

## [研究快报]

## 强荧光铽配合物LB膜光学微腔\*

黄岩谊<sup>†</sup> 于安池<sup>†</sup> 黄春辉<sup>†</sup> 赵新生<sup>†</sup> 甘良兵<sup>†</sup> 林勇<sup>†\*</sup> 章蓓<sup>†\*</sup>(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室; 北京大学化学与分子工程学院<sup>†</sup>;北京大学介观物理国家重点实验室<sup>†\*</sup>, 北京, 100871)

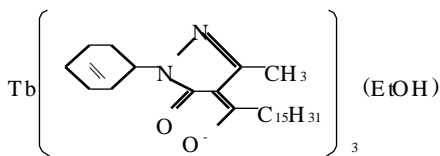
关键词 光学微腔, 稀土荧光配合物, LB膜

分类号 O644

在光学微腔中, 最典型的结构是 Fabry-Perot 平面谐振腔, 它由两个互相平行的反射镜组成, 两镜之间放置工作物质。常用的反射镜有两类: 介质镜和金属镜<sup>[1]</sup>。介质镜由具有不同介电常数的一系列物质相互层叠制成, 这种“镜”对某一特定波段的电磁波具有优良的反射性, 而对另一波段的电磁波则具有透射性。但这种介质镜的制备较困难, 对工艺的要求严格, 成本较高。金属镜是利用某些金属本身所具有的良好光反射性能来作为反射镜的, 制备简单且在很大的一段波长范围内都具有很高的反射率。在本实验中, 我们选择银作为反射材料, 其优点在于银镜可以简单地通过真空蒸镀法制备; 在 340~ 800 nm 波长范围内具有超过 95% 的反射率; 且在 320 nm 附近有一透射窗口, 利于紫外光的激发。腔内发光工作物质的选择是制备一个好的微腔所不可缺少的关键环节。目前广泛应用于微腔的工作物质主要有三类: 半导体<sup>[2,3]</sup>、染料<sup>[4,5]</sup>及高聚物<sup>[6~8]</sup>, 这些材料共同具有的不足之处在于它们的发光强度相对较低, 发射峰相对较宽。稀土荧光配合物的优点在于具有良好的稳定性、优异的发光单色性和较高的荧光强度<sup>[9,10]</sup>。为使微腔效应最强, 应将微腔光学长度恰巧控制在发射波长的一半, 而稀土配合物的窄峰发射使这一点变得十分困难。我们利用 LB 技术在分子水平上有效地控制沉积很好地解决了这一问题, 从而制得半波长光学长度的铽配合物金属镜微腔。

## 1 实验部分

发光物质 Tb(PMHP)<sub>3</sub>(EtOH) (右图, 简称 TbL<sub>3</sub>) 参照文献<sup>[11]</sup>方法合成。取经多次重结晶的 TbL<sub>3</sub> 晶体溶于三氯甲烷, 制成浓度为 1.00 mg/mL 的铺展溶液。πA 曲线的测定和 LB 膜的沉积均由计算机控制的 NMA 622 全自动 Langmuir 槽完成。亚相为高纯水 (18 MΩ·cm, pH 5.6), 利用 EASY pure 高纯水仪 (美国) 制备。温度由 HAAKE 恒温系统控制在 (20 ± 0.5) °C。在沉积 LB 膜时表面压恒定在 20 mN/m<sup>2</sup>。微腔结构中半反银镜的厚度为 80 nm, 全反银镜的厚度为 200 nm, 厚度均由石英振荡器在蒸镀过程中实时监测, 并用银在 265 nm 处的吸收加以精确校正。微腔的具体制备过程如下: 石英基片的清洗按照传统工艺, 蒸镀的真空度为 1 × 10<sup>-3</sup> Pa, 基片温度约为 25 °C。半反银镜制成后, 放置于丙硫醇蒸气中熏 24 h, 使其表面形成一憎水的自组装膜。利用垂直转移法 (提拉速度为 4 mm/min) 在经憎水处理的银镜表面为 Y-型方



