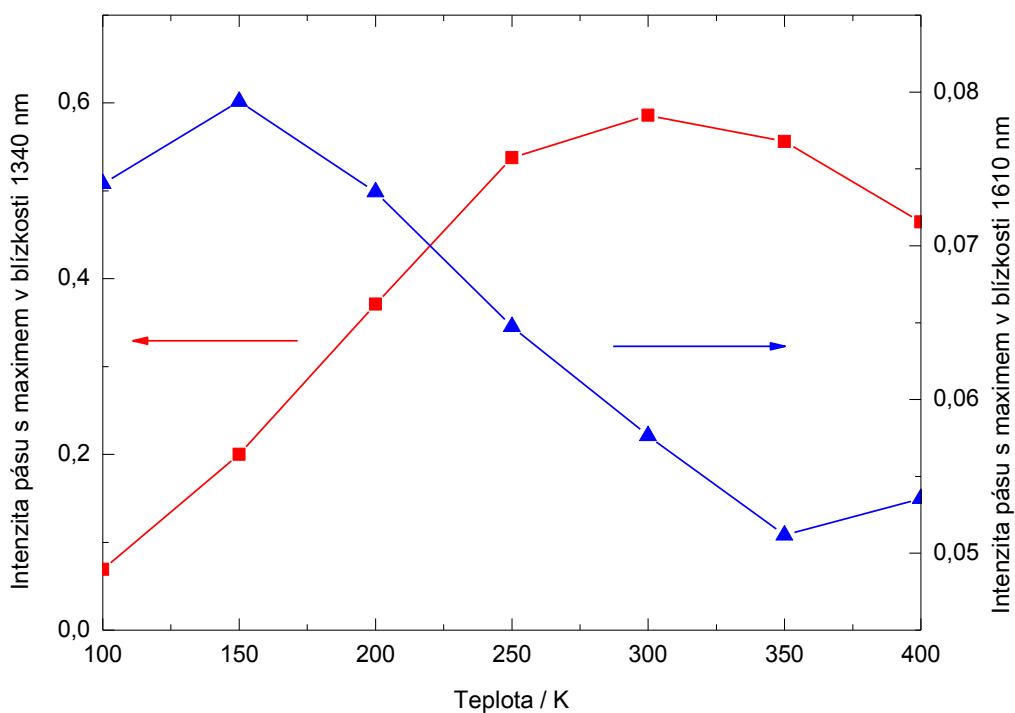
Obr. 58 Teplotní závislost polohy a plochy luminiscenčního pásu v oblasti 1340 nm (${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$) skla o složení $99.5(Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60})0.5Pr_2Se_3$ ($T = 100 - 400$ K).



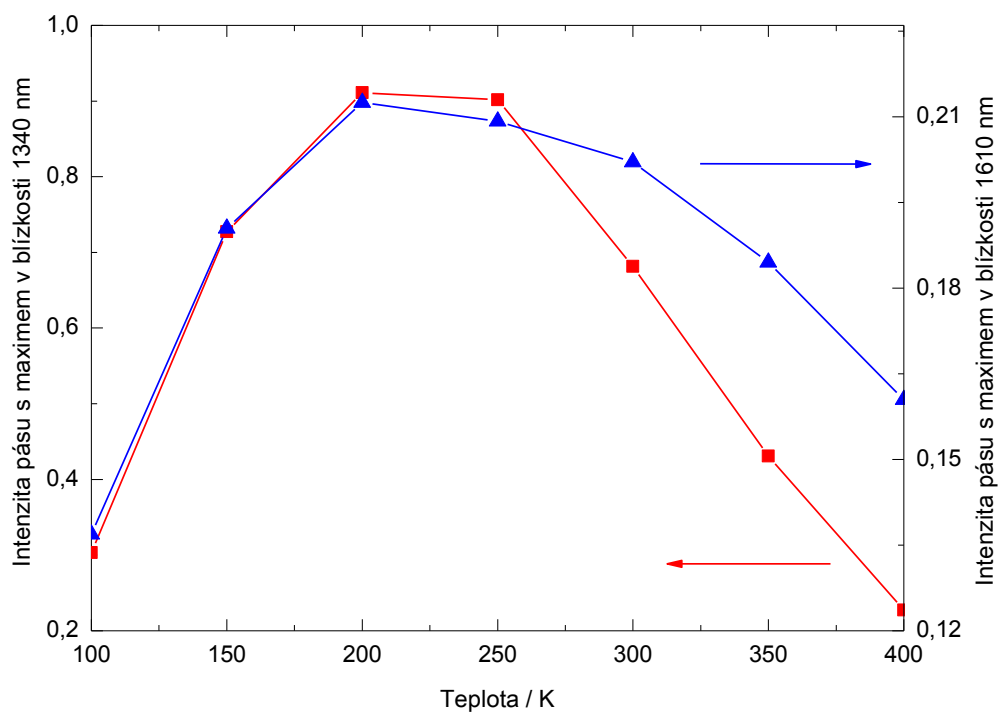
Obr. 59 Teplotní závislost polohy a plochy luminiscenčního pásu v oblasti 1610 nm ($({}^3F_3, {}^3F_4) \rightarrow {}^3H_4$) skla o složení $99.5(Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60})0.5Pr_2Se_3$ ($T = 100 - 400$ K).



