

Optické vlastnosti epoxidové pryskyřice dotované ionty vzácných zemin

V. Prajzler¹, O. Lyutakov²

¹ Katedra mikroelektroniky; Fakulta elektrotechnická ČVUT v Praze,
Technická 2, 166 27 Praha

² Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha

E-mail : xprajzlv@feld.cvut.cz, oleksiy.lyutakov@vscht.cz

Anotace:

Příspěvek popisuje vlastnosti polymerních vrstev s dotací vzácných zemin. Polymer epoxidové pryskyřice Epoxy Novolak Resin byl dotován erbiem, erbiem/ytterbiem a dysprosiem. Tyto vrstvy byly připraveny metodou rotačního lití na křemíkové substráty a na substráty z křemenného skla. U vrstev byla studována infračervená spektra (IČ), absorpční spektra a luminiscenční spektra. IČ spektra prokázala, že polymerní vrstvy s obsahem vzácných zemin obsahují O-H pásy. Absorpční spektra byla použita pro zjištění pásů, které odpovídají pásům vzácných zemin, a luminiscenční spektra byla použita pro měření luminiscence erbia a erbia/ytterbia na vlnové délce kolem 1530 nm a pro luminiscenci dysprosia kolem vlnové délky 1300 nm. Ytterbium bylo použito jako syntetizér pro polymerní vrstvy s dotací erbia jako prostředek k dosažení větší intenzity optického záření na vlnové délce 1530 nm při optickém čerpání na vlnové délce 980 nm.

Anotation:

The paper deals with the properties of rare earth ions doped polymer layers. Polymer Epoxy Novolak Resin was doped with erbium, erbium/ytterbium and dysprosium ions. The layers were fabricated by spin-coating on silicon and quartz substrates. We have investigated infrared (IR) spectra, absorption spectra and photoluminescence spectra. IR spectra show, that polymer layers doped with rare earth ions contain the O-H group. Absorption spectra were used for the investigation of bands corresponding to rare earth ions and photoluminescence measurements were used for the investigation of erbium and erbium/ytterbium luminescence around wavelength 1530 nm and for dysprosium around 1300 nm. Ytterbium ions were used as synthesizers for polymer layers doped with erbium to achieve higher photoluminescence intensity around wavelength 1530 nm.

ÚVOD

Optické materiály dotované vzácnými zeminami jsou podrobovány studiu již řadu let. Tyto materiály lze užít v optických telekomunikačních systémech pro vytvoření optických zesilovačů, zdrojů, konvertorů optického záření a při realizaci barevných zobrazovačů [1], [2], [3], [4]. Přehled všech vzácných zemin je uveden v **tab. 1**.

Nejčastěji studovanými ionty vzácných prvků jsou ionty erbia (Er^{3+}), protože optické materiály s dotací Er^{3+} iontů mohou být použity jako aktivní vlnovody, které mohou pracovat jako optický zesilovač, nebo zdroj světla vlnové délky 1530 nm [5], [6]. Tato vlnová délka je používána v telekomunikačních systémech, protože křemenná optická vlákna, která se používají v páteřních telekomunikačních sítích, mají zde minimální optický útlum.

Optické zesilovače s dotací Er^{3+} , které pracují na vlnové délce 1530 nm, jsou obvykle buzeny optickými zdroji pracujícími na vlnových délkách 1470 - 1500 nm nebo 980 nm. Ytterbium (Yb^{3+}) má silný absorpční pás na vlnové délce 980 nm. Tato vlastnost umožňuje ionty Yb^{3+} použít jako syntetizér pro optické materiály s dotací Er^{3+} při optickém buzení na vlnové délce 980 nm [7], [8].

V poslední době je věnována velká pozornost dalším vzácným zeminám, jako např. thulium (Tm^{3+}) nebo dysprosium (Dy^{3+}).

Tab. 1: Přehled vzácných zemin a jejich elektronová konfigurace.

