

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019

Bc. Dagmar Binková

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Rotačně nanášené chalkogenidové tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopované
ionty lanthanoidů

Autor: Bc. Dagmar Binková

Vedoucí práce: prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.

Konzultant: Ing. Lukáš Střížík, Ph. D.

Diplomová práce

2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Dagmar Binková**
Osobní číslo: **C17552**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Rotačně nanášené chalcogenidové tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$
a $Ge_{25}S_{75}$ dopovaných ionty lanthanoidů**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

- 1) Zpracujte literární rešerši o chalcogenidových tenkých vrstvách systémů As-S a Ge-S připravených rotačním nanášením z roztoků organických aminů.
- 2) Připravte výchozí objemová skla $As_{30}S_{70}$ a $Ge_{25}S_{75}$.
- 3) Připravte tenké vrstvy chalcogenidů $As_{30}S_{70}$ a $Ge_{25}S_{75}$ dopované ionty Er^{3+} nebo Ho^{3+} metodou rotačního nanášení použitím rozpouštědla propylaminu. Jako zdroj iontů lanthanoidů zvolte lanthanoidové komplexy na bázi kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA).
- 4) Připravené vzorky charakterizujte, zhodnoťte a diskutujte výsledky s dostupnými literárními zdroji s ohledem na optické vlastnosti.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Tomáš Wágner, DrSc.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Konzultant diplomové práce: **Ing. Lukáš Střížík, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 12. února 2019

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 dne 09.05.2019

.....
Dagmar Binková

Poděkování

Děkuji mému vedoucímu práce prof. Ing. Tomáši Wágnerovi, DrSc. za přidělení zajímavého tématu diplomové práce a profesionální vedení v průběhu její realizace. Další poděkování patří Ing. Lukáši Střížíkovi, Ph.D. za pomoc a vedení při práci v laboratoři (syntéza skel, depozice vrstev) a analýzu dat spektroskopické elipsometrie.

Dále děkuji všem kolegům, pedagogům a vědeckým pracovníkům, kteří přispěli ke vzniku této práce. Jmenovitě děkuji těmto osobám: Ing. Stanislav Šlang (SEM/EDX), Ing. Zuzana Olmrová-Zmrhalová, Ph.D. (TG-MS), Ing. Miloš Krbal, Ph.D. (XRD) a Ing. Jiří Oswald, CSc. (fotoluminiscenční spektroskopie).

Děkuji rovněž za možnost provést měření SEM/EDX, XRD a TG-MS v Centru materiálů a nanotechnologií za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektů CZ.1.05/4.1.00/11.0251 a LM2015082.

Zvláštní poděkování patří mé rodině a přáteli, kteří mě podporovali po celou dobu mého studia a jsou mi i nadále oporou v dalším studiu.

ANOTACE

Předkládaná práce představuje novou možnost přípravy tenkých vrstev chalkogenidů dopovaných ionty lanthanoidů z roztoků organických aminů metodou rotačního nanášení. Pro danou studii byla připravena skla $As_{30}S_{70}$ a $Ge_{25}S_{75}$ metodou prudkého ochlazení taveniny a $(NH_4)LnEDTA \cdot x H_2O$ komplexy, kde $Ln = Er$ a Ho , jakožto prekurzory iontů Ln^{3+} . Sklo s $(NH_4)LnEDTA \cdot x H_2O$ komplexem bylo rozpuštěno v propylaminu a z roztoků byly deponovány tenké vrstvy metodou rotačního nanášení. Deponované vrstvy byly stabilizovány žíháním při teplotách 120 °C, 170 °C, 200 °C a 310 °C. Optická reabsorpce z organických reziduí má nežádoucí vliv na fotoluminiscenční emisi, která byla velmi slabá a pozorována pouze u vrstev $As_{30}S_{70}:Er$ a $Ge_{25}S_{75}:Er$. V závěru práce je nastíněna možnost, jak dále zlepšit kvalitu tenkých vrstev z hlediska fotoluminiscenční emise, která je stěžejní pro aplikovatelnost těchto materiálů ve fotonice a optoelektronice.

KLÍČOVÁ SLOVA

chalkogenidová skla, tenké vrstvy, $As_{30}S_{70}$, $Ge_{25}S_{75}$, lanthanoidy, rotační nanášení

ANNOTATION

Present work represents a novel path in preparation of lanthanide(Ln)-doped chalcogenide thin films by spin-coating using the amine-based solutions. For a given study, the $As_{30}S_{70}$ and $Ge_{25}S_{75}$ melt-quenched glasses and $(NH_4)LnEDTA \cdot x H_2O$ complexes (Ln = Er, Ho) as single-source precursors of Ln^{3+} ions have been prepared. Glass and $(NH_4)LnEDTA \cdot x H_2O$ complex were dissolved with propylamine and the resulting solution was used for deposition of thin films by spin-coating. Deposited thin films were cured by their annealing at 120 °C, 170 °C, 200 °C and 310 °C. The effect of annealing temperature on resulting properties of thin films was studied by various characterization techniques. It was found that thin films annealed even at the highest annealing temperature contain organic residues originating probably from propylamine solvent and EDTA ligands. Optical reabsorption of organic residues possesses unfavourable effect on photoluminescence emission which was very weak and observable only in $As_{30}S_{70}:Er$ and $Ge_{25}S_{75}:Er$ films. In conclusion of thesis is shadowed an option of further improvement of thin-film quality for photoluminescence emission which is crucial for applicability of these materials in photonics and optoelectronics

KEYWORDS

chalcogenide glasses, thin films, $As_{30}S_{70}$, $Ge_{25}S_{75}$, lanthanides, spin-coating

OBSAH

Úvod.....	16
1 Teoretická část	17
1.1 Chalkogenidová skla	17
1.1.1 Pásový model	19
1.1.2 Optické vlastnosti.....	20
1.2 Chalkogenidová skla s obsahem iontů lanthanoidů.....	23
1.3 Fotoluminiscence.....	24
1.3.1 Zářivá a nezářivá rekombinace	27
1.4 Depoziční techniky přípravy tenkých vrstev chalkogenidů	28
1.4.1 Metoda rotačního nanášení	28
1.5 Skla $As_{30}S_{70}$ a $Ge_{25}S_{75}$	30
1.6 EDTA a komplexy.....	31
2 Experimentální část.....	34
2.1 Použité chemikálie.....	34
2.2 Depozice tenkých vrstev.....	35
2.2.1 Syntéza $(NH_4)LnEDTA \cdot x H_2O$ komplexů.....	35
2.2.2 Syntéza skel $As_{30}S_{70}$ a $Ge_{25}S_{75}$	35
2.2.3 Příprava substrátů.....	36
2.2.4 Příprava roztoků.....	36
2.2.5 Proces depozice tenkých vrstev	36
2.3 Materiálová charakterizace.....	37
3 Výsledky a diskuze	39
3.1 Termogravimetrie	39
3.2 Rentgenová difrakční analýza	43
3.3 Energiově disperzní rentgenová mikroanalýza	45
3.4 Skenovací elektronová mikroskopie.....	48

3.5	Optická mikroskopie	49
3.6	UV-Vis-NIR spektroskopie	51
3.7	Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem	56
3.8	Fotoluminiscence	58
4	Závěr	63
5	Seznam použité literatury	66

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obr. 1 Diagram teplotní závislosti molárního objemu a enthalpie fázových přechodů ve sklotvorném systému [11].	17
Obr. 2 Pásový model zobrazující závislost hustoty stavů $N(E)$ na energii v případě amorfních polovodičů. Model (a) – Davisův-Mottův, (b) – Cohenův-Fritzscheho-Ovshinského (CFO). E_c – spodní hrana vodivostního pásu, E_f – Fermiho hladina, E_v – horní hrana valenčního pásu, D^0 , D^+ , D^- – defektní stavy.	20
Obr. 3 Ukázkový průběh závislosti absorpčního koeficientu α na energii fotonů E . WAT – slabý absorpční chvost, Urbach – Urbachova hrana a T_{auc} – mezipásová absorpce [23].	21
Obr. 4 Zobrazení křivek absorpčního koeficientu α pro různé chalkogenidové systémy [20].	23
Obr. 5 Znázornění luminiscence v organických látkách. S_0 a S_1 – základní a excitovaný singletový stav, T_1 – excitovaný tripletový stav, E_{exc} – excitační energie, $h\omega$ – emitovaná energie fotonu [23, 46].	25
Obr. 6 Schéma zobrazující princip luminiscence v polovodičích – (a) intrinsická, (b) extrinsická. Šrafované a tečkované kruhy jsou elektrony, E_{exc} značí energii dodanou formou excitačního fotonu, E_{em} je energie emisního fotonu. V případě extrinsické luminiscence mohou být přítomny donorové (D) či akceptorové (A) hladiny v oblasti zakázaných energií. Přítomnost donorových či akceptorových hladin může být způsobena defekty z příměsí.	26
Obr. 7 Energetické diagramy iontů Ho^{3+} a Er^{3+} .	27
Obr. 8 Schéma procesu přípravy tenkých vrstev metodou rotačního nanášení – a) nakápnutí výchozího roztoku na střed substrátu, b) rotace substrátu kolem své osy, c) rozprostření roztoku po povrchu substrátu a odpařování rozpouštědla, d) odpařování rozpouštědla a tvorba tenké vrstvy [49].	29
Obr. 9 Struktura kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA).	32
Obr. 10 Termogravimetrická křivka rozkladu $(NH_4)ErEDTA \cdot 5 H_2O$ komplexu při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.	40
Obr. 11 Termogravimetrická křivka rozkladu $(NH_4)HoEDTA \cdot 4,5 H_2O$ komplexu při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.	41
Obr. 12 Termogravimetrická křivka rozkladu $Er(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.	42

Obr. 13 Termograviemtrická křivka rozkladu $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	43
Obr. 14 XRD difraktogram tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a Ho^{3+}	44
Obr. 15 XRD difraktogram tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} a Ho^{3+}	44
Obr. 16 Závislost chemického složení tenkých vrstev As_{01}Er a As_{1}Er na teplotách žíhání $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$	46
Obr. 17 Závislost chemického složení tenkých vrstev As_{01}Ho a As_{1}Ho na teplotách žíhání $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$	47
Obr. 18 Závislost chemického složení tenkých vrstev Ge_{01}Er a Ge_{01}Ho při teplotách žíhání $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$	48
Obr. 19 Snímky tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Ln^{3+} žíhané při teplotě $120 \text{ }^\circ\text{C}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$ a tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Ln^{3+} žíhané při teplotě $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ze skenovací elektronové mikroskopie.....	49
Obr. 20 Snímky povrchu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} žíhaných při teplotách $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$ z optické mikroskopie.....	50
Obr. 21 Snímky povrchu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Ho^{3+} žíhaných při teplotách $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$ z optické mikroskopie.....	50
Obr. 22 Snímky povrchu tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} a Ho^{3+} žíhaných při teplotách $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$ z optické mikroskopie.....	51
Obr. 23 Spektrum optické propustnosti výchozího roztoku pro přípravu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: 0,1 % Er^{3+} a čistého organického rozpouštědla propylaminu.....	52
Obr. 24 Spektrum optické propustnosti výchozího roztoku pro přípravu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: 0,1 % Ho^{3+} a čistého organického rozpouštědla propylaminu.....	53
Obr. 25 Spektrum optické propustnosti výchozích roztoků pro přípravu tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: 0,1 % Er^{3+} a Ho^{3+} a čistého organického rozpouštědla propylaminu.....	54
Obr. 26 Spektrum optické propustnosti tenkých vrstev skel $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a 0,1 a 1 % Ho^{3+} žíhaných při teplotách $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$	55
Obr. 27 Spektrum optické propustnosti tenkých vrstev skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} a 0,1 % Ho^{3+} žíhaných při teplotách $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $310 \text{ }^\circ\text{C}$	55
Obr. 28 Spektrální závislost indexu lomu n objemových skel $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$	57

Obr. 29 Spektrální závislost efektivního indexu lomu n a extinkčního koeficientu k tenkých vrstev skla $As_{30}S_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a tenkých vrstev skla $As_{30}S_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Ho^{3+}	58
Obr. 30 Spektrální závislost absorbance organického rozpouštědla propylaminu. Šedá oblast vyznačuje oblast emisního pásu Er^{3+} při 1540 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).	59
Obr. 31 Emisní spektrum tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} žíhaných při 310 °C.	60
Obr. 32 Emisní spektrum tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} žíhaných při 200 °C a 310 °C.	61
Obr. 33 Emisní spektrum tenké vrstvy $Ge_{25}S_{75}$ dopované 0,1 % Er^{3+} připravené z rozpouštědla hydrazinu.	62
Tab. 1 Parametry kroků použitých k přípravě tenkých vrstev metodou rotačního nanášení	36
Tab. 2 Označení vzorků tenkých vrstev chalkogenidů $As_{30}S_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a Ho^{3+} a tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} nebo Ho^{3+}	39
Tab. 3 Chemické složení tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a Ho^{3+} a chemické složení tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} a Ho^{3+}	45
Tab. 4 Stanovené hodnoty tloušťky tenkých vrstev t a index lomu n	56

SEZNAM SYMBOLŮ, ZKRATEK A JEDNOTEK

A	Akceptorové hladiny
AAAS	Alkylammoniová sůl sulfidu arsenu
AAGS	Alkylammoniová sůl sulfidu germania
c	Rychlost světla, $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
CFO	Cohenův-Fritzscheho-Ovshinského model
CVD	Chemická depozice z par
D	Donorové hladiny
D^0, D^-, D^+	Defektní stavy
DOTA	1,4,7,10-tetraazacyklododekan-1,4,7,10-tetraoctová kyselina
E_c	Spodní hrana vodivostního pásu
H_4EDTA	Kyseliny ethylendiamintetraoctová
$EDTA^{4-}$	Deprotonovaná kyselina ethylendiamintetraoctová
EDX	Energiově disperzní rentgenová mikroanalýza
E_{em}	Emisní energie
E_{exc}	Excitační energie
E_F	Fermiho hladina
E_g	Optická šířka zakázaného pásu
E_v	Horní hrana valenčního pásu
FL	Fotoluminiscence
k	Extinkční koeficient (imaginární část komplexního indexu lomu)
LIDAR	metoda dálkového měření vzdálenosti (LIght Detection And Ranging)
Ln	Atom lanthanoidu

LnEDTA	Lanthanoidový komplex kyseliny ethylendiamintetraoctové
MO	Organokovové sloučeniny
MS	Hmotnostní spektrometrie
n	Reálná část komplexního indexu lomu
N	Komplexní index lomu
N(E)	Hustota stavů
PLD	Pulzní laserová depozice
PTFE	Polytetrafluorethylen (teflon)
RTG	Rentgen
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
S_0	Základní singletový stav
S_1	Excitovaný singletový stav
rpm	počet otáček za minutu
t	Tloušťka tenké vrstvy
T_c	Teplota krystalizace
T_m	Teplota tání
T_g	Teplota skelné transformace
TG	Termogravimetrie
T_1	Excitovaný tripletový stav
UV	Ultrafialová oblast světelného spektra
VASE	Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem
Vis	Viditelná oblast světelného spektra
WAT	Slabý absorpční chvost (Weak Absorption Tail)

XRD	Rentgenová difrakce
α	Absorpční koeficient [cm^{-1}]
\hbar	Redukovaná Planckova konstanta, $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$\hbar\omega$	Energie fotonu [eV]
λ	Vlnová délka světelné vlny [nm]
τ	Celková doba života luminiscence
τ_r	Doba zářivé rekombinace
τ_{nr}	Doba nezářivé rekombinace
ω	Úhlová frekvence [s^{-1}]
2θ	Difrakční úhel [$^\circ$]
$4f \rightarrow 4f^*$	Elektronové přechody v rámci f -orbitalů

ÚVOD

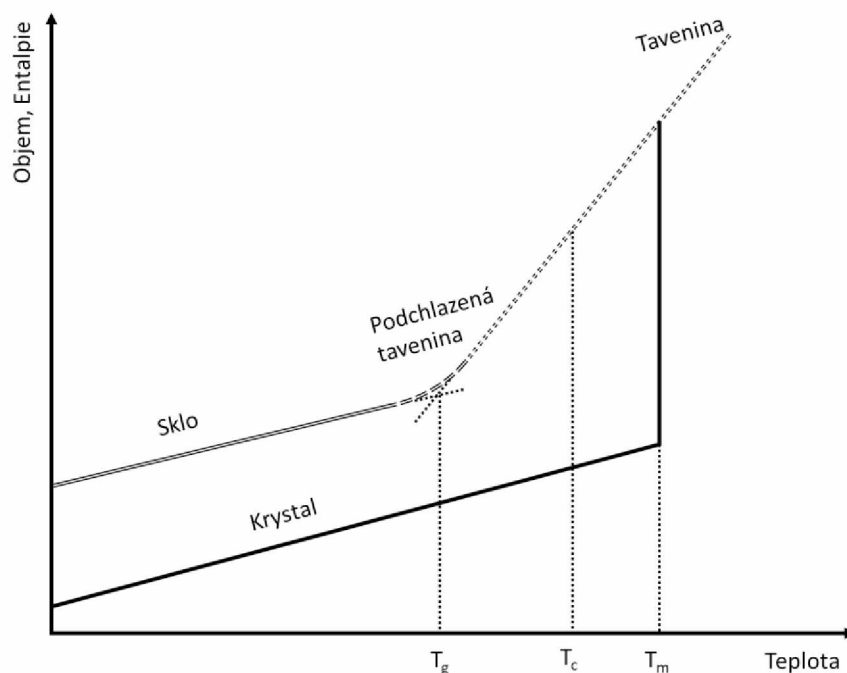
V současnosti je velký zájem zaměřen na amorfni tenké vrstvy chalcogenidových skel dopovaných ionty lanthanoidů (Ln^{3+}), jež lze uplatnit zejména ve fotonice či optoelektronice. Mezi hlavní výhody použití chalcogenidové hostitelské matrice pro dopování ionty Ln^{3+} patří zejména jejich nízké fononové energie, které potlačují nežádoucí rekombinační procesy v iontech Ln^{3+} a také vysoká hodnota indexu lomu, která naopak zvyšuje pravděpodobnost zářivé rekombinace v iontech Ln^{3+} . Obě tyto klíčové vlastnosti zvyšují kvantový výtěžek fotoluminiscenční emise [1-3]. Chalcogenidové tenké vrstvy dopované ionty lanthanoidů lze připravit řadou depozičních technik, mezi které patří zejména fyzikální depoziční z par (např. naprašování, pulzní laserová depoziční) či chemické depoziční z par (např. MO-CVD) [4-8]. Uvedené metody jsou však velmi často technologicky náročné a poměrně drahé. Další alternativu nabízí depoziční chalcogenidových tenkých vrstev dopovaných ionty lanthanoidů z kapalných roztoků, které jsou cenově i technologicky méně náročné. Avšak z důvodu kovalentního charakteru chemických vazeb v chalcogenidech, jsou tyto materiály většinou nerozpustné v běžných polárních rozpouštědlech. Jako rozpouštědla chalcogenidů se osvědčily organické aminy a hydrazin. Avšak ani v těchto rozpouštědlech nelze rozpustit chalcogenidy lanthanoidů [4-9].

V předkládané práci je výše uvedený nedostatek překonán použitím chalcogenidových skel $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$, dobře rozpustných v organických aminech, a použitím organolanthanoidových prekurzorů $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, kde $\text{Ln} = \text{Er}$ nebo Ho a EDTA je kyselina ethylendiamintetraoctová. Příslušné množství daného skla s komplexem lanthanoidu bylo rozpuštěno v rozpouštědle propylaminu a z takto připraveného roztoku byly deponovány tenké vrstvy rotačním nanášením. Tenké vrstvy byly žíhány při různých teplotách za účelem jejich stabilizace a jejich vlastnosti byly studovány různými metodami charakterizace. Důraz byl kladen zejména na studium chemického složení tenkých vrstev, jejich povrchové morfologie mikroskopickými technikami a jejich optické vlastnosti s cílem dosažení $\sim 1,5 \mu\text{m}$ fotoluminiscenční emise z elektronových přechodů $\text{Er}^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Chalkogenidová skla

Tuhá amorfní látka, která se při ohřevu transformuje z pevné do viskozně-plastické konzistence se nazývá sklo. Tuhá látka je materiál s koeficientem dynamické viskozity vyšší než 10^{12} Pa s [10]. Sklo je připravováno nejprve zahřátím tuhé látky nebo směsí, která po dosažení teploty tání T_m taje za současného nárůstu molárního objemu (Obr. 1). Vzniklá tavenina je následně velmi rychle ochlazena přes oblast existence tzv. podchlazené kapaliny do tuhého stavu, čímž vzniká skelná látka. Během prudkého ochlazování taveniny za vzniku skla nedochází ke skokové změně volného objemu, jako by tomu bylo v případě pomalého ochlazování za vzniku krystalické látky. Z tohoto hlediska je sklo termodynamicky metastabilní fáze. Pro přípravu skelného materiálu je tedy nezbytné, aby rychlost ochlazování taveniny byla vyšší, než je rychlost vzniku (nukleace) a růstu krystalických zárodků. Transformační interval mezi tuhou látkou a podchlazenou kapalinou se nazývá teplota skelného přechodu T_g , jejíž hodnota obvykle odpovídá hodnotě $2/3 T_m$. Obecně lze říci, že teplota skelné transformace roste se zvyšující se rychlostí ochlazení taveniny [11]. Pozvolným zahříváním amorfní tuhé látky nad teplotu krystalizace T_c vzniká krystalický, termodynamicky stabilní, stav doprovázený poklesem molárního objemu [12].



Obr. 1 Diagram teplotní závislosti molárního objemu a enthalpie fázových přechodů ve sklotvorném systému [11].

Chalkogenidová skla jsou charakteristická poměrně vysokou hodnotou koeficientu teplotní roztažnosti, kvůli které dochází v chalkogenidových sklech ke vzniku vnitřního pnutí při jejich vzniku ochlazením z taveniny. Vnitřní pnutí lze odstranit žíháním při T_g s následným velmi pozvolným chladnutím až na laboratorní teplotu [12].

Jednou z nejdůležitějších vlastností skelných materiálů je jejich sklotvornost, která určuje míru schopnosti látky, či směsi tvořit skelnou fázi. Pro předpověď sklotvornosti vzniklo mnoho hypotéz, jejichž kritéria vychází z termodynamiky, kinetiky a chemické struktury. Teoretickou předpověď sklotvornosti však limitují reálně dosažitelné podmínky, mezi které patří zejména rychlost chlazení, čistota a koncentrace látek, čistota prostředí, či chemické složení. Oblast sklotvornosti se rozšiřuje s vyšší rychlostí chlazení, která zkracuje čas setrvání taveniny ve formě podchlazené kapaliny [13].

Podle chemického složení lze skla dělit na oxidová, organická, kovová, chalkogenidová, halogenidová a jejich kombinace (např. oxid-chalkogenidová, halogenid-chalkogenidová) [1].

