



Groene fosforen voor toepassingen met hoge lichtintensiteiten

Jonas Joos

Promotoren: prof. dr. Dirk Poelman
prof. dr. Philippe Smet

Begeleiding: Jonas Botterman

Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van
Master of Science in de Fysica en de Sterrenkunde

Universiteit Gent
Faculteit wetenschappen
Vakgroep Vastestofwetenschappen
Academiejaar 2011-2012

Toelating tot bruikleen

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef.

Jonas Joos
01 juni 2012

Voorwoord

Toen de Britse handige jongen Henry Joseph Round in 1907 ontdekte dat een specimen van siliciumcarbide licht uitstraalde als er een elektrische stroom doorliep, vermoedde hij waarschijnlijk niet dat zijn ontdekking ruim 100 jaar later een globale marktwaarde van 16 miljard US dollar zou hebben. De led is thans wijd verspreid in het dagelijkse leven, evenwel een nog volop in ontwikkeling zijnde technologie. Een cruciaal onderdeel van (witte) leds is de fosfor. Deze thesis omvat een zoektocht naar efficiënte groene fosforen die geschikt zijn voor veeleisende verlichtings- en beeldvormingstoepassingen. De aard van dit onderzoek is zodanig dat elementen van vastestoffysica, fysische chemie, optica, verlichtings- en beeldvormingstechniek aangewend worden. Dit blijkt een afwisselende en zeer geslaagde combinatie te zijn.

Het voorwoord is traditioneel de plaats om een significante fractie van de lieden die zich tussen noord- en zuidpool bevinden te bedanken. Ook hier is dat niet anders. Ten eerste bedank ik graag mijn promotoren Dirk Poelman en Philippe Smet. Ik bedank hen niet enkel voor het vertrouwen, maar ook voor de immer goede raad, hulp bij lastige experimenten en het beschikbaar stellen van hun schijnbaar oneindig grote hoeveelheid kennis en ervaring die essentieel waren voor het welslagen van dit project. Minstens even belangrijk was de begeleiding en handigheid van Jonas. Hem bedank ik om me altijd met evenveel plezier de weg te wijzen in zowel de wereld der luminescentie als in de S1. Daarnaast mag ik zeker niet vergeten om de andere Lumilab-leden te bedanken. Ieder van hen heeft op een of andere manier wel bijgedragen aan dit werk, al was het door de vrolijke werksfeer.

Verder bedank ik Olivier Janssens en Björn Vandecasteele voor het uitvoeren van talloze XRD -metingen en het gebruik van de klimaatkast.

Uiteraard moeten er ook enkele niet-academische individuen bedankt worden. In de eerste plaats zijn dit mijn ouders die me onophoudend hebben gesteund op alle mogelijke vlakken van de voorbije 22-jarige opleiding. Daarnaast zijn er nog de kameraden die bedankt dienen te worden om veelvuldig voor vertier te zorgen en om hun overtuigend gebrachte belangstelling als ondertekende weder een fysicaverhaal aanvatte.

Ten slotte bedank ik Tim Meese om deze tekst te vertalen van het Temsts naar het Nederlands.

Zonder de hulp van al deze mensen had ik met dit eindwerk niet verder gekomen dan het bewonderen van fosforen onder de UV-lamp. Bedankt allemaal!

Jonas

Universiteit Gent
Faculteit Wetenschappen
Vakgroep vastestofwetenschappen
Voorzitter: prof. dr. Paul Matthys

Groene fosforen voor toepassingen met hoge lichtintensiteiten

Jonas Joos

Promotoren: prof. dr. Dirk Poelman
prof. dr. Philippe Smet

Begeleiding: Jonas Botterman

Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van
Master of Science in de Fysica en de Sterrenkunde

Academiejaar 2011-2012

Samenvatting

Verzadigd groene conversiefosforen zijn zowel voor verlichtings- als beeldvormingstoepassingen geëerd. Deze masterthesis omvat een zoektocht naar deze gewilde materialen. Een literatuurstudie heeft uitgewezen dat dit soort materialen zeldzaam zijn. Er worden initieel vier materialen naar voren geschoven die verder onderzocht worden, namelijk $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ en $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Deze fosforen worden gesynthetiseerd en geoptimaliseerd door de dopantconcentratie en eventueel andere syntheseparameters te variëren. De kwantumefficiëntie wordt, tezamen met andere cruciale grootheden, bepaald voor de vier kandidaten. Op basis hiervan wordt geëvalueerd of zij beantwoorden aan de eisen voor het gebruik in toepassingen. Er wordt bijkomende aandacht geschonken aan de gebrekkige chemische stabiliteit van $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$. Dankzij het aanbrengen van een alumina deklaag kan deze toch gehandhaafd worden.

Trefwoorden

conversiefosfor, divalent europium, verzadigd groen, kwantumefficiëntie, beschermingslaag

“Doing physics is much more enjoyable than just learning it. Maybe ‘doing it’ is the right way of learning, at least as far as I am concerned.”

— Gerd Binnig (1993)

Inhoudsopgave

Voorwoord	iii
Gebruikte afkortingen	xiii
I Theorie	1
1 Inleiding	3
1.1 Nomenclatuur	3
1.2 Historiek	5
1.3 Doel	8
1.4 Opbouw	9
2 Fysische Grondslagen	11
2.1 Anorganische luminescentie	11
2.2 Configuratiele coördinaatmodel	12
2.2.1 Born-Oppenheimerbenadering	12
2.2.2 Nucleaire eigenwaardenvergelijking	13
2.2.3 Configuratiele coördinaat	14
2.2.4 Stokesverschuiving	16
2.2.5 Bandbreedte	17
2.3 Kristalveldtheorie	19
2.3.1 Zwak kristalveld	23
2.3.2 Intermediair kristalveld	24
2.3.3 Sterk kristalveld	25
2.4 Chemische binding	25
2.4.1 Nefelauxetisch effect	25
2.4.2 Ladingsoverdracht	25
2.5 Radiatieve transitie	26
2.5.1 Selectieregels	27
2.5.2 Regel van Laporte in een vaste stof	27
2.5.3 Luminescente levensduur	28
2.6 Niet-radiatieve transitie	29
2.6.1 Niet-radiatieve vervalmogelijkheden	29
2.6.2 Kwantumefficiëntie	29
2.6.3 Thermische quenching	31
2.7 Energietransfer	31
2.7.1 Concentratiequenching	32
2.8 Het Eu^{2+} -ion als optisch centrum	32
2.8.1 Het vrij Eu^{2+} -ion	33
2.8.2 Het Eu^{2+} -ion in een kristal	33

2.8.3	Het Eu^{3+} -ion als optisch centrum	35
3	Technologische toepassingen	37
3.1	Leds	37
3.1.1	Licht uitstralende diode	37
3.1.2	Witte leds	39
3.2	Verlichting	40
3.3	Beeldschermtechnologie	42
3.3.1	LCD	42
3.3.2	LPD	43
3.3.3	Verzadigd groen	44
II	Experimenteel	47
4	Experimentele Technieken	49
4.1	Synthese	49
4.2	X-stralendiffractie	50
4.3	Rasterelektronenmicroscopie	51
4.3.1	SEM	52
4.3.2	EDX	52
4.3.3	Kathodeluminescentie	53
4.4	Fotoluminescentie	53
4.4.1	Kwantumefficiëntie	55
4.5	Vervalprofielen	56
4.6	Cryogene metingen	56
4.7	Thermische quenching	57
4.8	Klimaatkamer	57
4.9	Fotodegradatie	58
5	$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$	59
5.1	Kristallografie	59
5.2	Synthese en XRD	62
5.3	Fotoluminescentie	64
5.4	Kwantumefficiëntie	65
5.5	Vervalgedrag	66
5.5.1	Persistente luminescentie in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	67
5.6	Thermische eigenschappen	67
5.6.1	Thermische quenching	67
5.6.2	Kleurstabiliteit	68
5.7	Kleuroptimalisatie	69
5.8	Fotostabiliteit	70
5.9	Samenvatting	70
6	$\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}$	71
6.1	Kristallografie	71
6.2	Synthese en XRD	74
6.3	Fotoluminescentie	76
6.4	SEM - EDX - CL	77
6.5	Kwantumefficiëntie	79

6.6	Vervalgedrag	79
6.7	Thermische eigenschappen	79
6.7.1	Thermische quenching	79
6.7.2	Kleurstabiliteit	81
6.8	Kleuroptimalisatie	81
6.9	Samenvatting	83
7	ZnGa₂S₄:Eu	85
7.1	Kristallografie	85
7.2	Synthese en XRD	88
7.3	Fotoluminescentie	89
7.4	Kwantumefficiëntie	90
7.5	Vervalgedrag	91
7.6	Thermische eigenschappen	91
7.6.1	Thermische quenching	91
7.6.2	Kleurstabiliteit	92
7.6.3	Vervalgedrag i.f.v. temperatuur	92
7.7	Samenvatting	94
8	SrGa₂S₄:Eu	97
8.1	Kristallografie	97
8.2	Synthese en XRD	100
8.3	Fotoluminescentie	100
8.4	Kwantumefficiëntie	102
8.5	Vervalgedrag	103
8.6	Thermische eigenschappen	104
8.6.1	Thermische quenching	104
8.6.2	Kleurstabiliteit	106
8.6.3	Vervalgedrag i.f.v. temperatuur	106
8.7	Chemische stabiliteit	108
8.8	Fotostabiliteit	108
8.9	Samenvatting	108
9	Chemische stabiliteit van sulfides	111
9.1	Sol-gel	111
9.1.1	Synthese	111
9.1.2	Laagstructuur	113
9.1.3	Fotoluminescentie	114
9.1.4	Chemische stabiliteit	114
9.2	ALD	114
9.2.1	Synthese	115
9.2.2	Laagstructuur	116
9.2.3	Fotoluminescentie	116
9.2.4	Chemische stabiliteit	116
9.3	Samenvatting	116

10 Benchmark	119
10.1 Fotoluminescentie	120
10.2 Kwantumefficiëntie	120
10.3 Thermische quenching	121
10.4 Samenvatting	121
11 Conclusies en perspectief	123
A Fotometrie	125
B Kleurentheorie	129
B.1 Fysiologische oorsprong van kleur	129
B.1.1 Scotopisch zicht	129
B.1.2 Fotopisch zicht	130
B.2 CIE (x, y, Y) (1931)	131
C Karaktertabellen	133
C.1 C_{3v}	133
C.2 D_{3h}	134
C.3 D_{4d}	134
C.4 T_d	136
C.5 O_h	136

Gebruikte afkortingen

ALD	Atomaire Laag Depositie
ATSB	Aluminiumtrisecbutoxide
BSE	Terugverstrooide elektronen (<i>Backscattered electrons</i>)
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CCFL	<i>Cold Cathode Fluorescent Lamp</i>
CIE	<i>Committée Internationale de l'Eclairage</i>
CL	Kathodeluminescentie (<i>Cathodoluminescence</i>)
CRT	Beeldbuis (<i>Cathode Ray Tube</i>)
CT	Ladingstransfer (<i>Charge Transfer</i>)
CQS	Kleurkwaliteitsschaal (<i>Colour Quality Scale</i>)
EDX	Energieselectieve detectie van X-stralen (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EL	Elektroluminescentie
FED	Veldemissiescherm (<i>Field Emissive Display</i>)
FWHM	Volle breedte op halve hoogte (<i>Full Width Half Max</i>)
ICCD	<i>Intensified CCD</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IR	Infrarood
LC	Vloeibaar kristal (<i>Liquid Crystal</i>)
LCD	Vloeibaar-kristalscherm (<i>Liquid Crystal Display</i>)
LED	Led (<i>Light-emitting diode</i>)
LMCT	Ligand-naar-metaal ladingstransfer
LPD	Laser-fosforscheerm (<i>Laser Phosphor Display</i>)
MCP	Microkanaalplaat (<i>Micro Channel Plate</i>)
MLCT	Metaal-naar-ligand ladingstransfer
MMCT	Metaal-naar-metaal ladingstransfer
NRV	Niet-reduceerbare voorstelling
OLED	Organische led (<i>Organic Light-emitting diode</i>)
pc-LED	Fosforconversie led (<i>Phosphor Converted LED</i>)
PL	Fotoluminescentie (<i>Photoluminescence</i>)
RE	Zeldzame aarde (<i>Rare Earth</i>)

RGB	Rood - groen - blauw
RH	Relatieve vochtigheid (<i>Relative Humidity</i>)
RV	Reduceerbare voorstelling
SEM	Rasterelektronenmicroscop (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
TMA	Trimethylaluminium
TFEL	Dunne film EL (<i>Thin Film EL</i>)
TL	Thermoluminescentie
tl	<i>Tube luminescent</i>
TM	Transitiemetaal
UV	Ultraviolet
UVA	Lange-golf UV ($\lambda = 315 - 400$ nm)
VUV	Vacuüm UV ($\lambda < 200$ nm)
WPE	<i>Wall-plug efficiency</i>
XAS	X-stralenabsorptiespectroscopie
XRD	X-stralendiffractie (<i>X-Ray Diffraction</i>)
YAG	Yttriumaluminiumgranaat ($Y_3Al_5O_{12}$)

Deel I
Theorie

1

Inleiding

1.1 Nomenclatuur

Er komen in de natuur veel verschillende soorten luminescentie voor. Een aantal welgekende voorbeelden zijn fluorescerende mineralen, het poollicht of lichtgevende organismen zoals verschillende kwallen en vuurvliegjes. Al even divers zijn de technologische toepassingen van luminescentie die gaan van verlichting, over beeldschermen tot medische beeldvorming.

De Duitse natuurkundige en wetenschapshistoricus Eilhard Wiedemann was in 1888 de eerste die de term *Luminescenz* of luminescentie gebruikte als verzamelnaam voor alle lichtgevende fenomenen die niet worden veroorzaakt door de temperatuur. De zogenaamde zwarte straler waarvan de spectrale radiantie wordt beschreven door de wet van Planck,

$$I(\nu, T) = \frac{2h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (1.1)$$

is dus een vorm van lichtemissie die *geen* luminescentie is. De zon, smeulend hout en de gloeidraad in een gloeilamp zijn zwarte stralers. In tegenstelling tot het emissiespectrum van een zwarte straler, dat uit een brede band bestaat en in stijgende temperatuur van rood gloeiend, geel, wit tot blauw gloeiend gaat, bestaat het emissiespectrum bij luminescentie uit enkele discrete lijnen of dunne banden waardoor een riante weelde aan verschillende kleuren koud licht optreden, zowel in de natuur als in het laboratorium.

Er wordt met andere woorden een onderscheid gemaakt tussen gloeiend (*incandescent*) of heet licht en luminescentie of koud licht.

Een luminescent materiaal moet alvorens het licht zal uitzenden, eerst geëxciteerd worden. De aard van het excitatiemechanisme bepaalt de naam die aan het fenomeen gegeven wordt. Ook dit onderscheid werd voor het eerst gemaakt door Wiedemann [1]:

- Fotoluminescentie (PL): Luminescentie in vaste stoffen of moleculen die geëxciteerd worden door licht zelf. Dit hoeft niet noodzakelijk zichtbaar licht te zijn, maar kan bijvoorbeeld ook ultraviolette straling (UV) zijn.
- Thermoluminescentie (TL): Lichtemissie die veroorzaakt wordt door het opwarmen van een materiaal. Hoewel dit door temperatuur gedreven wordt, is dit een totaal ander mechanisme dan bij een zwarte straler. De energie die uitgezonden wordt, werd voor het verwarmen door een niet-gespecificeerd excitatiemechanisme in het luminescent materiaal opgeslagen. Temperatuur is dus niet de excitatiebron en de temperatuurstijging zorgt er enkel voor dat de opgeslagen energie vrijkomt.

- Elektroluminescentie (EL): Wanneer er licht ontstaat bij een elektrische ontlading, bijvoorbeeld in gassen of bij doorgang van een elektrische stroom door een vaste stof of vloeistof.
- Triboluminescentie: Luminescentie die ontstaat wanneer kristallen worden onderhevig aan een druk of gebroken worden. Mechanoluminescentie, fractoluminescentie en piezoluminescentie zijn varianten op dit fenomeen.
- Kristalloluminescentie: Deze vorm van luminescentie vindt plaats tijdens de kristallisatie van een vloeibare oplossing. Lyoluminescentie doet zich voor wanneer kristallen opgelost worden.
- Chemoluminescentie: Wanneer er licht vrijkomt tijdens een chemische reactie spreekt men van chemoluminescentie.

Later zijn er nog vele benamingen bijgekomen. Deze zijn niet noodzakelijk onafhankelijk van elkaar of van de oorspronkelijke zes termen van Wiedemann [1, 91]:

- Kathodeluminescentie (CL, eng. *Cathodoluminescence*): Lichtemissie ten gevolge van de impact van een elektronenbundel op een materiaal.
- Anodoluminescentie: Lichtemissie ten gevolge van de impact van positieve ionen op een materiaal. Ook ionoluminescentie genoemd.
- Radioluminescentie: Luminescentie ten gevolge van de blootstelling van een materiaal aan ioniserende straling. Als het om röntgenstraling gaat, wordt dit ook wel röntgenoluminescentie genoemd.
- Sonoluminescentie: Als er licht vrijkomt bij de passage van intense geluidsgolven door een vloeistof.
- Pyroluminescentie: Luminescentie bij blootstelling aan een vlam.
- Bioluminescentie: Luminescentie in een levend organisme. Alle bioluminescente fenomenen zijn vormen van chemoluminescentie.
- Galvanoluminescentie: Dit doet zich voor bij de passage van een elektrische stroom door een waterige oplossing zoals bij bepaalde elektrolyseprocessen.

Een luminescent materiaal wordt ook een fosfor genoemd. Verder wordt er onderscheid gemaakt tussen fluorescentie en fosforescentie. Ook dit onderscheid wordt toegeschreven aan Wiedemann. Bij fluorescentie is de lichtemissie enkel zichtbaar gedurende de excitatie. Bij fosforescentie of persistente luminescentie blijft de lichtemissie nog zichtbaar nadat de excitatie is stopgezet (*afterglow*)¹.

¹Bij luminescentie in moleculen zijn fluorescentie en fosforescentie anders gedefinieerd. Enige omzichtigheid is dus geboden.