atomové číslo	n*	prvek	Elektronová konfigurace	
58	1	Cerium: Ce	$4f^1 5s^2 5p^6$	$^2F_{5/2}$
59	2	Praseodymium: Pr	$4f^2 5s^2 5p^6$	3H_4
60	3	Neodymium : Nd	$4f^3 5s^2 5p^6$	$^4I_{9/2}$
61	4	Promethium: Pm	$4f^4 5s^2 5p^6$	5I_4
62	5	Samarium: Sm	$4f^5 5s^2 5p^6$	$^6H_{5/2}$
63	6	Europium: Eu	$4f^6 5s^2 5p^6$	7F_0
64	7	Gadolinium: Gd	$4f^7 5s^2 5p^6$	$^8S_{7/2}$
65	8	Terbium: Tb	$4f^8 5s^2 5p^6$	7F_6
66	9	Dysprosium: Dy	$4f^9 5s^2 5p^6$	$^6H_{15/2}$
67	10	Holmium: Ho	$4f^{10} 5s^2 5p^6$	5I_8
68	11	Erbium: Er	$4f^{11} 5s^2 5p^6$	$^4I_{15/2}$
69	12	Thulium: Tm	$4f^{12} 5s^2 5p^6$	3H_6
70	13	Ytterbium: Yb	$4f^{13} 5s^2 5p^6$	$^2F_{7/2}$

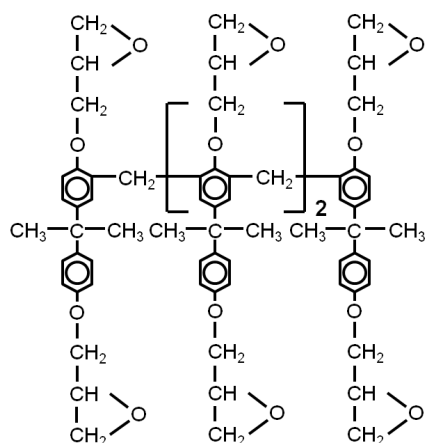
* Počet elektronů (n) v 4f skořápce tří-valenčních iontů vzácných zemin.

Optické materiály s dotací Tm^{3+} mohou mít luminiscenci kolem vlnových délek 1470 nm a 1600-2100 nm [9]. Materiály s dotací Tm^{3+} iontů mohou tedy hrát důležitou roli jako doplněk k optickým systémům dotovaným Er^{3+} ionty.

Materiály s dotací Dy^{3+} jsou studovány pro fotoluminiscenci na vlnové délce 1310 nm [10]. Tato vlnová délka se také používá v telekomunikačních systémech, protože páteřní síť tvořená z křemenných optických vláknových vlnodů mají na této vlnové délce nejmenší disperzi.

PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH VRSTEV DOTOVANÝCH VZÁCNÝMI ZEMINAMI

Polymerní materiály jsou v poslední době studovány řadou výzkumných skupin, protože mají dobré optické vlastnosti, jednoduchý postup výroby, a také mají nižší cenu v porovnání s tradičními optickými materiály, jako jsou optická skla, krystaly nebo polovodiče [11]. Pro tento výzkum byl vybrán polymer epoxidové pryskyřice ENR (Epoxy Novolak Resin) dodaný firmou Micro Resist Technology GmbH. Chemická struktura polymeru je uvedena na obr. 1.



Obr. 1: Struktura polymeru epoxidové pryskyřice

Tento polymer byl zvolen pro jeho výborné vlastnosti (optický útlum je nižší než 1,5 dB/cm v rozsahu vlnových délek 600 – 1550 nm) a jednoduchý postup výroby. Polymer ENR může být použit jako negativní fotorezist, a lze tedy vyrobit z tohoto polymeru struktury pomocí optické litografie [12].

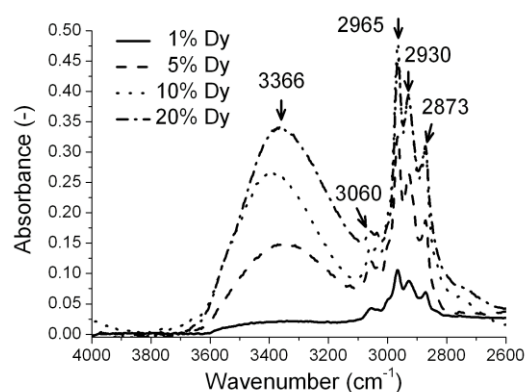
Polymerní vrstvy byly vyrobeny metodou rotačního lití (spin-coating). Vrstvy byly připravovány na křemíkové nebo křemenné substráty. Po nanesení vrstev byly vzorky zahřány na teplotu 90°C po dobu 45 minut, poté byly vytvrzeny pomocí UV světla, a nakonec byly vzorky opět zahřány na teplotu 90°C po dobu 60 minut. Pro dotaci vzácných zemin byly použity chloridy a fluoridy vzácných zemin (Sigma-Aldrich), které byly rozpuštěny v C_5H_9NO , nebo C_2H_6OS rozpouštědlech. Množství prvků vzácných

zemín v polymeru se pohybovalo od 1,0 do 20,0 at.% (atomových procent).