Chalkogenidová skla jsou tvořena prvky z 16. skupiny neboli chalkogenů. Mezi chalkogeny se řadí O, S, Se, Te a Po. Skla s obsahem kyslíku tvoří vlastní skupinu oxidových skel. Polonium se prakticky nepoužívá kvůli své radioaktivitě [14]. Chalkogenidová skla obsahují vysoký podíl kovalentních vazeb s malým podílem vazeb iontových. Kovalentní charakter chemických vazeb v chalkogenidových sklech zřejmě umožňuje vznik homopolárních vazeb, tedy chemických kovalentních vazeb mezi stejnými prvky. Důsledkem toho mohou být připravována chalkogenidová skla i nestechiometrických složení. Některá chalkogenidová skla mohou být citlivá k expozici elektromagnetického záření, což bývá označováno jako fotoindukované jevy. Příkladem může být fotoindukovaná rekonstrukce homopolárních vazeb ve vazby heteropolární, např. $\text{Ge-Ge} + \text{S-S} \rightarrow 2 \text{Ge-S}$ ve sklech GeS_2 [10].

Chalkogenidová skla mají také řadu dalších unikátních vlastností, které je předurčují pro širokou škálu aplikací. Mezi nejvýznamnější vlastnosti amorfních chalkogenidů patří vysoká propustnost od viditelné do střední infračervené oblasti světelného spektra, nízké hodnoty fononových energií a vysoké hodnoty lineárního i nelineárního indexu lomu [1].

Kromě výše zmíněných vlastností jsou chalkogenidová skla chemicky odolnější proti vlhkosti oproti halogenidovým sklům. Amorfni chalkogenidové tenké vrstvy jsou také slibné materiály pro aplikace ve formě elektrických pamětí, např. AsS_2 s obsahem Ag^+ [15]. Z

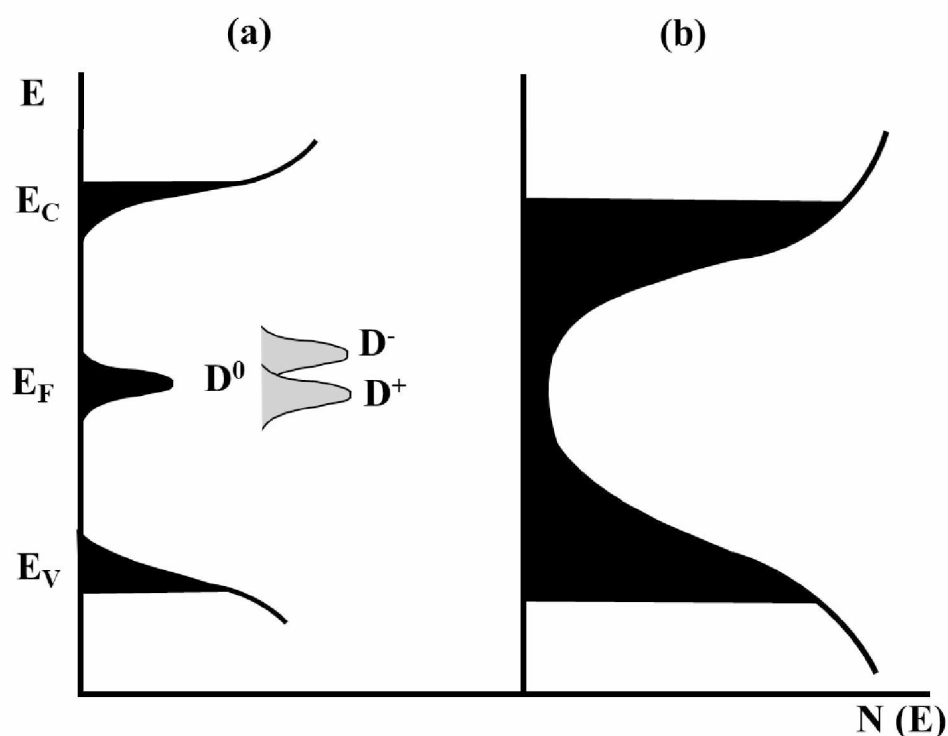
hlediska fotocitlivosti se chalkogenidové tenké vrstvy používají jako fotoreceptory v kopírovacích strojích nebo v RTG zobrazovacích deskách [2]. Vysoká optická propustnost chalkogenidů ve střední infračervené oblasti světelného spektra umožňuje jejich aplikovatelnost pro konstrukci kamer nočního vidění. Chalkogenidová skla se s výhodou používají jako hostitelské matrice pro dopování ionty vzácných zemin ve fotoluminiscenčních aplikacích, např. pro konstrukci vláknových zesilovačů optického signálu, např. $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{5}\text{S}_{70}$ dopovaná Dy^{3+} či Pr^{3+} či jako senzory a detektory plynů a dalších látek [16]. Speciálním případem fotoluminiscence je tzv. upkonverzní fotoluminiscence, při níž sekvenční absorpcí dvou a více fotonů infračerveného záření je následně iontem Ln^{3+} emitován foton o vyšší energii. Tento jev lze s výhodou aplikovat pro senzory infračerveného záření a optické snímání teploty [2, 3]. Další aplikační oblastí tenkovrstvých chalkogenidů je litografie s vysokým rozlišením, tedy tvorba ochranných optických prvků a dalších zařízení (difrakční mřížky, optické čočky) mikro- a nano-strukturováním povrchu selektivním leptáním na suché či mokré cestě [17, 18].

1.1.1 Pásový model

Amorfním chalkogenidům chybí uspořádání na dlouhou vzdálenost, u níž lze použít Blochův teorém. I přesto se v látkách vyskytují zakázané a dovolené energetické pásy, z čehož lze usoudit, že závislost hustoty stavů souvisí s uspořádáním na krátkou vzdálenost, a tedy s lokální elektronovou vazebnou konfigurací. Oproti krystalickým látkám mají amorfní látky hrany pásů rozmazané a vytváří se tzv. mobilní hrana [19].

Dopovaný amorfní chalkogenid zaujímá takovou strukturu, kdy se všechny elektrony účastní chemických vazeb, z čehož vyplývá, že strukturní defekty ovlivňují elektrickou vodivost mnohem více než obsah těchto příměsí. Amorfní chalkogenidy jsou občas označovány jako tzv. „lone-pair“ polovodiče a často mají děrovou elektrickou vodivost. Z analýzy hodnot měřených v rámci elektronové fotoemise bylo zjištěno, že Fermiho hladina se nachází v blízkosti středu zakázaného pásu, a tedy i koncentrace děr a elektronů nabývá přibližně stejných hodnot. Z hlediska mobility jsou však díry pohyblivější než elektrony. Jednou z teorií převládající děrové vodivosti u chalkogenidových skel jsou strukturní defekty. Obecně je typ elektrické vodivosti daný četností lokalizovaných stavů u vodivostního a valenčního pásu. Fermiho hladina se tak posouvá dle celkové koncentrace excitovaných elektronů a děr, tak aby byla tyto koncentrace vyrovnány. Posun Fermiho hladiny je s teplotou lineární [20].

Některé vlastnosti chalkogenidů v amorfním stavu lze popsat i pomocí pásového modelu, který byl odvozen Davisem a Mottem. Tento pásový model lze vidět na Obr. 2. V Davisově-Mottově modelu lze přibližně ve středu zakázaného pásu vidět úzký pás lokalizovaných stavů. Tento pás má dostatečně vysokou hustotu stavů pro udržení Fermiho hladiny v širokém rozmezí teplot. Lokalizované stavy mohou pocházet z intersticiálů či defektů např. kývavých vazeb. Jiný pásový model odvozený Cohenem, Fritzschem a Ovshinským (CFO model), u něhož se chvosty z lokalizovaných stavů valenčního a vodivostního pásu překrývají v blízkosti středu zakázaného pásu (Fermiho meze), nepopisuje vysokou optickou propustnost amorfních chalkogenidů v infračervené oblasti tak dobře jako model Davisův-Mottův, avšak lépe popisuje elektrickou vodivost dopovaných chalkogenidů např. As-S:Ag⁺ [20, 21].



Obr. 2 Pásový model zobrazující závislost hustoty stavů $N(E)$ na energii v případě amorfních polovodičů. Model (a) – Davisův-Mottův, (b) – Cohenův-Fritzscheho-Ovshinského (CFO). E_c - spodní hrana vodivostního pásu, E_f – Fermiho hladina, E_v – horní hrana valenčního pásu, D^0 , D^+ , D^- - defektní stavy.

1.1.2 Optické vlastnosti

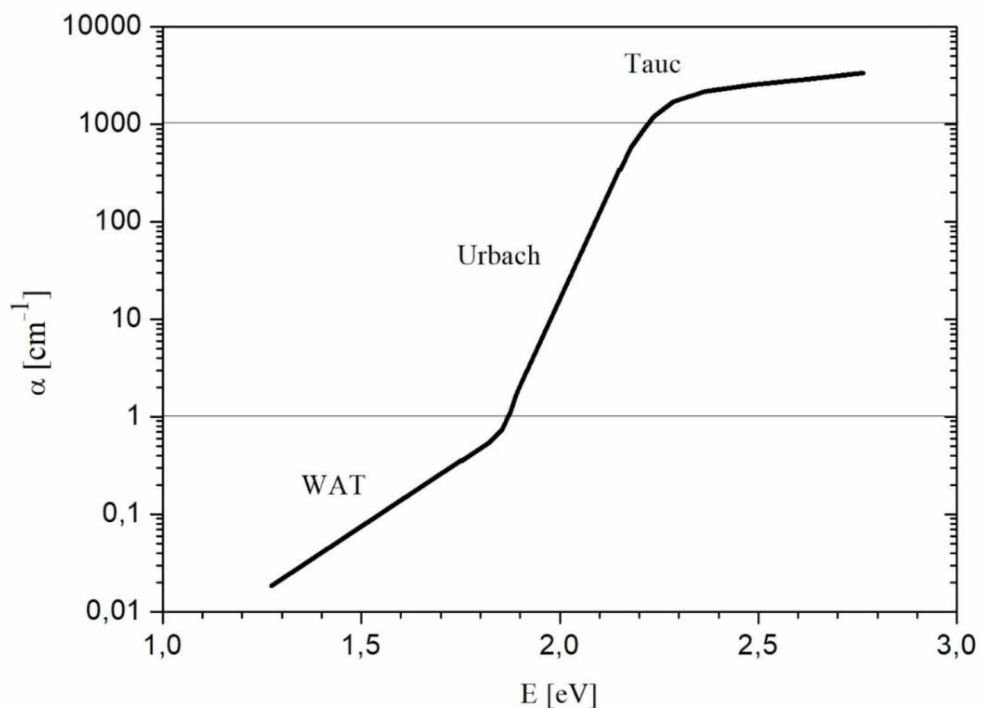
Jak bylo uvedeno výše, amorfní chalkogenidy se vyznačují širokou oblastí optické propustnosti od viditelné do střední infračervené oblasti světelného spektra s pozicí krátkovlnné absorpční hrany $\lambda \approx 0,5-2 \mu\text{m}$ a dlouhovlnné absorpční hrany $\lambda \approx 10-20 \mu\text{m}$.

Obecně lze říci, že s rostoucí molární hmotností prvků obsažených ve skle se absorpční hrana posouvá do oblasti nižších energií fotonů. Velmi důležitou vlastností amorfních chalkogenidů je jejich poměrně vysoká hodnota indexu lomu N , který je komplexní veličinou. Komplexní index lomu $N = n + ik$ je složen z reálné složky n , popisující změnu fázové rychlosti elektromagnetické vlny, a imaginární složky k (extinkční koeficient), která popisuje útlum světelné vlny procházející aktivním prostředím. Absorpci světla lze také vyjádřit pomocí absorpčního koeficientu $\alpha(\hbar\omega)$ (1), který je provázán s extinkčním koeficientem:

$$\alpha(\hbar\omega) = 4\pi k / \lambda = 2k\omega / c \quad (1)$$

kde ω je úhlová frekvence fotonu, λ je vlnová délka elektromagnetické vlny a c je rychlost světla. Absorpční spektrum amorfních chalkogenidů lze, podle velikosti absorpčního koeficientu $\alpha(\hbar\omega)$, rozdělit na tři základní oblasti (Obr. 3) [10, 22]:

- Slabý absorpční chvost (WAT) ($\alpha \leq 10^0 \text{ cm}^{-1}$)
- Urbachova hrana ($10^3 \geq \alpha \geq 10^0 \text{ cm}^{-1}$)
- Mezipásová absorpce ($\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$)



Obr. 3 Ukázkový průběh závislosti absorpčního koeficientu α na energii fotonů E . WAT – slabý absorpční chvost, Urbach – Urbachova hrana a Tauc – mezipásová absorpce [23].

1.1.2.1 Slabý absorpční chvost (WAT)

Absorpční spektrum elektronových přechodů v oblasti s rozsahem absorpčního koeficientu $\alpha \leq 10^0 \text{ cm}^{-1}$, nazývané jako slabý absorpční chvost, je velmi závislé na podmínkách přípravy daného materiálu [10]. Původ výskytu slabého absorpčního chvostu není zcela jasný. V minulosti bylo prezentováno v [24, 25], že absorpce typu WAT závisí na koncentraci příměsí ve skle. Absorpce WAT ale nastává i v případě vysoce čistých materiálů (např. vysoce čistá skla As-S), a proto lze předpokládat, že za touto absorpcí stojí intrinsická povaha chalkogenidového materiálu. Změnou chemického složení skel As-S je WAT absorpce nejsilnější v případě stechiometrického skla As_2S_3 . Tanaka a kol. [25] přisuzují vznik WAT absorpce přítomnosti homopolárních vazeb As–As, tedy defektům.

Nicméně další možností původu absorpce WAT je obsah volných nositelů proudu, protože absorpční koeficient roste s rostoucí teplotou, což je úměrné i stejnosměrné elektrické vodivosti [26]. Rostoucí teplota rozšiřuje a posouvá oblast WAT absorpce [20].

1.1.2.2 Urbachova hrana

Absorpční hrana s absorpčním koeficientem v oblasti $10^3 \geq \alpha \geq 10^0 \text{ cm}^{-1}$ se nazývá Urbachova hrana. V této oblasti dochází k růstu absorpčního koeficientu, a to v závislosti na fotonové energii v rozmezí až několika elektronvoltů. Součástí popisu absorpčního koeficientu této oblasti je i optická šířka zakázaného pásu E_g , kterou je možno určit z průsečíku absorpčních hran při různých teplotách. Absorpční koeficient Urbachovy hrany lze určit ze vztahu (2):

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp[\gamma'(\hbar\omega - E_g) / k_B \cdot T] \quad (2)$$

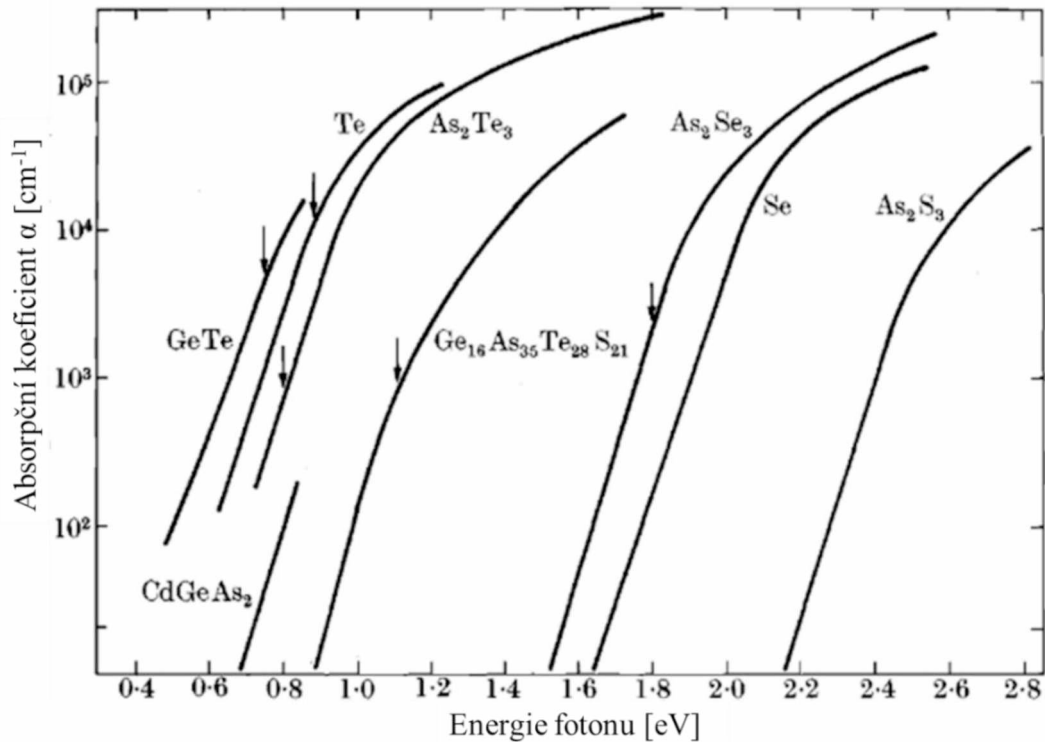
kde α_0 je absorpční koeficient mezipásové absorpce, γ' je materiálová konstanta, k_B je Boltzmanova konstanta a T je absolutní teplota [20].

Rovněž jako v případě původu WAT absorpce, není ani původ Urbachovy hrany zcela jasný a existuje pro něj řada teorií. Urbachova energie se u amorfních chalkogenidů zvyšuje s rostoucí teplotou a tlakem, avšak v okolí pokojové teploty je téměř teplotně nezávislá [10, 20, 27].

1.1.2.3 Mezipásová absorpce

Mezipásová absorpce nastává v oblasti absorpčního koeficientu $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Mezipásová absorpce navazuje na Urbachovu hranu. Obecně platí, že s rostoucí teplotou a tlakem klesá

optická šířka zakázaného pásu, což je pravděpodobně způsobeno elektron-fononovou interakcí a dochází k rozšíření valenčního pásu v oblasti horního okraje, který je tvořen elektronovými páry. Mechanismus mezipásové absorpce není dodnes zcela znám, protože nelze usoudit zda za ním stojí elektronové přechody pás-hrana nebo pás-pás [10, 20]. Křivky absorpčního koeficientu α pro různé chalkogenidové systémy lze vidět Obr. 4.



Obr. 4 Zobrazení křivek absorpčního koeficientu α pro různé chalkogenidové systémy [20].

1.2 Chalkogenidová skla s obsahem iontů lanthanoidů

Chalkogenidová skla se vyznačují především vysokou optickou propustností od viditelné až do střední infračervené oblasti, vysokým indexem lomu a nízkými fononovými energiemi, a proto se jeví jako slibné matrice pro dopování ionty lanthanoidů (Ln^{3+}) a jejich luminiscenční aplikace. Fotoluminiscence z iontů Ln^{3+} pochází převážně z elektronových přechodů v $4f$ orbitalech a je prezentována v následující kapitole. Chalkogenidy vynikají také vysokým nelineárním indexem lomu, který může způsobit vlastní zaostřování laserového záření. Tento jev je velmi nežádoucí při použití excitačních laserů pro laserovou generaci při vysokých intenzitách [28]. Chalkogenidová skla dopovaná ionty Ln^{3+} lze připravit v mnoha formách, kromě objemových skel, rovněž tenké vrstvy či optická vlákna. Tyto možnosti přípravy rozšiřují aplikaci chalkogenidových v oblasti telekomunikací, senzorech,

detektorech, laserech či LIDAR (Light Detection And Ranging) používaných v blízké a střední infračervené oblasti spektra. U některých chalkogenidových skel dochází k fotonové upkonverzi (jedná se o anti-Stokesovský proces), která transformuje nízko-energetické infračervené fotony na vysoko-energetické fotony od blízké infračervené až do ultrafialové oblasti světelného spektra. V případě chalkogenidových skel je však tato emise značně limitovaná do viditelné oblasti spektra kvůli krátkovlnné absorpční hraně [29-38].

Jedním z důležitých parametrů při přípravě chalkogenidových luminoforů je rozpustnost iontů lanthanoidů, tak aby nedocházelo k fázové separaci či vzniku klastrů. Rozpustnost iontů lanthanoidů v chalkogenidech je obecně nízká, řádově kolem 10^{-2} at.%. Tuto rozpustnost lze zvýšit přidáním látky, která sama o sobě nemusí být sklotvorná (např. Ga_2S_3), ale v kombinaci s dalšími sloučeninami (např. GeS_2) sklo vytváří. Ve skle systému Ge–Ga–S bylo rozpuštěno až ~1 at.% iontů Ln^{3+} . Jedna z teorií rozpustnosti předpokládá, že ionty Ga^{3+} v chalkogenidech tvoří tetraedrické jednotky $[\text{GaS}_4]^-$ s formálním elektrickým nábojem (-1), které kompenzují kladný elektrický náboj kationtů Ln^{3+} [39, 40].

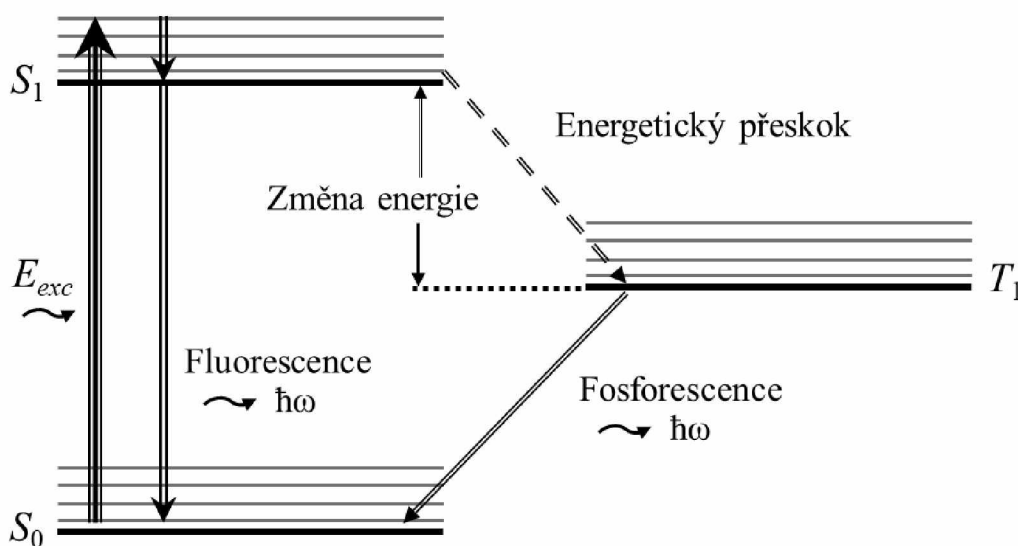
Ligandové pole hostitelské matrice ve skutečnosti částečně ovlivňuje spektroskopické vlastnosti Ln^{3+} . Obecně lze říci, že s rostoucím charakterem kovalentních vazeb v blízkosti Ln^{3+} a rostoucí asymetrií ligandového pole, roste rovněž síla oscilátorů opticky aktivních Ln^{3+} : $4f \leftrightarrow 4f^*$ elektronových přechodů. Blízké okolí kationtů Ln^{3+} má také vliv na tvar spektrálních pásů optických přechodů i jejich pozici, čímž dochází k ovlivnění i energetických hladin $4f$ [41-44].