Obr. 60 Závislost intenzity luminiscenčních pásů v oblasti 1340 nm (${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$) a 1610 nm ($({}^3F_3, {}^3F_4) \rightarrow {}^3H_4$) na měnící se teplotě ve skle o složení 99.97($Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60}$)0.03 Pr_2Se_3 ($T = 100 - 400$ K).



Obr. 61 Závislost intenzity luminiscenčních pásů v oblasti 1340 nm (${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$) a 1610 nm ($({}^3F_3, {}^3F_4) \rightarrow {}^3H_4$) na měnící se teplotě ve skle o složení 99.5($Ga_5Ge_{25}Sb_{10}Se_{60}$)0.5 Pr_2Se_3 ($T = 100 - 400$ K).



Obr. 62 Závislost intenzity luminiscenčních pásů v oblasti 1340 nm (${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$) a 1610 nm ($({}^3F_3, {}^3F_4) \rightarrow {}^3H_4$) na měnící se teplotě ve skle o složení $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($T = 100 - 400$ K).

5.0 Shrnutí a závěr

V předložené práci byly zpracovány literární údaje o chalkogenidových sklech dotovaných ionty Pr^{3+} . Dále byla studována příprava a fyzikálně-chemické vlastnosti selenidových skel systému Ga-Ge-Sb-Se se zaměřením na popis optických vlastností iontů vzácných zemin pomocí Judd-Ofeltova formalismu, který vychází z experimentálně zjištěných transmisních spekter.

V rámci studia byla připravena skla dvou systémů lišících se pouze poměrem dvou prvků Ge/Sb, jmenovitě šlo o systém $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$. Bylo zjištěno, že je možno připravit homogenní skla obsahující až 0.6 mol.% Pr_2Se_3 v případě systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$, zatímco v případě systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ se podařila připravit homogenní skla pouze s max. množstvím 0.1 mol.% Pr_2Se_3 . Lze tedy usoudit, že rozpustnost iontů Pr^{3+} ve sklech systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ je velmi dobrá a mnohem vyšší, než je tomu u systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$.

Pozornost byla poté zaměřena na určení hodnot měrné hmotnosti, charakteristických teplot a zejména teplotních závislostí viskozity. Hodnoty měrné hmotnosti se pro skla $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03 - 0.6$) pohybují v rozmezí $4.74 - 4.82 \text{ g/cm}^3$, pro skla $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03 - 0.1$) v rozmezí $5.05 - 5.01 \text{ g/cm}^3$. Metodou diferenciální termické analýzy byly určeny hodnoty teplot skelné transformace, T_g , dotovaných i nedotovaných skel. Hodnoty T_g skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ vycházející z DTA analýzy se pohybují v rozmezí teplot $277 - 286 \text{ }^\circ\text{C}$ a skel systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ v rozmezí teplot $249 - 253 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy hodnoty T_g jednotlivých studovaných skel rostou s rostoucí koncentrací iontů Pr^{3+} . Významné zjištění je absence krystalizačního píku u všech studovaných skel, což poukazuje na fakt, že dotací Pr^{3+} ionty neztrácejí studovaná skla na stabilitě. Z měření teplotních závislostí viskozity studovaných skel vyplývá, že teplotní interval (v oblasti viskozit $10^6 - 10^7 \text{ Pa s}$) vhodný pro tažení vláken pro skla systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ dotovaného Pr^{3+} ionty leží v oblasti teplot $340 - 365 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplotní interval vhodný pro tažení vláken pro skla systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ dotovaného Pr^{3+} ionty leží v oblasti teplot $299 - 322 \text{ }^\circ\text{C}$. Dotovaná skla systému Ga-Ge-Sb-Se vykazují v oblasti viskozit 10^5 Pa s odolnost vůči krystalizaci. Toto potvrzuje fakt, že s přidavkem Ga do skelné matrice dochází k potlačení krystalizace vlivem zvýšení rozpustnosti iontů vzácné zeminy, a že dotovaná skla systému Ga-Ge-Sb-Se budou pravděpodobně vykazovat vysokou stabilitu při přípravě vláken.