VLASTNOSTI PŘIPRAVENÝCH VRSTEV

Infračervená spektra

Infračervená spektra (IČ) byla měřena spektrometrem Bruker IFS 66/v s rozlišením 4 cm^{-1} v rozsahu od 4000 cm^{-1} do 2600 cm^{-1} za pokojové teploty. Na obr. 2 jsou zobrazena IČ spektra polymeru ENR s dotací Dy^{3+} . Zde jsou vidět tři silné pásy na vlnočtech 2873 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} a 2965 cm^{-1} . Tyto pásy odpovídají alifatickým C-H pásům. Dále je na obr. 2 vidět jeden aromatický C-H pás na vlnočtu 3060 cm^{-1} . Tyto pásy odpovídají CH_3 a CH_2 vibracím a indikují, že vrstvy obsahují velké množství vodíkových CH_x pásů.



Obr. 2: Infračervená spektra polymerní vrstvy s obsahem Dy^{3+}

Absorpční pás na vlnočtu 3367 cm^{-1} odpovídá O-H vibracím. Z obr. 2 také vyplývá, že se zvyšující se koncentrací Dy^{3+} iontů se zvyšuje intenzita O-H vibrací. Tento fakt lze vysvětlit tak, že fluoridy a chloridy vzácných zemin, použité jako zdroj pro dotaci, jsou hydroskopické a při depozici jsou kontaminovány vzdušnou vlhkostí.

Absorpční spektra

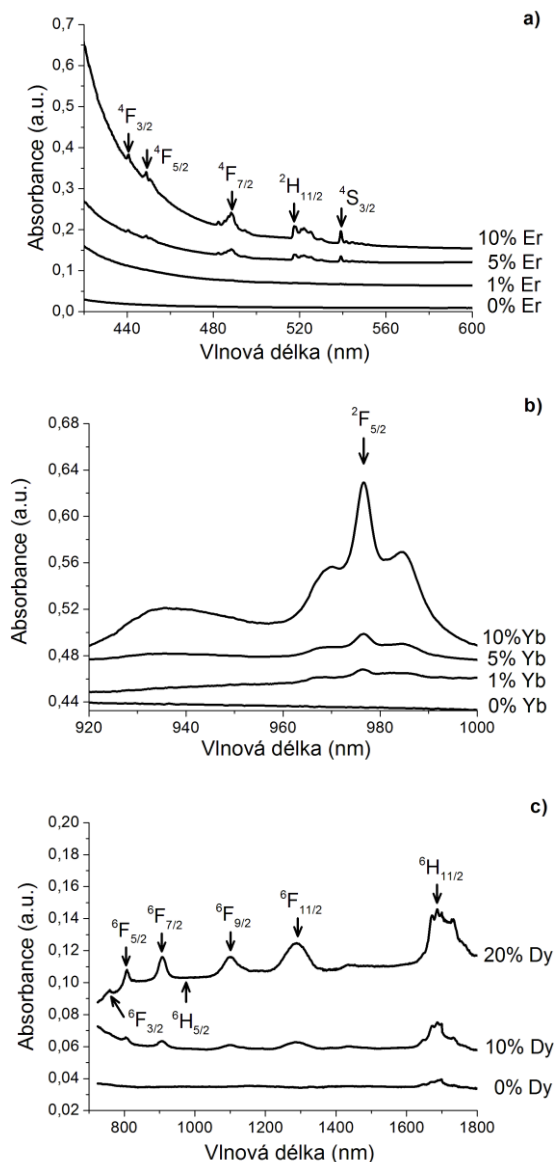
Absorpční spektra byla měřena pomocí spektrometru Varian co. v rozsahu vlnových délek od 250 nm do 800 nm a pomocí spektrometru UV-VIS-NIR UV-3600 Shimadzu v rozsahu vlnových délek od 700 nm do 1800 nm. Absorpční spektra polymeru ENR s dotací Er^{3+} jsou zobrazena na obr. 3a.

Absorpční spektra polymeru ENR s dotací Yb^{3+} v rozsahu vlnových délek od 920 nm do 1000 nm jsou zobrazena na obr. 3b, kde je vidět silný pás na vlnové délce 977 nm, který odpovídá přechodu ytterbia ${}^2F_{5/2}$.

Absorpční spektra polymeru ENR s dotací Dy^{3+} v rozsahu vlnových délek od 400 nm do 700 nm jsou zobrazena na obr. 3c, kde je vidět šest pásů, které odpovídají Dy^{3+} iontu, a to ${}^6F_{3/2}$ (758 nm), ${}^6F_{5/2}$

(807 nm), ${}^6F_{7/2}$ (906 nm), ${}^6F_{9/2}$ (1100 nm), ${}^6F_{11/2}$ (1280 nm) a ${}^6H_{11/2}$ (1685 nm).