1.3 Fotoluminiscence

Při vystavení materiálu elektromagnetickému záření o dostatečné energii a intenzitě může dojít k zářivému emisnímu procesu zvaným jako fotoluminiscence. Podmínkou je záření v nadbytečném množství emitované materiálem, než které odpovídá Planckovu vyzařovacímu zákonu a zároveň je doba dohasínání záření delší, než je perioda elektromagnetických oscilací ($>10^{-15}$ s). Fotoluminiscenci lze dle doby dohasínání dělit na fosforescenci a fluorescenci. (Obr. 5). Pro dosažení zářivého procesu musí být v látce obsaženy nerovnovážné koncentrace volných nositelů proudu v elektronickém pásu pevné látky či v elektronových stavech přítomných defektů a nečistot [23, 45, 46].

Rozdíl mezi fosforescencí a fluorescencí je především v přeskoce mezi energetickými hladinami a v době dohasínání. Při fluorescenci dochází k zářivé rekombinaci zpravidla mezi

spinově povolenými energetickými stavy, tedy stavy o stejné multiplicitě jako jsou singlet–singlet, $S_1 \rightarrow S_0$, tím získává krátkou dobu dohasínání ($\sim 0,1\text{--}10$ ns) a má vysokou pravděpodobnost vzniku. Oproti tomu k fosforescenci dochází při zářivé rekombinaci mezi spinově zakázanými stavy, tedy triplet–singlet, $T_1 \rightarrow S_0$. Fosforescence má delší dobu dohasínání ($\sim 10^{-3}\text{--}10^1$ s) ale menší pravděpodobnost vzniku [23, 46].

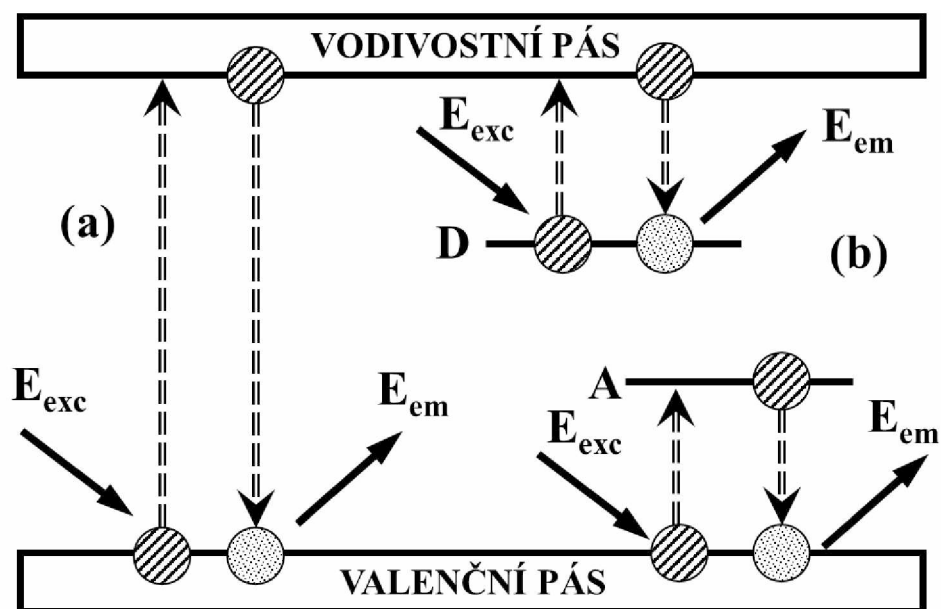


Obr. 5 Znárodnění luminiscence v organických látkách. S_0 a S_1 – základní a excitovaný singletový stav, T_1 – excitovaný tripletový stav, E_{exc} – excitační energie, $h\omega$ – emitovaná energie fotonu [23, 46].

Podle druhu vzniku fotoluminiscence ji lze dělit na intrinsickou a extrinsickou (Obr. 6). Při intrinsické fotoluminiscenci dochází k zářivé rekombinaci mezi valenčním a vodivostním pásem pevné látky. Při extrinsické fotoluminiscenci dochází k zářivé rekombinaci na příměsích a defektech. V případě intrinsické fotoluminiscence dochází k zářivým přechodům mezi pásy ve velmi čistých polovodičích. V materiálu je absorpcí fotonu excitován elektron z valenčního do vodivostního pásu. Excitovaný pár elektron–díra v metastabilním stavu může po jisté době zářivě rekombinovat za doprovodné emise fotonu [23, 46].

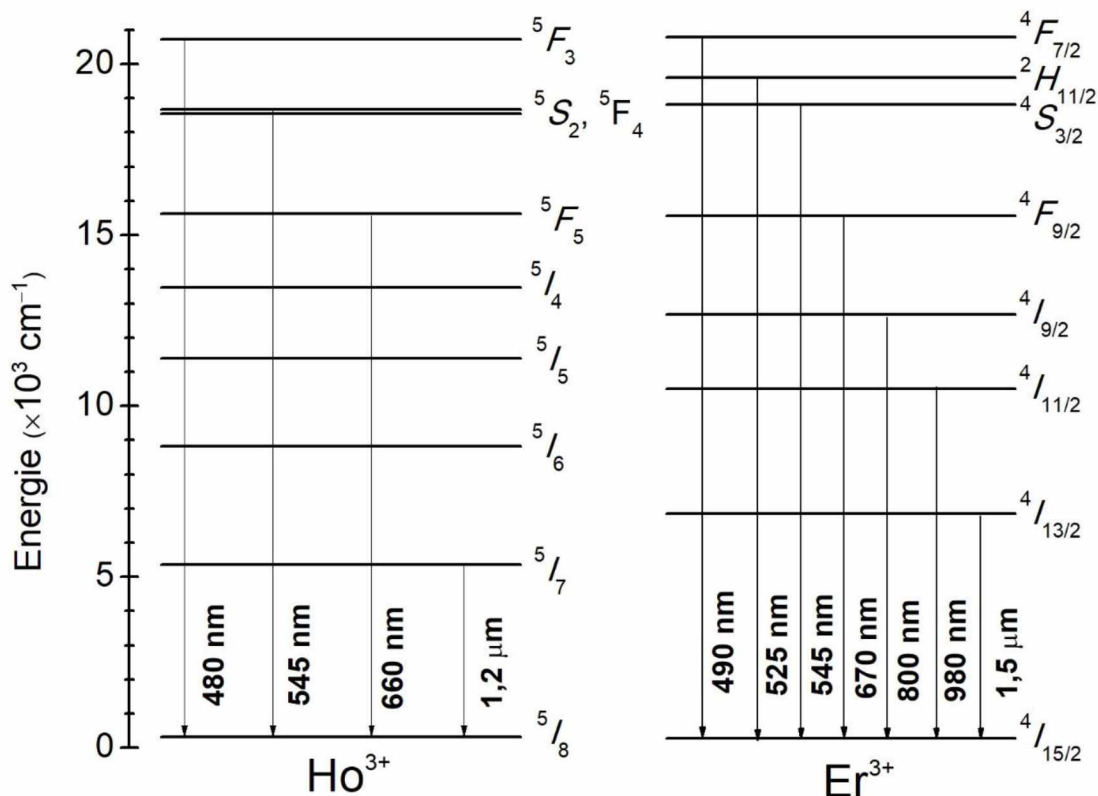
Při extrinsické fotoluminiscenci nastává rekombinace mezi volnými nositeli hostitelského materiálu z defektů a příměsí. Lze říci, že dochází k delokalizované intrinsické fotoluminiscenci. Pro vznik již zmíněné extrinsické luminiscence se pevné látky dotují nejčastěji ionty přechodných kovů či lanthanoidů, nebo jsou defekty vytvářeny cíleně. Tato místa fungují jako aktivátory fotoluminiscence. U přechodných kovů dochází k aktivním přechodům fotoluminiscence v d -orbitalech, kdež to u iontů lanthanoidů k těmto přechodům

dochází v $4f$ orbitalech. Tyto orbitály jsou od vnějšího ligandového pole stíněny vnějšími $5s$ a $5p$ orbitály. Díky tomuto stínění lze získat ostré spektrální absorpční a emisní linie, které jsou blízké volným iontům lanthanoidů Ln^{3+} s přesnými pozicemi energií jednotlivých spektrálních pásů [23, 46].



Obr. 6 Schéma zobrazující princip luminiscence v polovodičích – (a) intrinsická, (b) extrinsická. Šrafované a tečkované kruhy jsou elektrony, E_{exc} značí energii dodanou formou excitačního fotonu, E_{em} je energie emisního fotonu. V případě extrinsické luminiscence mohou být přítomny donorové (D) či akceptorové (A) hladiny v oblasti zakázaných energií. Přítomnost donorových či akceptorových hladin může být způsobena defekty z příměsí.

V této práci byly jako aktivátory fotoluminiscence použity ionty lanthanoidů Er^{3+} nebo Ho^{3+} Obr. 7. Nejvýznamnější použití materiálů dopovaných ionty vzácných zemin, zejména Er^{3+} a Ho^{3+} je aplikace v oblasti telekomunikací. Za tímto účelem je široce studována infračervená emise Er^{3+} : ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$), která může být excitována komerční diodovými lasery, např. o vlnových délkách $\lambda \approx 808$ nebo 980 nm [47].



Obr. 7 Energetické diagramy iontů Ho^{3+} a Er^{3+} .

1.3.1 Zářivá a nezářivá rekombinace

Luminiscenční excitované centrum se nachází v metastabilním stavu a po určité době relaxuje zpět do stavu základního. Přechod do základního stavu neboli relaxace může nastat dvěma způsoby, a to zářivou či nezářivou rekombinací. Při zářivé rekombinaci je emitován foton, kdežto při procesu nezářivé rekombinace vznikají fonony. Celková pravděpodobnost přechodu centra z excitovaného stavu do základního popisuje rovnice (3):

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} \quad (3)$$

kde $1/\tau$ pravděpodobnost celkové rekombinace, $1/\tau_r$ je pravděpodobnost zářivé rekombinace a $1/\tau_{nr}$ je pravděpodobnost nezářivé rekombinace. V případě rovnice (3) je třeba brát v potaz i další děje, které mohou ovlivnit kinetiku luminiscence, např. energetický transfer mezi ionty Ln^{3+} [48].

1.4 Depoziční techniky přípravy tenkých vrstev chalkogenidů

Depoziční techniky lze rozdělit dle procesů na fyzikální a chemické. Nejčastěji se jedná o fyzikální procesy, při kterých dochází k transportu deponovaného materiálu po dodání potřebné energie bez chemické reakce a jeho následná kondenzace na substrát. V případě chemických procesů reaguje deponovaná látka s reaktivním plynem a na substrátu vzniká nový produkt [5].

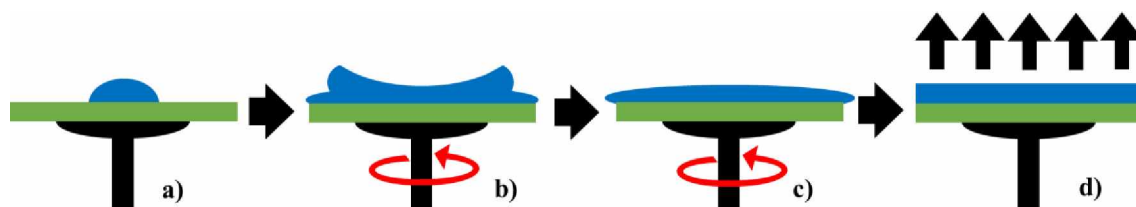
Do skupiny fyzikálních depozičních technik lze zařadit vakuové napařování, katodové napařování či pulzní laserovou depozici. Tyto metody se od sebe především liší různým druhem a velikostí použité energie, která iniciuje vznik plynné fáze deponovaného materiálu. V případě vakuového napařování je materiál zahříván v lodičce nad teplotu vypařování. Páry deponovaného materiálu zkondenzují na substrátu, který je umístěn na rotujícím držáku. Zdrojem energie pro převedení deponovaného materiálu do par může být dodána elektronovým svazkem či odporovým záhřevem. U katodového napařování je jako zdroj energie použit doutnavý výboj v interním plynu, a tím vzniká plazma iontů inertního plynu, které dopadají s velkou kinetickou energií na terčik deponované látky a odprašují ji na chladný substrát, kde materiál kondenzuje [5]. V případě pulzní laserové depozice dochází k procesu ablace, což je vytvoření plazmy z deponovaného materiálu iniciací laserovým pulzním zářením o vysoké energii [6]. Nevýhodou všech výše uvedených metod je použití nízkého tlaku a dalších zařízení, čímž vznikají velké náklady z hlediska konstrukce i provozu.

Další možností přípravy tenkých vrstev jsou sol-gel procesy. V těchto procesech se deponovaný materiál nachází ve formě koloidního roztoku (sol), který je převeden kondenzačními reakcemi na gel a následně dosušen za vzniku pevné látky [7]. Příprava tenkých vrstev touto metodou probíhá za přítomnosti atmosférického tlaku na vzduchu či v inertním prostředí. Tenké vrstvy lze připravit při relativně nízkých teplotách a je možné je tisknout na flexibilní substráty. Sol-gel metoda jako chemická metoda „mokrou cestou“ obsahuje několik kroků zahrnující fyzikální i chemické děje. Mezi tyto kroky patří hydrolýza, tvorba gelu, polymerace, sušení, dehydratace, zahuštění [8].

1.4.1 Metoda rotačního nanášení

Metoda rotačního nanášení je jednou z depozičních technik pro přípravu tenkých vrstev různých materiálů o tloušťce vrstev řádově $\sim 10^0$ – 10^5 nm. Touto metodou lze připravit anorganické materiály z jejich roztoků, suspenzí či tavenin, fotorezisty, organické polovodiče

či transparentní vodivé oxidy. Schéma přípravy tenkých vrstev metodou rotačního nanášení je ilustrováno na Obr. 8. Nanesením malého množství výchozího materiálu ve formě roztoku na střed rovinného substrátu (a) s následnou rotací substrátu. Substrát rotuje v tomto kroku s nižší rychlostí otáček pro dobré rozprostření roztoku po povrchu substrátu (b). Následně se rychlost rotace zvýší řádově na ~1000 rpm, tímto zvýšením rychlosti rotace dojde k odpařování rozpouštědla a vzniku tenké vrstvy (c). Po těchto krocích lze aplikovat další krok, při kterém se sníží rychlost rotace a deponovaná vrstva se dosuší (d). Tloušťku tenké vrstvy ovlivňuje několik faktorů, mezi které patří především rychlost a doba rotace substrátu, reologické vlastnosti výchozího roztoku, teplota a čas žihání nanášené vrstvy, adheze substrátu. Deponované tenké vrstvy se při vhodně zvolené teplotě a atmosféře stabilizují žiháním, čímž dojde k odpaření zbytkového rozpouštědla. Při odpaření rozpouštědla nesmí dojít k poškození tenké vrstvy [4, 9].



Obr. 8 Schéma procesu přípravy tenkých vrstev metodou rotačního nanášení – a) nakápnutí výchozího roztoku na střed substrátu, b) rotace substrátu kolem své osy, c) rozprostření roztoku po povrchu substrátu a odpařování rozpouštědla, d) odpařování rozpouštědla a tvorba tenké vrstvy [49].

Výhodou této metody je jednoduchost, nižší ekonomická náročnost, nízké prostorové a konstrukční nároky. Jedná se o depoziční techniku použitelnou při nízkých teplotách a za běžných atmosférických podmínkách, tedy i bez vakua. Nevýhodou je dávkový proces, tedy použití pouze jednoho substrátu na jednu dávku kapaliny výchozího materiálu a vysoká ztráta výchozího materiálu (zůstatek cca 10 %). Pro získání kvalitní a konzistentní vrstvy by substrát měl dosáhnout požadované rychlosti otáčení před rozprostřením kapaliny, malé množství kapaliny by mělo být naneseno na střed substrátu pouze v jedné kapce, jinak by mohlo dojít ke vzniku více vrstev. Špička dávkovacího zařízení se nesmí dotknout substrátu a nesmí být naneseny žádné bubliny.

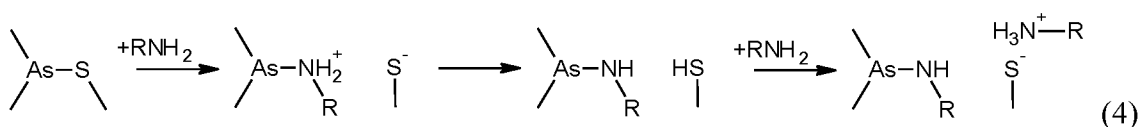
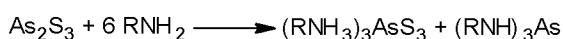
Obecně lze říci, že čím je vyšší rychlost rotace substrátu a nižší koncentrace požadované látky a adheze k substrátu či viskozita výchozího roztoku s obsahem látek s nízkou těkavostí, tím je menší tloušťka získané deponované vrstvy [4, 9].

1.5 Skla $As_{30}S_{70}$ a $Ge_{25}S_{75}$

Chalkogenidová skla jsou vhodné hostitelské matrice pro dopování ionty vzácných zemin Ln^{3+} , avšak kvůli jejich limitované propustnosti ve viditelné oblasti světelného spektra je žádoucí použití materiálů s dostatečně vysokou hodnotou optické šířky zakázaného pásu. V opačném případě může docházet k nežádoucím absorpčním procesům excitačního i emitovaného luminiscenčního záření. Z tohoto důvodu byly jako hostitelské matrice vybrána skla $As_{30}S_{70}$ s $E_g \approx 2,4$ eV [50] a $Ge_{25}S_{75}$ s $E_g \approx 3$ eV [51].

V minulosti byly z roztoků s obsahem organických rozpouštědel na bázi aminů - propylamin či butylamin připraveny tenké vrstvy chalkogenidových skel systémů Ge-S [51], As-S [52, 53] či As-Ge-S [54].

Rozpouštění skel systému As-S v organických aminech bylo již v minulosti studováno. Chern a Lauks (1983) studovali rozpouštění chalkogenidového skla As_2S_3 v propylaminu a butylaminu. Jako mechanismus rozpouštění As_2S_3 je předpokládána nukleofilní substituce, kdy je sulfid substituován aminovou skupinou z alkylaminového rozpouštědla. Při této substituci rovněž dochází ke vzniku klastrů molekuly alkylammoniové soli sulfidu arsenu (AAAS). Mechanismus rozpouštění lze vidět na následujícím reakčním schématu (4):



Kvůli solvataci těchto alkylammoniových solí ve formě klastrů lze chalkogenidová skla systému As-S rozpouštět i v jiných organických rozpouštědlech [53]. Vzniklé klastry skla $As_{30}S_{70}$ mohou dosahovat velikosti $\approx 2-10$ nm [55]. Ze studia tepelného rozkladu alkylammoniových solí, lze jejich zahřátím do vyšších teplot, získat opět skla systému As_2S_3 . Při zahřívání dochází k úniku $R-NH_2$ z tenkých vrstev při teplotě 80 až 90 °C, k odstranění H_2S dochází až při teplotách vyšších než 130 °C a k úplnému odstranění aminů dochází při teplotě okolo 160 °C [56].

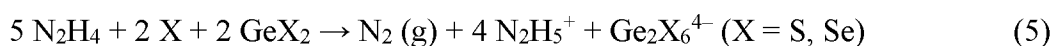
Chalkogenidová skla systému As-S, jak už bylo zmíněno výše, se velmi dobře rozpouštějí v aminových organických rozpouštědlech. Z hlediska struktury tato skla obsahují kromě jednodušších jednotek jako jsou kruhy síry S_8 , její řetězce S_n a pyramidální jednotky $AsS_{3/2}$

i mnohem složitější struktury jako jsou As_4S_4 , As_4S_3 , As_4S i obsáhlejší jako As_4S_5 či $\text{S}_2\text{As}-\text{AsS}_2$ [57, 58].

U chalkogenidových skel systému Ge–S je očekáván stejný mechanismus rozpouštění, tedy vzniku alkylammoniové soli sulfidu germania (AAGS). Tenké vrstvy systému Ge–S obsahují méně strukturních jednotek než skla systému As–S a to tetraedry $\text{GeS}_{4/2}$ a kruhy síry S_8 . Tyto vrstvy byly žihány pro různé teploty. S rostoucí teplotou došlo ke snížení tloušťky vrstev, způsobené odpařením rozpouštědla a nadstechiometrického množství sloučenin síry ve formě thiolů či H_2S . Únikem těchto látek dochází ke zvýšení měrné hmotnosti tenkých vrstev, a tím ke zvýšení indexu lomu. S rostoucí teplotou žihání vrstev se však rovněž mění chemické složení z $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ ke složení blízkému stechiometrickému složení $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$ [51].

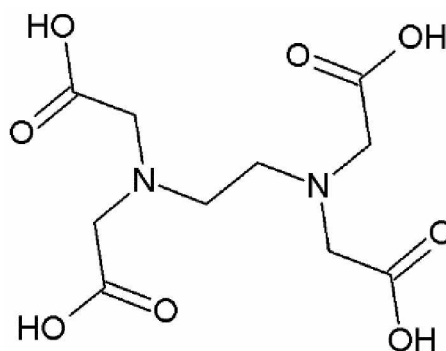
Z chalkogenidových skel systému As–Ge–S rozpuštěných v butylaminu byly připraveny tenké vrstvy o tloušťce ≈ 340 nm a žiháním při 180 °C klesla jejich tloušťka na 59 % původní hodnoty, tedy na ≈ 200 nm. Odpaření rozpouštědla při vyšších teplotách žihání rovněž vede ke zvýšení indexu lomu [54].

Mimo již zmíněná organická rozpouštědla propylaminu či butylaminu, lze chalkogenidová skla rozpouštět také v hydrazinu (N_2H_4). Hydrazin je při pokojové teplotě bezbarvá dýmavá látka s pachem jako amoniak, silně absorbuje vodu. Hydrazin je vysoce hořlavá a toxická látka, má silné redukční účinky, používá se jako rozpouštědlo či raketové palivo. Mechanismus rozpouštění chalkogenidového skla GeS_2 či GeSe_2 a rozklad hydrazinu je uveden v rovnicích (5), (6) [59].



1.6 EDTA a komplexy

H_4EDTA neboli kyselina ethylendiamintetraoctová (Obr. 9) je bílá krystalická látka, která se používá zejména jako chelatační činidlo iontů kovů ve vodných roztocích. Ve vodě je mírně rozpustná, její rozpustnost je $0,5$ g/l (25 °C) [60].

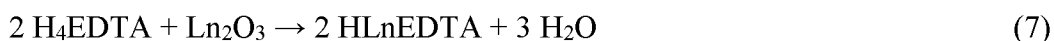


Obr. 9 Struktura kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA).

S ionty kovů tvoří komplexy v poměru 1:1, které váže na 4 atomy kyslíku z karboxylových skupin a na 2 atomy dusíku [61].