Z analýzy Ramanových spekter plyne, že struktura připravených skel systému Ga-Ge-Sb-Se je tvořena zejména tetraedry $\text{Ge}(\text{Ga})\text{Se}_4$, které vzájemně sdílejí vrchol či hranu, pyramidami a polyedry příslušející struktuře SbSe_3 . Dále jsou ve studovaných sklech přítomné homopolární vazby Ge-Ge (příp. Ga-Ga) a Se-Se. Struktura těchto dvou systémů je odlišná pouze v poměrném zastoupení jednotlivých strukturních jednotek, kdy systém s vyšším obsahem Sb obsahuje vyšší množství pyramid a polyedrů příslušejících struktuře SbSe_3 na úkor strukturních jednotek zbývajících.

Z Ramanových spekter je patrné, že přítomnost Pr^{3+} iontů nemá výrazný vliv na strukturu studovaných skel. Dále byla studována teplotní závislost Ramanových spekter připravených dotovaných skel systému $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ v oblasti $50 - 600 \text{ cm}^{-1}$ v intervalu teplot $77 - 400 \text{ K}$. S rostoucí teplotou dochází k mírnému posunu spekter ke kratším frekvencím, což je pravděpodobně způsobeno rostoucím vlivem multifononové relaxace se zvyšující se teplotou. Nejvýrazněji pravděpodobně přispívá procesu multifononové relaxace v selenidových sklech složení $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ vibrační mód tetraedru $\text{GeSe}_{4/2}$ (A_1) v blízkosti 202 cm^{-1} (203 cm^{-1}). U skel $\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60}$ dochází k výraznějšímu posunu vibračního módu A_1 k nižším frekvencím s rostoucí teplotou, než u skel $\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$. To bude pravděpodobně způsobeno podílem Se_n segmentů vnořených mezi tzv. „breathing“ módy tetraedru $\text{GeSe}_{4/2}$ a zejména podílem těchto „breathing“ módů tetraedru $\text{GeSe}_{4/2}$ v jednotlivých sklech.

Zvláštní pozornost byla věnována studiu optických vlastností, zejména optické propustnosti a liminiscenci, s využitím Judd-Ofeltova formalismu pro systém $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$, který umožňuje kvalitativně i kvantitativně charakterizovat zářivé elektronové přechody mezi diskrétními energetickými stavy iontů vzácných zemin.