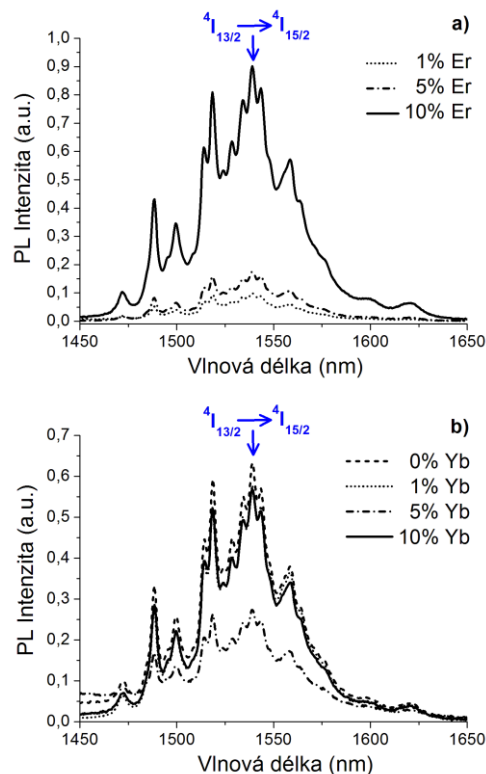
Z absorpčních spekter vyplývá, že se zvyšující se dotací jsou přechody, které odpovídají vzácné zemině, intenzivnější.



Obr. 3: Absorpční spektra polymeru ENR a) s dotací Er^{3+} iontů, b) s dotací Er^{3+} iontů (1 at%) a Yb^{3+} iontů, c) s dotací Dy^{3+} iontů

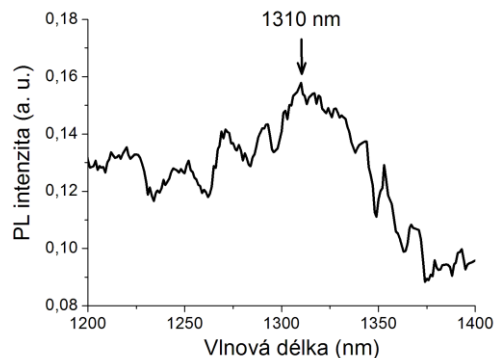
Fotoluminiscenční spektra

Fotoluminiscenční (PL) spektra polymeru ENR s dotací iontů Er^{3+} jsou uvedena na obr. 4a, luminiscenční spektra polymeru ENR s dotací 1,0 at.% Er^{3+} a kodotací Yb^{3+} iontů jsou uvedena na obr. 4b ($\lambda_{ex}=980$ nm, $E_{ex}=500$ mW). U všech vzorků byla pozorována luminiscence na vlnové délce 1530 nm odpovídající přechodu Er^{3+} (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). U vzorků, kde byla použita kodotace ionty Yb^{3+} , nedošlo ke zvýšení PL intenzity.



Obr. 4: Fotoluminiscenční spektra polymeru ENR s dotací a) Er^{3+} , b) Er^{3+} + Yb^{3+}

Luminiscenční spektra polymeru ENR s dotací iontů Dy^{3+} v rozsahu vlnových délek od 1200 nm do 1400 nm jsou uvedena na obr. 5 ($\lambda_{ex}=632,8$ nm, $E_{ex}=6$ mW, 4 K). Luminiscence na vlnové délce 1309 nm odpovídá přechodu Dy^{3+} ${}^6H_{9/2} - {}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$. Tato luminiscence byla pozorována jen u vzorků s vyšším obsahem Dy^{3+} iontů [13], [14].



Obr. 5: Luminiscenční spektra polymeru ENR s dotací Dy^{3+} (15,0 at.%)

ZÁVĚR

Príspevek popisuje optické vlastnosti polymeru epoxidové pryskyřice s obsahem erbia, erbia/ytterbia a dysprosia. Vrstvy byly připraveny metodou rotačního lití a u vzorků byla měřena infračervená, absorpční a luminiscenční spektra.

Z měření IČ spekter vyplynulo, že vrstvy obsahují tři alifatické C-H pásy a jeden aromatický C-H pás. Bylo také zjištěno, že vzorky obsahují O-H pásy, a že se zvyšujícím se obsahem vzácných zemin se zvyšuje intenzita O-H vibrací.