Používá se při stanovení stopových koncentrací kovů při reakcích s anorganickými či organickými materiály, zabraňuje zhoršení barvy, vzniku sraženin či jejich oxidaci. EDTA blokuje reaktivní centra, čím brání ostatním reakcím. V potravinářství se používá zejména pro stanovení železa a mědi. Disodno-vápenatá sůl této kyseliny se používá jako přídatná látka v potravinách, např. v margarínu či majonéze k zamezení žluknutí [60].

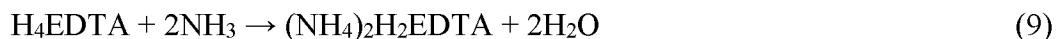
V minulosti byly komplexy připraveny reakcí kyselého ligandu EDTA a soli lanthanoidu. Tato reakce probíhá rychleji než s jinými ligandy např. DOTA. Pro získání krystalického EDTA komplexu je používána krystalizace změnou složení rozpouštědla přidáním ethanolu do vodného roztoku. Další možností je přímá syntéza stechiometrického množství ligandu v kyselé formě, tedy reakce H_4EDTA a lanthanoidu ve formě oxidu, hydroxidu či uhličitanu v horké vodě. Suspenze je zahřívána pod refluxem až do úplného rozpuštění. Tato syntéza probíhá podle reakcí (7), (8) [62]:



EDTA komplexy byly z hlediska stability v minulosti hojně studovány. Zcela deprotonovaná H_4EDTA ($EDTA^{4-}$) je značně méně stabilní než $HEDTA^{3-}$. Na druhou stranu stabilita $HLnEDTA$ komplexů roste s rostoucím atomovým číslem [61].

Komplexy EDTA s obsahem lanthanoidů byly rovněž připravovány za účasti organického rozpouštědla hydrazinu. Tato možnost ukázala další možnost přípravy $HLnEDTA$ komplexů,

a to reakcí s amoniakem. Příprava spočívá v neutralizaci kyseliny H₄EDTA formou vodného roztoku amoniakem podle rovnice (9):



K amonné soli EDTA byl přidán vodný roztok dusičnanu příslušného lanthanoidu. Roztok byl ponechán při pokojové teplotě po několik dní pro kompletní reakci všech složek. Následně byl zfiltrován a HLnEDTA komplex byl vysrážen ethanolem, opět zfiltrován a promyt ethanolem [63].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

Arsen 99,999 %	Sigma – Aldrich Co. LLC.
Síra 99,995 %	Sigma – Aldrich Co. LLC.
Germanium 99,999 %	Sigma – Aldrich Co. LLC.
Propylamin ≥ 99 %	Sigma – Aldrich Co. LLC.
Kyselina chlorovodíková 35 % p.a.	PENTA s.r.o.
Kyselina dusičná 65 % p.a.	PENTA s.r.o.
Ethylalkohol 96 %	Lach-Ner s.r.o.
Kyselina ethylendiamintetraoctová ≥ 99 %	Sigma – Aldrich Co. LLC.
Amoniak – vodný roztok 24 % p.a.	PENTA s.r.o.
Isopropylalkohol p.a.	Lach-Ner s.r.o.
Penta hydrát dusičnanu erbitého 99,9 %	Sigma – Aldrich Co. LLC.
Penta hydrát dusičnanu holmitého 99,9 %	Sigma – Aldrich Co. LLC.

2.2 Depozice tenkých vrstev

2.2.1 Syntéza $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ komplexů

$(\text{NH}_4)\text{LnEDTA}$ komplexy byly připraveny podle upraveného postupu [64, 65] převedením H_4EDTA na sůl $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ a následnou reakcí této soli s dusičnanem lanthanoidu $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ podle následujících chemických rovnic (10), (11):



K cca 20 ml destilované vody bylo převedeno 0,0017 mol EDTA a za stálého míchání bylo postupně přidáno 0,0069 mol 24% NH_3 . Směs byla míchána do úplného rozpuštění. Následně bylo přidáno 0,0017 mol $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ pro přípravu komplexu s obsahem Er^{3+} nebo 0,0017 mol $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ pro přípravu komplexu s obsahem Ho^{3+} . Získaný roztok byl zahříván při teplotě $\sim 75^\circ \text{C}$ po dobu 2 hodin, následně byl ochlazen a zfiltrován stříkačkovým filtrem PTFE s pórovitostí $\sim 0,2 \mu\text{m}$. Do zfiltrovaného roztoku bylo přidáno 20 ml ethanolu za vzniku sraženiny $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA}$ komplexu. Vzniklá sraženina byla zfiltrována na Büchnerově nálevce, promyta ethanolem a sušena na vzduchu.

2.2.2 Syntéza skel $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$

Chalkogenidová skla $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ pro přípravu tenkých vrstev byla připravena přímou syntézou vysoce čistých prvků As, Ge a S v ampulích z SiO_2 skla metodou ochlazením taveniny. Ampule z SiO_2 skla byly nejprve vyčištěny jejich ponořením do roztoku lučavky královské ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) po dobu 2 h, následně opláchnuty destilovanou vodou a vysušeny při teplotě 135°C po dobu 24 h. Do těchto ampulí byly naváženy výchozí prvky Ge, As, S o celkové hmotnosti 12 g a ampule byly zataveny při zbytkovém tlaku $\sim 10^{-3} \text{Pa}$.

Syntéza skel probíhala v kývaných elektrických odporových pecích, v případě syntézy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ skel při teplotě 650°C , v případě skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ při teplotě 1000°C po dobu 12 h. Následně byla tavenina v ampulí prudce zchlazena ve vodě. Křemenné ampule s připraveným sklem byly po vychladnutí opatrně rozbity a získaná skla vyjmuta. Pro elipsometrická měření byly vybrané kousky skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ a $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ leštěny Al_2O_3 vodnou suspenzí do optické kvality.

2.2.3 Příprava substrátů

Pro přípravu tenkých vrstev byly použity substráty ve formě mikroskopických skel o rozměrech $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ firmy Menzel-Gläser z Německa. Skla byla v několika krocích čištěna v saponátové lázni, dvakrát omyta v destilované vodě, dvakrát v isopropanolu a nakonec ještě jednou omyta destilovanou vodou a vložena do odstředivky, kde byla vysušena. Vyčištěná mikroskopická skla byla nařezána diamantovým řezákem na kusy o rozměrech $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$. Substráty byly na závěr vyčištěny proudem stlačeného vzduchu kvůli případnému ulpění střípků skel na jejich povrchu po řezání.

2.2.4 Příprava roztoků

K 1 g objemového skla $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ nebo $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ bylo naváženo příslušné množství komplexu $(\text{NH}_4)\text{ErEDTA} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ či $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA} \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$, které odpovídá celkové koncentraci Ln^{3+} iontů ve sklech $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ nebo $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75} \approx 0,1$ nebo $\approx 1 \text{ at.}\%$. Navážka skla s $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ komplexem byla rozpuštěna v 8 ml propylaminu za občasného míchání. Pouze v případě roztoků $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ nebylo možné připravit roztoky obsahující $\approx 1 \text{ mol.}\%$ $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA}$ pravděpodobně kvůli nižší rozpustnosti skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ v propylaminu oproti sklům $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$. Získané roztoky byly zfiltrány stříkačkovým filtrem PTFE s velikostí pórů $\approx 0,22 \mu\text{m}$ pro odstranění větších či prachových částic.

2.2.5 Proces depozice tenkých vrstev

Výchozí propylaminové roztoky skel s $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA}$ připravené výše uvedeným způsobem byly použity k depozici tenkých vrstev metodou rotačního nanášení na substráty z mikroskopických skel. Depozice probíhala v několika krocích s různou rychlostí otáčení a zrychlení podle parametrů uvedených v Tab. 1.

Tab. 1 Parametry kroků použitých k přípravě tenkých vrstev metodou rotačního nanášení

Krok	Rychlost otáček substrátu [rpm]	Doba otáčení [s]	Zrychlení [rpm s ⁻¹]
1.	500	1	8000
2.	2000	20	8000
3.	750	10	8000

Deponované vrstvy byly stabilizovány jejich žiháním ve vakuové sušárně při teplotě $120 \text{ }^\circ\text{C}$ a zbytkovém tlaku $\sim 10 \text{ Pa}$ po dobu 12 h s následným samovolným klesáním teploty

až na laboratorní teplotu. Stabilizované tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ byly poté žihány v inertní Ar atmosféře při teplotě $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 min a tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ byly stejným způsobem žihány při teplotě $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 min. Kromě toho, byly stabilizované tenké vrstvy ještě žihány v inertní Ar atmosféře při teplotě $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 min v případě vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a po dobu 20 min v případě vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$.

2.3 Materiálová charakterizace

Teplotní rozklady $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA}\cdot x\text{ H}_2\text{O}$ a $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ nebo Ho) byly studovány termogravimetrií (TG) s hmotnostní spektrometrií (MS) na přístroji Pyris 1 TGA HT, Perkin Elmer. Pro TG–MS analýzy bylo naváženo cca 10 mg látky do Pt kelímku s korundovou vložkou a měření probíhalo od laboratorní teploty do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ s rychlostí ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ v inertní atmosféře dusíku o průtoku 20 ml min^{-1} nebo na vzduchu.

Rentgenovou difrakční analýzou (XRD) byla sledována struktura tenkých vrstev s použitím přístroje D8 Advance Bruker AXE s $\text{CuK}\alpha$ zářením. Měření probíhalo v rozmezí úhlů 2θ od 5° do 80° .

Chemické složení a morfologie povrchu tenkých vrstev byla studována energiově disperzním rentgenovým (EDX) mikroanalyzátozem AZtec X-Max 20 (Oxford Instruments) instalovaný v elektronovém mikroskopu LYRA 3 (Tescan). Při prvkové analýze byla vždy část vrstvy stržena na uhlíkovou pásku. Urychlující napětí bylo 5 kV. Morfologie povrchu tenkých vrstev byla mimo jiné zkoumána i optickým mikroskopem Olympus model BX51TF pro zvětšení $5\times$ a $20\times$.

Spektra optické propustnosti tenkých vrstev byla měřena UV-Vis-NIR spektrofotometrem Shimadzu UV3600 ve spektrální oblasti 200–1650 nm se spektrálním krokem 5 nm a spektra optické propustnosti roztoků rozpuštěných komplexů $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA}$ a propylaminu byla měřena na UV-Vis-NIR spektrofotometru Jasco V-570 ve spektrální oblasti 200–2400 nm se spektrálním krokem 2 nm.

Optické konstanty a tloušťka tenkých vrstev byla stanovena z analýzy experimentálních dat měřených spektroskopickou elipsometrií s proměnným úhlem WVASE[®], J.A.Woollam, Co., Inc. ve spektrálním oboru 4,13–0,54 eV s krokem měření 0,05 eV a při úhlech dopadu světla 65° , 70° a 75° . Optické konstanty chalkogenidů As-S a Ge-S byly vyhodnoceny modelem Taucova-Lorentzova oscilátoru [66, 67] se zahrnutím povrchové drsnosti použitím aproximace efektivního prostředí podle Bruggemana [68].

Předpokládaná fotoluminiscence vzorků ve formě tenkých vrstev byla stanovena metodou fotoluminiscenční spektroskopie při laboratorní teplotě. Vzorky s obsahem iontů Er^{3+} byly excitovány diodovým laserem o vlnové délce 980 nm (excitační hustota $\approx 9,5 \text{ W cm}^{-2}$), přičemž byla pozornost zaměřena na sledování emise při vlnové délce $\approx 1,5 \mu\text{m}$ pocházející z Er^{3+} : ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ intra- $4f$ elektronových přechodů s použitím 1/2 m dvojitého monochromátoru, „lock-in“ zesilovače a předzesilovačů. Získaný signál byl detekován Ge detektorem chlazeným Peltierovým článkem.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tenké vrstvy chalkogenidů $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopované 0,1 či 1 % iontů Er^{3+} nebo Ho^{3+} připravených metodou rotačního nanášení, které byly žihány při různých teplotách jsou v rámci této práce označeny zápisem uvedeným v Tab. 2.

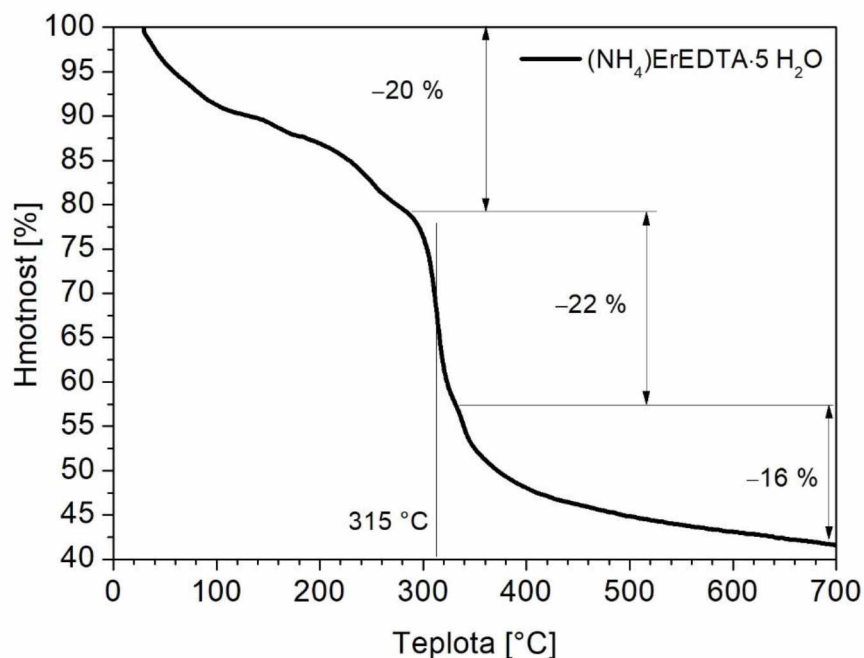
Tab. 2 Označení vzorků tenkých vrstev chalkogenidů $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a Ho^{3+} a tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} nebo Ho^{3+} .

Sklo	at.% Ln^{3+}	120 °C	170 °C	310 °C
$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$	0,1 % Er^{3+}	As01Er120	As01Er170	As01Er310
$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$	1 % Er^{3+}	As1Er120	As1Er170	As1Er310
$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$	0,1 % Ho^{3+}	As01Ho120	As01Ho170	As01Ho310
$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$	1 % Ho^{3+}	As1Ho120	As1Ho170	As1Ho310
Sklo	at.% Ln^{3+}	120 °C	200 °C	310 °C
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$	0,1 % Er^{3+}	Ge01Er120	Ge01Er200	Ge01Er310
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$	0,1 % Ho^{3+}	Ge01Ho120	Ge01Ho200	Ge01Ho310

3.1 Termogravimetrie

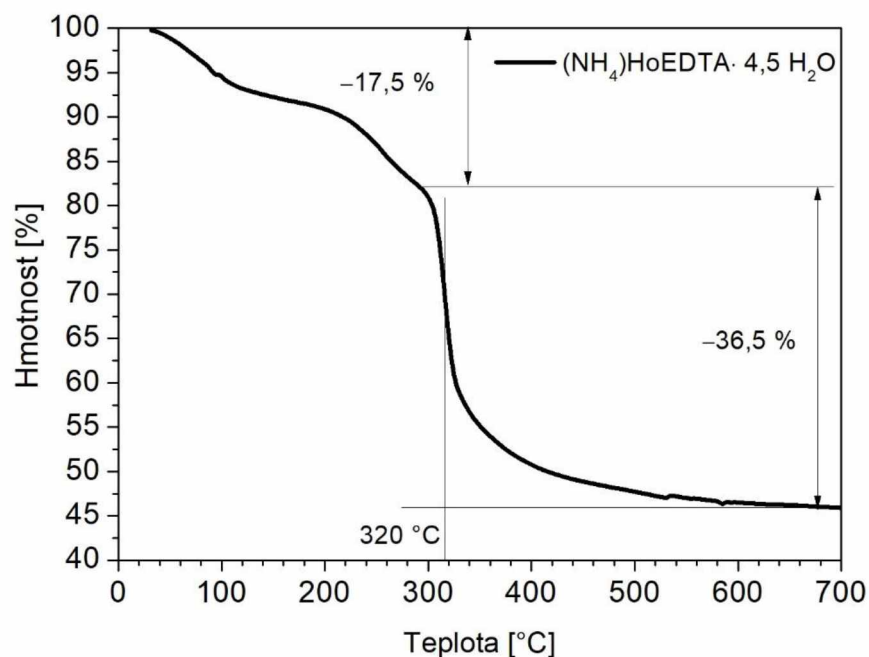
K posouzení úspěšné přípravy Ln-EDTA komplexů a ke stanovení jejich teplotních rozkladů byla měřena teplotní závislosti úbytku hmotnosti LnEDTA komplexů a výchozích $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$) termogravimetrií s hmotnostní spektrometrií. Z těchto závislostí bylo možné optimalizovat především teploty žihání tenkých vrstev, při nichž dochází k rozkladu LnEDTA komplexů. Termogravimetrické křivky LnEDTA komplexů byly porovnány s výsledky publikovanými pro stejné komplexy v [69]. Na Obr. 10 je vynesena TG křivka komplexu $(\text{NH}_4)\text{ErEDTA} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ do teploty 700 °C. Přibližně do teploty 280 °C dochází k úbytku hmotnosti o cca 20 % vlivem dehydratace a pravděpodobně také uvolnění amonného kationtu, což bylo indikováno detekcí odchozí látky s poměrem $m/Z = 18$ hmotnostní spektrometrií. Při vyšší teplotě ($T \approx 315$ °C) se začíná rozkládat HErEDTA komplex, čemuž nasvědčuje detekovaná unikající plynná látka s poměr $m/Z = 44$. Tento poměr může korespondovat CO_2 nebo organickým fragmentům např. molekul $\text{CH}_3\text{-N}^-\text{-CH}_3$ vznikající rozkladem EDTA ligandů. Celkový úbytek hmotnosti látky při teplotě 700 °C

je $\approx 58\%$, což koresponduje s tepelným rozkladem $(\text{NH}_4)\text{ErDTA}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ komplexu na $\text{Er}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ s teoretickým úbytkem hmotnosti $58,3\%$.



Obr. 10 Termogravimetrická křivka rozkladu $(\text{NH}_4)\text{ErEDTA}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ komplexu při rychlosti ohřevu 10 °C min^{-1} .

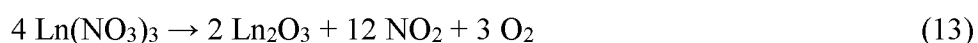
Tepelný rozklad komplexu $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ je prezentován na Obr. 11. Termogravimetrická křivka vykazuje rozklad ve dvou hlavních stupních. V prvním stupni při úbytku hmotnosti $17,5\%$ dochází k dehydrataci. Ve druhém stupni od teploty $\approx 320\text{ °C}$ dochází k rozkladu HHoEDTA komplexu s úbytkem hmotnosti $36,5\%$. Stejně jako předchozího komplexu byla hmotnostní spektrometrií detekována odchozí látka s poměrem $m/Z = 44$, což může opět korespondovat odchodu CO_2 nebo jiných organických klastrů pocházejících z teplotního rozkladu EDTA ligandu. Celkový úbytek hmotnosti $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ při tepelném rozkladu je 54% , což přibližně koresponduje s tepelným rozkladem komplexu $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ na $\text{Ho}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ s teoretickým úbytkem hmotnosti $57,8\%$.



Obr. 11 Termogravimetrická křivka rozkladu $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ komplexu při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

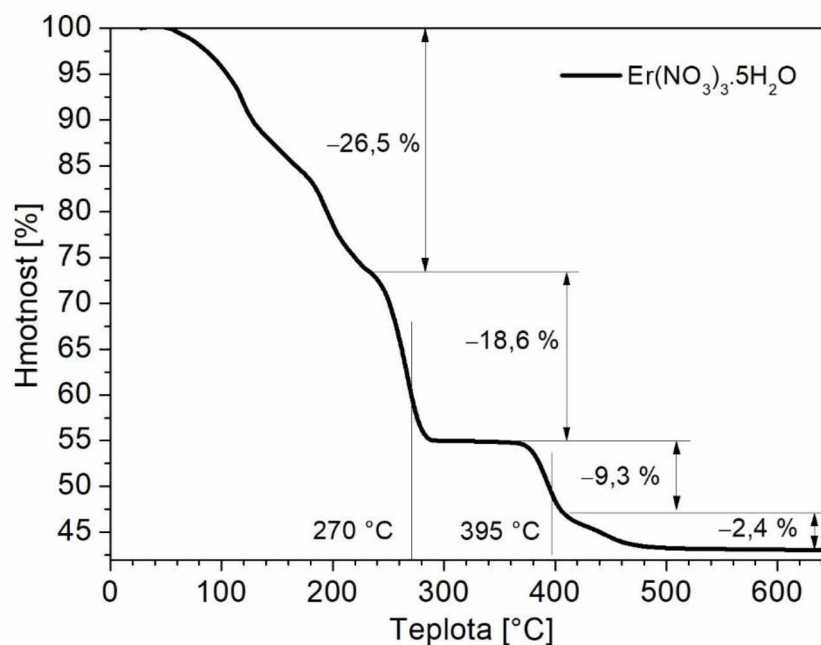
Ze záznamů TG křivek na Obr. 10 a 11 je patrné, že teplotní rozklad není pro komplexy $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ani při teplotě $700 \text{ }^\circ\text{C}$ zcela ukončen a lze předpokládat, že dalším ohřevem vzorku by vznikal příslušný oxid Ln_2O_3 za současného uvolnění CO_2 . Nicméně, z výsledků vyplývá, že pro rozklad EDTA ligandů je nutná teplota cca $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a z tohoto důvodu byla použita nejvyšší teplota pro žihání vzorků tenkých vrstev chalkogenidů dopovaných $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ komplexy zvolena teplota $310 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kvůli potvrzení vzniku EDTA komplexů z reakcí (10) a (11) byly měřeny také TG křivky výchozích $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ nebo Ho), které jsou uvedeny na Obr. 12 a 13. Tepelný rozklad $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ může probíhat pravděpodobně podle následujících chemických rovnic [70]:



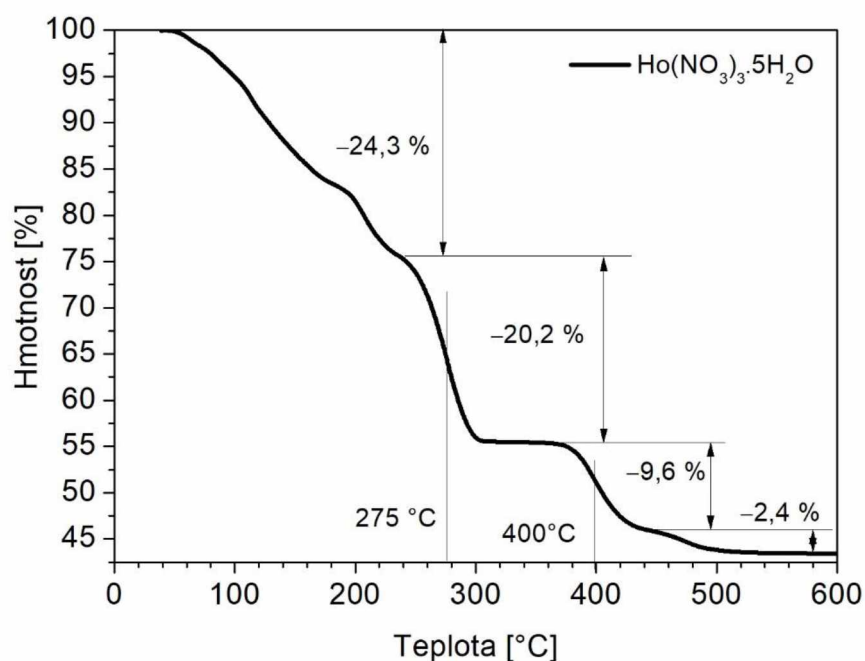
TG křivky prezentované na Obr. 10 a 11 pro tepelné rozklady $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ komplexů se zdatelně liší od TG křivek $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, což potvrzuje vznik $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ komplexů podle reakce (11).