Transmisní spektra studovaných skel systému Ga-Ge-Sb-Se byla studována v blízké a střední infračervené oblasti spektra. S rostoucí koncentrací Pr_2Se_3 a s rostoucím podílem Sb ve sklech systému Ga-Ge-Sb-Se se posouvá poloha KAH do oblasti delších vlnových délek. Poloha DAH je téměř nezávislá na podílu Ge:Sb a na koncentraci iontů Pr^{3+} . Na rozdíl od skel nedotovaných, se v transmisních spektrech skel dotovaných ionty Pr^{3+} objevují nové absorpční pásy, které byly přiřazeny jednotlivým elektronovým přechodům ze základní energetické hladiny iontů Pr^{3+} ($^3\text{H}_4$) na energeticky výše položené hladiny $^3\text{H}_5$, ($^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$), ($^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$) a $^1\text{G}_4$ (~ 4735 , 2038 , 1593 a 1018 nm). V transmisních spektrech skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ byla pozorována absence absorpčního pásu s maximem v blízkosti 1018 nm , který je přiřazen elektronovému přechodu $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$, a je pravděpodobně skryt v KAH skel. Z transmisních spekter studovaných dotovaných skel systému Ga-Ge-Sb-Se byly vypočteny experimentální hodnoty tzv. sil oscilátorů f_{exp} jednotlivých elektronových přechodů mezi základní energetickou hladinou iontu Pr^{3+} a energeticky výše položenými diskrétními hladinami iontů Pr^{3+} . Dále byla studována teplotní závislost transmisních spekter skel $99.5(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.5\text{Pr}_2\text{Se}_3$ a $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.3\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (v oblasti teplot $77 - 400 \text{ K}$). Bylo zjištěno, že plochy jednotlivých absorpčních pásů jsou teplotně nezávislé, a že rozdíl mezi pásy při 77 a 400 K je dán pouze změnou šířky na úkor jejich intenzity. KAH studovaných skel se posouvá se vzrůstající teplotou do oblasti delších vlnových délek. Poloha DAH je v podstatě nezávislá na změně teploty.

Na základě Judd-Ofeltova formalismu a transmisních spekter studovaných skel byly studovány elektronové přechody iontů Pr^{3+} v připravených sklech $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.6$). Judd-Ofeltovy parametry (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) iontu Pr^{3+} skel o složení

$100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ byly určeny absolutní (standardní) metodou. Byl sledován vliv počtu absorpčních pásů zahrnutých do výpočtu na přesnost Judd-Ofeltových parametrů iontů Pr^{3+} (6 vs. 5). Nejpresnější J-O parametry iontů Pr^{3+} ve studovaných sklech byly získány při zahrnutí 6-ti absorpčních pásů. Hodnoty získaných J-O parametrů ($\Omega_2 = 7.5 - 9.1$, $\Omega_4 = 6.3 - 7.5$, $\Omega_6 = 4.7 - 5.7$) klesají s rostoucí koncentrací iontů Pr^{3+} , což bylo pravděpodobně způsobeno jejich klesající optickou aktivitou. Na základě Judd-Ofeltových parametrů byly stanoveny hodnoty pravděpodobností spontánních zářivých elektronových přechodů mezi jednotlivými energetickými hladinami iontů Pr^{3+} a další důležité veličiny charakterizující luminiscenci (dobu života elektronů na jednotlivých excitovaných hladinách, kvantovou účinnost zářivých přechodů apod.).

V luminiscenčních spektrech skel o složení $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6$) a $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1$) byly při buzení vlnovou délkou 1064 nm zaznamenány dva intenzivní luminiscenční pásy s maximy v blízkosti 1340 a 1610 nm. Na základě získaných koncentračních závislostí luminiscence a absence J-O výpočtů pro skla $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.1$) bylo dále měřeno pouze luminiscenční spektrum skla $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$. Při buzení vlnovou délkou 1064 nm a 1490 nm bylo pro toto sklo zaznamenáno několik intenzivních luminiscenčních pásů s maximy v oblasti ~ 1340, 1670, 1900 nm a 2400 nm. Jednotlivé emisní pásy luminiscenčních spekter byly na základě výsledků Judd-Ofeltovy analýzy přiřazeny spontánním zářivým elektronovým přechodům mezi diskrétními energetickými hladinami iontů Pr^{3+} : 1340 nm / $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$, 1670 nm / $(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4) \rightarrow ^3\text{H}_4$, 1900 nm / $^1\text{G}_4 \rightarrow (^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2)$, $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ a 2400 nm / $(^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4) \rightarrow ^3\text{H}_5$, $(^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2) \rightarrow ^3\text{H}_4$. Dále byla studována teplotní závislost luminiscenčních spekter skel $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.03, 0.5$) a $99.97(\text{Ga}_5\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{60})0.03\text{Pr}_2\text{Se}_3$ v oblasti teplot 77 - 400 K. Dle získaných výsledků byly diskutovány některé procesy přenosu energie mezi dvěma blízkými ionty, které nejčastěji vedou ke snížení celkové efektivity luminiscence (multifononová relaxace, koncentrační zhášení, aj.).