收稿日期: 1998-06-08 联系人: 黄春辉 第一作者: 黄岩谊, 男, 22岁, 博士研究生

\* 国家攀登 A 计划和国家自然科学基金 (批准号: 29601001, 29425004, 19774008, 69687007) 资助课题

式沉积一定层数的LB膜,再利用真空蒸镀法在LB膜上沉积一层全反银镜腔的光学长度利用多光束反射干涉法在岛津UV-3100紫外可见分光光度计上测定

## 2 结果与讨论

TbL<sub>3</sub>具有很好的成膜性,在本实验条件下可以稳定、均匀地以单位转移比转移到基片上,最高可超过100层。这使得微腔光学长度的精确控制成为可能。我们制备了从42至86层(相互间隔为2层)的TbL<sub>3</sub>多层LB膜作为腔体,使其光学长度覆盖了大部分的可见光区。图1为不同层数LB膜微腔的紫外-可见反射光谱,由图1可明显看出谐振腔的形成,在层数较多时还可以观察到腔的二级干涉峰。利用这一方法可以方便且精确地确定腔的光学长度。

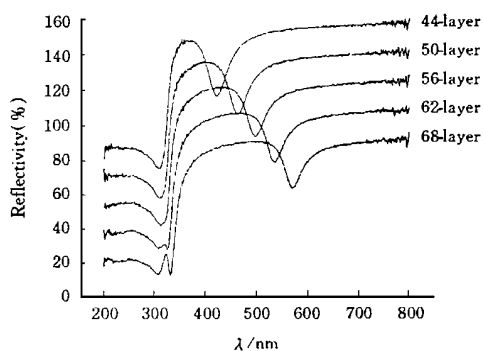


Fig 1 Multibeam UV-Vis reflective spectra of microcavities

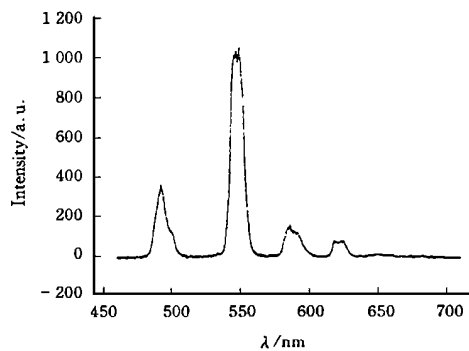


Fig 2 Fluorescence spectrum of powdery TbL<sub>3</sub>

实验所用的激发光源为染料激光器(染料为DCM)所产生的紫外激光,波长为317.5 nm,脉宽6 ns,频率30 Hz。图2为TbL<sub>3</sub>粉末样品的荧光光谱,从图2中可以明显看出,Tb<sup>3+</sup>离子位于490, 545, 585和620 nm的特征荧光发射,分别对应于<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub>和<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub>能级跃迁。无腔LB膜样品的荧光光谱与此几乎完全相同。图3为不同光学长度微腔的荧光光谱,从图3中可发现,这些谱图与图2有很大的差别,在一定腔长情