Tepelný rozklad $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ je prezentován na Obr. 12. TG křivka pentahydrátu dusičnanu erbitého vykazuje rozklad v několika stupních s celkovým úbytkem hmotnosti 56,8 %, což zcela souhlasí s teoretickým úbytkem hmotnosti 56,9 % za vzniku Er_2O_3 . Avšak hmotnostní spektrometrií bylo zjištěno, že teplotním rozkladem odcházejí produkty s poměrem $m/Z = 18$, 30, 32 a 44, které vylučují vznik NO_2 podle rovnice (13), mající $m/Z = 46$. Poměr $m/Z = 18$ lze přisuzovat molekulám H_2O během dehydratačních procesů. Poměr $m/Z = 32$ koresponduje s molekulami O_2 , poměr $m/Z = 30$ koresponduje s molekulami NO a nakonec, poměr $m/Z = 44$ může korespondovat s molekulami N_2O , příp. CO_2 z případných uhličitánových a hydrogenuhličitánových nečistot. Je tedy zřejmé, že rozklad dusičnanu erbitého není doprovázen vznikem NO_2 , ale pravděpodobně směsí plynů N_2O a NO .



Obr. 12 Termograviemtrická křivka rozkladu $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Tepelný rozklad $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ je prezentován na Obr. 13. TG křivka, jako v předchozím případě, vykazuje rozklad v několika stupních s celkovým úbytkem hmotnosti 56,5 %, což opět koresponduje s teoreticky vypočteným úbytkem hmotnosti 57,4 % za vzniku Ho_2O_3 a dalších vedlejších produktů H_2O , O_2 , N_2O , NO a příp. CO_2 .

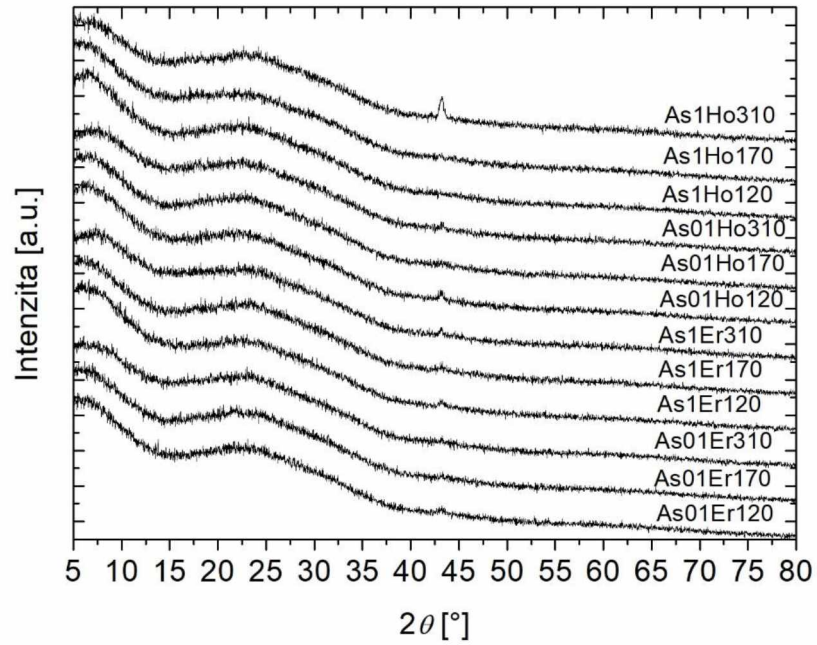


Obr. 13 Termograviemtrická křivka rozkladu $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

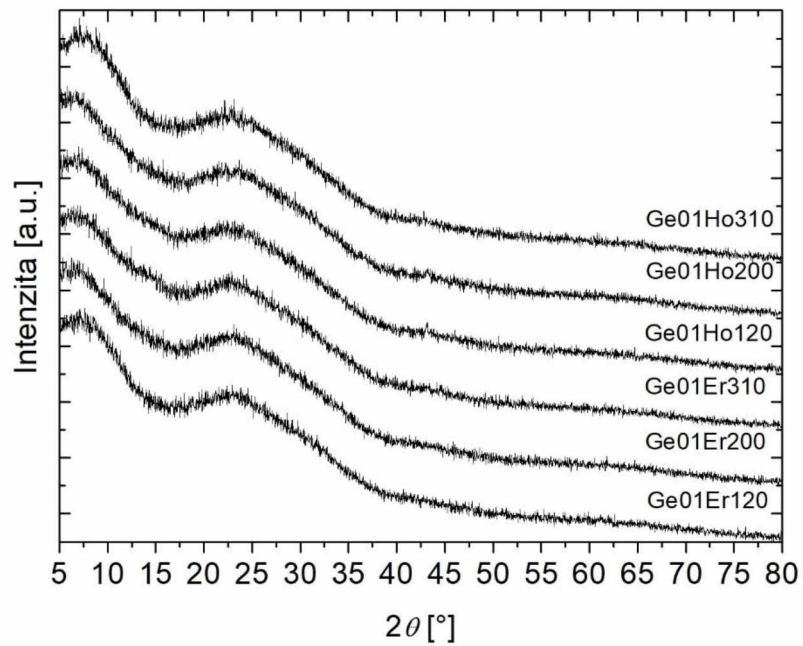
3.2 Rentgenová difrakční analýza

Na Obr. 14 a 15 jsou záznamy rentgenové difrakce (XRD) na tenkých vrstvách chalkogenidů dopovaných ionty Er^{3+} a Ho^{3+} . V XRD difraktogramech nebyl pozorován difrakční „pseudo-pík“ při úhlu $2\theta \approx 17^\circ$, který koresponduje s uspořádáním na střední vzdálenost a vyskytuje se u vzorků objemových skel nebo tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním [71]. Absence tohoto píku naznačuje vysokou míru neuspořádanosti deponovaných tenkých vrstev chalkogenidů, která může být dána obsahem Ln-EDTA komplexů či přítomností molekul rozpouštědla propylaminu a alkylammoniových solí [53]. Na Obr. 15 jsou uvedeny difraktogramy připravených a žíhaných vzorků tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Ln}^{3+}$, v nichž je často pozorován relativně široký difrakční pík při úhlu $2\theta \approx 43^\circ$. Na druhé straně difraktogramy na Obr. 16 příslušející připraveným a žíhaným tenkým vrstvám $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}:0,1 \text{ } \text{Ln}^{3+}$ poukazují na zcela amorfni charakter připravených tenkých vrstev. Absence difrakčního píku u tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}:0,1\% \text{ Ln}^{3+}$ poukazuje na to, že za vznikem tohoto difrakčního píku (Obr. 14) nestojí krystalická struktura pocházející z LnEDTA komplexů nebo sloučenin typu Ln_2S_3 či směsných Ln-S-O. Lze tedy předpokládat, že ke vzniku tohoto píku je nutná interakce atomů As v krystalické struktuře, která může být pouze povrchového charakteru vlivem oxidace tenkých vrstev např. za vzniku směsných

sloučenin As-S-O nebo se tato krystalická fáze může vyskytovat v celém objemu, např. směsné sloučeniny Ln-As-S(-O).



Obr. 14 XRD difraktogram tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a Ho^{3+} .



Obr. 15 XRD difraktogram tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} a Ho^{3+} .

3.3 Energiově disperzní rentgenová mikroanalýza

Složení výchozích objemových skel i tenkých vrstev chalkogenidů dopovaných ionty Er^{3+} a Ho^{3+} bylo ověřeno pomocí energeticky disperzní rentgenové (EDX) mikroanalýzy. Závislost chemického složení tenkých vrstev na teplotě žíhání je uvedena v Tab. 3. Výsledky EDX měření prokázaly kromě obsahu arsenu, síry i obsah dusíku v rozsahu od 1–6 at.%. Přítomnost dusíku v žíhaných tenkých vrstvách poukazuje na přítomnost zbytkového organického rozpouštědla propylaminu a/nebo zbytků EDTA ligandů. Se zvyšující se teplotou žíhání tenkých vrstev klesal celkový obsah dusíku, což může být vysvětleno snižujícím se obsahem propylaminového rozpouštědla v tenkých vrstvách nebo účinnějším rozkladem EDTA ligandů. Avšak i tenké vrstvy žíhané při teplotě 310 °C stále obsahovaly nezanedbatelné množství dusíku, pravděpodobně z přítomnosti zbytků propylaminu a ligandů EDTA.

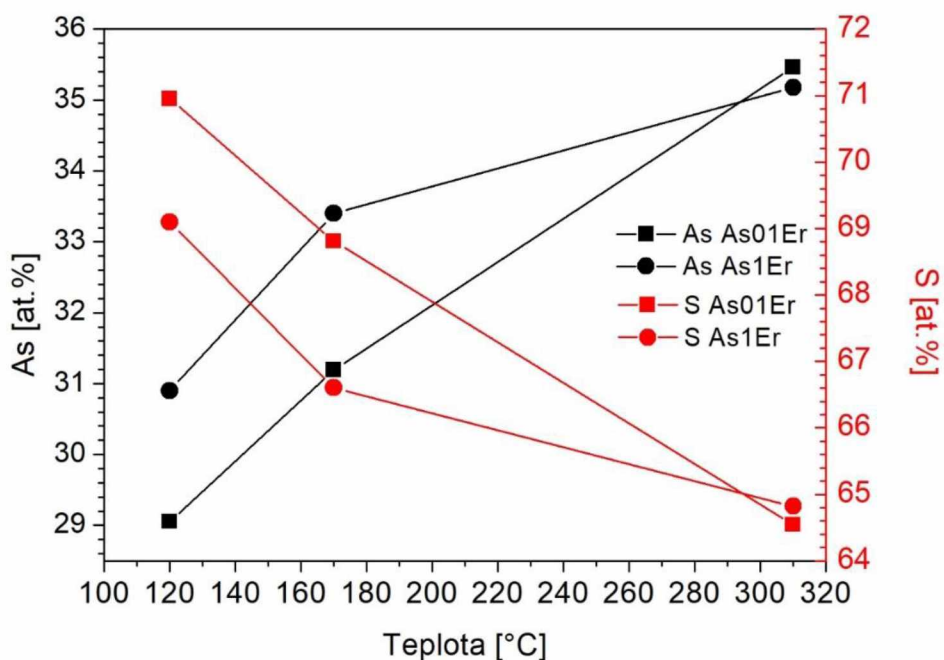
Tab. 3 Chemické složení tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a Ho^{3+} a chemické složení tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} a Ho^{3+} .

$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ 0,1 % Er				$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ 1 % Er		
%	120 °C	170 °C	310 °C	120 °C	170 °C	310 °C
As	27,(8)	30,(5)	35,(0)	29,(6)	32,(2)	34,(3)
S	67,(9)	67,(3)	63,(7)	66,(2)	64,(2)	63,(2)
N	4,(4)	2,(2)	1,(2)	4,(2)	3,(6)	2,(6)

$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ 0,1 % Ho				$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ 1 % Ho		
%	120 °C	170 °C	310 °C	120 °C	170 °C	310 °C
As	28,(2)	30,(6)	35,(3)	29,(9)	29,(7)	33,(4)
S	67,(4)	66,(4)	63,(6)	64,(2)	66,(0)	62,(9)
N	4,(5)	3,(0)	1,(1)	5,(9)	4,(3)	3,(8)

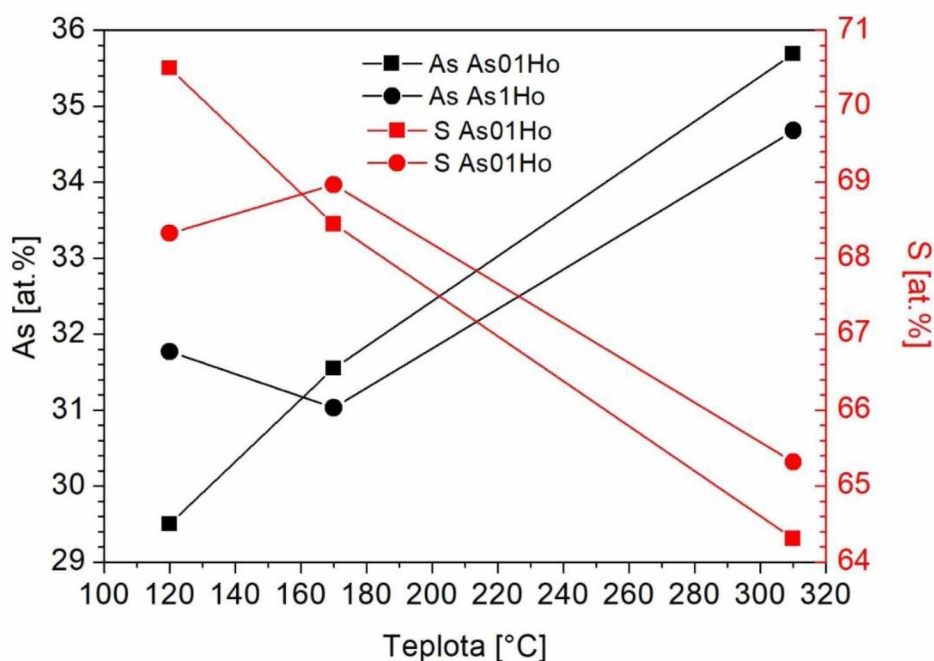
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ 0,1 % Er				$\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ 0,1 % Ho		
%	120 °C	200 °C	310 °C	120 °C	200 °C	310 °C
Ge	29,(9)	29,(7)	29,(7)	27,(9)	28,(0)	30,(3)
S	65,(7)	68,(4)	68,(7)	67,(1)	70,(2)	68,(3)
N	4,(5)	2,(0)	1,(6)	5,(0)	1,(8)	1,(4)

Na Obr. 16 lze vidět závislost chemického složení tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Er}$ na teplotě žíhání. U tenkých vrstev je patrný nárůst koncentrace As a pokles obsahu síry se zvyšující se teplotou žíhání. To může být vysvětleno odpařováním nadstechiometrické síry z tenkých vrstev s rostoucí teplotou žíhání, např. ve formě H_2S či thiolátů [56].



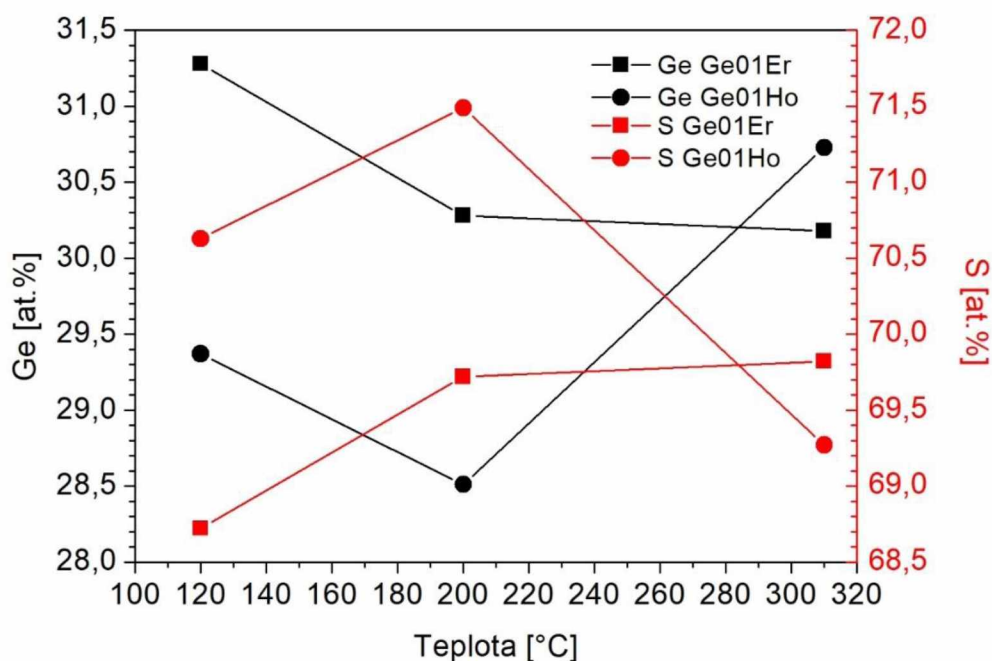
Obr. 16 Závislost chemického složení tenkých vrstev As_{01}Er a As_{1}Er na teplotách žíhání 120 °C, 170 °C a 310 °C.

Na Obr. 17 je závislost chemického složení tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Ho}$ na teplotě žíhání. U tenkých vrstev opět dochází ke zvyšování koncentrace atomů As a poklesu koncentrace atomů S se zvyšující se teplotou žíhání. Obdobně jako u vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Er}$ je pravděpodobně odpařována nadstechiometrická síra ve formě sloučenin H_2S a thiolátů [56]. Chemické složení tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Er}$ a $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Ho}$ se tedy mění od $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ ($T = 120$ °C) až do $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ ($T = 310$ °C).



Obr. 17 Závislost chemického složení tenkých vrstev As01Ho a As1Ho na teplotách žhání 120 °C, 170 °C a 310 °C.

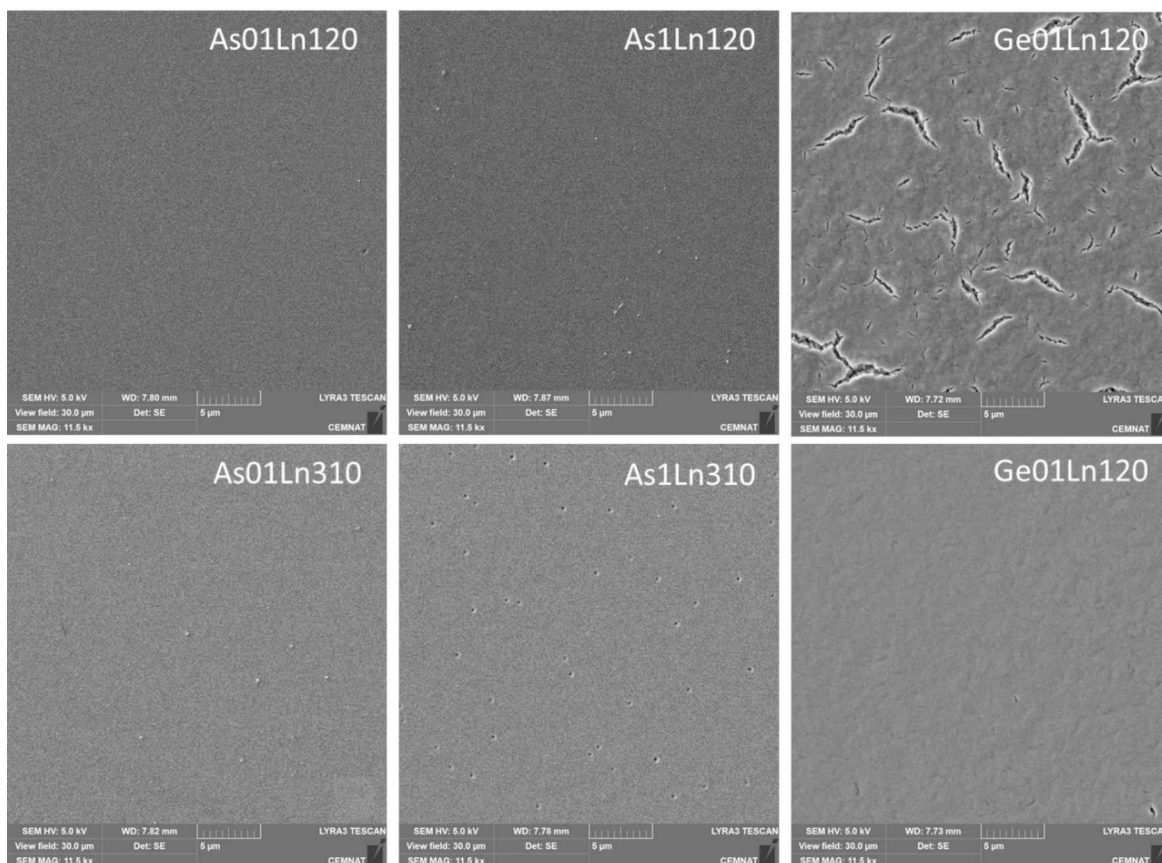
Tenké vrstvy chalkogenidů připravené z objemových skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ ($\approx\text{GeS}_3$) a dopované 0,1 at.% Er^{3+} a 0,1 at.% Ho^{3+} měly chemické složení $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ již po teplotě žhání 120 °C po dobu 12 h. Lze tedy předpokládat, že se nadstechiometrická síra, podobně jako u vrstev As-S, uvolňuje ve formě H_2S a thiolů, avšak již při nižších teplotách žhání [56]. Chemické složení vrstev $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ ($\approx\text{GeS}_{2,3}$) se blíží ke stechiometrickému složení GeS_2 . Jak dokumentuje Obr. 18, studované vyšší teploty žhání neměly vliv na chemické složení hostitelské matrice $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$. Změna chemického složení tenkých vrstev z původního složení objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ na $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ koresponduje s experimenty v [51]. Je pravděpodobné, že nadstechiometrie síry vedoucí ke vzniku homopolárních vazeb S–S je důležitá z hlediska rozpustnosti chalkogenidových skel v organických aminech a hydrazinu, jak bylo dokumentováno v [59]. Předpokládá se, že S–S homopolární vazby mohou být snadno atakovány $-\text{NH}_2$ skupinou organického rozpouštědla za vzniku sloučenin H_2S , $(\text{R}-\text{NH}_3^+)_2\text{S}_n^{2-}$, H_2S_3 či $\text{R}-\text{NH}-\text{S}_n-\text{NH}-\text{R}$, dalších thiolátů [72, 73] a rozpustných sloučenin např. $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$ ($\approx\text{GeS}_3$) [59]. Žháním těchto roztoků, potom vzniká stechiometrická sloučenina GeS_2 a odpařují se výše zmíněné těkavé sloučeniny síry [56].