Z analýzy výsledků předkládané práce lze usuzovat, že studovaná skla systému Ga-Ge-Sb-Se dotovaná ionty Pr^{3+} splňují základní aplikační požadavky (dobrá sklotvornost, dobrá rozpustnost iontů Pr^{3+} - v případě systému $100-x(\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60})x\text{Pr}_2\text{Se}_3$, absence krystalizačního píku, vysoké hodnoty indexu lomu, nízké hodnoty energie fononů, široká oblast optické propustnosti, vysoké intenzity luminiscence v oblasti 1340 a 1670 nm, atd.) a jsou tedy vhodnou skupinou materiálů pro aplikaci jako IČ lasery a optická vlákna.

6.0 Seznam použité literatury

- [1] A.H. Khafagy, M.S. Abo-Ghazala, M.M. El-Zaidia, A.A. El-Shourbagy, *J. Non-Cryst. Solids* 278 (2000) 119.
- [2] P. Němec, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 299-302 (2002) 1018.
- [3] J. Kobelke, J. Kirchhof, M. Scheffler and A. Schwuchow, *J. Non-Cryst. Solids* 256-257 (1999) 226.
- [4] John F. Ready, *Industrial Applications of Lasers (Second Edition)* (1997) 530.
- [5] M. Krbal, T. Wagner, T. Kohoutek, P. Nemeč, J. Orava and M. Frumar, *J. Phys. and Chem. Solids* 68 (2007) 953.
- [6] K.A. Aly, A.M. Abousehly, M.A. Osman and A.A. Otoman, *Physica B: Condensed Matter* 403 (2008) 1848.
- [7] R.M. Almeida, L.F. Santos, A. Simens, A. Ganjoo and H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 2066.
- [8] M. Frumar, B. Frumarova, P. Nemeč, T. Wagner, J. Jedelsky and M. Hrdlicka, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 544.
- [9] T. Kohoutek, J. Orava, J. Přikryl, T. Wagner, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (1) (2011) 157.
- [10] K. Brown, A.W. Brown, B.G. Colpitts, *Optical Fiber technology* 11 (2005) 131.
- [11] M.T. de Araujo, J.A. Medeiros Neto, A.S.B. Sombra, A.S. Oliveira, A.S. Gouveia-Neto, *Optical Materials* 7 (1997) 1.
- [12] B. Lee, *Optical Fiber Technology* 9 (2003) 57.
- [13] B. Frumarová, J. Oswald, P. Krečmer, M. Frumar, V. Černý, V. Smrčka, *Optical Materiále* 6, (1996) 217.
- [14] A. Zakery, S.R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* 330 (1-3) (2003) 1.
- [15] A. Cusano, A. Iadicicco, D. Paladino, S. Campopiano, A. Cutolo, M. Giordano, *Optical Fiber Technology* 13 (2007) 291.
- [16] M. Frumar, B. Frumarova, T. Wagner, *Comprehensive Semiconductor Science and Technology* 4 (2011) 206.
- [17] J. Klikorka, B. Hájek, J. Votinský, *Obecná a anorganická chemie. SNTL* (1985) Praha.
- [18] Praseodymium laser system, United States Patent 530945.
- [19] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (1968) New York.
- [20] S. Sudo, *Optical fiber amplifiber: materials, devices and applications*, Norwood MA: Artech House, ISBN 0 – 89006 – 8097 (1997).
- [21] A. Yariv, *Optical electronics*, London: Saunders Collage, ISBN 0-03-047444-2 (1991).
- [22] P. Engst, M. Horák, *Aplikace laserů, SNTL* (1989).
- [23] L. Mandel, E. Wolf, *Optical coherence and quantum optics*, Cambridge: Cambridge University Press, ISBN 0-521-41711-2 (1995).
- [24] Pavel Peterka, *Dvoujádrová optická vlákna pro vláknové lasery, disertační práce ČVUT Praha* (1999).
- [25] J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* 326&327 (1999) 410.
- [26] J. Kobelke, J. Kirchhof, K. Schuster and A. Schwuchow, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 123.
- [27] B.B. Kale, A. Jha, S.K. Apte, P.V. Adhyapak and D.P. Amalnerkar, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2003) 330.
- [28] B. Cole et al., *J. Non-Cryst. Solids* 256&257 (1999) 253.
- [29] D. Barchese, G. Kakarantzas, A. Jha, *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1999) 314.
- [30] D. R. Simons, *Germanium Gallium Sulfide Glasses for Pr-doped Fiber Amplifier at 1,3 μm*, PhD Thesis (1995).
- [31] L. Smetek, *Journal of solid state chemistry* 178 (2005) 470.
- [32] P.V. Dos Santos, E.A. Gouveia, M.T. Araujo, S.J. Rebiero, *J. Phys. Cond. Matter.* 12 (48) (2000) 10003.
- [33] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750.
- [34] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys* 37 (1962) 511.