1.2 Historiek

De oudste geschriften over luminescentie werden gevonden in China en dateren van 10 à 15 eeuwen voor de christelijke jaartelling, ten tijde van de Shang-dynastie. Hierin wordt de luminescentie van glimwormen en vuurvliegen vernoemd. Er zijn geen geschriften over luminescentie gevonden uit het oude Egypte en de Soemerische en Babylonische beschavingen. Deze leemte is eerder te wijten aan een gebrek aan registratie dan aan een gebrek aan observatie. Uit de Griekse en Romeinse beschavingen werden naast een klein aantal vernoemingen over vuurvliegen, meerdere geschriften over een atmosferische ontlading (elektroluminescentie) die bekend stond als *ignis lambens* teruggevonden. Het was ook een Griek, Anaximenes, die rond 500 v.Chr. voor het eerst *het licht van de zee* (afkomstig van micro-organismen, bioluminescentie) vernoemt. Voor de Romeinen was zeeluminescentie, afkomstig van micro-organismen of van wat later St-Elmo's vuur zal genoemd worden (een ander type atmosferische ontlading), een slecht voorteken [1].



Eilhard Wiedemann
(1852-1928) [89].

In de daarop volgende eeuwen werden verschillende vormen van luminescentie en nieuwe luminescente materialen en organismen ontdekt. Tijdens de middeleeuwen is het echter niet tot een systematische, wetenschappelijke studie van het fenomeen gekomen. Hiervoor moest de mensheid wachten tot de wetenschappelijke revolutie die plaatsvond op het einde van de renaissance.

De eerste gekende wetenschappelijke benadering van het fenomeen geschiedde in de 17^e eeuw, na de ontdekking van de steen van Bologna door Vincenzo Casciarolo in 1602. De Italiaanse schoenmaker en amateur-alchemist vond een gesteente met het mineraal bariet (BaSO_4) in de buurt van Bologna. Na verhitting van het mineraal in een poging om er goud van te maken, stelde hij vast dat het daglicht werd *opgeslorpt* door het mineraal om later, als het donker was, terug *uitgestuurd* te worden. Men gaf de naam fosfor aan het fenomeen, afgeleid van het Griekse *phosphorus* wat ochtendster of lichtdrager betekent. Het staat vast dat de persistente luminescentie afkomstig was van een bariumsulfide (BaS) gastrooster. Recent onderzoek heeft uitgewezen uit dat de activator Cu^+ was [24, 52]. De steen van Bologna was wellicht de eerste synthetische fosfor. Een gedetailleerde beschrijving van hoe de steen van Bologna bereid werd, was het werk van de naar Italië geëmigreerde Fransman Pierre Potier (Poterius) die als fysisch werkte onder de Franse koning (1625). Het chemisch element fosfor dat later, in 1669, werd geïsoleerd uit urine door de Duitse alchemist Hennig Brand kreeg dezelfde naam omdat het licht geeft als het oxideert, d.w.z. chemoluminescent is. Deze ambiguïteit zorgt tot op de dag van vandaag voor verwarring aangezien er in een fosfor (luminescent materiaal) helemaal geen fosfor (element 15) hoeft te zitten [1].

Door de ontdekking van de steen van Bologna veroverde luminescentie zijn plaats in de wetenschap. In het vervolg van de 17^e eeuw worden nieuwe lichtgevende levensvormen en fosforescente mineralen, zowel in de natuur als product van chemische processen, ontdekt. Fosforescerende mineralen in het bijzonder spreken tot de verbeelding van de alchemisten aangezien deze mineralen, mits hun vermogen *het gouden zonlicht* op te slaan, wel eens het pad naar de legendarische steen der wijzen kunnen verlichten. Verschillende alchemisten

bundelen hun kennis in lijvige verslagen. Noemenswaardig en vooruitstrevend is het werk van Robert Boyle, het enige lid van de vooraanstaande *Royal Society of London* die een gedenkwaardige studie van luminescentie maakte. Hij deed zeer grondig experimenteel onderzoek naar de luminescentie in diamant, rottend hout en lichtgevende vissen. Bovendien ontdekte hij fosfor (element 15) onafhankelijk van Brand. Op het einde van de 17^e eeuw waren op kristalloluminescentie na al alle zes de types luminescentie van Wiedemann ontdekt en beschreven. Ondanks de inspanningen komt men voorlopig nog niet veel verder dan beschrijven en opsommen en bleef er een esoterische sfeer rond luminescentie hangen. Een dieper begrip van de uiteenlopende fenomenen is nog veraf [2].

In de 18^e eeuw, de eeuw van de rede, worden verschillende essays geschreven over luminescentie. Het wetenschappelijke raakt meer en meer ontkoppeld van het mystieke. Dankzij de ontwikkeling van de elektriciteitsleer kan veel onderzoek worden gedaan naar elektroluminescentie, het zogenaamde elektrisch licht. In 1786 werd akte gemaakt van een groen licht bij het snel kristalliseren van kaliumsulfaat (K_2SO_4) uit oplossing, kristalloluminescentie was ontdekt. Deze tijdsperiode kenmerkt zich ook door de onenigheid tussen de aanhangers van de golf- en deeltjestheorieën voor licht. Onder degenen die zich bezig hielden met luminescentie was de deeltjestheorie erg populair aangezien men een persistent luminescent materiaal beschreef als een spons voor licht die de lichtdeeltjes opslaat in zijn porieën om later, als het donker is, deze traag los te laten.

In de 19^e eeuw volgden de belangrijke ontdekkingen elkaar op. In het begin van de eeuw zat men echter met de handen in het haar, want hoewel er reeds veel geweten was over de verschillende soorten luminescentie, zag men geen enkel verband tussen de verschillende fenomenen. Onder impuls van de beroemde mineraloog en grondlegger van de kristallografie René Just Haüy beloofde het Frans instituut voor wiskunde en fysica een geldprijs aan degene die het verband tussen de verschillende fenomenen kon vinden. Deze prijskamp leverde twee opmerkelijke essays op. Het eerste, de winnaar van de geldprijs, was van de Fransman Jean Philibert Dessaignes. Hij maakte in zijn werk voor het eerst een duidelijk onderscheid tussen kortdurende en langdurende luminescentie. Bovendien kon hij experimenteel aantonen dat het licht, geproduceerd door bepaalde vissen afkomstig is van een chemische reactie. Een tweede interessant werk was dat van de Duitser Placidus Heinrich. Hij maakte in zijn werk voor het eerst een onderscheid tussen luminescentie, afkomstig van organische en anorganische materialen.

Dat de luminescente eigenschappen van een materiaal beïnvloed worden door het toevoegen van metaalozuiverheden werd reeds vermoed door Benjamin Wilson in de 18^e eeuw. Wilhelm Osann slaagde er in de jaren 1830 in om fosforen van verschillende kleuren te maken door kleine hoeveelheden sulfides van arseen, antimoon of kwik toe te voegen aan het basismateriaal, gemalen oesterschelpen, alvorens het te verhitten. Tezamen met Wach, die metaaloxides toevoegde aan bariet en celestiet ($SrSO_4$), kunnen zij de ontdekkers van luminescentie door metaalozuiverheden genoemd worden. Deze ontdekking werd geformaliseerd in 1886-1887 door Auguste Verneuil die luminescentie onderzocht in calciumsulfide (CaS) en opnam in zijn handel in synthetische edelstenen. Zijn methode om robijn ($Al_2O_3:Cr^{3+}$) te synthetiseren is ongetwijfeld het meest bekend².

²Deze notatie wordt veel gebruikt in dit vakdomein. Het betekent aluminiumoxide (Al_2O_3) met een kleine hoeveelheid chroom (Cr^{3+}) onzuiverheden. Deze vervangen het Al^{3+} in het kristalrooster en zorgen voor de karakteristieke rode luminescentie.



Sir George Stokes
(1819-1903) [91].

Door de ontwikkeling van de spectroscopie kon men rond de eeuwwisseling op een gerichtere manier onderzoek doen naar licht. De Schot David Brewster en de Fransman Alexandre-Edmond Becquerel³ kunnen als pioniers beschouwd worden op het vlak van spectroscopie van fosforen. Becquerel was één van de eersten om te erkennen dat veel luminescente materialen zich het beste laten exciteren door het recent ontdekte ultraviolette (UV) licht. Het was George Stokes die in 1852 met de vaststelling kwam dat het uitgezonden licht altijd een langere golflengte heeft dan het geabsorbeerde licht. Dit belangrijk gegeven staat thans bekend als de Stokesverschuiving of de wet van Stokes. Hij was ook de eerste om de term *fluorescentie* te gebruiken, vernoemd naar het mineraal fluoriet (CaF_2) dat vaak luminescent is. Fluoriet werd reeds in de 16^e eeuw ontdekt en gebruikt als additief bij het smelten van ertsen waarvan het zijn naam haalt (van het Latijnse *fluere* wat vloeien betekent). Het element fluor werd ook naar het mineraal fluoriet vernoemd. Een mijlpaal in de geschiedenis van luminescentie was de benoeming van het fenomeen. Hiervoor was het wachten tot 1888 wanneer Wiedemann zijn *Über Fluorescenz und Phosphorescenz* publiceert in *Annalen der Physik* [89].

De ontwikkeling van de kwantumtheorie, waarvoor het startschot werd gegeven door Max Planck in 1900, veranderde het hele denken over luminescentie. Men zag een verband met het foto-elektrisch effect en begon verklaringen te zoeken op elektronisch niveau. Het configurationele coördinaatmodel, het standaardmodel voor luminescentie, werd in de jaren 1920-1930 ontwikkeld door de groep van Robert Pohl in Duitsland, in samenwerking met Frederick Seitz in de Verenigde Staten. De naziwetenschappers Johannes Stark en Philipp Lenard leverden zeer belangrijk en vooruitstrevend werk op vlak van luminescentie. Naast het toepassen van de jeugdige kwantummechanische principes op de theorie van luminescentie, onderzochten zij systematisch de invloed van verschillende metaalozuiverheden in gastmaterialen. Zij waren de eersten om ook zogenaamde zeldzame aardmetalen⁴ toe te voegen om de luminescentie te activeren [1, 2].

De ontwikkeling van de kwantumtheorie, waarvoor het startschot werd gegeven door Max Planck in 1900, veranderde het hele denken over luminescentie. Men zag een verband met het foto-elektrisch effect en begon verklaringen te zoeken op elektronisch niveau. Het configurationele coördinaatmodel, het standaardmodel voor luminescentie, werd in de jaren 1920-1930 ontwikkeld door de groep van Robert Pohl in Duitsland, in samenwerking met Frederick Seitz in de Verenigde Staten. De naziwetenschappers Johannes Stark en Philipp Lenard leverden zeer belangrijk en vooruitstrevend werk op vlak van luminescentie. Naast het toepassen van de jeugdige kwantummechanische principes op de theorie van luminescentie, onderzochten zij systematisch de invloed van verschillende metaalozuiverheden in gastmaterialen. Zij waren de eersten om ook zogenaamde zeldzame aardmetalen⁴ toe te voegen om de luminescentie te activeren [1, 2].

Na de Tweede Wereldoorlog evolueerde het onderzoek naar luminescentie grondig dankzij de vooruitgang in de vastestoffysica, optische spectroscopie van vaste stoffen en het begrip van transitietaal- en zeldzame-aardionen. Het gegeven dat deze zeldzame-aardionen voor efficiënte luminescentie zorgen, trok ook de aandacht van de industrie. Bij de Nederlandse firma Philips werkte de jonge wetenschapper George Blasse. Zijn werk resulteerde in de productie van tl-lampen, gebaseerd op zeldzame aardluminescentie die voor het eerst op de markt kwamen in 1980⁵.

³Alexandre-Edmond was de zoon van Antoine César Becquerel die ook onderzoek deed naar luminescentie. Aan deze familietraditie kwam een einde toen zoonlief, Antoine-Henri Becquerel in 1896 per ongeluk radioactiviteit ontdekte bij zijn onderzoek naar de luminescentie in uraniumzouten. Hij werd hierdoor de bekendste Becquerel en kreeg hiervoor in 1903 de Nobelprijs.

⁴Zeldzame aarden (eng. *rare earths*, RE) is een verzamelnaam voor de elementen in de lanthanidereeks (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) plus scandium (Sc) en yttrium (Y). Hoewel zeldzame aarden mineralogisch bekeken niet zeldzaam zijn, hun abundantie in de aardkorst is namelijk vergelijkbaar met die van Cu, Ni, Zn, Cr, ..., is het erg moeilijk ze te ontginnen en isoleren. Bovendien beschikt China over een bijna-monopolie met 95% van de wereldproductie hetgeen de prijs van RE's niet ten goede komt (de prijs voor EuF_3 , 99.9% bedraagt 44300€/kg in vergelijking met 39420€/kg voor Au (09/05/2012)) [56, 58, 87, 88].

⁵Tot dan waren tl-lampen (sinds 1938) uitsluitend gebaseerd op luminescentie van transitietalen.

1.3 Doel

In deze verhandeling wordt op zoek gegaan naar groene fosforen die zich lenen voor verlichtings- en beeldschermtoepassingen. Dit kan als ledfosfor (eng. *LED, Light-Emitting Diode*) zijn voor verlichting of voor het achtergrondlicht (eng. *backlight*) in LCD -schermen (eng. *liquid Crystal Display*) of als conversiefosfor in laser-fosforschermen. Hierbij scant een laserstraal de achterkant van het scherm af zoals een kathodestraal dit doet in CRT's (eng. *Cathode Ray Tube*). Op iedere subpixel bevindt zich een fosfor die het laserlicht converteert in de gewenste kleur. Er bestaan ook projectortypes waar fosforen (laser)licht omzetten in de primaire kleuren om alzo een beeld te vormen. Opdat een fosfor geschikt is voor deze veeleisende toepassingen moet aan zes voorwaarden voldaan zijn [25]:

1. De fosfor moet een voldoende smalle emissieband hebben opdat een verzadigde kleur (in dit geval groen) verkregen wordt.
2. Het materiaal moet optimaal exciteerbaar zijn met het spectrum van de excitatiebron (led of laser).
3. De luminescente eigenschappen (emissie- en excitatiespectrum, kwantumefficiëntie) van een goede kandidaat zijn thermisch stabiel.
4. De kwantumefficiëntie moet hoog zijn.
5. Er mag geen verzadiging optreden bij hoge excitatiefluxen.
6. De fosfor moet chemisch stabiel zijn.

Deze voorwaarden leggen ernstige beperkingen op aan de mogelijke materialen. Daarom is het zinnig om bestaande groene fosforen aan een grondige studie te onderwerpen en af te toetsen welke de beperkingen zijn en op welke vlakken het mogelijk is deze materialen te optimaliseren. Na een grondige literatuurstudie werden vier kandidaten geselecteerd, voornamelijk op basis van hun kleur (emissiespectrum) en excitatiespectrum, waarbij een excitatie tussen 390 en 450 nm als richtpunt gekozen werd:

1. $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$
2. $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$
3. $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$
4. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$

In dit werk zullen deze oxonitridosilicaten (kortweg oxynitrides, nummers 1 en 2) en thio-gallaten (nummers 3 en 4) grondig onder de loep genomen worden en zal beslecht worden of zij in hun geoptimaliseerde vorm al dan niet geschikt zijn om toegepast te worden in de verlichtings- of beeldschermtechnologie. Het is de bedoeling om hun prestaties terug te brengen op hun fundamentele, fysische eigenschappen.

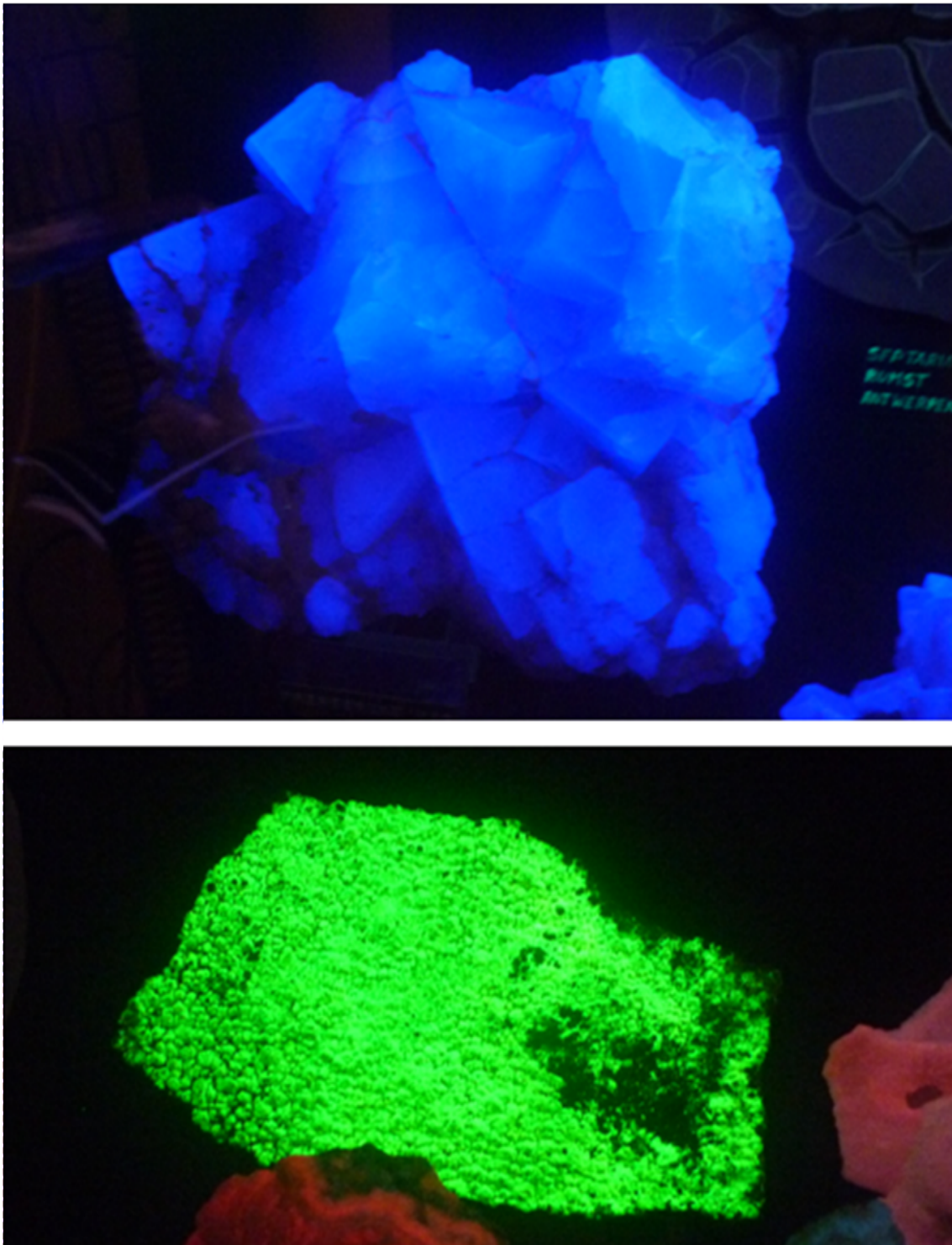
1.4 Opbouw

In hoofdstuk 2 wordt de theorie achter (foto)luminescentie in anorganische vaste stoffen uiteengezet. Er werd bewust gekozen om naast de beschrijvende inleiding even stil te staan bij de onderliggende fysische wetmatigheden, gedictieerd door de kwantummechanica. Dit zou moeten toelaten om luminescentie in een bredere context van atoom-, molecuul- en vastestoffysica te appreciëren. Vervolgens, in hoofdstuk 3, wordt de lezer ervan overtuigd dat luminescentie ook alomtegenwoordig is in zijn dagelijkse omgeving. De voornaamste toepassingen worden overlopen. Daarna wordt aangevat met het experimentele gedeelte. Na een overzicht van de gebruikte experimentele technieken en onderzoeksmethodes in hoofdstuk 4, wordt beschreven hoe de vier hierboven vernoemde fosforen gemaakt werden, in welke mate zij geoptimaliseerd konden worden en in hoeverre zij dienst kunnen doen als conversiefosfor in veeleisende toepassingen (hoofdstukken 5, 6, 7, 8, 9). Ter afsluiting worden enkele commerciële fosforen onderzocht (hoofdstuk 10). In hoofdstuk 11 worden de belangrijkste resultaten samengevat en valt het finale verdict voor de kandidaatmaterialen. In de appendices wordt ten slotte nog even halt gehouden bij de werking van het menselijk oog en kleurensicht. Dit leert hoe licht en kleur kunnen gekarakteriseerd worden op mensenmaat, een kennis die op verschillende plaatsen in deze tekst wordt toegepast.