Obr. 18 Závislost chemického složení tenkých vrstev Ge01Er a Ge01Ho při teplotách žíhání 120 °C, 200 °C a 310 °C.

3.4 Skenovací elektronová mikroskopie

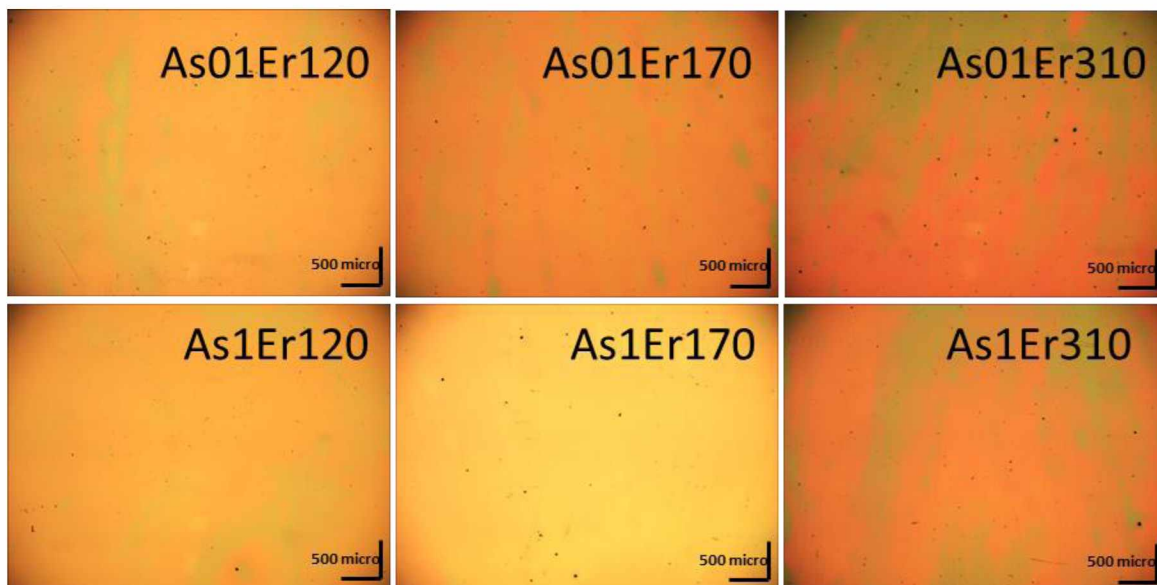
Morfologie povrchu tenkých vrstev byla studována skenovací elektronovou mikroskopií. Snímky SEM tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Ln^{3+} a tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$ dopovaných 0,1 % Ln^{3+} jsou prezentovány na Obr. 19. Studium morfologie těchto tenkých vrstev odhalilo, že povrch tenkých $As_{30}S_{70}$ je při vyšších teplotách žíhání mírně poškozen, zřejmě v důsledku odpařování zbytkového rozpouštědla propylaminu a nadstechiometrické síry ve formě těkavých sloučenin např. typu H_2S , $(R - NH_3^+)_2S_n^{2-}$, H_2S_3 či $R-NH-S_n-NH-R$ a další thiolů. Naopak tenké vrstvy $Ge_{25}S_{75}$ žíhané i při nízkých teplotách byly značně defektní a lze se domnívat, že důvodem je jako v předchozím případě pravděpodobné odpařování těkavých sloučenin síry již za nízkých teplot žíhání, čímž vznikají tenké vrstvy chemického složení $Ge_{30}S_{70}$ ($\approx GeS_{2,3}$), které se blíží složení stechiometrickému GeS_2 .



Obr. 19 Snímky tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Ln^{3+} žíhané při teplotě 120 °C a 310 °C a tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Ln^{3+} žíhané při teplotě 120 °C ze skenovací elektronové mikroskopie .

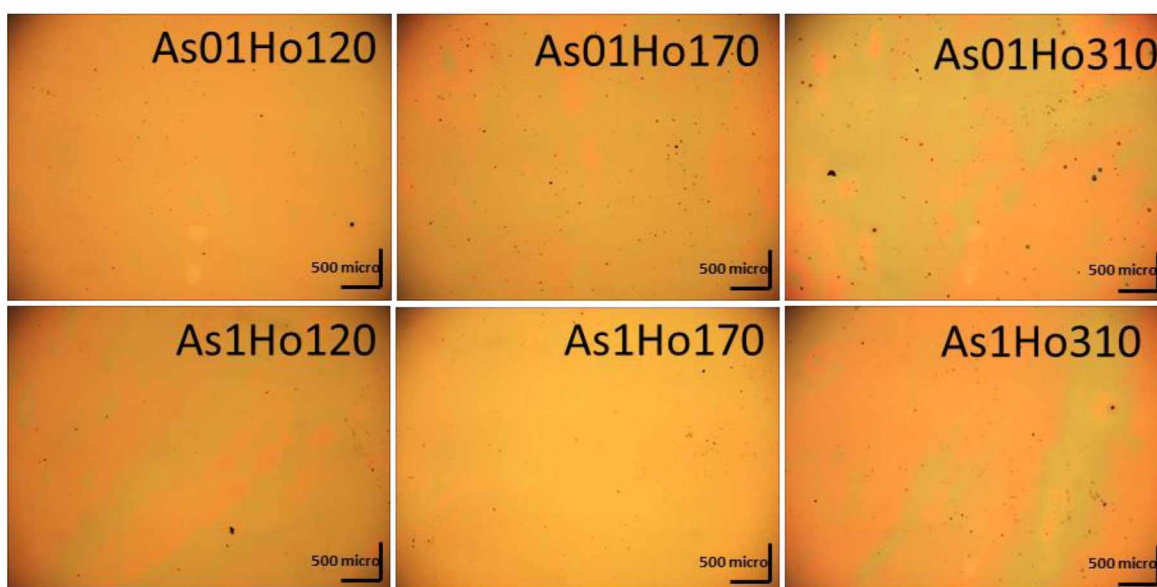
3.5 Optická mikroskopie

Kromě SEM byl povrch tenkých vrstev zkoumán i optickou mikroskopií. Fotografie povrchu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} žíhaných při teplotách 120 °C, 170 °C a 310 °C lze vidět na Obr. 20. Morfologie povrchu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: Er se stává více reliéfní a defektní se zvyšující se teplotou žíhání, což může korespondovat s odpařením těkavých sloučeniny síry např. H_2S či thiolátů, jak bylo potvrzeno EDX analýzou chemického složení. Přesto je povrch tenkých vrstev poměrně opticky kvalitní, o čemž svědčí i možnost měření spekter spektrální elipsometrie a UV-Vis-NIR spektroskopie, jak je diskutováno v dalších kapitolách.



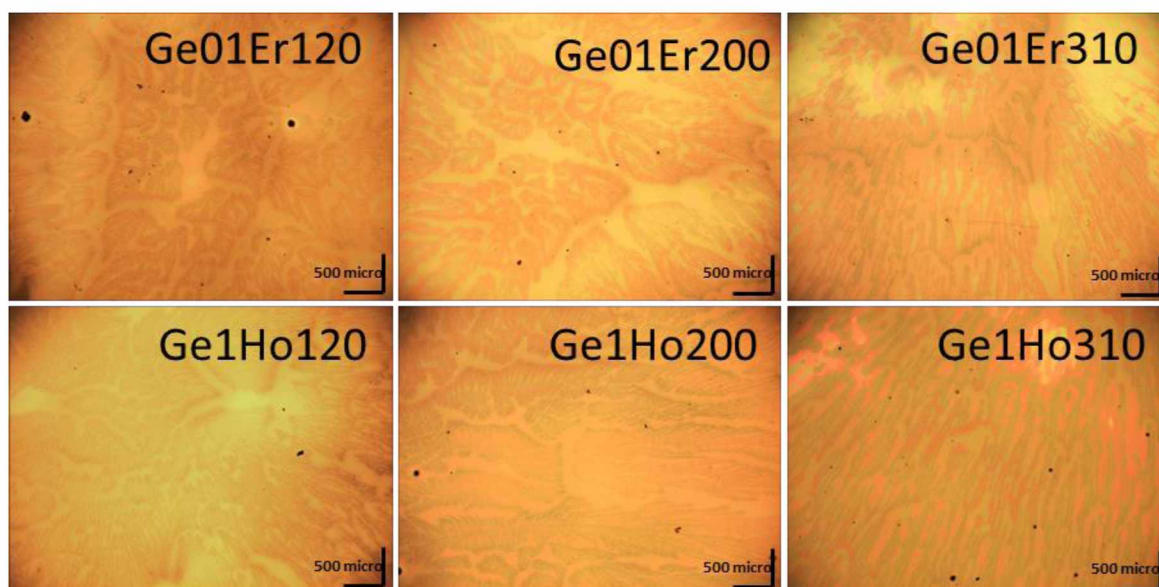
Obr. 20 Snímky povrchu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} žháných při teplotách 120°C, 170 °C a 310 °C z optické mikroskopie.

Obdobně jako u tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Er}$, je na snímcích optické mikroskopie povrchu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Ho}$ na Obr. 21 pozorován vznik většího počtu defektů a reliéfní struktury se zvyšující se teplotou žhání. To může být opět přisouzeno poškozením povrchu tenkých vrstev vlivem odpařování těkavých sloučenin síry, jak bylo potvrzeno EDX analýzou v Tab. 3. Avšak i v tomto případě je povrch relativně opticky kvalitní, a proto bylo možné tyto tenké vrstvy charakterizovat spektrální elipsometrií a UV-Vis-NIR spektroskopií.



Obr. 21 Snímky povrchu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Ho^{3+} žháných při teplotách 120°C, 170 °C a 310 °C z optické mikroskopie.

V případě deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: 0,1 at.% Er a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: 0,1 at.% Ho byla již pouhým okem pozorována jejich horší optická kvalita povrchu. Vrstvy byly opalescentní. To může pravděpodobně souviset s možnými hydrolytickými reakcemi sloučenin Ge-S v propylaminových roztocích a při jejich samotné depozici rotačním nanášením se vzdušnou vlhkostí. Kromě toho jsou tenké vrstvy Ge-S značně popraskány, jak dokumentují také snímky SEM na Obr. 19. Snímky optické mikroskopie povrchu tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: 0,1 at.% Er a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: 0,1 at.% Ho v závislosti na teplotě žihání, prezentované na Obr. 22, poukazují na horší optickou kvalitu povrchu těchto tenkých vrstev. Z tohoto důvodu nebylo možné tyto tenké vrstvy charakterizovat spektrální elipsometrií a ani měření difuzní optické propustnosti nepřinesla uspokojivé výsledky, jak bude diskutováno v následující kapitole.

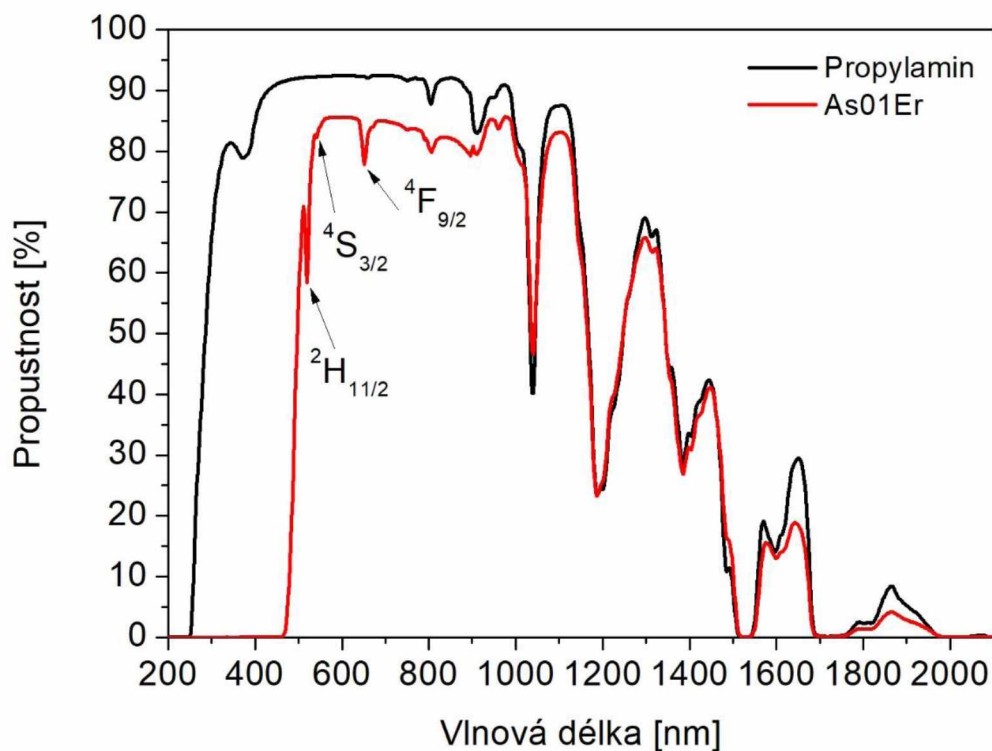


Obr. 22 Snímky povrchu tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} a Ho^{3+} žiháných při teplotách 120°C, 200 °C a 310 °C z optické mikroskopie.

3.6 UV-Vis-NIR spektroskopie

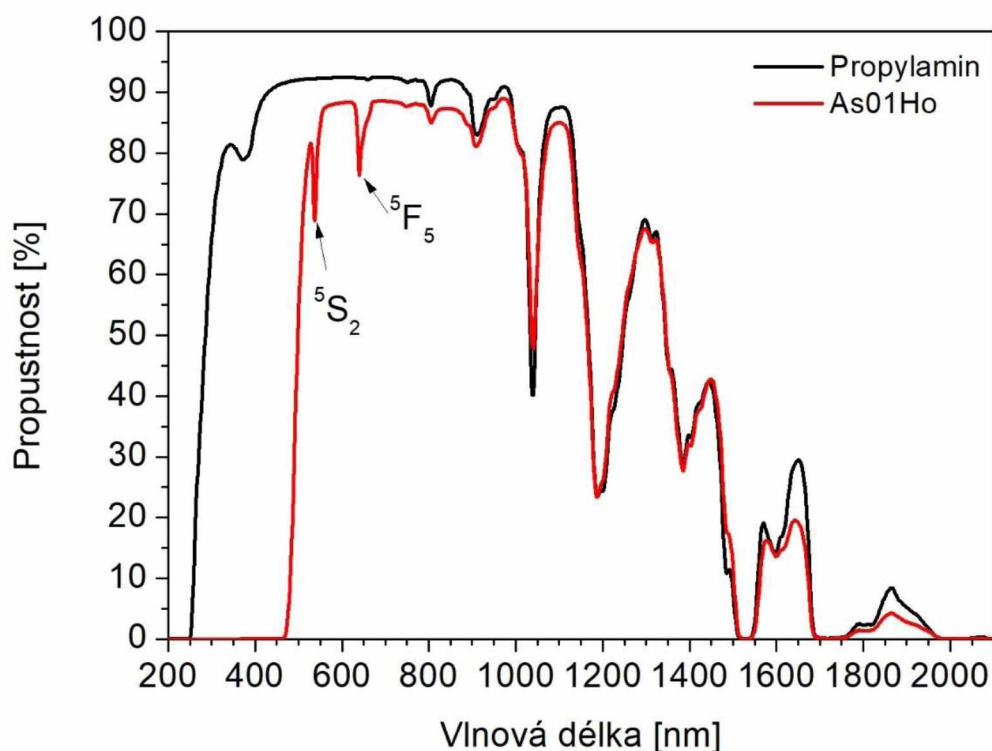
UV-Vis-NIR spektroskopie byla použita ke studiu optické propustnosti propylaminových roztoků chalkogenidů a deponovaných tenkých vrstev. V případě měření roztoků byly použity kyvety z křemenného skla s optickou dráhou 10 mm. Na Obr. 23 jsou spektra optické propustnosti rozpouštědla propylaminu a propylaminového roztoku $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: 0,1 mol.% $(\text{NH}_4)\text{ErEDTA}$. Ve spektru optické propustnosti roztoku $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Er}$ je možné pozorovat absorpční pásy při vlnových délkách ≈ 520 , ≈ 540 a ≈ 655 nm, které odpovídají elektronovým absorpčním přechodům v iontech Er^{3+} z hladiny $^4I_{15/2}$ do hladin $^2H_{11/2}$ (≈ 520 nm), $^4S_{3/2}$ (≈ 540 nm) a $^4F_{9/2}$ (≈ 655 nm). Absorpční přechody v iontech Er^{3+} v infračervené spektrální

oblasti nebyly detekovány kvůli překryvu jejich absorpčních pásů s propylaminem. Je tedy zřejmé, že odstranění rozpouštědla propylaminu je stěžejní k získání účinné fotoluminiscenční emise při $\approx 1,5 \mu\text{m}$ při excitaci 980 nm.



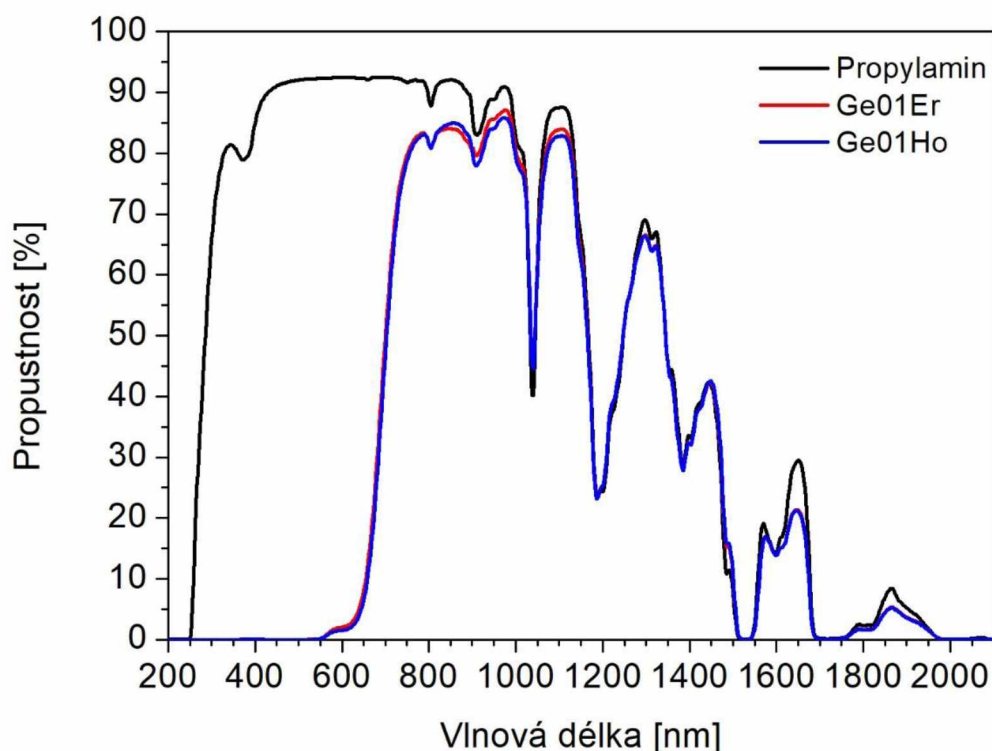
Obr. 23 Spektrum optické propustnosti výchozího roztoku pro přípravu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: 0,1 % Er^{3+} a čistého organického rozpouštědla propylaminu.

Na Obr. 24 jsou prezentována spektra optické propustnosti rozpouštědla propylaminu a roztoku $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: 0,1 mol.% $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA}$ v rozpouštědle propylaminu. Ve spektru optické propustnosti roztoku $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Ho}$ byly pozorovány dva absorpční pásy při vlnových délkách ≈ 540 a ≈ 640 nm příslušející elektronovým absorpčním přechodům v iontech Ho^{3+} z hladiny 5I_8 do hladin 5S_2 (≈ 540 nm) a 5F_5 (≈ 640 nm). Obdobně jako v předchozím případě, absorpční elektronové přechody v iontech Ho^{3+} v infračervené spektrální oblasti jsou překryty absorpčními pásy propylaminového rozpouštědla.



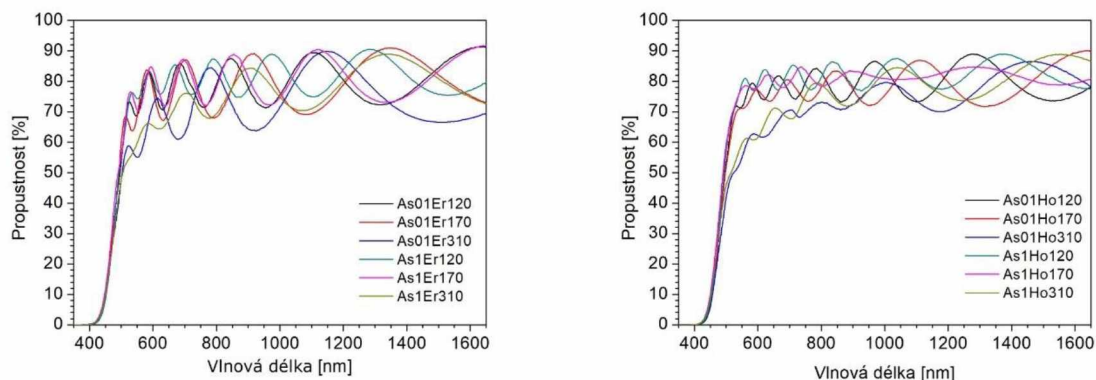
Obr. 24 Spektrum optické propustnosti výchozího roztoku pro přípravu tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: 0,1 % Ho^{3+} a čistého organického rozpouštědla propylaminu.

Na Obr. 25 lze vidět změřená spektra optické propustnosti propylaminového roztoku $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ obsahujícího 0,1 mol.% $(\text{NH}_4)\text{ErEDTA}$ nebo a 0,1 mol.% $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA}$ a čistého propylaminu. Absorpční elektronové přechody v iontech Er^{3+} a Ho^{3+} v tomto případě pozorovány nebyly z důvodu silné absorpce rozpuštěného skla $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ ve viditelné oblasti spektra (až do cca $\lambda \approx 650$ nm) a silné absorpce propylaminu v blízké infračervené spektrální oblasti. Je nutno podotknout, že roztoky $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ byly skutečně světle červené, avšak roztoky $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ byly tmavočervené barvy.