Pomocí absorpčních spekter byly zjišťovány pásy, které odpovídají vzácným zeminám. U vzorků s dotací Er^{3+} bylo pozorováno pět hlavních absorpčních pásů odpovídající iontu Er^{3+} a u vzorků s dotací $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ byl pozorován pás ${}^2\text{F}_{5/2}$ (977 nm), který odpovídá Yb^{3+} iontu. U vzorků s dotací Dy^{3+} iontu bylo pozorováno šest absorpčních pásů.

Luminiscenční spektra polymeru ENR s dotací iontů Er^{3+} byla měřena při optickém čerpání 980 nm a u vzorků byla pozorována luminiscence na vlnové délce 1530 nm díky Er^{3+} přechodu ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. U vzorků s dotací Er^{3+} , kde byla použita kodotace ionty Yb^{3+} , nedošlo ke zvýšení PL intenzity.

Luminiscenční spektra polymeru ENR s dotací iontů Dy^{3+} byla měřena při optickém čerpání 632,8 nm. U vzorků s dotací Dy^{3+} byla pozorována luminiscence na vlnové délce 1309 nm odpovídající přechodu Dy^{3+} ${}^6\text{H}_{9/2} - {}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ jen u vzorků s vyšším obsahem Dy^{3+} iontů a jen při měření za nízké teploty (4 K).

LITERATURA

- [1] A. J. Kenyon, "Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics" *Progress in Quantum Electronics*, vol. 26, no. 4-5, pp. 225-284, 2002.
- [2] Y. Q. Wang, A. J. Steckl, "Three-color integration on rare-earth-doped GaN electroluminescent thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 4, pp. 502-504, 2003.
- [3] E. Lallier, "Rare-earth-doped glass and LiNbO_3 wave-guide lasers and optical amplifiers," *Applied Optics*, vol. 31, no. 25, pp. 5276-5282, 1992.
- [4] A. J. Steckl, J. M., Zavada, "Photonics applications of rare-earth-doped materials," *MRS Bulletins*, vol. 24, no. 9, pp. 16-20, 1999.
- [5] A. Polman, "Erbium implanted thin film photonic materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 1, pp. 1-39, 1997.
- [6] P. G. Kik, A. Polman, "Erbium-doped optical waveguide amplifiers on silicon," *MRS Bulletin*, vol. 23, no. 4, pp. 48-54, 1998.
- [7] C. E. Chryssou, F. Di Pasquale, C. W. Pitt, "Improved gain performance in Yb^{3+} -sensitized Er^{3+} -doped alumina (Al_2O_3) channel optical waveguide amplifiers," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 19, no.3, pp. 345-349, 2001.
- [8] C. Strohhofer, A. Polman, "Relationship between gain and Yb^{3+} concentration in Er^{3+} - Yb^{3+} doped waveguide amplifiers," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 9, pp. 4314-4320, 2001.
- [9] T. Kasamatsu, Y. Yano, T. Ono, "1.49- μm -band gain-shifted thulium-doped fiber amplifier for WDM transmission systems," *Journal of Lightwave technology*, vol. 20, no. 10, pp. 1826-1838, 2002.
- [10] B. N. Samson, J. A. M. Neto, R. I. Laming, D. W. Hewak, "Dysprosium doped Ga:La:S glass for an efficient optical-fiber amplifier operating at 1.3 μm ," *Electronics Letters*, vol. 30, no. 19, pp. 1617-1619, 1994.
- [11] H. Ma, A. K. Y. Jen, L. R. Dalton, "Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 19, pp. 1339-1365, 2002.
- [12] B. Beche, N. Pelletier, E. Gaviot, J. Zyss, "Single-mode TE_{00} - TM_{00} optical waveguides on SU-8 polymer." *Opt. Communications*, vol. 230, pp. 91-94, 2004.
- [13] V. Prajzler, V. Jerabek, I. Huttel, O. Lyutakov, J. Spirkova, V. Machovic, J. Oswald, J. Zavadil: "Optical properties of Dy^{3+} doped epoxy novolak resin," 11th Conference on Novel Optical Systems Design and Optimization, SPIE, San Diego, USA, vol. 7061, no. 706119, 2008.
- [14] V. Prajzler, O. Lyutakov, I. Huttel, J. Oswald, V. Jerabek: "Optical and spectroscopic properties of polymer layers doped with rare earth ions," *Advance in Lasers and Electrooptics*, Edited by C.A.Carlaxo, Vukovar: In-Tech, pp. 59-68, 2010.