Hieronder is het periodiek systeem der elementen weergegeven. De elementen die de onderzochte fosforen opbouwen, zijn ingekleurd. Deze kleurencode dient tevens als legende voor de verschillende kristalmodellen die voorkomen in dit werk.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114 Fl	115	116 Lv	117	118

*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr



Figuur 1.1 – Foto's van fluorescerende mineralen, geëxciteerd door UV-licht. Boven: Fluoriet (CaF_2). De blauwe emissie is afkomstig van zeldzame-aardonzuiverheden. Onder: Autuniet ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$). De groene emissie is afkomstig van het UO_2^{2+} -ion (uranyl). Luminescentie van hexavalent uranium (U^{6+}) werd reeds door Sir George Stokes onderzocht in de jaren 1850 [3, 92].

2

Fysische Grondslagen

2.1 Anorganische luminescentie

In veel gevallen bestaat een luminescent materiaal uit een isolator of een halfgeleider met een grote verboden zone waarin één of meerdere soorten transitiemetaal-, lanthanide- of actinide¹-ionen zijn ingebracht. De dopantconcentraties liggen in dit vakdomein opvallend hoog, niet zelden tot enkele procenten, in vergelijking met bijvoorbeeld de elektronica waar dopantconcentraties typisch verschillende grootteordes lager liggen bij de ontwikkeling van halfgeleidercomponenten [66]. Hoewel zowel de aard van het gastrooster (de isolator) als de dopantionen de optische karakteristieken van de uiteindelijke fosfor bepalen, zijn het de onzuiverheidsionen die, al dan niet rechtstreeks, geëxciteerd worden en radiatief vervallen met luminescentie tot gevolg. Luminescente centra, zoals de hierboven beschreven dopantionen, worden activatoren genoemd. In tabel 2.1 worden de verschillende types activatoren opgesomd. De classificatie wordt gemaakt op basis van de aard van de elektronische transitie.

De emissie- en absorptiespectra van vrije transitiemetaal- (TM) of zeldzame aardionen (RE) zijn zoals voor alle vrije atomen en ionen lijnspectra. Bovendien zijn de $d \rightarrow d$ en $f \rightarrow f$ -transities pariteitsverboden (regel van Laporte) waardoor de emissie- en absorptielijnen zeer zwak zijn. De effecten van incorporatie in een gastrooster zijn [65]:

- Een verbreding van de transities tot banden ten gevolge van de koppeling met trillingen van het gastrooster (een dynamische effect). Dit effect wordt beschreven in §2.2.
- Een verandering van de energie van de transities en een opheffing van de ontarding door het kristalveld (Starkeffect, een (elektro)statisch effect). Hiervoor wordt doorverwezen naar §2.3 en §2.4.
- Een opmenging van de initiële en finale toestanden met golffuncties van tegengestelde pariteit waardoor de regel van Laporte niet meer strikt opgaat waardoor $d \rightarrow d$ en $f \rightarrow f$ -transities gedeeltelijk toegelaten worden. De selectieregels worden besproken in §2.5.

Hieronder zal het mechanisme achter (foto)luminescentie uiteengezet worden. Hoewel het kwantitatief meestal niet tot de juiste resultaten leidt, slaagt het configuratiele coördinaatmodel erin inzicht te scheppen in de fenomenologie van luminescentie door op betrekkelijk eenvoudige wijze enkele karakteristieke kenmerken te verklaren.

¹Vermits alle actiniden radioactief zijn, worden ze zelden gebruikt in deze context.

Tabel 2.1 – Verschillende soorten elektronische overgangen die mogelijk aanleiding geven tot luminescentie [2].

Transitie	Voorbeeld centrum	Opmerking
$1s \leftrightarrow 2p$	F-centrum (kleurcentrum)	Gebonden elektron in halidevacature.
$ns^2 \leftrightarrow nsnp$	Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ⁺ , ...	
$nd^{10} \leftrightarrow nd^9(n+1)s^1$	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Au ⁺	
$d \leftrightarrow d$	Mn ²⁺	Transitiemetalen.
$f \leftrightarrow f$	Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Sm ³⁺ , ...	Lanthaniden en actiniden.
$4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$	Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Pr ³⁺ , Yb ²⁺ , ...	Lanthaniden.
Intramoleculair	VO ₄ ³⁻ , WO ₄ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻	
$\pi \leftrightarrow \pi^*$, $n \leftrightarrow \pi^*$		Organische moleculen.

2.2 Configuratiele coördinaatmodel

2.2.1 Born-Oppenheimerbenadering

Een vereenvoudiging die in het configuratiele coördinaatmodel gemaakt wordt, is dat enkel het complex, gevormd door het dopantion, tezamen met zijn dichtste naburen, de liganden, beschouwd wordt. Op deze manier wordt het aantal trillingsmodes sterk verkleind. Er wordt immers abstractie gemaakt van het volledige kristalrooster door enkel het complex over te houden.

Om de Schrödingervergelijking van het beschouwde complex met M kernen en N elektronen,

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}}_0 \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \left[\sum_{\alpha=1}^M \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \right. \\
 &+ \left. \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \right) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\
 &= E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \tag{2.1}
 \end{aligned}$$

op te lossen in de Born-Oppenheimerbenadering gaat men uit van de volgende ansatz voor de totale golffunctie:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \tag{2.2}$$

met ψ de elektronische en χ de nucleaire golffuncties en \mathbf{r} en \mathbf{R} kortschrift voor respectievelijk de $3N$ - en $3M$ -dimensionale vectoren waarin alle posities \mathbf{r}_i , $i = 1 \dots N$ en \mathbf{R}_α , $\alpha = 1 \dots M$ voorkomen.

De aard van bovenstaande ansatz maakt vergelijking (2.1) scheidbaar in een nucleaire en een elektronische eigenwaardenvergelijking op voorwaarde dat de zogenaamde niet-adiabatische termen,

$$\mathcal{H}_{\text{n-ad}} = \sum_{\alpha=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \left(2 \nabla_\alpha \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \nabla \chi(\mathbf{R}) + \chi(\mathbf{R}) \nabla_\alpha^2 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right), \tag{2.3}$$

verwaarloosd worden. Deze benadering kan gerechtvaardigd worden aangezien de kernmassa, die meerdere grootteordes groter is dan de elektronmassa ($M_\alpha \gg m_e$), in de noemer voorkomt waardoor deze termen verschillende ordes kleiner zullen zijn dan hun elektronische tegenhangers. In deze benadering is de Schrödingervergelijking dus scheidbaar in een elektronische en een nucleaire eigenwaardenvergelijking. Door de elektronische eigenwaardenvergelijking,

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \right) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right] \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.4)$$

op te lossen, en dit kan in principe benaderend met kwantummechanische veeldeeltjestech-
nieken, verkrijgt men energie-eigenwaarden (E_m , met overeenkomstige veeldeeltjesgolffuncties ψ_m) waarin de kernposities (\mathbf{R}_α , $\alpha = 1 \dots M$) voorkomen als parameters. De elektrostatische kern-kernrepulsie is via (2.4) reeds verrekend in de energie-eigenwaarden E_m . In de (E, \mathbf{R}) -ruimte bekomt men op deze manier verschillende zogenaamde Born-Oppenheimeroppervlakken $E_m(\mathbf{R})$. De \mathbf{R} -waarde die de energie $E_m(\mathbf{R})$ minimaliseert, \mathbf{R}_0 , komt overeen met de evenwichtsposities van de kernen. Om vervolgens de vibrationele toestanden te bekomen, dient men de nucleaire eigenwaardenvergelijking op te lossen op ieder Born-Oppenheimeroppervlak.

2.2.2 Nucleaire eigenwaardenvergelijking

Op het m^e Born-Oppenheimeroppervlak is de nucleaire eigenwaardenvergelijking:

$$\left(\sum_{\alpha=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_m(\mathbf{R}) \right) \chi_{m\mu}(\mathbf{R}) = \epsilon_{m\mu} \chi_{m\mu}(\mathbf{R}). \quad (2.5)$$

De elektronische eigenwaarde treedt hierin dus op als potentiële energiterm. De massagereduceerde coördinaten $q_{\alpha'}$ worden geïntroduceerd. Deze stellen de afwijkingen t.o.v. de evenwichtsposities voor:

$$q_{\alpha'} = \sqrt{M_{\alpha'}} \left(R_{\alpha'} - R_{\alpha'_0} \right). \quad (2.6)$$

De index α' ($\alpha' = 1 \dots 3M$) die werd gebruikt, loopt over alle componenten (x , y , z) van de vectoren, gelabeld met α ($\alpha = 1 \dots M$). Hiermee wordt (2.5):

$$\left(\sum_{\alpha'=1}^{3M} -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_{\alpha'}^2} + E_m(\mathbf{q}) \right) \chi_{m\mu}(\mathbf{q}) = \epsilon_{m\mu} \chi_{m\mu}(\mathbf{q}). \quad (2.7)$$

De Taylorontwikkeling van de potentiële energie rond de evenwichtswaarde $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ is

$$E_m(\mathbf{q}) = E_m(\mathbf{0}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha'=1}^{3M} \sum_{\beta'=1}^{3M} \mathcal{K}_{\alpha'\beta'} q_{\alpha'} q_{\beta'} + \mathcal{O}(q^3) \quad (2.8)$$

met

$$\mathcal{K}_{\alpha'\beta'} = \left. \frac{\partial^2 E_m(\mathbf{q})}{\partial q_{\alpha'} \partial q_{\beta'}} \right|_{\mathbf{q}=\mathbf{0}} \quad (2.9)$$

de positief definitie, symmetrische krachtmatrix. De componenten hiervan zijn dominant ten opzichte van hogere-ordetermen op voorwaarde dat \mathbf{q} voldoende dicht bij de evenwichtswaarde $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ blijft.

De matrix $\mathcal{K}_{\alpha'\beta'}$ kan gediagonaliseerd worden door een orthogonale coördinatentransformatie. De matrix van basisovergang is opgebouwd uit de eigenvectoren van \mathcal{K} . De nieuwe coördinaten, $Q_{\alpha'}$, worden de *normale coördinaten* van het complex genoemd. In deze basis wordt (2.5) tot op tweede orde in Q :

$$\sum_{\alpha'=1}^{3M} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_{\alpha'}^2} + \frac{1}{2} K_{\alpha'} Q_{\alpha'}^2 \right) \chi_{m\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{Q}) = \epsilon_{m\boldsymbol{\mu}} \chi_{m\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{Q}). \quad (2.10)$$

waarin $K_{\alpha'}$ de eigenwaarden van de krachtmatrix zijn. Door over te gaan naar de normale coördinaten en de reeksontwikkeling van E_m af te breken op tweede orde werd het oorspronkelijke probleem ontkoppeld in $3M$ lineaire harmonische oscillatoren. Vandaar dat dit de *harmonische benadering* wordt genoemd. De oplossing voor iedere oscillator wordt gegeven door [7]:

$$\epsilon_{\alpha'\mu_{\alpha'}} = \left(\mu_{\alpha'} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\alpha'} \quad \text{met} \quad \omega_{\alpha'}^2 = K_{\alpha'} \quad (2.11)$$

$$\chi_{\alpha'\mu_{\alpha'}}(Q_{\alpha'}) = \sqrt{\frac{1}{\mu_{\alpha'}! 2^{\mu_{\alpha'}}} \sqrt{\frac{K_{\alpha'}}{\pi \hbar \omega_{\alpha'}}}} e^{-\xi^2/2} H_{\mu_{\alpha'}}(\xi) \quad \text{met} \quad \xi(Q_{\alpha'}) = \sqrt{\frac{K_{\alpha'}}{\hbar \omega_{\alpha'}}} Q_{\alpha'} \quad (2.12)$$

waarbij $\mu = 0, 1, 2, \dots$ en $H_{\mu}(\xi)$ de Hermite-polynomen zijn.

De oplossingen van vergelijking (2.5) zijn dan:

$$\epsilon_{m\boldsymbol{\mu}} = E_m(\mathbf{R}_0) + \sum_{\alpha'=1}^{3M} \epsilon_{\alpha'\mu_{\alpha'}} \quad (2.13)$$

$$\chi_{m\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{R}) = \prod_{\alpha'=1}^{3M} \chi_{\alpha'\mu_{\alpha'}}(Q_{\alpha'}) \quad (2.14)$$

waarin $\boldsymbol{\mu} = (\mu_{\alpha'})$, $\alpha' = 1 \dots 3M$ de bezettingsgetallen zijn.

Bij ieder Born-Oppenheimeroppervlak, overeenkomstig met een elektronisch energieniveau met kwantumgetal m , horen dus meerdere vibrationele energieniveaus. Ieder vibrationeel energieniveau wordt gekarakteriseerd door de kwantumgetallen $\mu_{\alpha'}$ ($\alpha' = 1 \dots 3M$). Van deze $3M$ vrijheidsgraden corresponderen er drie met een translatie van het massamiddelpunt en drie met een rotatie van het gehele complex waarbij de overeenkomstige frequenties 0 zijn. Er blijven dus $3M - 6$ vrijheidsgraden (α') over die corresponderen met interne bewegingen van het complex. Dit zijn de *normale trillingsmodes*.

2.2.3 Configuratiele coördinaat

In het configuratiele coördinaatmodel of Mott-Seitzmodel wordt slechts één vibrationele mode beschouwd, namelijk de mode waarbij alle liganden in fase naar en weg van het optische centrum bewegen. Dit wordt de *breathing mode* of *symmetrische rek* genoemd.

Deze ingreep vereenvoudigt bovenstaande vergelijkingen aanzienlijk vermits er slechts één α' overblijft per Born-Oppenheimeroppervlak. Een bijkomend voordeel van dit model is dat de vooreerst $3M$ -dimensionale energieoppervlakken in de $3M + 1$ -dimensionale (E, Q) -ruimte zich herleiden tot een ééndimensionaal energieoppervlak (kromme) in een tweedimensionale (E, Q) -ruimte hetgeen visueel voorgesteld kan worden. De normale coördinaat die overeenkomt met de *breathing mode* wordt de *configurationele coördinaat* genoemd.

Hoewel het configurationele coördinaatmodel de werkelijkheid geweld aandoet door de te grove vereenvoudiging door slechts één vibratiemode in rekening te brengen, slaagt het erin om enkele experimentele resultaten op een zeer eenvoudige en intuïtieve manier kwalitatief te verklaren.

Vermits nog steeds in de harmonische benadering gewerkt wordt, zijn de energiekrommen parabolen. In de elektronische grondtoestand is dit:

$$E_g(Q) = \frac{1}{2}K_g(Q - Q_0)^2 \quad (2.15)$$

en in de geëxciteerde toestand:

$$E_e(Q) = \frac{1}{2}K_e(Q - Q_0 - \Delta Q)^2 + \Delta E \quad (2.16)$$

Waarbij K_g en K_e de (positieve) krachtconstanten zijn:

$$K_g = \left. \frac{\partial^2 E_g}{\partial Q^2} \right|_{Q=Q_0} \quad \text{en} \quad K_e = \left. \frac{\partial^2 E_e}{\partial Q^2} \right|_{Q=Q_0+\Delta Q} \quad (2.17)$$

wegens de Taylorreeks. Het nulpunt van de energieschaal legt men conventioneel bij de elektronische grondtoestand. Verder zijn ΔQ en $\Delta E = E_e(Q_0 + \Delta Q)$ positieve constanten die de relatieve positie van de geëxciteerde toestand E_e t.o.v. de grondtoestand E_g vastleggen. Deze constanten volgen dus uit de oplossing van de elektronische eigenwaardenvergelijking. Fysisch is ΔQ gerelateerd aan de ruimtelijke expansie van de elektronenwolk ten gevolge van de excitatie. Het verschil tussen de krachtconstanten is afkomstig van de grotere spatiale overlap tussen de golf functies van de dopant met zijn naburen na excitatie. De door parabolen benaderde potentiële energieoppervlakken zijn weergegeven in figuur (2.1).

De nucleaire eigenfuncties (2.12) vereenvoudigen in dit geval tot:

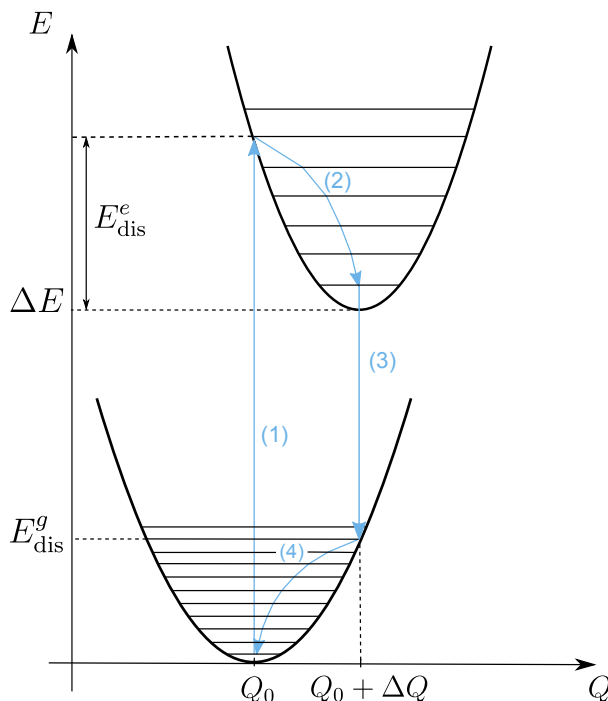
$$\chi_{(g/e)\mu}(Q) = \sqrt{\frac{1}{\mu!2^\mu}} \sqrt{\frac{K_{g/e}}{\pi\hbar\omega}} e^{-\xi^2/2} H_\mu(\xi) \quad \text{met} \quad \xi(Q) = \sqrt{\frac{K_{g/e}}{\hbar\omega}} Q \quad (2.18)$$

met energieniveaus

$$\epsilon_{g\mu} = \left(\mu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_g \quad \text{met} \quad \omega_g^2 = K_g \quad (2.19)$$

$$\epsilon_{e\mu} = \Delta E + \left(\mu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_e \quad \text{met} \quad \omega_e^2 = K_e \quad (2.20)$$

De equidistante vibrationele energieniveaus zijn ook weergegeven in de figuur. In het beschreven model kan de interactie tussen de elektronen (energieniveaus $E(Q)$) en vibraties (energieniveaus ϵ) bestudeerd worden.