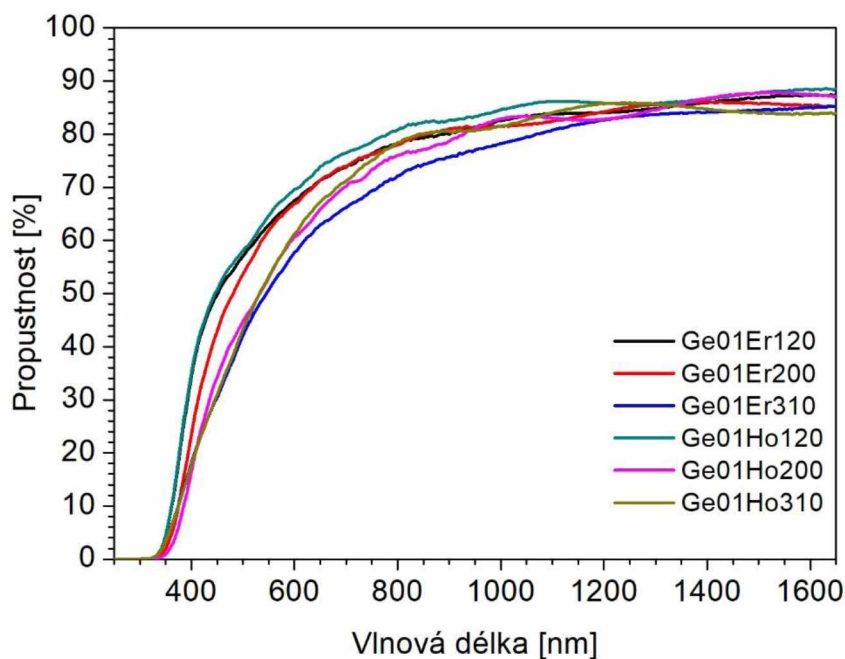
Obr. 25 Spektrum optické propustnosti výchozích roztoků pro přípravu tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: 0,1 % Er^{3+} a Ho^{3+} a čistého organického rozpouštědla propylaminu.

UV-Vis-NIR spektroskopii byla měřena také difuzní optická propustnost tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných ionty Er^{3+} a Ho^{3+} . Spektra optické propustnosti vzorků tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: Er nebo Ho v závislosti na teplotě žihání jsou vynesena na Obr. 26. Ze spekter propustnosti nebylo možné posoudit posun krátkovlnné absorpční hrany, protože s teplotou žihání se měnila i tloušťka tenkých vrstev. Z důvodu přítomnosti nepříliš deformovaných interferencí lze usuzovat za uspokojivou optickou kvalitu tenkých vrstev. Pouze v případě tenkých vrstev žiháných při teplotě 310 °C (Obr.26) byla jejich optická propustnost ve viditelné spektrální oblasti nižší než v případě tenkých vrstev žiháných při nižších teplotách. Za nižší optickou propustností tenkých vrstev žiháných při teplotě 310 °C může stát vyšší hodnota absorpčního koeficientu či vyšší hodnota indexu lomu, což koresponduje s výsledky EDX spektroskopie a spektrální elipsometrie, která je diskutována v následující kapitole. To může být dáno jednak odpařením většího množství rozpouštědla z tenkých vrstev při vyšší teplotě žihání, ale také odpařováním těkavých sloučenin síry.



Obr. 26 Spektrum optické propustnosti tenkých vrstev skel $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a 0,1 a 1 % Ho^{3+} žíhaných při teplotách 120 °C, 170 °C a 310 °C.

Na Obr. 27 jsou spektra difuzní optické propustnosti tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} a 0,1 % Ho^{3+} . Oproti vzorkům tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$, ve spektrech optické propustnosti vzorků tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ nebyly pozorovány zřetelné interference. Důvodem tohoto chování je výše diskutovaná defektnost tenkých vrstev, které obsahují řadu prasklin (Obr. 19), a tudíž způsobuje silný rozptyl světla. Nicméně je možné z Obr. 23-26 pozorovat, že ačkoliv propylaminové roztoky skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ jsou oproti roztokům skel $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ značně tmavší, u žíhaných tenkých vrstev je tomu naopak.



Obr. 27 Spektrum optické propustnosti tenkých vrstev skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} a 0,1 % Ho^{3+} žíhaných při teplotách 120 °C, 200 °C a 310 °C.

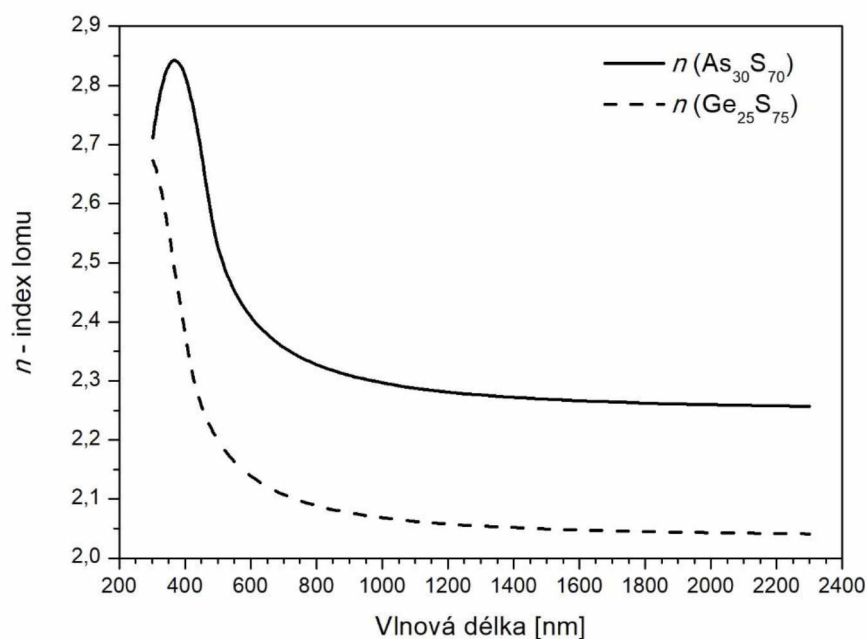
3.7 Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem

Spektroskopickou elipsometrií s proměnným úhlem (VASE) byla u tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$: Er nebo Ho žíhaných při různých teplotách určena jejich tloušťka a spektrální závislost indexu lomu. Pro tuto analýzu byl použit model uveden v kapitole 3.3. U vzorků $Ge_{25}S_{75}$ dopovaných ionty Er^{3+} a Ho^{3+} nebylo možné analyzovat elipsometrická spektra z důvodu nízké optické kvality vrstev, což bylo diskutováno v kapitolách výše. V Tab. 4 jsou uvedeny hodnoty z analýzy elipsometrických dat tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ dopovaných ionty Er^{3+} a Ho^{3+} . V Tab. 4 lze vidět hodnoty tlouštěk tenkých vrstev (t) a hodnoty indexu lomu (n) při vlnové délce $\lambda = 1550$ nm. Z Tab. 4, kromě vzorku $As1Ho170$, je pozorován pokles tloušťky tenkých vrstev se zvyšující se teplotou žíhání. V případě zvýšení teploty žíhání ze 120 °C (12 h) na 170 °C (30 min.) byla tloušťka snížena o cca ≈ 20 %, v případě tenkých vrstev žíhaných při teplotě 310 °C (20 min.) o cca ≈ 30 %. Pokles tloušťky tenkých vrstev, jak bylo diskutováno v předchozích kapitolách, může být způsoben odpařováním těkavých sloučenin síry při vyšších teplotách a také odpařováním organických reziduí z rozpouštědla propylaminu a EDTA ligandů.

Tab. 4 Stanovené hodnoty tloušťky tenkých vrstev t a index lomu n .

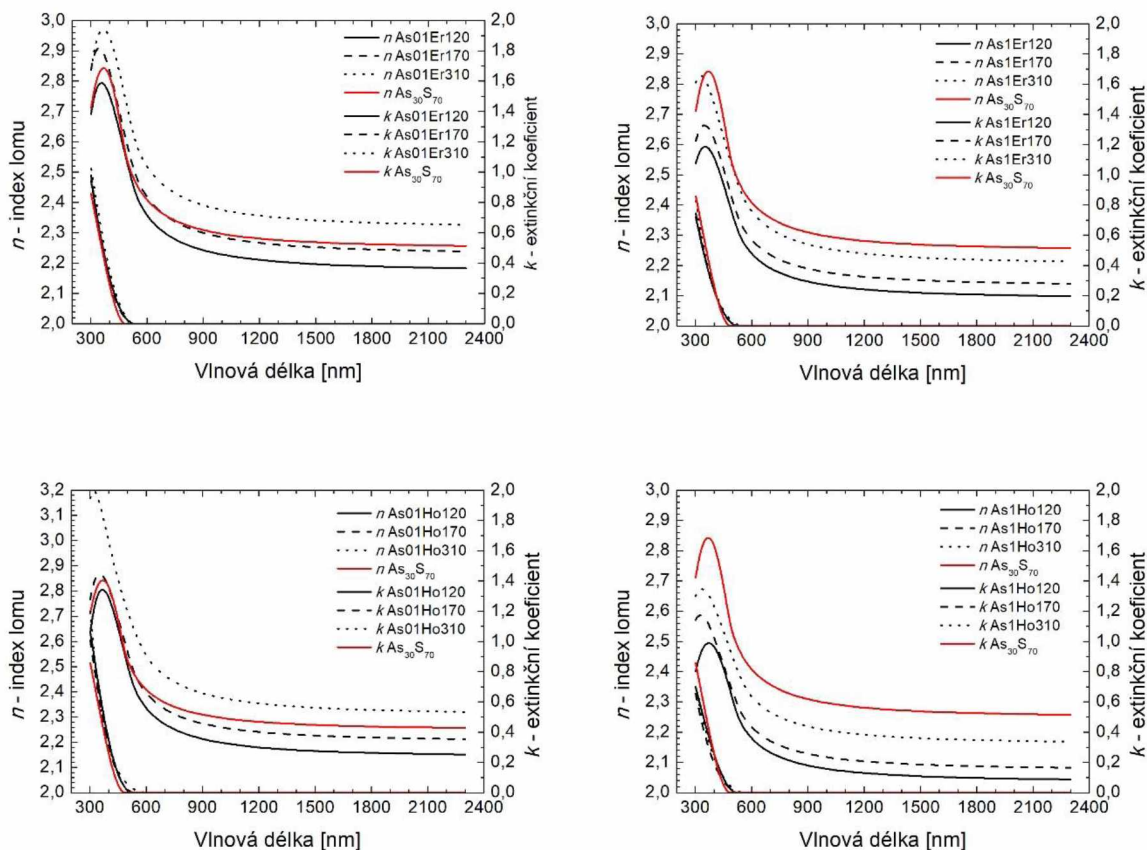
Vzorek	t [nm]	n ($\lambda = 1550$ nm)	Vzorek	t [nm]	n ($\lambda = 1550$ nm)
As01Er120	738 ± 2	2,184	As1Er120	904 ± 1	2,098
As01Er170	612 ± 1	2,239	As1Er170	752 ± 1	2,14
As01Er310	483 ± 1	2,327	As1Er310	605 ± 1	2,21
As01Ho120	913 ± 3	2,151	As1Ho120	999 ± 3	2,044
As01Ho170	738 ± 2	2,213	As1Ho170	1197 ± 3	2,083
As01Ho310	588 ± 2	2,32	As1Ho310	705 ± 2	2,169

Na Obr. 28 je prezentována spektrální závislost indexu lomu objemových výchozích skel $As_{30}S_{70}$ a $Ge_{25}S_{75}$. Index lomu objemového skla $As_{30}S_{70}$ je 2,25 ($\lambda = 1550$ nm) a v případě objemového skla $Ge_{25}S_{75}$ je 2,05 ($\lambda = 1550$ nm).



Obr. 28 Spektrální závislost indexu lomu n objemových skel $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$.

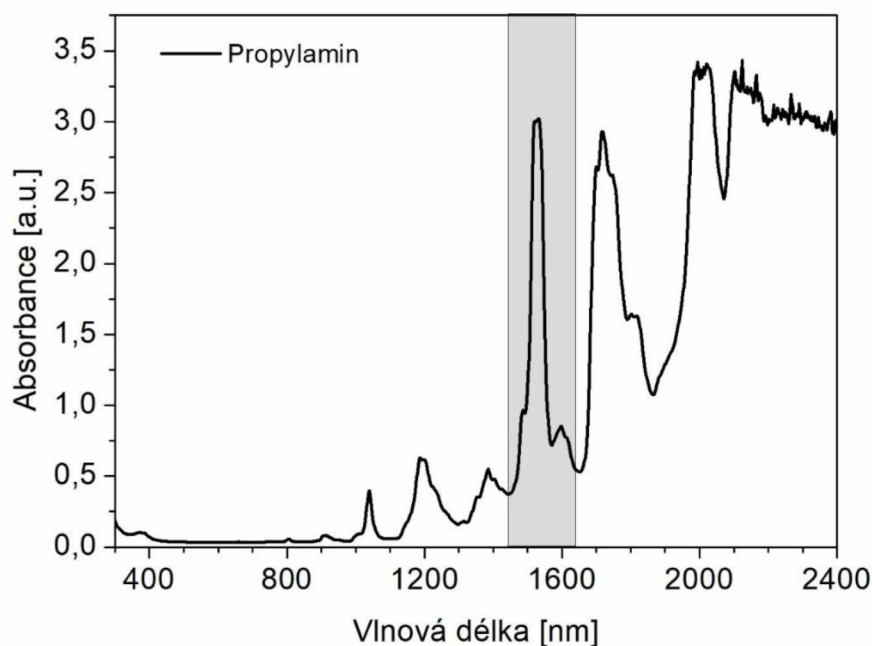
Disperze indexu lomu vzorků tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: Er nebo Ho je prezentována na Obr. 29 a při vlnové délce $\lambda = 1550$ nm také v Tab. 4. Se zvyšující se teplotou žíhání dochází k růstu indexu lomu těchto vrstev. Avšak bylo pozorováno, že tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ obsahující 1 mol.% LnEDTA komplexů mají index lomu výrazně nižší, než tenké vrstvy s koncentrací tohoto komplexu 0,1 mol.% a ani vyšší teplota žíhání nevede k dosažení indexu lomu tenkých vrstev blízkému objemovému sklu $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$. V případě tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ obsahující 0,1 mol.% LnEDTA komplexů žíhaných při 170 °C je jejich index lomu velmi blízký indexu lomu objemového skla $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$.



Obr. 29 Spektrální závislost efektivního indexu lomu n a extinkčního koeficientu k tenkých vrstev skla $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} a tenkých vrstev skla $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Ho^{3+}

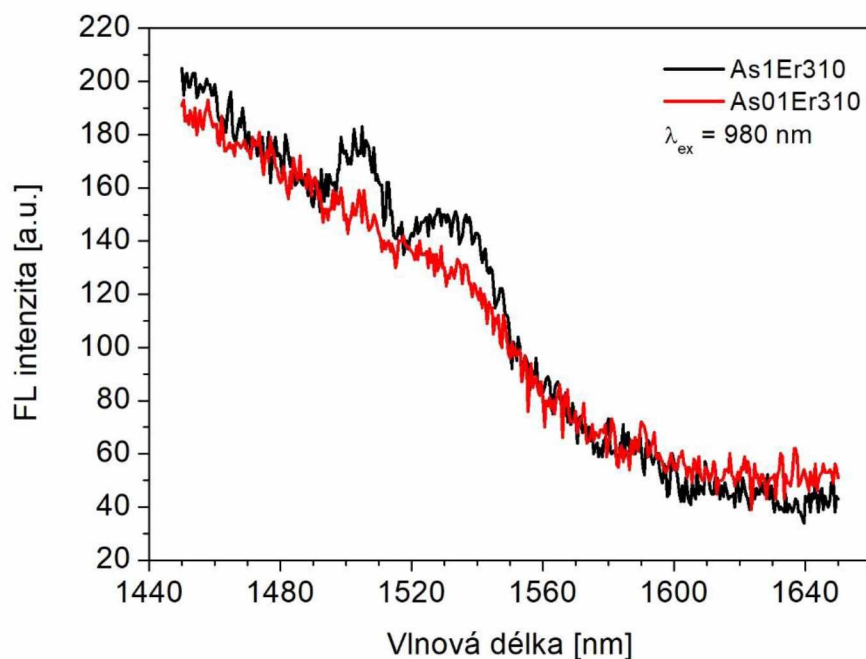
3.8 Fotoluminiscence

Fotoluminiscenční spektra vzorků tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Er}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}:\text{Er}$ byla měřena při excitační vlnové délce laseru 980 nm, přičemž byla pozornost věnována fotoluminiscenci z iontů Er^{3+} při 1540 nm (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Vzhledem k silné absorpci propylaminu (Obr. 30) ve spektrální oblasti při $\lambda \approx 980$ a $\lambda \approx 1540$ nm, obsah zbytkových organických reziduí pocházejících z rozpouštědla propylaminu a také EDTA ligandů v tenkých vrstvách bude mít stěžejní vliv na pozorování uvedené fotoluminiscenční emise.



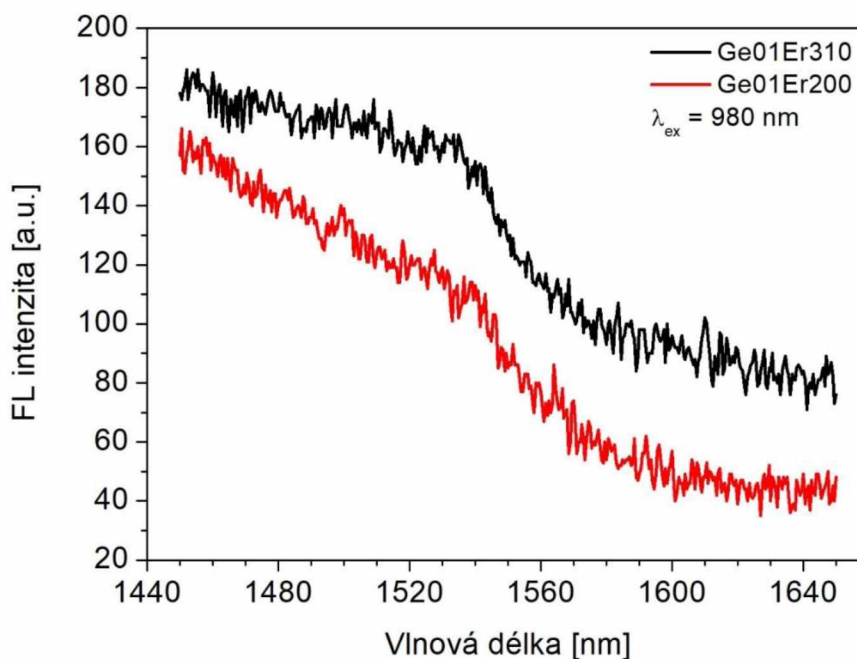
Obr. 30 Spektrální závislost absorbance organického rozpouštědla propylaminu. Šedá oblast vyznačuje oblast emisního pásu Er^{3+} při 1540 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).

U vzorků tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ žíhaných pod teplotu 310 °C nebyla vlivem reabsorpčních procesů z propylaminu a EDTA ligandů pozorována fotoluminiscenční emise pocházející z elektronových přechodů Er^{3+} : ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ale pouze široký emisní pás. Až v případě tenkých vrstev $\text{As}_1\text{Er}_{310}$ žíhaných při teplotě 310 °C je možné v emisním spektru na Obr. 31 pozorovat slabý emisní pás pocházející z elektronových přechodů Er^{3+} : ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$). Je zajímavé si také povšimnout, že tento emisní pás je silnější u vzorku dopovaného 1 at.% Er, než u vzorku dopovaného 0,1 at.% Er. Je známo, že rozpustnost iontů Er^{3+} ve sklech As-S je velmi nízká ($\sim 10^{-2}$ at.%) a při vyšších koncentracích dochází ke koncentračnímu zhášení fotoluminiscence. Lze tedy předpokládat, že ionty Er^{3+} v tenkých vrstvách As-S jsou od sebe dostatečně vzdáleny tak, aby nedocházelo k dipól-dipólovým interakcím, a tím ke koncentračnímu zhášení. Toto tvrzení v podstatě prokázaly výsledky dat spektrální elipsometrie, u nichž bylo pozorováno, že index lomu tenkých vrstev obsahující vyšší koncentraci $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA}$ je mnohem nižší než index lomu objemového skla, a to i při teplotách žíhání 310 °C.



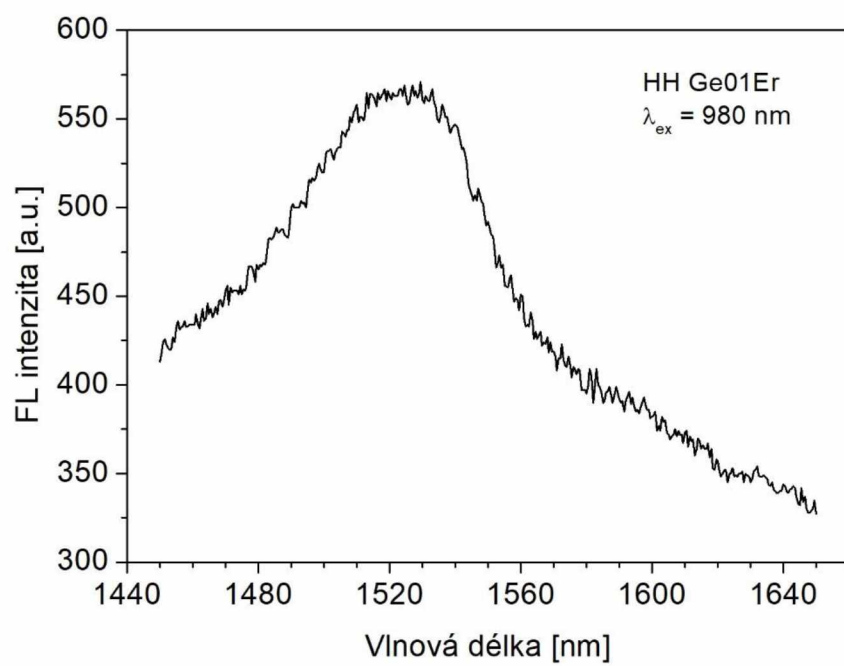
Obr. 31 Emisní spektrum tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ dopovaných 0,1 a 1 % Er^{3+} žíhaných při 310 °C.

Podobně jako u tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}:\text{Er}$, i v případě tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}:\text{Er}$ žíhaných na 310 °C byla detekována pouze velmi slabá fotoluminiscenční emise pocházející z elektronových přechodů Er^{3+} : ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$), jak je ilustrováno na Obr. 32. Je tedy zřejmé, že obsah zbytkového rozpouštědla v tenkých vrstvách je nežádoucí kvůli přítomnosti velké pravděpodobnosti nežádavé rekombinace multifononovou relaxací skrze chemické vazby C–H, O–H a N–H [47].



Obr. 32 Emisní spektrum tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných 0,1 % Er^{3+} žíhaných při 200 °C a 310 °C.

K potvrzení výše uvedené hypotézy byla připravena také tenká vrstva $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: 0,1 mol.% $(\text{NH}_4)\text{ErEDTA}$ s použitím roztoků, v němž byl propylamin nahrazen 4 ml rozpouštědla monohydrátu hydrazinu. Z tohoto roztoku byla připravena tenká vrstva $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: Er, která byla opět stabilizována teplotním žíháním při teplotě 120 °C po dobu 12 h a následně žíhána při teplotě 310 °C po dobu 20 min. Ze známého spektra FL emise na Obr. 33 je možné pozorovat již znatelně vyšší intenzitu emise pocházející z elektronových přechodů Er^{3+} : ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$) oproti tenkým vrstvám připravených z propylaminu. Důvodem je zřejmě redukce přítomnosti C–H vazeb v tenkých vrstvách připravených z rozpouštědla monohydrátu hydrazinu.



