



Doctoral Thesis

Lifetimes of fluorescent molecules close to dielectric interfaces

Author(s):

Kunz, Rino Ernst

Publication Date:

1979

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000167488> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss ETH 6415

LIFETIMES OF FLUORESCENT MOLECULES CLOSE TO DIELECTRIC INTERFACES

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Rino Ernst Kunz
diplomierter Physiker ETH
born February 17th, 1946
citizen of Regensberg ZH

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. W. Lukosz, referee
Prof. Dr. W. Känzig, co-referee

1979

Kurzfassung

Gemessen wurden Abklingzeit und Intensität der Fluoreszenz von aufgedampften EuBTF (Europium-Benzoyltrifluoroazon-Chelat)-Schichten der Dicke $d_0 \approx 30$ nm in verschiedenen optischen Umgebungen bei den Emissions-Wellenlängen $\lambda \approx 612$ nm und $\lambda \approx 592$ nm. Dies zeigt, dass die Fluoreszenz-Lebensdauer von Molekülen in der Nähe von Grenzflächen geändert wird durch Verändern ihrer optischen Umgebung.

Für unsere " n_1 -Experimente" wurden mehrere Substrate S_1 mit verschiedenen Brechzahlen n_1 simultan mit EuBTF-Schichten (Brechzahl $n_0 \approx 1.57$) bedampft. Die gemessenen $1/e$ -Abklingzeiten t_e waren deutlich niedriger auf Substraten mit grosser Brechzahl n_1 .

Theoretisch (im Rahmen der klassischen Elektrodynamik) hergeleitete analytische Formeln für sehr dünne Schichten ($n_0 d_0 \ll \lambda/4$) erlauben es, die experimentell beobachteten Lebensdauereffekte näherungsweise vorauszusagen. Die gemessenen Effekte entsprechen 70% der theoretisch maximal möglichen Lebensdauer-Änderungen. Daraus lässt sich eine Quantenausbeute von ≈ 0.7 für die fluoreszierenden Uebergänge berechnen.

In unseren "Annäherungs-Experimenten" (optical contact experiments) brachten wir ein zweites Substrat S_2 in die Nähe der auf S_1 aufgedampften EuBTF-Schichten. Wird die Dicke d des Luftspaltes zwischen S_2 und der fluoreszierenden Schicht kleiner als etwa $\lambda/4$, so nimmt die Abklingzeit t_e deutlich ab bis auf einen minimalen Wert $t_e(d=0)$ bei optischem Kontakt. In diesen Experimenten konnten wir die spontane Emissionsrate der Europium-Ionen aktiv ändern und t_e in reproduzierbarer Weise auf einen beliebigen Wert zwischen $t_e(d \gg \lambda)$ und $t_e(d=0)$ einstellen durch geeignete Wahl von d . Im Falle einer auf ein SiO_2 -Substrat aufgedampften EuBTF-Schicht konnte die Abklingzeit zwischen $t_e(d \gg \lambda) \approx 600 \mu\text{s}$ und $t_e(d=0) \approx 400 \mu\text{s}$ variiert werden durch das Annähern eines SrTiO_3 -Plättchens.

An auf Glas-Halbzylinder aufgedampften EuBTF-Schichten haben wir Richtcharakteristik und Polarisation der emittierten

Strahlung gemessen. Daraus haben wir sowohl die Brechzahl n_0 und die Dicke d_0 der fluoreszierenden Schichten als auch den Multipolcharakter und die Orientierung der strahlenden Uebergänge bestimmt. Die Strahlung bei $\lambda \approx 612$ nm entspricht elektrischer Dipolstrahlung, wobei die Richtung der Dipolmomente räumlich isotrop verteilt ist. Aus der nur sehr schwachen Abhängigkeit der gemessenen Abklingzeiten von Beobachtungswinkel und Polarisation kann geschlossen werden, dass die Strahlung nicht von unabhängigen Molekülen mit zeitlich starren Achsen emittiert wird. Die Messungen bei $\lambda \approx 592$ nm ergeben völlig anders aussehende Richtcharakteristiken. Da beide Wellenlängenbereiche immer dasselbe Zeitverhalten (Abklingkurven der Fluoreszenz-Intensität) zeigen, ist anzunehmen, dass die Strahlung bei 592 nm durch Uebergänge anderer Multipolordnung verursacht wird, die jedoch aus demselben Niveau der strahlenden Eu^{3+} -Ionen starten.

Durch simultanes Messen der Aenderungen von Lebensdauer und abgestrahlter Intensität senkrecht zu den Grenzflächen in den Annäherungs-Experimenten tritt die verschiedene Multipolnatur der Uebergänge bei $\lambda \approx 612$ nm und $\lambda \approx 592$ nm ebenfalls klar zutage.

Abstract

Experimentally, the lifetimes of fluorescent molecules near interfaces are changed by varying their optical environment. Fluorescence decay time and intensity are measured for evaporated EuBTF (europium-benzoyltrifluoroacetone-chelate) layers of thickness $d_0 \approx 30$ nm in different optical environments at the emission wavelength regions near $\lambda \approx 612$ nm and 592 nm.

For our " n_1 experiments" we coated several dielectric substrates S_1 (having different refractive indices n_1) simultaneously with EuBTF layers (refractive index $n_0 \approx 1.57$). We observed a distinct decrease of the fluorescence $1/e$ -decay time t_e with increasing n_1 .

The experimentally observed lifetime changes can be predicted by theoretically derived analytical expressions for extremely thin layers ($n_0 d_0 \ll \lambda/4$). Since the observed lifetime changes were 70% of the maximum theoretically possible changes, we can determine the quantum efficiency for the fluorescing transitions to be about 0.7.

In our "optical contact experiments" we varied the air gap thickness d between a second substrate S_2 and the EuBTF layer on S_1 . The proximity of S_2 produced remarkable lifetime drops for $d \leq \lambda/4$, the minimum value $t_e(d=0)$ occurring in the optical contact condition. In these experiments we were able to actively change the spontaneous emission rate for the same fluorescent europium ions and we could reproducibly set the decay time t_e to an arbitrary value between $t_e(d > \lambda)$ and $t_e(d=0)$ simply by adjusting the air gap thickness d . For an EuBTF layer evaporated on a SiO_2 substrate, t_e was tunable between $t_e(d \gg \lambda) \approx 600 \mu\text{s}$ and $t_e(d=0) \approx 400 \mu\text{s}$, S_2 being a SrTiO_3 substrate.

From measurements of the angular distribution and polarization of the fluorescent light emitted by EuBTF layers evaporated onto the flat base of glass hemicylinders, we have determined the layer parameters n_0 and d_0 as well as the

multipole nature and the orientations of the radiating transitions. The radiation at $\lambda \approx 612$ nm is emitted by pure electric dipole transitions with isotropically oriented dipole moments. Since the measured decay time t_g is nearly independent of the angle of observation and of the polarization we conclude that the radiation is not emitted by independently radiating molecules with fixed orientations of their dipole moments. The angular power distribution for $\lambda \approx 592$ nm is completely different from that measured at $\lambda \approx 612$ nm indicating transitions of other multipole nature. Nevertheless, these two wavelength regions always show the same fluorescence time decay.

Simultaneous measurements of lifetime and radiated intensity normal to the interfaces in the optical contact experiments also reveal the different multipole nature of these transitions.