-
- [35] CH. Georler-Walrand, K. Binnemans, Elsevier Science - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 25, Chepter 167 (1998).
- [36] M.J. Weber, J. Chem. Phys. 48 (1968) 4774.
- [37] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Argone National Laboratory Report ANL-78-XX-95 (1978).
- [38] B.E. Bowlby, B. Di Bartolo, Journal of Luminiscence 100 (2002) 131.
- [39] R.D. Peacock, Struct. Bonding 22 (1975) 83.
- [40] R.S. Quimby and W.J. Miniscalco, J. Appl. Phys. 75 (1994) 613.
- [41] P. Goldner, F. Auzel, J. Appl. Phys. 79 (1996) 10.
- [42] J.A. Medeiros Neto, D.W. Hewak, H. Tate, J. Non-Cryst. Solids 183 (1995) 201.
- [43] P. Goldner, Molecular Physics 101 (2003) 903.
- [44] P. Se Ho, L.D. Chin, H. Jong, S.D. Wook, Journal of Applied Physics 91 (2002) 9072.
- [45] J.S. Sanghera and I.D. Aggarwal, J. Non-Cryst. Solids 256 (1999) 6.
- [46] J.S. Sanghera, L.B. Shaw and I.D. Aggarwal, Comptes Rendus Chimie 5 (2002) 873.
- [47] A.K. Wesley, G.C. Alexis, C.L. Viliam, J. Non-Cryst. Solids 181 (1995) 231.
- [48] S. Tanabe, Comptes Rendus Chimie 5 (2002) 815.
- [49] O. Kasap, K. Koughia, M. Munzar, D. Tonchev, D. Saitou and T. Aoki, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1364.
- [50] M. Martino, A.P. Caricato, M. Fernández, G. Leggieri, A. Jha, M. Ferrari and M. Mattarelli, Thin Solid Films 433 (2003) 39.
- [51] V. Moizan, V. Nazabal, J. Troles, P. Houizot, J.L. Adam, J.L. Doualan, R. Moncorgé, F. Smektala, G. Gadret, S. Pitois and G. Canat, Optical Materials 31 (2008) 39.
- [52] J. Lucas, Current Opinion in Solid State and Mat. Sci. 4 (1999) 181.
- [53] J.A. Moon, D.T. Schaafsma, Fiber and Infegrated Optics 19 (2000) 201.
- [54] J.L. Adam, J. Non-Cryst. Solids 287 (1999) 401.
- [55] D.R. Simons, A.J. Faber, H. de Waal, J. Non-Cryst. Solids 185 (1995) 283.
- [56] W.S. Brocklesby, Glass and Earth-Doped Glasses for Optical Fibers, D 3.1, 315-319.
- [57] S.H. Park, J. Heo, H.S. Kim, J. Non-Cryst. Solids 259 (1999) 31.
- [58] T. Gao, Y. Zhiyong, Ch. Wei, J. Rare-Earths, 26 (2008) 889.
- [59] D.W. Hawak at. all, Electron. Lett. 29 (2) (1993) 237
- [60] L.B. Shaw, B.B. Harbison, B. Cole, J.S. Sanghera, and I.D. Aggarwal, Optics Express 1 (4) (1997) 87.
- [61] D.A. Turnbull, S.Q. Gu, S.G. Bishop, J. Appl. Phys. 80 (1996) 2463.
- [62] K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Smitzer, G.H. Sigeler, J. Non-Cryst. Solids 182 (1995) 257.
- [63] M.F. Churbanov, I.V. Scripachev, V.S. Shiryayev, V.G. Plotnichenko, E.B. Kryukova, Yu.N. Pyrkov and B.I. Galagan, J. Non-Cryst. Solids 326 (2003) 301.
- [64] M. De Sario, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, F. Prudenzano and A. Rizzo, Applied Surface Science 186 (2002) 216.
- [65] P. Němec, M. Frumar, B. Frumarová, M. Jelínek, J. Lančok and J. Jedelský, Optical Materials 15 (2000) 191.
- [66] J. Oswald, K. Kuldová, B. Frumarová and M. Frumar, Materials Science and Engineering 146 (2008) 107.
- [67] V. Krasteva, D. Machewirth, G.H. Sigel, J. Non-Cryst. Solids 213&214 (1997) 304.
- [68] Y.G. Choi, B. Kang, J.H. Song, W.J. Chung, H.S. Seo, J.T. Ahn and J. Heo, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1650.
- [69] H. Ohashi, K. Hachiya, K. Yoshida, M. Yasuda and J. Kondoh, Journal of Alloys and Compounds 373 (2004) 1.
- [70] J. Zavadil, P. Kostka, J. Pedlikova, Z.G. Ivanova, K. Zdansky, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 2355.
- [71] G.R. Chopin, J. Alloys Compd. 344 (2002) 55.
- [72] L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, Cornell University (1976) New York.
- [73] Y.G. Choi, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1930.