Figuur 2.1 – Configurationele coördinaatdiagram. Voorstelling van excitatie- en emissieprocessen.

2.2.4 Stokesverschuiving

Als het optisch centrum geëxciteerd wordt, bijvoorbeeld door absorptie van een ultraviolet foton, gebeurt dit op een tijdschaal kleiner dan picoseconden [62]. Dit komt overeen met de verticale pijl (1) in figuur 2.1. Pas na excitatie zullen de omringende kernen een nieuwe positie innemen ten gevolge van de geëxpandeerde elektronenwolk. Deze relaxatie wordt in het configurationele coördinaatdiagram voorgesteld door (2). De reden waarom de tijdschaal van de elektronische excitatie veel groter is dan de tijdschaal van de nucleaire relaxatie en de totale excitatie dus in twee stappen gebeurt, berust op het grote massaverschil tussen kernen en elektronen (een factor 1000 – 100 000) en wordt het Franck-Condon principe genoemd. Na verloop van tijd zal de geëxciteerde toestand radiatief vervallen naar een elektronische grondtoestand (3). Na de fotonemissie herstelt het rooster zich terug in zijn oorspronkelijke vorm (4).

Uit deze beschrijving blijkt dat er een energieverschil is tussen het geabsorbeerde foton (E_{exc}) en het geëmitteerde foton (E_{em}). Deze energieverschuiving wordt de Stokesverschuiving genoemd en is een rechtstreeks gevolg van de koppeling tussen elektronen en fononen. Het energieverschil wordt tijdens de relaxatieprocessen (2) en (4) gedissipeerd door multifononemissie. De Stokesverschuiving wordt ook experimenteel waargenomen en de grootte hiervan is afhankelijk van de elektron-fononkoppeling.

Voor de eenvoud wordt nu verondersteld dat de grondtoestand en de geëxciteerde toestand dezelfde vibrationele energieniveaus kennen, dus $K_g = K_e = K$. Als E_{exc} de energie is van het geabsorbeerde foton, kan de potentiële energie van de geëxciteerde toestand (2.16)

geschreven worden als (zie figuur 2.1):

$$E_e(Q) = \frac{1}{2}K(Q - Q_0 - \Delta Q)^2 + E_{\text{exc}} - \frac{1}{2}K\Delta Q^2 \quad (2.21)$$

$$= E_{\text{exc}} + \frac{1}{2}K(Q - Q_0)^2 - K\Delta Q(Q - Q_0) \quad (2.22)$$

$$= E_{\text{exc}} + \frac{1}{2}K(Q - Q_0)^2 - A\hbar\omega\sqrt{\frac{K}{\hbar\omega}}(Q - Q_0) \quad (2.23)$$

waar gebruik werd gemaakt van (2.11) en de dimensieloze constante

$$A = \sqrt{\frac{K}{\hbar\omega}}\Delta Q \quad (2.24)$$

werd ingevoerd. De constante A geeft een maat voor de elektron-roosterkoppeling van het luminescente centrum. Conventioneel wordt deze koppeling beschreven door de Huang-Rhys parameter:

$$\mathcal{S} = \frac{A^2}{2} = \frac{1}{2}\frac{K}{\hbar\omega}\Delta Q^2 = \frac{E_{\text{dis}}}{\hbar\omega} \quad (2.25)$$

Als het systeem na excitatie in een vibrationele toestand n terecht komt, geldt wegens (2.11):

$$E_{\text{dis}} = \mathcal{S}\hbar\omega = \epsilon_{e\mu} - \Delta E = \hbar\omega\left(\mu + \frac{1}{2}\right). \quad (2.26)$$

\mathcal{S} is dus het gemiddeld aantal fononen dat uitgezonden wordt bij de optische transitie. Als met andere woorden beide elektronische energieniveaus dezelfde krachtconstante hebben, is het energieverlies in het relaxatieproces $\mathcal{S}\hbar\omega$ per parabool. De Stokesverschuiving is dus:

$$\Delta E_S = E_{\text{exc}} - E_{\text{em}} = (2\mathcal{S} - 1)\hbar\omega. \quad (2.27)$$

Als de parabolen een verschillende kromming hebben, is dit:

$$\Delta E_S = \left(\mathcal{S}_g - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_g + \left(\mathcal{S}_e - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_e \quad (2.28)$$

Vermits het verschil

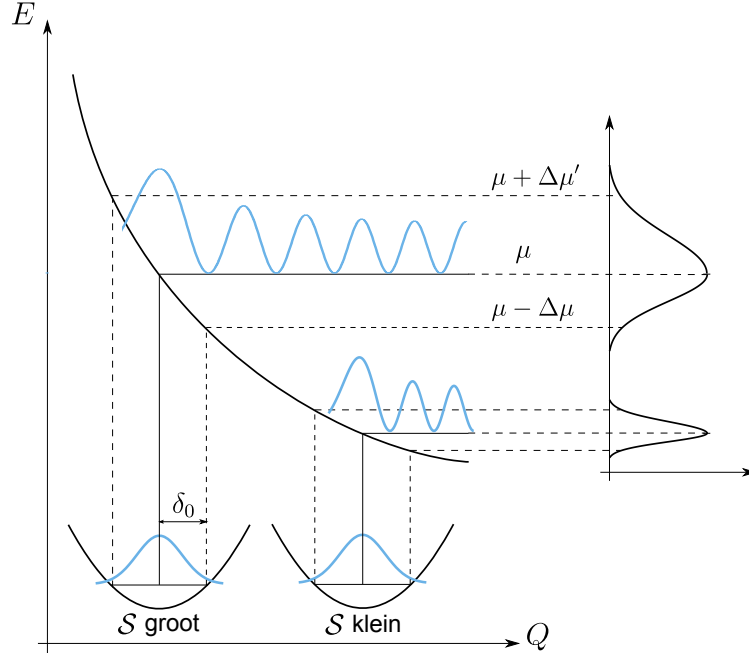
$$E_e(Q) - E_g(Q) = E_{\text{exc}} - K\Delta Q(Q - Q_0) \quad (2.29)$$

lineair is in $(Q - Q_0)$ wordt dit *lineaire koppeling* genoemd.

2.2.5 Bandbreedte

De breedte van de absorptie- en emissiebanden is zowel afhankelijk van de Huang-Rhys parameter als van de temperatuur. In deze paragraaf wordt de breedte van de absorptieband berekend binnen het configurationele coördinaatmodel. De breedte van de emissieband wordt volledig analoog berekend.

In figuur (2.2) zijn enkele waarschijnlijkheidsdichtheden $|\chi(Q)|^2$ getekend. De transitie-waarschijnlijkheid is evenredig met het kwadraat van de overlap tussen $\chi_{g\nu}$ en $\chi_{e\mu}$. Vermits de eigenfuncties (2.12) pieken bij de klassieke reflectiepunten is het duidelijk dat een elektron in zijn vibrationele grondtoestand het meest waarschijnlijk geëxciteerd wordt naar het niveau dat de bovenste parabool snijdt bij Q_0 . Dit is de onderliggende kwantummechanische reden voor het Franck-Condonprincipe. In de figuur is ook te zien hoe de



Figuur 2.2 – Waarschijnlijkheidsdichtheden $|\chi(Q)|^2$ van de harmonische oscillator (blauw) voor $\nu = 0$, $\mu = 5$ en $\mu = 10$. Systemen met hogere S geven aanleiding tot bredere banden. De schalen in de figuur werden zodanig gekozen opdat dit goed zichtbaar zou zijn.

absorptiebandbreedte afhangt van de grootte van ΔQ en dus de grootte van S .

Als het elektron zich in de vibrationele grondtoestand bevindt, is zijn golffunctie, χ_{g0} , een Gaussiaan met breedte $\delta_0 = \sqrt{\hbar\omega/K_g}$. Bij $T = 0$ zal enkel deze toestand bevolkt zijn. Door de eindige breedte van dit niveau zullen er verschillende verticale elektronische transitie mogelijk zijn. Zo komt de overgang bij $Q = Q_0 + \delta_0$ bijvoorbeeld uit bij de toestand (e , $\mu - \Delta\mu$) (zie figuur 2.2). In de parabool van de geëxciteerde toestand geldt:

$$\frac{1}{2}K_e\Delta Q^2 = \left(\mu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{2}K_e(\Delta Q - \delta_0)^2 = \left(\mu - \Delta\mu + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (2.31)$$

$$\frac{1}{2}K_e(\Delta Q + \delta_0)^2 = \left(\mu + \Delta\mu' + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega. \quad (2.32)$$

Door de eerste vergelijking van de tweede en de derde af te trekken en de termen in δ_0^2 te verwaarlozen ($\delta_0 \ll \Delta Q$) vindt men:

$$K_e\Delta Q\delta_0 \approx \Delta\mu\hbar\omega \approx \Delta\mu'\hbar\omega. \quad (2.33)$$

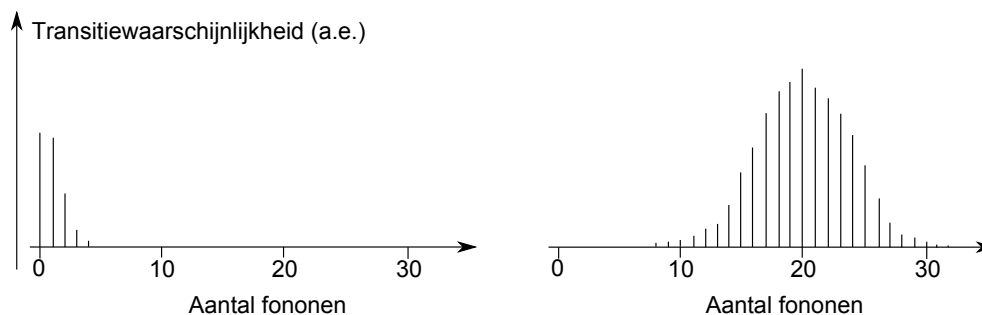
Waardoor de bandbreedte voor $K_g = K_e$:

$$\Gamma(0) \approx (\Delta\mu + \Delta\mu')\hbar\omega \quad (2.34)$$

$$\approx 2\hbar\omega\sqrt{2S} \quad (2.35)$$

is, waarbij (2.25) gebruikt werd. Bij eindige temperaturen zullen ook vibrationele toestanden waarvoor $\nu \neq 0$ bezet zijn. De breedte die met deze toestanden overeenkomt is:

$$\delta_\nu^2 = \delta_0^2(1 + 2\nu). \quad (2.36)$$



Figuur 2.3 – Berekende spectrale vormen in het configuratieve coördinaatmodel voor $S = 2$ en $S = 20$ [2].

De bevolking van de vibrationele toestanden wordt gegeven door de Boltzmannverdeling. De gemiddelde kwadratische breedte kan hiermee berekend worden²:

$$\langle \delta^2 \rangle = \delta_0^2 \frac{\sum_{\nu=0}^{\infty} (1 + 2\nu) \exp\left(-\frac{\nu\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\nu\hbar\omega}{k_B T}\right)} = \delta_0^2 \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}. \quad (2.37)$$

Voor eindige temperatuur geldt dus:

$$\Gamma(T) \approx 2\hbar\omega \sqrt{2S \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}}. \quad (2.38)$$

Voor materialen met een lage koppeling S domineert de zogenaamde nul-fononlijn het absorptiespectrum. Dit is de lijn waarbij $\mu = \nu = 0$. Als S groter wordt, verkleint de bijdrage van deze lijn en worden de vibrationele zijbanden³ almaar belangrijker. De energieën liggen steeds een veelvoud van $\hbar\omega$ boven de nul-fononlijn. Bij eindige temperaturen kan er ook een transitie plaatsvinden van een $(g, \nu \neq 0)$ naar de $(e, \mu = 0)$ -toestand als S voldoende klein is. De energie hiervan is lager dan de energie van de nul-fononlijn en deze banden worden anti-Stokes zijbanden genoemd. In figuur 2.3 worden de in het configuratieve coördinaatmodel berekende spectrale vormen voor een materiaal met lage ($S = 2$) en hoge ($S = 20$) Huang-Rhys parameter weergegeven.

2.3 Kristalveldtheorie

In het bovenstaande werden elektronische energieniveaus als gekend beschouwd. Zij laten zich bepalen door, met behulp van kwantummechanische veeldeeltjestechnieken, vergelijking (2.4) op te lossen. Relativistische effecten kunnen echter niet meer verwaarloosd worden voor f -blok elementen hetgeen de complexiteit van de berekeningen nog vergroot [53]. Als men echter over de energieniveaus van het vrije ion beschikt, is het mogelijk te voorspellen wat er met deze niveaus gebeurt bij incorporatie in het gastrooster a.d.h.v. de symmetrie van de omringing van dit ion.

De invloed van het gastrooster op de luminescentie-eigenschappen van een fosfor wordt beschreven door de kristalveldtheorie (eng. *crystal field theory*, CFT), een theorie waarbij de elektrostatische interactie van de liganden met het centrale onzuiverheidsatoom het

²Eenvoudig door gebruik te maken van $\frac{d}{dx} \ln f(x) = \frac{1}{f(x)} \frac{df(x)}{dx}$.

³Men spreekt van banden vermits er in realiteit een veelheid aan eigenmodes voorkomen en niet enkel de *breathing mode*. Bij de nul-fononlijn worden geen fononen gecreëerd waardoor die wel als een scherpe lijn voorkomt.

uitgangspunt vormt. CFT werd in de jaren '30 van vorige eeuw ontwikkeld door de natuurkundigen Hans Bethe en John Hasbrouck Van Vleck om de kleuren en magnetische eigenschappen van transitie-metaalcomplexen te verklaren. In de jaren '40 werd een meer geavanceerde theorie ontwikkeld, de ligandveldtheorie (eng. *ligand field theory*, LFT), een uitbreiding van CFT met moleculaire orbitaaltheorie die in tegenstelling tot CFT ook in staat is om chemische binding in de beschouwde complexen te beschrijven. Vermits het in deze context vooral relevant is om luminescentie te beschrijven, eerder dan chemische binding, beperkt onderstaande uiteenzetting zich tot kristalveldtheorie.

Als een ion in een kristalrooster wordt gebracht, zal er een Coulombinteractie plaatsvinden tussen het ion met ladingsdichtheid $\rho_0(\mathbf{r})$ en de lading van de liganden met dichtheid $\rho(\mathbf{r})$, dit wordt de *kristalveldinteractie* genoemd. De elektrostatiche potentiaal, geassocieerd met het kristalveld is:

$$V_{cf}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.39)$$

waarbij de integraal loopt over het gedeelte van het kristal waarmee rekening wordt gehouden. De totale hamiltoniaan van het ion in de vaste stof bestaat algemeen uit vier termen:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{ion}} + \hat{\mathcal{H}}_{so} + \hat{\mathcal{H}}_{cf} + \hat{\mathcal{H}}_z. \quad (2.40)$$

De termen $\hat{\mathcal{H}}_{so}$, $\hat{\mathcal{H}}_{cf}$ en $\hat{\mathcal{H}}_z$ stellen respectievelijk de spin-baankoppeling, kristalveld- en Zeemaninteractie voor, gegeven door [13]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{so} = \sum_i \frac{\lambda_i}{\hbar^2} \hat{\ell}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (2.41)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{cf} = \int \rho_0(\mathbf{r}) \hat{V}_{cf}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.42)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_z = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}. \quad (2.43)$$

In wat volgt zullen de Zeemaninteractie en eventuele hyperfijninteracties buiten beschouwing gelaten worden.

De bijdrage $\hat{\mathcal{H}}_{\text{ion}}$ is de hamiltoniaan van het vrije, ongestoorde ion. Hierin zitten de Coulombinteracties tussen de kern en de verschillende elektronen, alsook de elektron-elektronrepulsiebijdragen^{4,5}:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ion}} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{j < i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \right) \quad (2.44)$$

$$= \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} \quad (2.45)$$

$$= \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{CF} + \hat{U}_{RS} \quad (2.46)$$

waarbij de som gaat over de elektronen in het ion. In de laatste lijn werd de elektron-elektronrepulsiehamiltoniaan opgesplitst in twee termen. De eerste term is een zo groot

⁴Deze hamiltoniaan is niet dezelfde als de hamiltoniaan in (2.1). De hamiltoniaan in (2.1) bevat de tweedeeltesinteracties tussen alle elektronen en kernen in het complex. In \mathcal{H}_{ion} komen enkel de interacties van de elektronen en de kern van het ion voor, de interacties met nabuurelektronen en -kernen worden gecumuleerd in het kristalveld V_{cf} .

⁵De notatie is enigszins verwarrend. $\hat{\mathcal{H}}_{cf}$ (kleine, cursieve letters) is de bijdrage van het kristalveld aan de totale hamiltoniaan, U_{CF} (grote, rechte letters) is de bijdrage van het centrale veld, een bijdrage die er ook is bij het vrije ion/atoom, aan de totale hamiltoniaan.

Tabel 2.2 – Typische groottes van de verschillende energiebijdragen voor $3d$ - en $4f$ -ionen in vaste stoffen [13].

	$\langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{ion}} \rangle$	$\langle \hat{\mathcal{H}}_{so} \rangle$	$\langle \hat{\mathcal{H}}_{cf} \rangle$
$3d$	0.85 – 4.5 eV	8.5 – 85 meV	0.85 – 8.5 eV
$4f$	8.5 – 50 eV	85 – 430 meV	≈ 25 meV

mogelijk sferisch symmetrisch deel van \hat{U}_{ee} , \hat{U}_{CF} , het centrale veld. De tweede term, \hat{U}_{RS} , is de niet-sferisch symmetrische rest die aanleiding geeft tot de termsplitsingen. De spin-baaninteractie is ook aanwezig in het vrije ion. Afhankelijk van de relatieve groottes van \hat{U}_{RS} en $\hat{\mathcal{H}}_{so}$ bevindt men zich in een verschillend perturbatieschema [63, 68].