Obr. 33 Emisní spektrum tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopované 0,1 % Er^{3+} připravené z rozpouštědla hydrazinu.

4 ZÁVĚR

V předkládané práci byla studována nová možnost přípravy tenkých vrstev z roztoků chalkogenidů $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných ionty lanthanoidů Er nebo Ho s použitím $(\text{NH}_4)\text{ErEDTA}\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA}\cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ komplexů v rozpouštědle propylaminu metodou rotačního nanášení. V první části práce byla syntetizována vstupní objemová skla $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ s použitím vysoce čistých prvků As, Ge a S navážených do ampulí z křemenného skla metodou prudkého ochlazení taveniny. Vedle toho byly připraveny také výchozí $(\text{NH}_4)\text{ErEDTA}\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA}\cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ komplexy. Potvrzení přítomnosti těchto komplexů a jejich teplotní stabilita byla studována termogravimetrií s hmotnostní spektrometrií. Touto technikou byly studovány také teplotní rozklady solí $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, které byly použity jako vstupní materiály pro syntézu zmiňovaných komplexů.

Výchozí sklo $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ nebo $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ bylo spolu s požadovaným množstvím $(\text{NH}_4)\text{ErEDTA}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nebo $(\text{NH}_4)\text{HoEDTA}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ komplexu naváženo do lékovky a rozpuštěno v 8 ml propylaminu. Množství komplexů $(\text{NH}_4)\text{LnEDTA}\cdot x \text{H}_2\text{O}$ bylo zvoleno tak, aby chemické složení tenkých vrstev odpovídalo koncentracím dopantů ve sklech $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: 0,1 nebo 1 at.% Er^{3+} či Ho^{3+} a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: 0,1 at.% Er^{3+} nebo Ho^{3+} . Tenké vrstvy deponované rotačním nanášením byly stabilizovány žiháním při teplotě 120 °C po dobu 12 h za sníženého tlaku ≈ 10 Pa. Následně byly tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: Er a $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: Ho navíc žihány při teplotách 170 °C po dobu 30 min. nebo 310 °C po dobu 10 min. v atmosféře Ar. Naopak tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: Er a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: Ho byly navíc žihány při teplotách 200 °C po dobu 30 min. nebo při teplotě 310 °C po dobu 20 min v atmosféře Ar.

Vliv žihání na vlastnosti tenkých vrstev byl studován širokou škálou charakterizačních technik s použitím rentgenové difrakce, EDX spektroskopie, skenovací elektronové a optické mikroskopie, UV-Vis-NIR spektroskopie a spektrální elipsometrie.

Rentgenová difrakce na studovaných tenkých vrstvách prokázala vysokou míru neuspořádanosti těchto vrstev a v případě tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: Er nebo Ho jejich amorfní charakter. Pouze v případě tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: Er nebo Ho byl pozorován relativně široký difrakční pík při úhlu $2\theta \approx 43^\circ$. Ovšem u tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: Er nebo Ho tento pík pozorován nebyl, a tudíž lze předpokládat, že za jeho vznikem nestojí případná krystalická struktura LnEDTA komplexů, sloučenin typu Ln_2S_3 či směsných Ln-S-O, ale přítomnost

směsných stechiometrických sloučenin typu $As_2S_xO_{3-x}$ ($0 < x < 3$) či složitějších Ln-As(-S)(-O).

Složení tenkých vrstev chalkogenidových skel dopovaných ionty Er^{3+} a Ho^{3+} bylo ověřeno pomocí energiově disperzní rentgenové (EDX) mikroanalýzy. Výsledky EDX měření prokázaly kromě obsahu arsenu, germania a síry i obsah dusíku v rozsahu od 1–6 at.%, jehož koncentrace se snižovala se zvyšující se teplotou žíhání tenkých vrstev, avšak nevymizela ani u vrstev žíhaných na 310 °C. Přítomnost dusíku v žíhaných tenkých vrstvách poukazuje na přítomnost zbytkového organického rozpouštědla propylaminu a/nebo zbytků EDTA ligandů, které tedy nelze prakticky zcela z vrstev eliminovat. Kromě toho bylo zjištěno, že teplota žíhání při 310 °C ochuzuje tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$ o síru až na $As_{35}S_{65}$, kdežto tenké vrstvy $Ge_{25}S_{75}$ měly již při teplotě žíhání 120 °C chemické složení $Ge_{30}S_{70}$, které se však při vyšších teplotách žíhání již neměnilo.

Studium morfologie povrchu tenkých vrstev skenovací elektronovou a optickou mikroskopií odhalilo, že povrch tenkých $As_{30}S_{70}$ je při vyšších teplotách žíhání mírně poškozen, zřejmě v důsledku odpařování zbytkového rozpouštědla propylaminu a nadstechiometrické síry ve formě těkavých sloučenin např. typu H_2S , $(R - NH_3^+)_2S_n^{2-}$, H_2S_3 či $R-NH-S_n-NH-R$ a další thiolů. Naopak tenké vrstvy $Ge_{25}S_{75}$ žíhané i při nízkých teplotách byly značně defektní a lze se domnívat, že důvodem je jako v předchozím případě pravděpodobné odpařování těkavých sloučenin síry již za nízkých teplot žíhání, čímž vznikají tenké vrstvy chemického složení $Ge_{30}S_{70}$ ($\approx GeS_{2,3}$), které se blíží složení stechiometrickému GeS_2 .

UV-Vis-NIR spektroskopií byla změřena difuzní optická propustnost tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ a $Ge_{25}S_{75}$ dopovaných ionty Er^{3+} a Ho^{3+} . Z porovnání optických spekter propustnosti dopovaných $As_{30}S_{70}$ a $Ge_{25}S_{75}$ jsou interference u vzorků $Ge_{25}S_{75}$ značně utlumeny vlivem optického rozptylu v důsledku značné defektnosti těchto tenkých vrstev.

Analýzou UV-Vis-NIR spekter optické propustnosti byla detekována přítomnost iontů Er^{3+} nebo Ho^{3+} v propylaminových roztocích skel $As_{30}S_{70}$. Ve spektru propustnosti roztoku $As_{30}S_{70}$ s obsahem 0,1 at.% Er^{3+} v propylaminu jsou patrné absorpční pásy z elektronových přechodů Er^{3+} z hladiny $^4I_{15/2}$ do hladin $^2H_{11/2}$ (≈ 520 nm), $^4S_{3/2}$ (≈ 540 nm) a $^4F_{9/2}$ (≈ 655 nm). Ve spektru propustnosti roztoku $As_{30}S_{70}$ s obsahem 0,1 at.% Ho^{3+} byly pozorovány elektronové absorpční přechody z iontů Ho^{3+} z hladiny 5I_8 do hladin 5S_2 (≈ 540 nm) a 5F_5 (≈ 640 nm). Naopak ve spektrech propustnosti roztoků $Ge_{25}S_{75}$ s obsahem 0,1 at.% Er^{3+} a 0,1

at.% Ho^{3+} v propylaminu nebyly pozorovány absorpční pásy příslušejícím iontům Er^{3+} nebo Ho^{3+} z důvodu silné reabsorpce rozpouštědla propylaminu a roztoku skla $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$.

Spektroskopickou elipsometrií s proměnným úhlem (VASE) byly analýzou dat z měření tenkých vrstev určeny tloušťky tenkých vrstev a jejich optické konstanty. Tloušťka tenkých vrstev se snižuje a index lomu se zvyšuje se zvyšující se teplotou žíhání. Avšak bylo pozorováno, že tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ obsahující 1 mol.% LnEDTA komplexů mají index lomu výrazně nižší, než tenké vrstvy s koncentrací tohoto komplexu 0,1 mol.% a ani vyšší teplota žíhání nevede k dosažení indexu lomu tenkých vrstev blízkému objemovému sklu $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$.

Fotoluminiscenční spektra tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dopovaných ionty Er^{3+} byla změřena při excitaci laserovým zářením o vlnové délce 980 nm. Při této vlnové délce excitačního laseru byla očekávána fotoluminiscence z elektronových přechodů Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$). Uvedená emise byla pozorována však pouze u tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$: Er a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: Er žíhaných při teplotě 310 °C. Avšak její intenzita je z důvodu silné reabsorpce organických reziduí propylaminu a EDTA přítomných v tenkých vrstevách a pravděpodobného vzniku procesu multifononové relaxace z přítomnosti C–H, O–H a N–H vazeb, velmi slabá. Z tohoto důvodu byla studována tenká vrstva $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$: 0,1 % Er připravená s použitím rozpouštědla monohydrátu hydrazinu namísto propylaminu. V tomto případě byla fotoluminiscenční emise výrazně intenzivnější, což vede k závěru, že pro dobrou fotoluminiscenční schopnost studovaných tenkých vrstev je nutné eliminovat obsah organických látek na minimum.

S výhledem do budoucna by bylo žádoucí připravit tenké vrstvy s použitím rozpouštědla monohydrátu hydrazinu a detailněji studovat a optimalizovat proces žíhání tenkých vrstev s cílem snížení obsahu reziduí rozpouštědla a EDTA ligandů v tenkých vrstevách. Výsledky této práce poukazují na relativně snadnou a levnou možnost přípravy tenkých vrstev chalkogenidů dopovaných ionty lanthanoidů z roztoků, která, po jejich optimalizaci, otevírá aplikovatelnost těchto materiálů pro tištěnou fotoniku a optoelektroniku.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. M. Frumar, *Chemie pevných látek I.* 1992, Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická.
2. K. Tanaka, *Chalcogenide Glasses*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001, Elsevier. 1123-1131.
3. N. Mehta, *Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics: A review*, *Journal of Scientific and Industrial Research* **65** (2006) 777-786.
4. J. Orava, T. Kohoutek a T. Wagner, *9 - Deposition techniques for chalcogenide thin films*, in *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*, J.-L. Adam and X. Zhang, Editors. 2014, Woodhead Publishing. 265-309.
5. A. Feltz, *Amorphous inorganic materials and glasses*. 1993: VCH.
6. S.M. Shang a W. Zeng, *4 - Conductive nanofibres and nanocoatings for smart textiles*, in *Multidisciplinary Know-How for Smart-Textiles Developers*, T. Kirstein, Editor. 2013, Woodhead Publishing. 92-128.
7. J. Livage, *Sol-gel processes*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2**(2) (1997) 132-138.
8. S. Somiya, *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*. 2013: Elsevier Science.
9. Ossila. *Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques*. <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>.
10. K. Tanaka a K. Shimakawa, *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*. 2011, New York: Springer.
11. P.G. Debenedetti a F.H. Stillinger, *Supercooled liquids and the glass transition*, *Nature* **410**(6825) (2001) 259-67.
12. M. A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*. Vol. 8. 2002, Dordrecht, Nizozemí.
13. R. Fairman a B. Ushkov, *Semiconducting Chalcogenide Glass I: Glass Formation, Structure, and Simulated Transformations in Chalcogenide Glasses*. 2004: Elsevier Science.
14. A. Zakery a S.R. Elliott, *Optical properties and applications of chalcogenide glasses: A review*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **330**(1-3) (2003) 1-12.
15. B. Zhang, M. Fraenkl, J. Macak a T. Wagner, *Ag filament and surface particle formation in Ag doped AsS₂ thin film*, *Materials Letters* **163** (2016) 4-7.
16. J. Heo a W.J. Chung, *Rare-earth-doped chalcogenide glass for lasers and amplifiers*, in *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*. 2013. 347-380.
17. L. Loghina, K. Palka, J. Buzek, S. Slang a M. Vlcek, *Selective wet etching of amorphous As₂Se₃ thin films*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **430** (2015) 21-24.
18. L. Loghina, J. Teteris a M. Vlcek. *Holographic recording of surface relief gratings on As₄₀S_{60-x}Se_x thin films*. in *PHOTOPTICS 2015 - 3rd International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology, Proceedings*. 2015.
19. G. Grosso a G.P. Parravicini, *Solid State Physics*. 2000: Elsevier Science.
20. N.F. Mott a E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. 2012: OUP Oxford.

21. M.H. Cohen, H. Fritzsche a S.R. Ovshinsky, *Simple Band Model for Amorphous Semiconducting Alloys*, Physical Review Letters **22**(20) (1969) 1065-1068.
22. F. Wooten, *Optical Properties of Solids*. 2013: Elsevier Science.
23. J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. 2006: Wiley.
24. J. Tauc, *Highly Transparent Glasses*, in *Optical Properties of Highly Transparent Solids*. 1975, Springer. 245-260.
25. K. Tanaka, T. Gotoh, N. Yoshida a S. Nonomura, *Photothermal deflection spectroscopy of chalcogenide glasses*, Journal of Applied Physics **91** (2002) 125-128.
26. A.A. Andreev, B.T. Kolomiets, T.F. Mazets, A.L. Manukyan a S.K. Pavlov, *Temperature dependence of the absorption edge of As₂Se₃ and AsSe in the solid and liquid states*, Soviet physics, Solid state **18** (1976) 29-31.
27. G.G. Roberts, S. Tutihasi a R.C. Keezer, *Optical Absorption Edge of Trigonal Selenium*, Physical Review **166**(3) (1968) 637-643.
28. J.H. Marburger, *Self-focusing: Theory*, Progress in Quantum Electronics **4** (1975) 35-110.
29. C.C. Ye, D.W. Hewak, M. Hempstead, B.N. Samson a D.N. Payne, *Spectral properties of Er³⁺-doped gallium lanthanum sulphide glass*, Journal of Non-Crystalline Solids **208**(1) (1996) 56-63.
30. L. Strizik, J. Zhang, T. Wagner, J. Oswald, T. Kohoutek, B.M. Walsh, J. Prikryl, R. Svoboda, C. Liu, B. Frumarova, M. Frumar, M. Pavlista, W.J. Park a J. Heo, *Green, red and near-infrared photon up-conversion in Ga-Ge-Sb-S:Er³⁺ amorphous chalcogenides*, Journal of Luminescence **147** (2014) 209-215.
31. H.T. Amorim, M.T. de Araujo, E.A. Gouveia, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Medeiros Neto a A.S.B. Sombra, *Infrared to visible up-conversion fluorescence spectroscopy in Er³⁺-doped chalcogenide glass*, Journal of Luminescence **78**(4) (1998) 271-277.
32. A. Tverjanovich, Y.G. Grigoriev, S.V. Degtyarev, A.V. Kurochkin, A.A. Man'shina a Y.S. Tver'yanovich, *Up-conversion fluorescence in Er-doped chalcogenide glasses based on GeS₂-Ga₂S₃ system*, Journal of Non-Crystalline Solids **286**(1) (2001) 89-92.
33. A. Tverjanovich, Y.G. Grigoriev, S.V. Degtyarev, A.V. Kurochkin, A.A. Man'shina, T.Y. Ivanova, A. Povolotskiy a Y.S. Tveryanovich, *Up-conversion luminescence efficiency in Er-doped chalcogenide glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids **326-327** (2003) 311-315.
34. J. Fick, É.J. Knystautas, A. Villeneuve, F. Schiettekatte, S. Roorda a K.A. Richardson, *High photoluminescence in erbium-doped chalcogenide thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids **272**(2) (2000) 200-208.
35. B. Cole, L.B. Shaw, P.C. Pureza, R. Mossadegh, J.S. Sanghera a I.D. Aggarwal, *Rare-earth doped selenide glasses and fibers for active applications in the near and mid-IR*, Journal of Non-Crystalline Solids **256-257** (1999) 253-259.
36. S. Q. Gu, S. Ramachandran, E. E. Reuter, D. A. Turnbull, J. Verdeyen a S. G. Bishop, *Photoluminescence and excitation spectroscopy of Er-doped As₂S₃ glass: Novel broad band excitation mechanism*, Journal of Applied Physics **77** (1995) 3365-3371.

37. C.J. da Silva a M.T. de Araujo, *Thermal effect on upconversion fluorescence emission in Er³⁺-doped chalcogenide glasses under anti-Stokes, Stokes and resonant excitation*, *Optical Materials* **22**(3) (2003) 275-282.
38. Z. Pan, A. Ueda, R. Aga, A. Burger, R. Mu a S.H. Morgan, *Spectroscopic studies of Er³⁺ doped Ge-Ga-S glass containing silver nanoparticles*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**(23) (2010) 1097-1101.
39. R. Fairman a B. Ushkov, *Semiconducting Chalcogenide Glass III: Applications of Chalcogenide Glasses*. 2004: Elsevier Science.
40. J. Heo, J. Min Yoon a S.-Y. Ryou, *Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La³⁺ in GeS₂-Ga₂S₃ glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **238**(1) (1998) 115-123.
41. W. Krupke, *Transition intensities between excited states of rare earth ions in crystals*, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **2** (1966) 698-699.
42. B.R. Judd, *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*, *Physical Review* **127**(3) (1962) 750-761.
43. G. S. Ofelt, *Intensities of Crystal Spectra Rare-Earth Ions*, *The Journal of Chemical Physics* **37** (1962) 511-520.
44. M.P. Hehlen, M.G. Brik a K.W. Krämer, *50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application*, *Journal of Luminescence* **136** (2013) 221-239.
45. I. Pelant a J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. 2012: OUP Oxford.
46. T. Aoki, *Photoluminescence*, in *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. 2006, J. Singh, John Wiley & Sons Ltd: West Sussex. 75-106.
47. L. Strizik, T. Wagner, V. Weissova, J. Oswald, K. Palka, L. Benes, M. Krbal, R. Jambor, C. Koughia a S.O. Kasap, *Solution-processed Er³⁺-doped As₃S₇ chalcogenide films: optical properties and 1.5 μm photoluminescence activated by thermal treatment*, *Journal of Materials Chemistry C* **5**(33) (2017) 8489-8497.
48. I. Pelant a J. Valenta, *Luminiscenční spektroskopie: Objemové krystalické polovodiče*. 2006: Academia.
49. M. Chebil, *Etude de films ultramines de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsométrie en fonction de leur exposition à du CO₂*. 2013, Université du Maine.
50. A. Solieman a A.A. Abu-sehly, *Determination of the optical constants of amorphous As_xS_{100-x} films using effective-medium approximation and OJL model*, *Materials Chemistry and Physics* **129**(3) (2011) 1000-1005.
51. S. Slang, P. Janicek, K. Palka a M. Vlcek, *Structure and properties of spin-coated Ge₂₅S₇₅ chalcogenide thin films*, *Optical Materials Express* **6**(6) (2016) 1973-1985.
52. S. Slang, K. Palka, L. Loghina, A. Kovalskiy, H. Jain a M. Vlcek, *Mechanism of the dissolution of As-S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **426** (2015) 125-131.
53. G. C. Chern a I. Lauks, *Spin coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization*, *Journal of Applied Physics* **54** (1983) 2701-2705.

54. S. Slang, K. Palka a M. Vlcek, *Thermal dependence of photo-induced effects in spin-coated $As_{20}Ge_{12.5}S_{67.5}$ thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids **471** (2017) 415-420.
55. T. Kohoutek, T. Wagner, M. Frumar, A. Chrissanthopoulos, O. Kostadinova a S. Yannopoulos, *Effect of cluster size of chalcogenide glass nanocolloidal solutions on the surface morphology of spin-coated amorphous films*, Journal of Applied Physics **103** (2008).
56. G. C. Chern, I. Lauks a A. McGhie, *Spin coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties*, Journal of Applied Physics **54** (1983) 4596-4601.
57. F. Kyriazis a S. Yannopoulos, *Colossal photostructural changes in chalcogenide glasses: Athermal photoinduced polymerization in As_xS_{100-x} bulk glasses revealed by near-bandgap Raman scattering*, Applied Physics Letters **94** (2009) 101901-101901.
58. P. Němec, J. Jedelský, M. Frumar, Z. Černošek a M. Vlček, *Structure of pulsed-laser deposited arsenic-rich $As-S$ amorphous thin films, and effect of light and temperature*, Journal of Non-Crystalline Solids **351**(43) (2005) 3497-3502.
59. M. Yuan a D.B. Mitzi, *Solvent properties of hydrazine in the preparation of metal chalcogenide bulk materials and films*, Dalton Transactions (31) (2009) 6078-6088.
60. ChemicalBook. *Ethylenediaminetetraacetic acid*. 2017; https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9853940.htm.
61. G. Roughley, *Lanthanide Ternary Complexes Relevant to the Nuclear Fuel Cycle*. 2012, The University of Manchester.
62. V.R. Sastri, J.R. Perumareddi, V.R. Rao, G.V.S. Rayudu a J.C.G. Bünzli, *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. 2003: Elsevier Science.
63. L. Vikram a B.N. Sivasankar, *New hydrazinium complexes of lanthanide (III) with ethylenediaminetetraacetate: Spectral, thermal and XRD studies*, Indian Journal of Chemistry Section a **45** (2006) 864-871.
64. X.F. Wang, X.Z. Liu, J. Wang, Z.H. Zhang, W. Sun, Y.M. Kong a X.D. Zhang, *Syntheses and structures of nine-coordinate $NH_4[Ho^{III}(Edta)(H_2O)_3] \cdot 1.5H_2O$, $(NH_4)_4[Ho^{III}(Dtpa)_2] \cdot 9H_2O$, and $(NH_4)_3[Ho^{III}(Ttha)] \cdot 5H_2O$ complexes*, Russian Journal of Coordination Chemistry **34**(2) (2008) 134-145.
65. M.E. Vol'pin, *Coordination Chemistry*. 1987: Taylor & Francis.
66. G. E.Jr. Jellison a F.A. Modine, *Parameterization of the Optical Functions of Amorphous Materials in the Interband Region*, Applied Physics Letters **69** (1996) 371-373.
67. G. E.Jr. Jellison a F.A. Modine, *Parameterization of the Optical Functions of Amorphous Materials in the Interband Region*, Applied Physics Letters **69** (1996) 2137.
68. D.A.G. Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Annalen Der Physik **24** (1935) 636-664.
69. A. Mercandante, M. Ionashiro, L.C.S. De Oliveira, C.A. Ribeiro a L.M. D'Assunção, *Preparation and thermal decomposition of solid state lanthanide(III) and yttrium(III) chelates of ethylenediaminetetraacetic acid*, Thermochemica Acta **216** (1993) 267-277.

70. W. Brockner, C. Ehrhardt a M. Gjikaj, *Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O*, *Thermochimica Acta* **456**(1) (2007) 64-68.
71. M. Krbal, T. Wagner, T. Kohoutek, P. Nemeč, J. Orava a M. Frumar, *The comparison of Ag-As₃₃S₆₇ films prepared by thermal evaporation (TE), spin-coating (SC) and a pulsed laser deposition (PLD)*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**(5) (2007) 953-957.
72. Y. Sasaki a F.P. Olsen, *Reactions of Benzylamine with Sulfur*, *Canadian Journal of Chemistry* **49**(2) (1971) 283-293.
73. K. Mori a Y. Nakamura, *Reaction of sulfur compounds activated by amines. II. Reaction of sulfur and some aliphatic primary amines*, *The Journal of Organic Chemistry* **36**(20) (1971) 3041-3042.