- [74] J.K. Kim, B.K. Jin, W.J.Chung, B.J. Park, J. Heo, Y.G. Choi, *J. Non-Cryst. Solids* 72 (2011) 1386.
- [75] L. Petit, N. Carlie, R. Villeneuve, J. Massera, M. Couzi, A. Humeau, G. Boudebs, K. Richardson, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 5413.
- [76] H.L. Ma, Y. Guimond, X.Zhang, J.Lucas, *J. Non-Cryst. Solids* 256&257 (1999) 165.
- [77] H.L. Ma, X.Zhang, J.Lucas, *J. Non-Cryst. Solids* 317 (2003) 270.
- [78] X.H. Zhang, H.L. Ma, J.-L. Adam, J. Lucas, G. Chen, D. Zhao, *Materiále Research bulletin* 40 (2005) 1816.
- [79] S. Hocdé, C. Boussard-Plédel, G. Fonteneau, D. Lecoq, H.-L. Ma, J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000) 17.
- [80] X.H. Zhang, H.L. Ma, J. Lucas, *Optical Materials* 25 (2004) 85.
- [81] J.-L. Adam, *J. Non-Cryst. Solids* 287 (2001) 401.
- [82] J. Málek, R. Švejka, *J. Non-Cryst. Solids* 172-174 (1994) 635.
- [83] P. Exnar, M. Hrubá, J. Uhlir, J. Voldan, *Silikaty* 24 (1980) 169.
- [84] F. Yang, J.C. M. Li, *J. Non-Cryst. Solids* 212 (1997) 126.
- [85] A. Gent, *Brit. J. Appl. Phys.* 11 (1960) 85.
- [86] G. Boudebs S. Cherukulappurath, M. Guignard, J. Troles, F. Smektala and F. Sanchez, *Opt. Commun.* 230 (2004) 331.
- [87] R. Shuker, R.W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970) 222.
- [88] L. Petit, N. Carlie, H. Chen, S. Gaylord, J.Massera, G. Boudebs, J. Hu, A. Agarwal, L. Kimerling, K. Richardson, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2756.
- [89] L. Petit, A. Humeau, N. Carlie, G. Boudebs, H. Jain, A. Miller, K. Richardson, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 2107.
- [90] C.G. Joung, N. Phan-Thein, X.J.Fan, *J. Non-Newtonain Fluid Mechanics* 102 (2002) 1.
- [91] P. Košťál, J. Málek, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 2803.
- [92] W.J. Chung, H.S. Seo, B.J. Park, J.T. Ahn, Y.G. Choi, *ETRI Journal* 27 (4) (2005) 411.
- [93] O. Kostadinova, S.N. Yannopoulos, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 2040.
- [94] J. Holubová, Z. Černošek, E. Černošková, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 2050.
- [95] K. Inoue, O. Matsuda, K. Murase, *Physica B* 219&220 (1996) 520.
- [96] K. Murase et al., *J. Non.-Cryst. Solids* 59-60 (1983) 883.
- [97] P. Němec, B. Frumarová, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 270 (2000) 137.
- [98] G. Tang, H. Xiong, W. Chen, L. Luo, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, doi:10.1016/j.jnoncrys.2010.11.060
- [99] O. Uemura, Y. Nagata, T. Usuki, Y. Kameda, O. Kostadinova, *J. Non-Cryst. Solids*, 192&193 (1995) 74.
- [100] Z. G. Ivanova et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295 (2001) 580.
- [101] Y. S. Han, J. Heo, *Appl. Phys.* 93 (11) (2003) 8970.
- [102] D.R. Simon, A.J. Faber, H. de Waal, *J. Non-Cryst. Solids* 185 (1995) 231.
- [103] Y.B. Shin, W.Y.Chao, J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* 208 (1996) 29.
- [104] Y. Wang, K. Murase, *J. Non-Cryst. Solids* 326&327 (2003) 379.
- [105] L.B. Shaw, B.B. Harbison, B. Cole. J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, *Optics Express* 1 (4) (1997) 87.
- [106] P. Němec, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 299-302 (2002) 1018.
- [107] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4424.
- [108] D. R. Simons, A.J. Faber, H. de Waal, *Opt. Lett.* 20 (1995) 468.
- [109] L.B. Shaw, B. Cole, P.A. Thielen, J.S. Sanghera, and I.D. Aggarwal, *IEEE J. Quantum Electronics* 48 (2001) 1127.
- [110] J.-L. Adam, N. Rigout, E. Dénoue, F. Smektala, J. Lucas, *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* 155 (1991) 1581.
- [111] K.K. Mahato at al., *Optical Studie Pr³⁺ Doped Oxyfluoroborate Glass*, *Phys. Stat. Sol. (a)* 174 (1999) 277.
- [112] L. Macalik, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, *Spectrochem. Acta A* 55 (1999) 251.
- [113] K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, and G.H. Sigel, *J. Opt. Lett.* 19 (1994) 904.
- [114] S.M. Kirkpatrick, S.R. Bowman, L.B. Shaw and J. Ganem, *J. Appl. Phys.* 82 (6) (1997) 2759.