- Russel-Saunders- of LS -koppelingsschema: $\langle \hat{\mathcal{H}}_{so} \rangle \ll \langle \hat{U}_{RS} \rangle$. De totale orbitale- en spinimpulsmomenten \mathbf{L} en \mathbf{S} zijn behouden grootheden:

$$\mathbf{L} = \sum_i \boldsymbol{\ell}_i \quad \text{en} \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i. \quad (2.47)$$

De spin-baaninteractie koppelt de angulaire momenten \mathbf{L} en \mathbf{S} verder tot een totaal angulair moment \mathbf{J} :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.48)$$

hetgeen aanleiding geeft tot multipletten $^{2S+1}L_J$.

- jj -koppelingsschema: $\langle \hat{U}_{RS} \rangle \ll \langle \hat{\mathcal{H}}_{so} \rangle$. De afzonderlijke

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i \quad (2.49)$$

zijn behouden grootheden. Deze koppelen vervolgens tot

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i. \quad (2.50)$$

wat aanleiding geeft tot termen $(j_1 \dots j_N)_J$.

Voor het volledige complex wordt een analoge onderverdeling gemaakt. Afhankelijk van het type optisch centrum is een andere interactie dominant. Beschouw een dopant waarvoor het LS -schema opportuun is. De keuze van het perturbatieschema voor het complex hangt af van de relatieve groottes van de verschillende bijdragen [9, 64]:

- Zwak kristalveld: $\langle \hat{\mathcal{H}}_{cf} \rangle \ll \langle \hat{\mathcal{H}}_{so} \rangle \ll \langle \hat{U}_{RS} \rangle$.
- Intermediair kristalveld: $\langle \hat{\mathcal{H}}_{so} \rangle \ll \langle \hat{\mathcal{H}}_{cf} \rangle \ll \langle \hat{U}_{RS} \rangle$.
- Sterk kristalveld: $\langle \hat{\mathcal{H}}_{so} \rangle \ll \langle \hat{U}_{RS} \rangle \ll \langle \hat{\mathcal{H}}_{cf} \rangle$.

Om het bovenstaande te kwantificeren zijn typische waarden van de verschillende bijdragen uit (2.40) voor TM- en RE -ionen te vinden in tabel 2.2. De eigenlijke berekening van de opsplitsingsenergieën in het kristalveld kan enkel als alle details van de hamiltoniaan

(2.40) gekend zijn en is in de praktijk zeer rekenintensief [53]. Daarentegen is het mogelijk om de ontaarding van de energieniveaus te achterhalen zonder de details van (2.40) te kennen, maar enkel de symmetrie van het kristalveld. Met groepentheorie kan met andere woorden achterhaald worden welke atomaire energieniveaus opsplitsen in het kristalveld mits kennis van de omringing van de optische dopant in het kristalrooster.

De symmetriegroep van het vrije ion is de rotatie-inversiegroep $O(3)$. De subgroep $O^+(3)$ is de groep van zuivere rotaties en is isomorf met $SO(3)$, de groep van alle reële, orthogonale 3×3 -matrices met determinant gelijk aan één. De NRV's⁶ van $O^+(3)$ worden genoteerd als $\mathcal{D}^{(\mathcal{I})}$, die van $O(3)$ als $\mathcal{D}^{(\mathcal{I}+/-)}$, waarbij +/- de pariteit is van de NRV (even/oneven). Alle rotaties over eenzelfde hoek α behoren tot dezelfde klasse en hebben als karakter [64]:

$$\chi^{(\mathcal{I})}(\alpha) = \frac{\sin(2\mathcal{I} + 1) \frac{\alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}. \quad (2.51)$$

Het karakter van de eenheid, E , en tevens de dimensie van de NRV is:

$$\chi^{(\mathcal{I})}(E) = 2\mathcal{I} + 1. \quad (2.52)$$

Door het ion in te brengen in het gaastrooster zal het een symmetrieverlaging ondergaan volgens de symmetrie van zijn roosterpositie, gekarakteriseerd door de puntgroep G . De oorspronkelijke NRV's van $O^+(3)$, $\mathcal{D}^{(\mathcal{I})}$ met \mathcal{I} het relevante angulaair moment, die overeenkomen met de symmetrie-operaties van G zullen in het algemeen geval RV's⁷ van G zijn. Een $2\mathcal{I} + 1$ -dimensionale voorstelling $\mathcal{D}^{(\mathcal{I})}$, beperkt tot G , kan in het algemeen geval gereduceerd worden in een aantal NRV's van G ⁸[64]:

$$\mathcal{D}^{(\mathcal{I})} = \bigoplus_{j=1}^r a_j \Gamma^{(j)} = a_1 \Gamma^{(1)} \oplus a_2 \Gamma^{(2)} \oplus \dots \oplus a_r \Gamma^{(r)} \quad (2.53)$$

met:

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^r N_i \chi(\mathcal{C}_i) \left[\chi^{(j)}(\mathcal{C}_i) \right]^* \quad (2.54)$$

waarbij h de orde van G (het aantal symmetrie-operaties), N_i het aantal groeps-elementen in de klasse \mathcal{C}_i van G , r het aantal NRV's en klassen van G , $\chi^{(j)}(\mathcal{C}_i)$ het karakter van de j^{de} NRV van G voor \mathcal{C}_i en χ het karakter van de beschouwde NRV van $O(3)$ voor de relevante symmetrie-operatie van G zijn. De dimensie van de RV moet gelijk zijn aan de som van de dimensies van de NRV's waarin de RV reduceert:

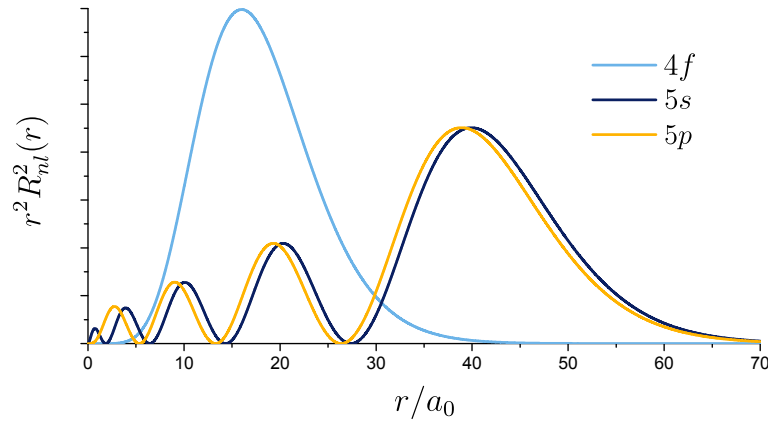
$$2\mathcal{I} + 1 = \sum_{j=1}^r a_j \ell^{(j)} \quad (2.55)$$

met $\ell^{(j)}$ de dimensie van de j^{e} NRV van G . De dimensie van een voorstelling is gelijk aan de ontaarding van het overeenkomstige energieniveau. Als de beperkte voorstelling

⁶Niet-reduceerbare voorstelling.

⁷Reduceerbare voorstelling.

⁸In deze en volgende gelijkaardige vergelijkingen is de gelijkheid slechts geldig op een gepaste gelijkvormigheidstransformatie na, die het linkerlid in blokdiagonale vorm brengt, maar niks aan de fysica verandert.



Figuur 2.4 – Radiale distributiefuncties $r^2 R_{n\ell}(r)$ voor de $4f$, $5s$ en $5p$ -orbitalen. Zoals te zien zijn de elektronen in de onvolledig gevulde $4f$ -schil in zeldzame aarden door de $5s$ - en $5p$ -elektronen afgeschermd van het kristalveld [7].

reduciebel is, zal een opsplitsing van het energieniveau optreden in $\sum_{j=1}^r a_j$ niveaus. Als de voorstelling toch niet reducibel is, d.w.z. als slechts één van de a 's één is en de anderen nul, splitsen de energieniveaus niet op in het kristalveld.

In het bovenstaande hangt de toekenning van het angulair moment \mathcal{I} af van het gebruikte perturbatieschema. Dit kan zowel het totale angulair moment, L , de totale spin, S of het gekoppelde angulair moment J zijn. Vandaar dat de waarde van \mathcal{I} zowel heeltallig als halftallig kan zijn. De twee gevallen vergen een verschillende aanpak.

In het geval van een heeltallige \mathcal{I} is er geen probleem en kan de reductie gewoon uitgevoerd worden met de NRV's van de groep G zoals hierboven beschreven. In het geval van een halftallig spin is het probleem complexer. Beschouw namelijk een rotatie over $\alpha + 2\pi$. Het karakter van de rotatiegroep dat hiermee overeenkomt is:

$$\chi^{(\mathcal{I})}(\alpha + 2\pi) = (-1)^{2\mathcal{I}} \chi^{(\mathcal{I})}(\alpha). \quad (2.56)$$

Voor een halftallige \mathcal{I} -waarde keert het teken van het karakter dus om na rotatie om 2π . Om dit probleem met de meerwaardigheid van de evendimensionale NRV's te omzeilen, wordt er een nieuw groeps-element R ingevoerd dat een rotatie om 2π voorstelt. Dit voldoet dus aan:

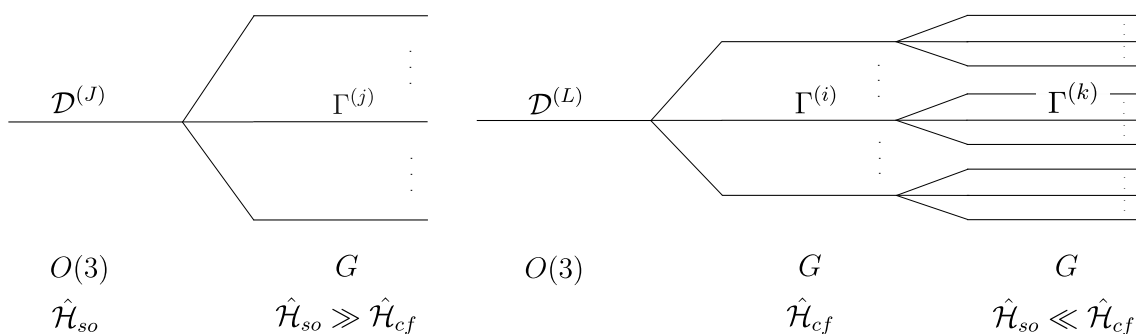
$$R \neq E \quad (2.57)$$

$$R^2 = E \quad (2.58)$$

met E de eenheidsoperator. Op deze manier ontstaat de zogenaamde *dubbelgroep* G^* met dubbel zoveel elementen als de oorspronkelijke groep G . De dubbelgroep G^* heeft niet noodzakelijk dubbel zoveel NRV's als G [64]. Door de NRV's van $O(3)$ te beperken tot G^* en de alzo bekomen RV's te reduceren in de NRV's van de dubbelgroep kan op een analoge manier als hierboven de kristalveldsplitsing bestudeerd worden.

2.3.1 Zwak kristalveld

In dit regime is de opsplitsing van de energieniveaus ten gevolge van het kristalveld klein t.o.v. de opsplitsing ten gevolge van de spin-baankoppeling. Systemen die zich in dit



Figuur 2.5 – Schematische weergave van de kristalveldsplitsing. Links: Zwak kristalveld. Rechts: Intermediair kristalveld.

regime bevinden zijn een bepaald type van de zeldzame-aardgedopeerde anorganische isolatoren. Hierbij zijn het $f \rightarrow f$ -transities die aan de grondslag van de luminescentie liggen. Aangezien de ongevolde $4f$ -schillen diep in de elektronische structuur van de RE-ionen begraven liggen, namelijk onder de gevulde $5s$ - en $5p$ -niveaus (zie figuur 2.4), zijn deze niveaus goed afgeschermd van het kristalveld. Het is dan ook evident dat de invloed van de spin-baankoppeling voor de $4f$ -elektronen aanzienlijk groter is dan de invloed van het kristalveld (zie tabel 2.2).

In het geval van een zwak kristalveld is het kwantumgetal J in de meeste gevallen nog een goed kwantumgetal. Vandaar dat enkel gekeken moet worden naar de opsplitsing van $\mathcal{D}^{(J)}$ voor een bepaald multiplet:

$$\mathcal{D}^{(J)} = \bigoplus_{j=1}^r a_j \Gamma^{(j)}. \quad (2.59)$$

2.3.2 Intermediair kristalveld

Bij een intermediair kristalveld is het kristalveld dominant dan de spin-baaninteractie. Hierdoor zijn L en S nog goede kwantumgetallen. Deze situatie komt voor als transitie-metaalionen met een ongevolde d -schil gebruikt worden als dopant. Hierbij vindt de luminescentie plaats door $nd \rightarrow nd$ -transities ($n = 3, 4, 5$). De d -schillen liggen aan de buitenkant van het ion waardoor het kristalveld daar dominant aanwezig is. Het kristalveld werkt primair in op de orbitale angulaire momenten van de elektronen en pas secundair, via de zwakke spin-baankoppeling, op de spins. Vandaar dat in eerste instantie de opsplitsingen van $\mathcal{D}^{(L)}$ bepaald worden:

$$\mathcal{D}^{(L)} = \bigoplus_{i=1}^r a_i \Gamma^{(i)}. \quad (2.60)$$

De niveaus die hieruit volgen zijn nog $(2S+1)$ -voudig spin-ontaard en zullen nog opsplitsen door de spin-baaninteractie. Om deze verdere opsplitsingen te voorspellen, wordt als eerste stap de reductie van $\mathcal{D}^{(S)}$ in NRV's van de (dubbel)groep $G^{(*)}$ bepaald:

$$\mathcal{D}^{(S)} = \bigoplus_{j=1}^r a_j \Gamma^{(j)}. \quad (2.61)$$

De spin-baan gesplitste niveaus transformeren volgens de directe producten van de niveaus zonder spin-baansplitsing met de reductie uit (2.61). Ieder $(2S + 1)$ -voudig ontaard niveau $\Gamma^{(i)}$ splitst dus nog op volgens:

$$\Gamma^{(i)} \rightarrow \Gamma^{(i)} \otimes \mathcal{D}^{(S)} = \bigoplus_{j=1}^r a_j \left(\Gamma^{(i)} \otimes \Gamma^{(j)} \right) \quad (2.62)$$

$$= \bigoplus_{j=1}^r \bigoplus_{k=1}^r a_j a_k \Gamma^{(k)} \quad (2.63)$$

In figuur 2.5 zijn de kristalveldsplittings schematisch weergegeven voor zowel het geval van een zwak en een intermediair kristalveld. De Tanabe-Sugano diagrammen die op verschillende plaatsen terug te vinden zijn, geven de kristalveldsplittings weer voor verschillende d^n -configuraties in verschillende coördinatiesymmetrieën [2, 3].

2.3.3 Sterk kristalveld

In dit geval is het kristalveld zodanig sterk dat in leidende orde de elektrostatistische interactie \hat{U}_{RS} kan verwaarloosd kan worden. Deze situatie doet zich niet voor in zeldzame-aard geactiveerde materialen.

2.4 Chemische binding

2.4.1 Nefelauxetisch effect

Door een onzuiverheidsion in een rooster te brengen, zullen niet enkel de energie-niveaus opgesplitst worden door het kristalveld, maar vindt er ook een verschuiving van het barycentrum plaats. Deze verschuiving is het gevolg van wat het nefelauxetisch of wolk-expanderend effect genoemd wordt.

De grootte van het nefelauxetisch effect is afhankelijk van de covalentie van de chemische binding tussen de dopant en de liganden. Deze is het grootst als beide atomen een vergelijkbare elektronegativiteit hebben. Bij een covalente binding is er een verhoogde ladingsdichtheid tussen beide atomen. Als het karakter van de binding ionair wordt, zal één van de partners de bindingselektronen naar zich toe trekken en verdwijnt het covalente karakter [71].

Als de binding een hoge graad van covalentie kent, zullen de elektronenwolken aanzienlijk uitzetten in vergelijking met het ongebonden geval. Aangezien de elektronen zo meer bewegingsruimte krijgen, zal de energiebijdrage van hun onderlinge repulsie verkleinen waardoor de energieniveaus lager komen te liggen dan in het vrije atoom [14].

2.4.2 Ladingsoverdracht

Bij ladingsoverdracht (eng. *charge transfer*, CT) wordt er een elektron overgedragen van de ene naar de andere bindingspartner door de absorptie van een foton. Dit kan van een ligand naar het onzuiverheidsion (metaal) zijn (LMCT) of van het metaal naar het ligand (MLCT). Als het ligand eveneens een metaalatoom is, spreekt men van een metaal-naar-metaal-ladingstransfer (MMCT) [2].

Een CT-absorptieband bevindt zich doorgaans in het UV-gebied en is typisch breed en intens. De precieze energie waarbij de band zich voordoet is afhankelijk van de covalentie waardoor het nefelauxetisch effect en een CT-band verwant zijn met elkaar. Hoe groter het covalente karakter van de binding, hoe lager de energie die nodig is om het elektron naar één van de bindingspartners te verplaatsen [14].

2.5 Radiatieve transitie

Bij het configurationele coördinaatmodel werd er zonder meer vanuit gegaan dat er radiatieve transitie plaatsvinden van de een initiële (i) naar een finale (f) elektronische toestand. In deze paragraaf wordt iets dieper ingegaan op het mechanisme achter deze transitie.

Uit tijdsafhankelijke perturbatietheorie weet men dat elektronische transitie kunnen geïnduceerd worden door een storing aan te leggen. Dit wordt in eerste orde beschreven door de gouden regel van Fermi [7, 67]:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \delta(E_f^{\text{tot}} - E_i^{\text{tot}}). \quad (2.64)$$

Hierin is $\rho(E_f)$ de dichtheid aan finale toestanden, zijn $|\Psi_i\rangle$ en $|\Psi_f\rangle$ eigentoestanden van de ongestoorde hamiltoniaan en is $\hat{\mathcal{H}}_1$ de storing. Als de storing veroorzaakt wordt door een elektromagnetisch veld zal er een foton geabsorbeerd of geëmitteerd worden bij een transitie en is⁹:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \sum_i \left(\frac{e}{m_e} \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_i, t) + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}^2(\mathbf{r}_i, t) + eV(\mathbf{r}_i) + \frac{e}{2m_e} g_e \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_i, t) \right) \quad (2.65)$$

in de Coulombijk¹⁰ [69].