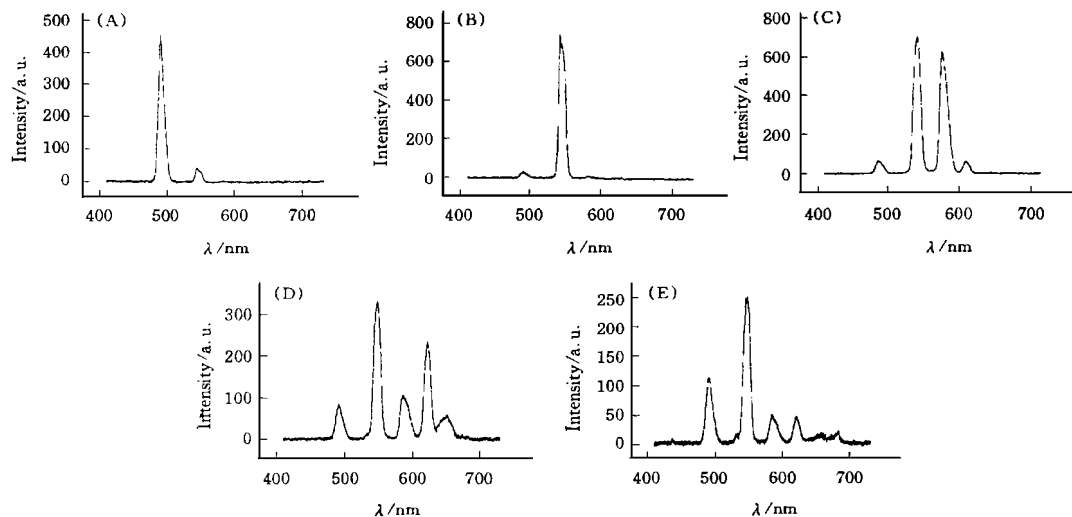


Fig 3 Fluorescence spectra of microcavities

(A) 50-layer; (B) 58-layer; (C) 66-layer; (D) 74-layer; (E) 82-layer

况下, 某个发射峰被有效增强, 而其它发射峰被大大压制. 如果以 490 nm 的发射峰作为参照标准, 则可以看到,  $Tb^{3+}$  位于 545 nm 的主要荧光发射峰强度在 58 层LB膜微腔(二倍垂直光学长度为 535 nm)中强烈增加(相对于粉末样品增加约 30 倍), 而在 50 层微腔(二倍垂直光学长度为 484 nm)中被强烈抑制(相当于粉末样品的 1/30 左右). 在层数更多的微腔中, 可以清楚地观察到位于 650 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ )和 680 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ )附近的荧光发射谱峰, 这两个峰在粉末样品的荧光光谱中由于跃迁几率太小而被掩盖, 在微腔中由于腔谐振的影响而出现. 以上实验现象充分说明了微腔的形成及其对发射光谱的良好的波长选择性.

随着微腔的二倍光学长度与发射波长的接近, 荧光寿命不断减小; 而且随着入射能量的不断增加, 荧光寿命也不断减小. 这种荧光寿命减小现象是微腔形成的另一个重要证据. 一系列半波长量级光学微腔的成功制备及其微腔效应的测量不但提供了利用强荧光稀土配合物作为微腔工作物质的可能性, 而且为微腔在微型激光器及电致发光显示方面的实际应用奠定了基础.

### 参 考 文 献

- 1 Becker H., Burns S. E., Tessler N. *et al.* J. Appl Phys, 1997, **81**: 2 825
- 2 Sogawa F., Hangleiter A., Watabe H. *et al.* Appl Phys Lett, 1996, **69**: 3 137
- 3 Billeb A., Grieshaber W., Stocker D. *et al.* Appl Phys Lett, 1997, **70**: 2 790
- 4 Hung N. D., Segawa Y., Myer Y. H. *et al.* Appl Phys Lett, 1996, **68**: 2 642
- 5 Enomoto T., Sasaki T., Sekiguchi K. *et al.* J. Appl Phys, 1996, **80**: 6 595
- 6 Tessler N., Denton G. J., Friend R. H. *et al.* Nature, 1996, **382**: 695
- 7 Witmann H. F., Gruner J., Friend R. H. *et al.* Adv. Mater., 1995, **7**: 541
- 8 Burns S. E., Pfeffer N., Gruner J. *et al.* Adv. Mater., 1997, **9**: 395
- 9 Zhao Y., Zhou D., Huang C. *et al.* Langmuir, 1998, **14**: 417
- 10 Carnall W. T. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol 3, Gschneidner K. A. and Eyring L. Eds., Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1979: 171
- 11 Zhao Y., Zhou D., Yao G. *et al.* Langmuir, 1997, **13**: 4 060

## Microcavity of Strong Fluorescence Terbium Complex LB Film

HUANG Yan-Yi, YU An-Chi<sup>†</sup>, HUANG Chun-Hui<sup>\*</sup>, ZHAO Xin-Sheng<sup>†</sup>,  
GAN Liang-Bing, L N Yong<sup>††</sup>, ZHANG Bei<sup>††</sup>

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications;  
College of Chemistry and Molecular Engineering<sup>†</sup>; State Key Laboratory of  
Mesoscopic Physics<sup>††</sup>, Peking University, Beijing, 100871)

**Abstract** A new  $\lambda/2$  resonant microcavity in which a terbium complex is used as emitting material and silver mirrors as reflectors has been fabricated successfully by LB technique. Two most important microcavity effects, fluorescence intensity enhancement and life time shortening, have been observed simultaneously for the first time from a series of resonant microcavities.

**Keywords** Optical microcavity, Rare earth fluorescence complex, LB film

(Ed : F, G)