- [115] D.S. Sumida, T.Y. Fan, *Optics letos* 19 (17) (1994) 1343.
- [116] Y.G. Choi, B.J. Park, K.H. Kim, J. Heo, *Chemical Physics Letters* 368 (2003) 625.
- [117] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [118] B.J. Park, H.S. Seo, J.T. Ahn, Y.G. Choi, D.Y. Jeon, W.J. Chung, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 1617.
- [119] J.-L. Adam, M. Matecki, H. L'Helgoualch, and B. Jacquier, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31 (1994) 337.
- [120] S. Khiari, M. Velazquez, R. Moncorge, J.L. Doualan, P. Camy, A. Ferrier, M. Diaf, *J. Alloys Compd.* 451 (2007) 128.
- [121] S.R. Bowman, L.B. Shaw, B.J. Feldman, J. Ganem, *IEEE J. Quantum Electron.* 32 (1994) 646.
- [122] S.R. Bowman, J. Ganem, B.J. Feldman, A.W. Kueny, *IEEE J. Quantum Electron.* 30 (1994) 925.
- [123] K. Abe, H. Takebe, K. Morinaga, *J. Non-Cryst. Solids* 212 (1977) 143.
- [124] M.J.F. Digonnet, C.J. Gaeta, *Appl. Opt.* 24 (1985) 333.
- [125] D.W. Hewak, J.A. Medeiros Neto, B. Samson, R.S. Brown, J. Wang, E. Taylor, R.I. Laming, G. Wylangowski, D.N. Payne, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 6 (1994) 609.
- [126] Y.G. Choi, B.J. Park, K.H. Kim, J. Heo, *ETRI J.* 23 (2001) 97.
- [127] R.S. Quimby, B.G. Aitken, *J. Appl. Phys.* 82 (8) (1997) 3992.