In eerste orde kan de term in \mathbf{A}^2 verwaarloosd worden. Voor zichtbare golflengten is dit een goede benadering. In de Coulombijk kan het vectorveld \mathbf{A} in een Fourierreeks ontwikkeld worden^{11, 12}:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=1,2} \left(\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{(0)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} + \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^{(0)*} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)} \right). \quad (2.66)$$

Er gelden analoge betrekkingen voor de elektrische en magnetische velden \mathbf{E} en \mathbf{B} . Door deze expansie in (2.65) te vullen, $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ door $1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ te benaderen, enkele vectoridentiteiten en de Heisenbergvergelijking¹³ voor \mathbf{r} te gebruiken wordt dit:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 \approx \sum_i \left(e \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^{(0)} + \frac{e}{2m_e} (\mathbf{l}_i + g_e \mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{k}}^{(0)} + \frac{1}{2} e \mathbf{r}_i \otimes \mathbf{r}_i : \mathbf{k} \otimes \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^{(0)} \right). \quad (2.67)$$

⁹ \mathbf{A} is de elektromagnetische vectorpotentiaal: $\mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{B}$. De interactiehamiltoniaan wordt bekomen door de substitutie $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + e\mathbf{A}$ te maken in de kinetische energieterm en ook de interactie tussen de elektronspin en het magnetisch veld in rekening te brengen [4, 67].

¹⁰ $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. In deze ijk is V een functie van de ladingsverdeling, maar voor lineaire, isotrope media is de gebonden ladingsdichtheid nul. Bovendien zijn er geen vrije ladingsdragers waardoor ook $V = 0$ kan gesteld worden.

¹¹Aangezien \mathbf{A} voldoet aan de golfvergelijking $\nabla^2 \mathbf{A} = \mu_0 \epsilon_0 n^2 \partial_t^2 \mathbf{A}$.

¹²Er wordt onderscheid gemaakt tussen de energie van een foton met golfgetal \mathbf{k} , $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ en de energie van een vibratie in het complex, $\hbar\omega$.

¹³ $\dot{\mathbf{r}} = -i/\hbar [\mathbf{r}, \hat{\mathcal{H}}]$

De drie termen in deze vergelijking stellen de elektrische dipool ($E1$), magnetische dipool ($M1$) en elektrische kwadrupool ($E2$) bijdragen voor. Hun relatieve transitiesterktes zijn ongeveer $E1 : M1 : E2 \approx 1 : 10^{-5} : 10^{-6}$.

2.5.1 Selectieregels

Het al dan niet nul zijn van de matrixelementen, gevormd door de termen in vergelijking (2.67) en de toestanden $\langle \Psi_f |$ en $|\Psi_i\rangle$ leidt tot selectieregels voor de radiatieve overgangen. Wegens het verschillend transformatiegedrag van de drie termen in (2.67) zijn deze selectieregels niet noodzakelijk driemaal hetzelfde en kan een bepaalde overgang bijvoorbeeld $E1$ -verboden, maar $M1$ -toegelaten zijn. Door het grote verschil in relatieve transitiesterktes zal deze overgang veel minder waarschijnlijk zijn dan een overgang die $E1$ -toegelaten is.

Groepentheorie biedt een algemeen antwoord over het al dan niet nul zijn van matrixelementen van de vorm

$$\langle f_\Gamma | \hat{O}_{\Gamma_1} | g_{\Gamma_2} \rangle. \quad (2.68)$$

Hierin stelt f_Γ een functie voor die transformeert volgens de NRV Γ van de symmetriegroep van het optisch centrum. De andere notaties zijn analoog. Het matrixelement (2.68) is niet noodzakelijk nul indien de NRV Γ voorkomt in de reductie van het direct product $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$. Als Γ niet voorkomt in de reductie van $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$ is (2.68) identisch nul en is de geassocieerde overgang verboden.

In de veelgebruikte dipoolbenadering wordt enkel de eerste term in (2.67) behouden. Of een overgang $E1$ -toegelaten of -verboden is, hangt dus af van het al dan niet nul zijn van het matrixelement

$$\langle \Psi_f | \hat{\mathbf{D}} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\sigma | \Psi_i \rangle \quad (2.69)$$

met $\mathbf{D} = -e \sum_i \mathbf{r}_i$ het elektrische dipoolmoment en $\boldsymbol{\epsilon}_\sigma$ ($\sigma = 1, 2$) de polarisatievector [4, 64]. Als de symmetriegroep de ruimtelijke inversie bevat, zijn de NRV's even (de: *gerade*, g , $+$) of oneven (de: *ungerade*, u , $-$). De elektrische dipooloperator is een polaire vector en transformeert daardoor volgens een oneven NRV. Aangezien $\Gamma_u \otimes \Gamma_u = \Gamma_g$ en $\Gamma_u \otimes \Gamma_g = \Gamma_u$ moeten Ψ_i en Ψ_f een tegengestelde pariteit hebben opdat er $E1$ -transities mogelijk zouden zijn. Dit resultaat is gekend als *de regel van Laporte*. Naast deze regel zijn er nog een tal van andere selectieregels die hier niet worden vernoemd.

Opdat $M1$ -overgangen mogelijk zouden zijn, moet

$$\langle \Psi_f | \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} | \Psi_i \rangle \quad (2.70)$$

verschillend zijn van nul. Hierin is $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e}{2m_e} \sum_i (\hat{\mathbf{l}}_i + g_e \hat{\mathbf{s}}_i)$ het magnetisch dipoolmoment, een axiale vector. Vermits $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ transformeert volgens een even NRV in een inversie-invariante symmetriegroep zullen $M1$ -transities dan enkel mogelijk zijn tussen toestanden met dezelfde pariteit.

2.5.2 Regel van Laporte in een vaste stof

De puntgroep die een dopant op zijn roosterpositie ondervindt, bevat in veel gevallen de ruimtelijke inversie. Vandaar dat de regel van Laporte verwacht wordt en bijvoorbeeld geen $E1$ -overgangen plaatsvinden tussen toestanden met dezelfde pariteit. Aangezien

$f \rightarrow f$ -transities luminescentie veroorzaken in een ruim aanbod van fosforen (zie tabel 2.1) moet de pariteitsselectieregel op een of andere manier (gedeeltelijk) omzeild kunnen worden.

Een eerste mogelijkheid is dat er zich in de buurt van de dopant een onzuiverheid of roosterdefect van andere aard bevindt dat de inversiesymmetrie breekt. Hoewel deze perturbatie mogelijk te klein is om de energieniveaus significant te verschuiven waardoor deze nog steeds kunnen benoemd worden met de NRV's van de schijnbare, hogere symmetrie, is de regel van Laporte niet meer strikt geldig [4].

Een tweede effect dat de regel van Laporte ondermijnt is de elektron-fononkoppeling. In de Born-Oppenheimerbenadering werden de toestanden beschreven door de golffuncties $\Psi_{m\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi_{m\mu}(\mathbf{R})$ dewelke een welbepaalde pariteit hebben. Bij de afleiding werden de niet-adiabatische termen (2.3) verwaarloosd. Door deze toch in rekening te brengen, in perturbatietheorie, mengen de toestanden $\Psi_{m\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ op waardoor de werkelijke eigenfuncties zowel een gedeeltelijk even als oneven karakter verkrijgen [8, 67]:

$$\left| \Psi_{m\mu}^{\text{n-ad}} \right\rangle = \left| \Psi_{m\mu} \right\rangle + \sum_{m'\mu' \neq m\mu} \frac{\langle \Psi_{m'\mu'} | \mathcal{H}_{\text{n-ad}} | \Psi_{m\mu} \rangle}{\epsilon_{m\mu} - \epsilon_{m'\mu'}} \left| \Psi_{m'\mu'} \right\rangle \quad (2.71)$$

Hierdoor kunnen transitie die - op het eerste zicht - door de regel van Laporte verboden zijn toch plaatsvinden. De eigentoestanden zullen dus geen strikte pariteit meer vertonen door de interactie van de elektronische niveaus met het kristalrooster.

2.5.3 Luminescente levensduur

Beschouw een fosfor die na excitatie N_0^* geëxciteerde optische centra bevat. Hoe hoger het aantal geëxciteerde centra, N^* , hoe meer er zullen vervallen. Het vervaltempo is evenredig met het aantal geëxciteerde centra [14]:

$$\frac{dN^*(t)}{dt} = -\Lambda N^*(t) \quad (2.72)$$

met $\Lambda > 0$ de vervalconstante. De oplossing hiervan is:

$$N^*(t) = N_0^* e^{-\Lambda t} = N_0^* e^{-t/\tau} \quad (2.73)$$

waarbij $\tau = 1/\Lambda$, de vervaltijd of (luminescente) levensduur, werd ingevoerd. De halfwaardetijd is $t_{1/2} = \tau \ln 2$.

De levensduur van een geëxciteerde toestand hangt in de eerste plaats af van de transitiewaarschijnlijkheid (2.64) en dus van de selectieregels. Per definitie is [12]:

$$\Lambda = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=1,2} \left| \langle \Psi_f | \hat{\mathcal{H}}_1 | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega_{\mathbf{k}}). \quad (2.74)$$

In tabel 2.3 staan enkele typische vervaltijden voor toegelaten en verboden overgangen.

De levensduur volgens (2.74) voldoet niet noodzakelijk aan een exponentiële vervalwet. Zo kan het bijvoorbeeld zijn dat een vervalcurve uit meerder exponentiële bijdragen bestaat. Het kan ook zo zijn dat een geëxciteerd elektron het optisch centrum verlaat om te vertoeven in de conductieband van het gastmateriaal of in een zogenaamde ladingsval te

Tabel 2.3 – Typische vervaltijden voor verboden en toegelaten overgangen. De spinselectieregel is $\Delta S = 0$ voor $E1$ - en $M1$ -transities in het LS -koppelingsschema. Spinbaankoppeling heft deze selectieregel (gedeeltelijk) op [2].

	Pariteit-toegelaten		Pariteit-verboden $E1$
	$E1$	$M1$	Koppeling met rooster
Spin-toegelaten	5 ns	1 ms	$50 \mu s$
Spin-verboden	$0.5 - 5 \mu s$	100 – 1000 ms	5 – 50 ms

tuumelen. Dit zijn roosterdefecten of onzuiverheden met een hoge elektronaffiniteit. Deze processen vervormen de exponentiële verval dynamica. Ladingsvallen kunnen de levensduur van een toestand merkbaar verlengen en aanleiding tot persistente luminescentie geven.

2.6 Niet-radiatieve transitie

Radiatief verval van een geëxciteerde toestand naar de grondtoestand is niet de enige mogelijkheid om de geabsorbeerde energie kwijt te raken. De meeste materialen zijn niet luminescent. Hierin wordt de geabsorbeerde elektromagnetische energie volledig omgezet in warmte. Zelfs in luminescente materialen vervalt altijd een fractie van de geëxciteerde centra niet-radiatief. De efficiëntie van de luminescentie wordt beschreven door de kwantumefficiëntie.

2.6.1 Niet-radiatieve vervalmogelijkheden

In het configurationele coördinaatmodel is het mogelijk om in te zien hoe deze niet-radiatieve vervalprocessen werken. De voornaamste niet-radiatieve vervalpaden zijn schematisch weergegeven in figuur 2.6.

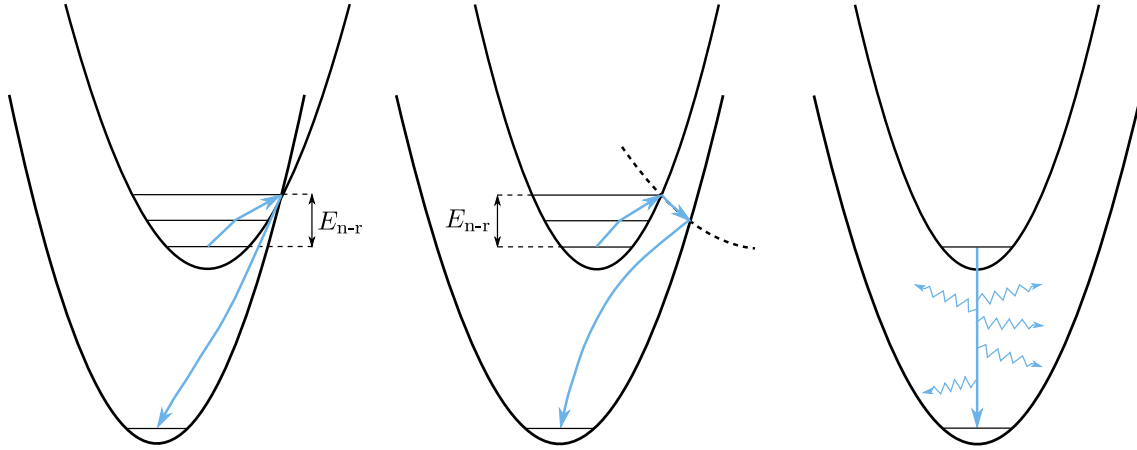
In de linkse figuur kan het aangeslagen elektron niet-radiatief naar de grondtoestand vervallen doordat beide niveaus elkaar kruisen in de (E, \mathbf{q}) -ruimte. Dit is enkel mogelijk als beide energieniveaus een verschillend symmetrielabel hebben (von Neumann-Wigner regel [2, 63]). Er vindt dan een overgang plaats tussen twee bijna-resonante vibrationele niveaus van beide Born-Oppenheimeroppervlakken. Hoe groter \mathcal{S} , hoe groter de kans dat dergelijk verval voorkomt. Dit proces wordt kruisrelaxatie genoemd [2].

In de middelste figuur vindt het niet-radiatief verval plaats door twee bijna-resonante transitie zoals hierboven beschreven. Dit gebeurt via één (of meerdere) intermediair(e) energieniveau(s).

Zelfs als de energieniveaus elkaar niet kruisen, is niet-radiatief verval niet uitgesloten (rechtse figuur). Dit hoger-orde proces wordt multi-fononemissie genoemd. Bij multi-fononrelaxatie vervalt het aangeslagen elektron naar zijn grondtoestand en worden er een gepast aantal roostervibraties gecreëerd die het energieverschil wegdragen.

2.6.2 Kwantumefficiëntie

De kwantumefficiëntie is een belangrijke grootte en geeft een maat voor in hoeverre een fosfor erin slaagt om fotonen efficiënt te converteren. Als N_{exc} het aantal fotonen is dat



Figuur 2.6 – Drie mogelijke niet-radiatieve vervalmechanismen. Links: kruisrelaxatie. Midden: kruisrelaxatie via een intermediair niveau. Rechts: Multi-fononrelaxatie.

invult op de fosfor is:

$$N_{\text{exc}} = N_{\text{refl}} + N_{\text{abs}} \quad (2.75)$$

$$= N_{\text{refl}} + N_{\text{conv}} + N_{\text{n-r}} \quad (2.76)$$

waarbij N_{refl} , N_{abs} , N_{conv} en $N_{\text{n-r}}$ respectievelijk het aantal gereflecteerde, geabsorbeerde, radiatief vervallende en niet-radiatief vervallende fotonen voorstelt. De (interne) kwantumefficiëntie is gedefinieerd als [25]:

$$Q_i = \frac{N_{\text{conv}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{N_{\text{conv}}}{N_{\text{exc}} - N_{\text{refl}}}. \quad (2.77)$$

Voor toepassingen wordt eerder de externe kwantumefficiëntie gebruikt om de bruikbaarheid van een materiaal te kwantificeren. Deze is gedefinieerd als [25]:

$$Q_e = \frac{N_{\text{conv}}}{N_{\text{exc}}}. \quad (2.78)$$

Met niet-radiatief verval is ook een levensduur geassocieerd, $\tau_{\text{n-r}}$. De verval dynamica wordt beschreven door:

$$\left(\frac{dN^*(t)}{dt} \right)_{\text{r} + \text{n-r}} = - \left(\frac{1}{\tau_{\text{r}}} + \frac{1}{\tau_{\text{n-r}}} \right) N^*(t) \quad (2.79)$$

met τ_{r} , de radiatieve levensduur uit (2.72). De interne kwantumefficiëntie kan geschreven worden als de verhouding tussen het radiatieve en totale (radiatieve + niet-radiatieve) vervaltempo [14]:

$$Q_i = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{\text{r}}}{\tau_{\text{n-r}}}}. \quad (2.80)$$

Als $\tau_{\text{n-r}} \gg \tau_{\text{r}}$ ligt Q_i hoog, als $\tau_{\text{n-r}} \ll \tau_{\text{r}}$ ligt Q_i laag en vervallen een groot aantal geëxciteerde centra niet-radiatief.

Zelfs als een fosfor een hoge kwantumefficiëntie heeft, wil dit niet zeggen dat ook de absolute energie-efficiëntie van het conversieproces hoog ligt. Hierbij moet immers rekening gehouden worden met de Stokesverschuiving, het intrinsieke energieverlies.

2.6.3 Thermische quenching

Zoals te zien in figuur 2.6 is er een activatie-energie, E_{n-r} , nodig om niet-radiatief te vervallen via het linkse en middelste pad. Door thermische agitatie kan dit punt bereikt worden. Als $k_B T$ van dezelfde grootte-orde is als E_{n-r} zal niet-radiatief verval een dominante vervalmogelijkheid zijn. Dit gegeven ligt aan de grondslag van wat thermische quenching heet, een plotse afname van de kwantumefficiëntie als een bepaalde temperatuur bereikt wordt. De quenchingtemperatuur, $T_{1/2}$, is gedefinieerd als de temperatuur waarbij de geïntegreerde emissieradiantie de helft is van die bij lage temperatuur waarbij geen thermische quenching plaatsvindt.

Voor kruisrelaxatie kan de temperatuursafhankelijkheid van de kwantumefficiëntie eenvoudig berekend worden. De niet-radiatieve transitiewaarschijnlijkheid per tijdseenheid voor kruisrelaxatie, w_{n-r} , kan berekend worden uit de Boltzmannverdeling [2]:

$$w_{n-r} = s e^{-E_{n-r}/k_B T} \quad (2.81)$$

De factor s in deze uitdrukking wordt berekend door het product te maken van de elektronische transitiewaarschijnlijkheid (2.64) en de zogenaamde frequentiefactor die kan gezien worden als de frequentie waarmee de geëxciteerde toestand de kruising van beide parabolen bereikt. Deze uitdrukking laat toe om de interne kwantumefficiëntie, de verhouding tussen de radiatieve en totale (radiatieve en niet-radiatieve) vervalwaarschijnlijkheidstempo's, te schrijven als [2]:

$$Q_i = \frac{1}{1 + \frac{s}{w_{g \rightarrow e}} \exp \frac{-E_{n-r}}{k_B T}} \quad (2.82)$$

met $w_{g \rightarrow e}$ het transitiewaarschijnlijkheidstempo van de elektronische excitatie.

2.7 Energietransfer

Tot dusver werd telkens verondersteld dat de activator geëxciteerd wordt door zelf een foton te absorberen. Hoewel dit meestal het belangrijkste excitatieproces is, is het niet het enige. Energie kan ook op allerlei manieren doorgegeven worden. Zo kan dit tussen twee dopanten, van hetzelfde of van een verschillend type, plaatsvinden, tussen de conductieband van het gastrooster en de activator of van een andere collectieve roosterexcitatie naar de activator. De theoretische basis voor energietransfer in anorganische materialen werd door Theodor Förster en David L. Dexter eind jaren '40 - begin jaren '50 van vorige eeuw gelegd. De energietransfer tussen twee centra S en A kan symbolisch genoteerd worden als:



Als dit proces gevolgd wordt door radiatief verval van A^* wordt de energietransfer *sensitizing* genoemd en is S de *sensitizer*. Als de activator niet-radiatief vervalt wordt A een *quencher* van S -emissie genoemd [3].

Opdat een energietransfer tussen twee centra kan plaatsvinden, moet aan twee voorwaarden zijn voldaan:

- Het energieverschil voor en na de excitatie moet voor beide centra hetzelfde zijn opdat aan energiebehoud voldaan zou zijn. Er moet dus een spectrale overlap zijn tussen de emissieband van S^* ($g_S(E)$) en de absorptieband van A ($g_A(E)$). Dit is de resonantievoorwaarde.

- Er moet een interactie tussen beide centra bestaan. Deze kan van verschillende aard zijn [3]:
 - Uitwisselingsinteractie. Dit is enkel mogelijk als de golffuncties van beide centra overlappen. Vandaar dat de sterkte van deze interactie exponentieel afneemt met de afstand. Typische afstanden zijn kleiner dan 0.8 nm [62].
 - Elektrische of magnetische multipoolinteractie. De werkingsafstand van deze interactie hangt af van het dominante multipoolmoment. Voor dipooltransities is dit typisch 5 tot 10 nm [62].

Deze voorwaarden zijn samengevat in onderstaande uitdrukking voor de transitiewaarschijnlijkheid [3, 4]:

$$w_{S^* \rightarrow A} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle S, A^* | \hat{\mathcal{H}}_{SA} | S^*, A \rangle \right|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE. \quad (2.84)$$

Hierin stelt de laatste integraal de spectrale overlap voor en werd de interactie $\hat{\mathcal{H}}_{SA}$ niet nader gespecificeerd.

Zelfs als er geen spectrale overlap is tussen twee optische centra is het toch mogelijk dat er energie uitgewisseld wordt. Absorptie of emissie van fononen zorgen er dan voor dat er toch aan behoud van energie wordt voldaan [4].

Naast bovenstaande mechanismen is het ook mogelijk dat een door S uitgezonden foton door A geabsorbeerd wordt. Dit komt in de praktijk minder voor [62].

2.7.1 Concentratiequenching

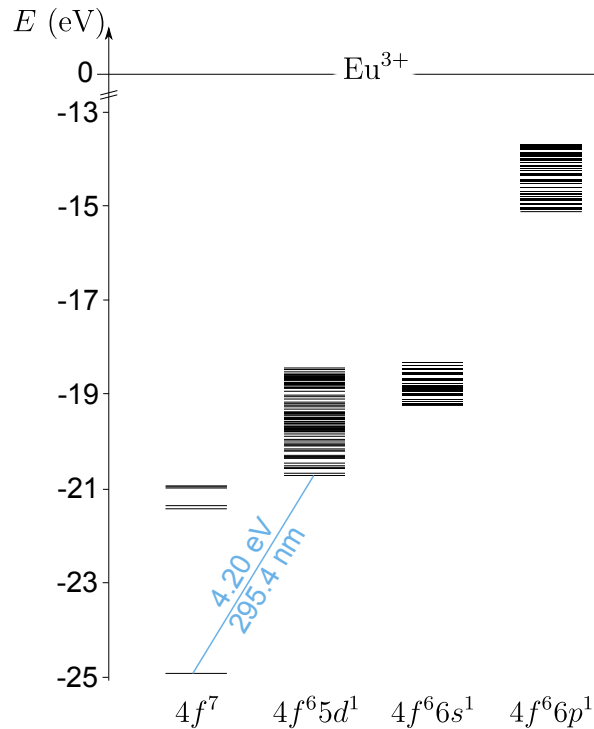
Als de concentratie aan activatorionen vergroot wordt, zal de emissie toenemen aangezien er meer absorberende centra zijn die aan een zekere kwantumefficiëntie licht uitstralen. Op een bepaald punt in de concentratietoename zal de externe kwantumefficiëntie echter niet meer toenemen en zal de emissie beginnen afnemen. Dit fenomeen wordt *concentratiequenching* genoemd. Er zijn hiervoor verschillende mogelijke oorzaken [2]:

- Kruisrelaxatie gaat een dominantere rol spelen bij hogere dopantconcentraties.
- Resonante energietransfer vindt vaker plaats aangezien dopantionen gemiddeld dichter bij elkaar komen te zitten. Hierdoor zal de energie sneller ingevangen worden door niet-radiatieve relaxatiecentra. Deze kunnen van allerlei aard zijn, bijvoorbeeld roosterdefecten, interfaces of kristaloppervlakken.
- Activatorionen clusteren in het kristalrooster of vormen paren die zich gedragen als quenchingcentra.

Concentratiequenching is een belangrijk fenomeen dat vaak beperkingen oplegt aan het absorberend vermogen van een fosfor voor toepassingen.

2.8 Het Eu^{2+} -ion als optisch centrum

Een neutraal Eu-atoom heeft $[\text{Xe}]6s^24f^7$ als elektronenconfiguratie van de grondtoestand. Er bestaan twee verschillende Eu-ionen, namelijk Eu^{2+} en Eu^{3+} met respectievelijke elektronenconfiguraties $[\text{Xe}]4f^7$ en $[\text{Xe}]4f^6$ voor de grondtoestanden. Vermits Eu^{2+} een vooraanstaande rol speelt in dit werk wordt er wat dieper ingegaan op dit ion.



Figuur 2.7 – Energieschema van het vrije Eu^{2+} -ion. De ionisatie-energie ($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + e^-$) bedraagt 24.92 eV [72]. Voor de leesbaarheid werden de verschillende termen en multipletten niet benoemd.

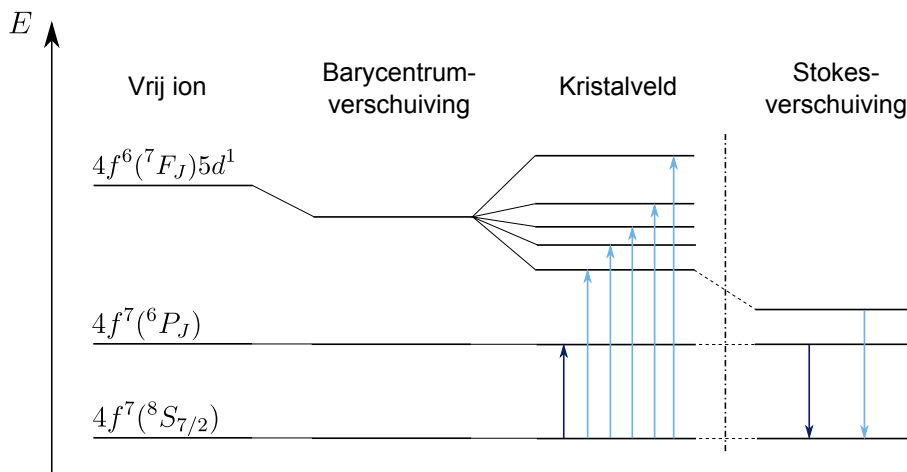
2.8.1 Het vrij Eu^{2+} -ion

De energieschema's van vrije lanthanide-atomen werden in 1968 gepubliceerd door Dieke et al. en zijn sindsdien bekend als Dieke-diagrammen [2]. Het energieschema van een vrij Eu^{2+} -ion is te zien in figuur 2.7. De grondtoestand van Eu^{2+} bestaat uit een $4f^7$ -toestand. Uit de regels van Hund volgt dat de $4f^7$ -configuratie aanleiding geeft tot een ${}^8S_{7/2}$ -grondtoestand. Andere multipletten zijn (in stijgende energie): 6P_J (met $J = 7/2, 5/2, 3/2$) en 6I_J (met $J = 7/2, 9/2, 17/2, 11/2, 15/2, 13/2$). Deze multipletten liggen tussen 3.50 en 4.00 eV boven de grondtoestand [72]. In het vrije ion zijn deze toestanden niet bereikbaar vanuit de grondtoestand wegens de regel van Laporte.

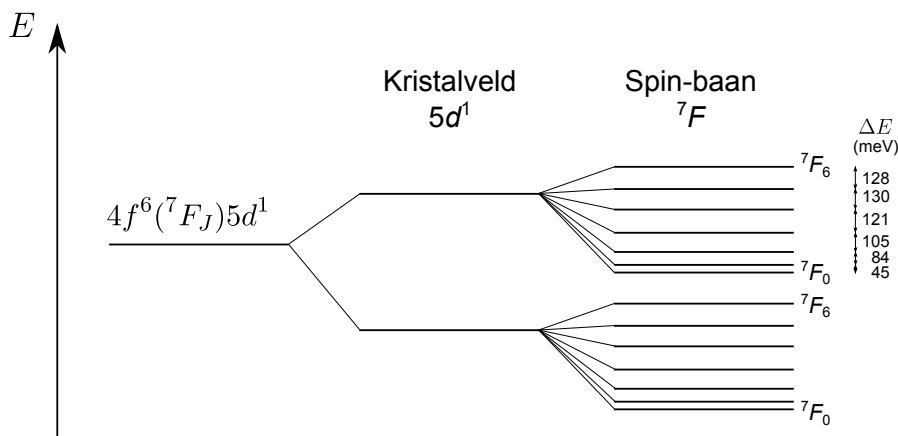
De aangeslagen toestand bestaat uit een $4f^65d^1$ -configuratie die aanleiding geeft tot 8H_J (met $J = 17/2, \dots, 3/2$), 8D_J (met $J = 11/2, \dots, 5/2$), ... multipletten. De transitie met het laagste energieverschil ($4f^7({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1({}^8H_{3/2})$) komt overeen met een ultraviolet foton van 295 nm.

2.8.2 Het Eu^{2+} -ion in een kristal

Door het Eu^{2+} -ion in een kristal te brengen, zal het barycentrum van de verschillende niveaus verschuiven (§2.4) en zullen de energieniveaus opsplitsen door het kristalveld (§2.3). De verschillende effecten zijn samengevat in figuur 2.8 waar ook de Stokes-verschoven emissie (§2.2) weergegeven is. De $4f$ -niveaus, die begraven liggen onder de $5s$ en $5p$ subshillen, ondervinden slechts een kleine invloed van het kristalveld en splitsen zodoende nauwelijks op. Het $5d$ -elektron, dat enkel in de geëxciteerde toestand voorkomt, bevindt zich aan de buitenkant van het ion waardoor het de aanwezigheid van het kristalveld ma-



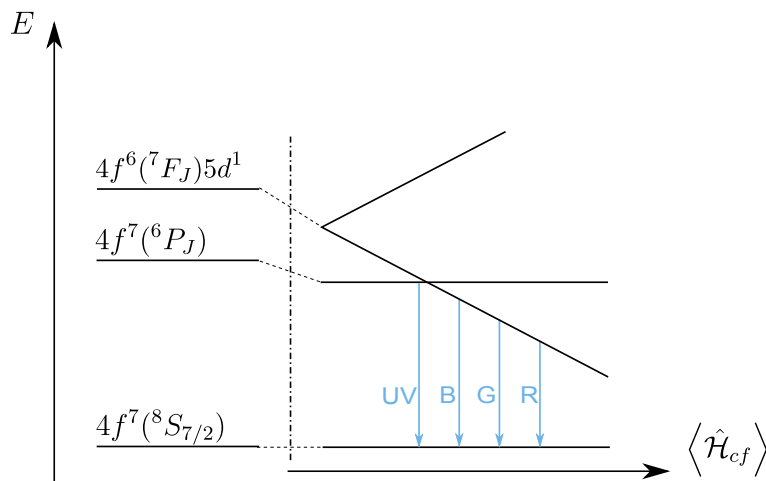
Figuur 2.8 – Invloed van het gastrooster op de energieniveaus van het Eu^{2+} -ion. Rechts werd ook de Stokesverschuiving schematisch weergegeven. De donkerblauwe $4f \rightarrow 4f$ -transities zijn gedeeltelijk pariteitsverboden en veel minder waarschijnlijk dan de toegelaten lichtblauwe $4f \rightarrow 5d$ -transities.



Figuur 2.9 – Illustratie van de spin-baanopsplitsing van de 7F -term, afkomstig van de $4f^6$ core in de geëxciteerde toestand van Eu^{2+} .

ximaal gewaar wordt. De $5d$ -niveaus splitsen bijgevolg merkbaar op.

Onder het $5d$ -elektron bevindt zich nog de $4f^6$ core met 7F -grondtoestand. Deze core is isoelektronisch met het Eu^{3+} -ion. Aangezien deze energieniveaus zeer weinig invloed ondervinden van het kristalveld, is de spin-baanopsplitsing dominant. De geassocieerde opsplitsingsenergieën zijn dus altijd (in goede benadering) dezelfde, ongeacht het gastrooster. In figuur 2.9 is de splitsing van de 7F -term in de multipletten 7F_J weergegeven ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Zoals in de figuur is te zien, vormen deze opgesplitste niveaus een quasi-continuüm. Deze niveaus splitsen vervolgens nog op door kleinere effecten zoals de spin-baankoppeling van het $5d$ -elektron. Bij excitatie kunnen al deze opgesplitste $4f^6 5d^1$ -niveaus bereikt worden. Na de excitatie zal de aangeslagen toestand zeer snel via multifononemissie relaxeren naar de meest stabiele $4f^6 5d^1$ -toestand. Vervolgens vindt de radiatieve overgang naar de grondtoestand plaats. Hierdoor zal het emissiespectrum een veel eenvoudiger structuur bezitten dan het excitespectrum.

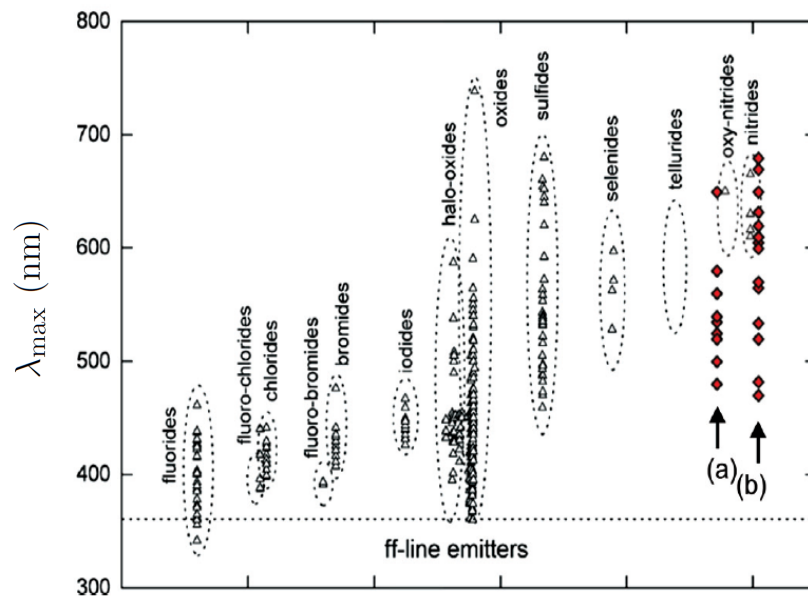


Figuur 2.10 – Invloed van de grootte van het kristalveld op de emissiekleur van de Eu^{2+} -geactiveerde fosfor.

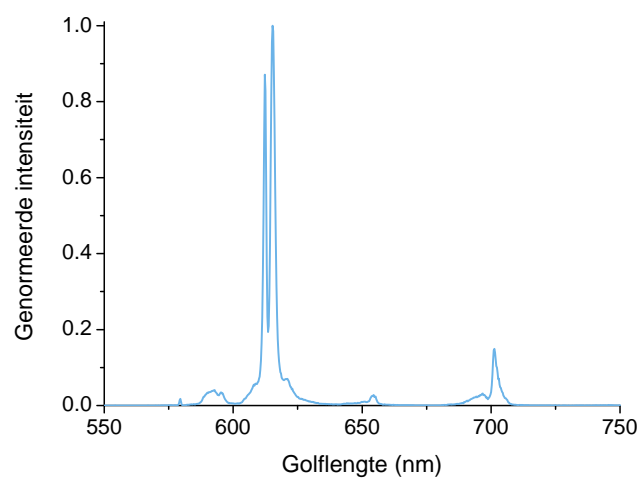
De $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ -transitie met de laagste energie zal door de aanwezigheid van het gastrooster niet meer bij dezelfde waarde liggen als bij het vrij ion, maar bij een lagere energie. Afhankelijk van de sterkte van het kristalveld zal deze waarde opschuiven. Dit is schematisch weergegeven in figuur 2.10 waar de opsplitsing in functie van de kristalveldsterkte uitgezet is. Door de kristalveldsterkte te variëren, d.w.z. door verschillende gastkristallen te gebruiken, kan de emissiekleur van het Eu^{2+} -ion afgestemd worden. De $4f^6 5d^1$ -grondtoestand heeft voor nagenoeg alle gastroosters een lagere energie dan het $4f^7(^6P_J)$ multiplet. Een overzicht dat een idee geeft van de veelheid aan kleuren die hiermee tot stand kunnen worden gebracht, is te zien in figuur 2.11.

2.8.3 Het Eu^{3+} -ion als optisch centrum

Hoewel niet geëxploreerd in dit werk wordt toch even stilgestaan bij het trivalente europiumion. De configuratie hiervan is $[\text{Xe}]4f^6$. Luminescente transities in dit ion zijn van het $4f \rightarrow 4f$ -type tussen het 5D_0 - en de lagergelegen 7F_J ($J = 0 \dots 6$) -multipletten. Aangezien zowel grond- als geëxciteerde toestanden weinig beïnvloed worden door het kristalveld, vertoont dit ion ongeveer hetzelfde lijnenemissiespectrum in verschillende gastmaterialen. Karakteristiek zijn rode emissielijnen die o.a. gebruikt werden in de rode subpixels van beeldbuistelevisies (CRT, eng. *Cathode Ray Tube*). Een voorbeeld van een Eu^{3+} -emissiespectrum is te zien in figuur 2.12. Hoewel de posities van de lijnen in ieder gastrooster ongeveer dezelfde zijn, kunnen de relatieve intensiteiten verschillende naargelang de symmetrie van de roostersite waarop het Eu^{3+} -ion zit. [3].



Figuur 2.11 – De piekgolflengte van de $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ -transitie van Eu^{2+} op divalente en monovalente kationposities in verschillende gastmaterialen. Overgenomen uit [23, 25].



Figuur 2.12 – Rood lijnspectrum van Eu^{3+} -emissie in het scheeliet $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$.

3

Technologische toepassingen

In dit hoofdstuk worden enkele belangrijke toepassingen van luminescente materialen besproken. Specifiek wordt gekeken naar verzadigd groene fosforen vereist zijn. Doorheen dit hoofdstuk zullen ook de criteria die werden opgesomd in §1.3 herhaald en plausibel gemaakt worden.

3.1 Leds

3.1.1 Licht uitstralende diode

Licht uitstralende diodes of leds (eng. *Light-Emitting Diode, LED*) zijn halfgeleidercomponenten die gebruikt kunnen worden als lichtbron. De eerste leds kenden een lage efficiëntie en lichtvermogen waardoor ze enkel werden toegepast als signaallampjes of in numerieke displays.

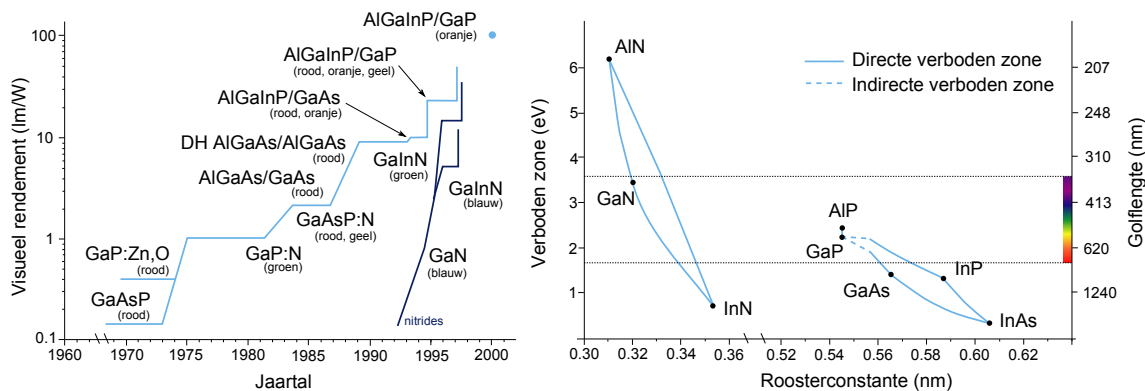
Leds bestaan essentieel uit een pn-junctie of diode¹. Als een voorwaartse spanning over de diode wordt aangelegd, zullen elektronen en gaten respectievelijk in anode en kathode geïnjecteerd worden hetgeen een toename van de elektrische stroom veroorzaakt, beschreven door de wet van Shockley². In deze gebieden aangekomen, zullen de elektronen en gaten recombineren met de emissie van een foton tot gevolg. Dit is dus een vorm van elektroluminescentie. Aangezien het energieverval tussen elektron en gat precies de waarde van de verboden zone van de halfgeleider, E_G , is, zal de fotonenergie gelijk zijn aan $\hbar\omega_k \approx E_G$. Vandaar dat leds in het ideale geval monochromatische lichtbronnen zijn. Verschillende effecten zoals een van nul verschillende absolute temperatuur en chemische inhomogeniteiten leiden tot een significante verbreding van het emissiespectrum. [5].

Ook voor leds worden kwantumefficiënties gedefinieerd. Zo is de interne kwantumefficiëntie van een led:

$$Q_i^{\text{LED}} = \frac{\text{Aantal fotonen gecreëerd in het actieve gebied van de junctie}}{\text{Aantal elektronen geïnjecteerd in het actieve gebied van de junctie}}. \quad (3.1)$$

¹Een pn-junctie is een junctie van p-type (anode) en n-type (kathode) halfgeleidermateriaal. Een n-type halfgeleider is zodanig gedopeerd dat elektronen in de conductieband de majoritaire ladingsdragers zijn. Bij p-type materiaal zijn dit de gaten in de valentieband [65, 66].

²William Bradford Shockley won in 1956 tezamen met zijn collega's van *Bell Telephone Laboratories*, Walter Houser Brattain en John Bardeen, de Nobelprijs voor Natuurkunde voor hun onderzoek naar halfgeleiders en de uitvinding van de halfgeleidertransistor. Dankzij hun werk kon de logge buizen-elektronica vervangen worden door de halfgeleidertechnologie [91].



Figuur 3.1 – Links: Historiek van de ontwikkeling van III-V -halfgeleiderkristallen voor zichtbare leds. DH staat voor dubbele heterostructuur. Rechts: Grootte van de verboden zone (E_G) voor de meest courante III-V halfgeleiders [5, 26].

De externe kwantumefficiëntie, Q_e^{LED} , houdt bijkomend rekening met eventuele herabsorptie door naburig halfgeleidermateriaal, bijvoorbeeld in het substraat [5].

In de jaren 1950 werden III-V halfgeleiders voorspeld en gesynthetiseerd door de Duitse natuurkundige Heinrich Welker. Deze materiaalklasse komt, in tegenstelling tot bijvoorbeeld II-VI halfgeleiders, niet voor in de natuur. III-V halfgeleiders vormen tot op de dag van vandaag de fundamentele bouwsteen van leds en laserdiodes. In '54 werd voor het eerst op grote schaal GaAs gegroeid, een halfgeleider waarvan de verboden zone overeenkomt met IR -licht (± 870 nm). In de volgende decenia slaagde men erin om de emissiegolflengte naar het zichtbare spectrum te verschuiven dankzij GaAs/AlGaAs (rood, '60), en GaP/GaAsP:N (rood, geel, oranje, groen, '60-'70) structuren. De eerste praktische zichtbare (rode) led werd in 1962 ontwikkeld door Nick Holonyak, Jr.³ van *General Electric*[®]. De leds uit die tijd waren om diverse redenen beperkt tot toepassingen met lage lichtintensiteiten zoals bijvoorbeeld het gebruik als indicatorlampje. De eerste leds op basis van het AlGaInP -systeem werden ontwikkeld in de jaren '80. Vandaag is dit de meest gebruikte halfgeleider voor efficiënte leds in het rode tot gele zichtbare spectrum.

Al die tijd is men er niet in geslaagd om blauwe leds te ontwikkelen. De pogingen met GaN leidden slechts tot een zeer zwakke en daardoor onbruikbare elektroluminescentie in het blauwe tot UVA -spectrum. De voornaamste reden hiervoor was dat men er niet in slaagde om acceptoren te activeren in GaN waardoor geen p-type materiaal gemaakt kon worden. De eerste blauwe leds met hoge lichtintensiteit werden in 1995 gedemonstreerd door de Japanner Shuji Nakamura van *Nichia Chemical Industries Corporation*[®]. Deze leds, gebaseerd op GaInN, bleken zeer efficiënt te zijn waardoor ze al snel praktisch toegepast werden, bijvoorbeeld in de verlichting (zie §3.1.2). Ook de blauwe laserdiodes, op basis van GaInN/GaN zijn in staat aan hoge efficiënties licht te genereren. Het is de gallium-indiumverhouding in GaInN die de emissiekleur van de led of laserdiode bepaalt. Door meer indium toe te voegen, schuift de kleur op naar het groene (zie figuur 3.1). Zoals te zien in de figuur kunnen in principe leds in het volledige zichtbare spectrum geconstrueerd worden. Dit is in realiteit echter niet haalbaar vermits het onmogelijk blijkt om kristallen te groeien met hoge indiumconcentratie doordat dit hoofdgroepmetaal spontaan herverdamppt van het groeiend kristaloppervlak. Deze complicatie is de reden waarom groene GaInN leds minder efficiënt zijn dan hun blauwe tegenhangers. Om deze

³Holonyak studeerde bij John Bardeen en staat sedert zijn uitvinding bekend als *de vader van de led*.

reden bestaan er ook geen efficiënte groene laserdiodes⁴. Door het gebrek aan efficiënte groene laserdiodes is het voor applicaties waar groen licht met een hoge intensiteit nodig is opportuun om een blauwe laserdiode te combineren met een efficiënte, verzadigd groene fosfor [5].

3.1.2 Witte leds

Newton toonde reeds in de jaren 1670 aan dat wit licht een mengkleur is en wordt samengesteld uit *alle kleuren van de regenboog*, de spectrale kleuren. Er bestaan drie manieren om wit licht te genereren met leds [25, 26].

1. RGB -leds: Hierbij worden drie pn -juncties met verschillende E_G -waarden, overeenkomstig met de drie kleuren rood, groen en blauw gecombineerd. De mengkleur van de drie diodes is wit.
2. UV -diode + RGB fosfors: Hierbij wordt een led met grote E_G , overeenkomstig met UV -licht gebruikt om drie fosforen, een rode, groene en blauwe te exciteren. Het gecombineerde licht van de fosforen is dan wit.
3. Blauwe diode + fosfor(s): Er wordt in dit geval een blauwe led gebruikt als excitatiebron. Het gecombineerde licht van een blauw emitterende diode en een gele fosfor⁵ of een blauwe emitterende diode en een mengsel van een rode en een groene fosfor levert wit licht.

Mogelijkheden twee en drie worden pc-leds (eng. *phosphor converted LED*) genoemd. Het hangt af van de beoogde toepassing welke eigenschappen het spectrum van de witte led moet hebben. De toepassing bepaalt daarom in grote mate de keuze van de diodes en fosforen die een witte led samenstellen.

Bovenstaande technieken hebben elk enkele specifieke voor- en nadelen. Alle drie de mogelijkheden hebben gemeen dat ze uiterst gevoelig zijn voor degradatie van de halfgeleiderchip of de fosforen. Als de halfgeleiderchip chemische afgebroken wordt tijdens de operatie zal de emissie-intensiteit zakken, als één van de fosforen afgebroken wordt, zal dit een ongewenste kleurdrift van het witte licht tot gevolg hebben. Vandaar dat het zeer belangrijk is dat een goede conversiefosfor chemisch stabiel is (criterium 6 uit §1.3). Bovendien kan er ook een kleurendrift optreden als de luminescente eigenschappen van één van de onderdelen niet stabiel blijven bij de werkingstemperatuur. Hoewel leds zeer efficiënte lichtbronnen zijn, kunnen er intern toch hoge temperaturen bereikt worden (400 tot 450 K nabij de diode). Het is dus belangrijk dat de luminescente eigenschappen van de conversiefosforen (kleur, intensiteit, en kwantumefficiëntie) thermisch stabiel zijn binnen het werkingsgebied (criterium 3 uit §1.3).

RGB -leds hebben het bijkomende nadeel dat elke pn-junctie een verschillende aandrijfstroom⁶ nodig heeft hetgeen de aansturing en dus de fabricatie compliceert. Ook kan de emissie-intensiteit en het thermisch gedrag van de drie diodes op een verschillende manier

⁴De meest efficiënte groene lasers bestaan uit een YAG:Nd³⁺ -kristal, dat licht emitteert bij 1064 nm. Door dit infrarood laserlicht door een niet-lineair optisch kristal zoals KDP (KH₂PO₄) te sturen, wordt de frequentie van het licht verdubbeld tot 532 nm en wordt dus onrechtstreeks groen "laserlicht" verkregen.

⁵De beroemdste gele ledfosfor is ongetwijfeld cerium gedopeerd yttriumaluminiumgranaat, Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ of YAG:Ce. Met zijn interne kwantumefficiëntie van $Q_i > 90\%$ legt deze fosfor de lat zeer hoog voor andere conversiefosforen [25].

⁶Deze is afhankelijk van de verboden zone van het halfgeleidermateriaal en dus van de kleur van de led.

veranderen tijdens de veroudering. De voornaamste voordelen van RGB -leds zijn het gebrek aan conversieverliezen en een emissiekleur die door de gebruiker geselecteerd kan worden.

Bij pc-leds (met P conversiefosforen) kan de conversie-efficiëntie van elektrisch naar optisch vermogen geschreven worden als:

$$\eta_{e \rightarrow o} = \frac{P_{\text{opt}}}{P_{\text{el}}} = Q_e^{\text{LED}} \sum_{j=1}^P f_j Q_{i_j} \frac{\bar{\lambda}_{\text{LED}}}{\lambda_j} \quad (3.2)$$

waarin $\bar{\lambda}$ het barycentrum is van een emissiespectrum (van led of fosfor), f_j de fractie van het licht is dat geëmitteerd wordt door de led en geabsorbeerd door fosfor j . Q_i en Q_e^{LED} werden respectievelijk in §2.6.2 en hierboven ingevoerd. Bovenstaande uitdrukking staat ook bekend als de *wall-plug efficiency* (WPE). Bij pc-leds is het vanzelfsprekend dat het excitatiespectrum van een goede conversiefosfor maximaal is bij de golflengte van de pompled. Dit om de parameter f_j te maximaliseren (criterium 2 uit §1.3). Daarnaast is het uiteraard belangrijk dat de gebruikte fosfor het geabsorbeerde blauwe, violette of UV-licht zo efficiënt mogelijk omzet in rood, groen of blauw licht teneinde Q_i en dus $\eta_{e \rightarrow o}$ te maximaliseren (criterium 4 uit §1.3) [25].

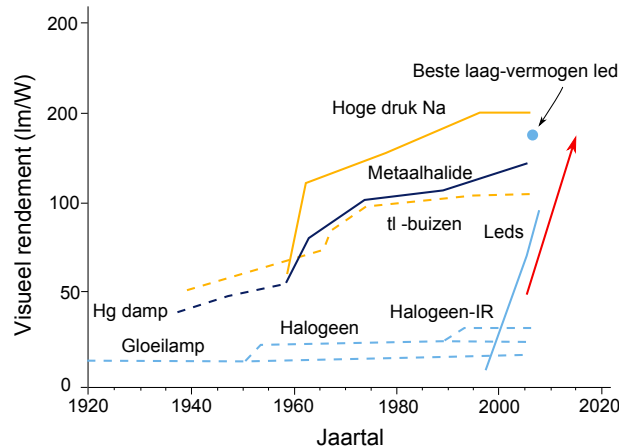
De tweede combinatie uit bovenstaande lijst, waarbij een UV-led drie fosforen exciteert, kent ook enkele specifieke nadelen. Ten eerste zal de energie-efficiëntie van de witte led lager liggen aangezien een grotere Stokesverschuiving nodig is om het UV-licht om te zetten in rood en groen licht. Dit wordt in (3.2) meegerekend via de factor $\bar{\lambda}_{\text{LED}}/\lambda_j$, het zogenaamde kwantumdeficiet. Bovendien kan het UV-licht een fotodegraderende uitwerking hebben op de fosforen of andere onderdelen van de component zoals de epoxy behuizing. Aangezien de kleur van dit type witte leds enkel afhangt van de gebruikte fosforen, resulteert dit zowel in de moeilijkheid om goede fosforcombinaties te maken als een grote vrijheid in het spectrum van de witte led. Het is bijvoorbeeld ongewenst dat het emissielicht van de blauwe fosfor geabsorbeerd wordt door de rode en groene fosforen [25].

Hoewel de combinatie van een blauwe led en een gele fosfor eenvoudig te fabriceren is, zijn er stringente beperkingen op de kleur van de resulterende witte led. Deze beperking kan opgelost worden door i.p.v. een gele fosfor gebruik te maken van rode en groene conversiefosforen. Dit vergroot aan de andere kant de complexiteit van de witte led. Hoewel dit doorgaans een gering effect is, is het een nadeel van een blauwe pompled dat kleine variaties in aandrijfstroom een grote invloed kunnen hebben op de kleur van de led. Dit probleem komt vanzelfsprekend niet voor bij UV -pomplets aangezien het menselijk oog niet gevoelig is voor de UV -golflengtes. Verder is deze combinatie aanlokkelijk omdat er geen UV-licht voorkomt hetgeen mogelijk schadelijk is voor de component en de gebruiker [25].

Voor moderne verlichtings- en beeldvormingstoepassingen wordt vooral gebruik gemaakt van de derde mogelijkheid. In het onderstaande zal de rol van de (witte) led in deze toepassingen kort geïllustreerd worden.

3.2 Verlichting

De meest in het oog lopende toepassing van witte leds is verlichting. Sinds de uitvinding van de gloeilamp op het eind van de 19^e eeuw zijn er een veelheid aan verlichtingstechnolo-



Figuur 3.2 – Het visueel rendement van witte leds, vergeleken met traditionele verlichtingsbronnen. De rode pijl stelt de *roadmap* voor witte leds van het Amerikaanse energiedepartement voor [25, 26].

gieën gekomen en gegaan. De leidraad doorheen deze geschiedenis is de zoektocht naar een efficiënte lichtbron die een goede kleurkwaliteit heeft. Witte leds zijn thans een volwassen technologie die niet meer onder hoeft te doen voor traditionele verlichtingsbronnen zoals gloei- en halogeenlampen of fluorescentielampen zoals tl-buizen of spaarlampen.

Opdat een lichtbron geschikt is als verlichting mag er in het spectrum geen schadelijke straling voorkomen. Daarnaast zijn er nog twee voorwaarden voor het spectrum: zowel de fotometrische efficiëntie als de kleurkwaliteit moeten voldoende hoog zijn [25]:

1. De helderheid van een lichtbron, waargenomen door het menselijk oog wordt gekwantificeerd a.d.h.v. het visueel rendement (LER, eng. *Luminous Efficiency of the Radiation*), een grootheid die wordt uitgedrukt in lm/W. Het LER berekent men door de verhouding te nemen van de luminantie en de radiantie van de lichtbron (zie bijlage A):

$$\text{LER} = K_m \frac{\int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} I(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}. \quad (3.3)$$

Het maximale visuele rendement wordt bereikt voor een monochromatische lichtbron bij $\lambda = \pm 555 \text{ nm}$, het maximum van $V(\lambda)$, en bedraagt dus $\text{LER} = K_m = 683 \text{ lm/W}$. Aangezien een rode en blauwe component onontbeerlijk zijn voor wit licht zal het visueel rendement voor een realistische witte lichtbron lager liggen, typische rond 350 lm/W . In figuur 3.2 is de evolutie van het visueel rendement van witte lichtbronnen weergegeven.

2. De kleurkwaliteit van de lichtbron is voor verlichting een hekel punt. Bij beeldschermtoepassingen (zie verder) is voor de primairen (R, G en B) enkel de positie van het CIE (x, y) -punt van belang, ongeacht het spectrum dat aanleiding geeft tot deze kleur. De reden hiervoor is dat het licht afkomstig van het beeldscherm rechtstreeks door het oog gecapteerd wordt en niet gebruikt wordt om de omgeving te verlichten. Om de kwaliteit van een witte verlichtingsbron te kwantificeren, werd in 1965 de kleurweergave-index (CRI, eng. *Colour Rendering Index*) ingevoerd. Ter bepaling van deze index worden verschillende testobjecten belicht door de onderzochte lichtbron. De waargenomen kleur van deze objecten wordt dan vergeleken met de waargenomen kleur bij belichting door een referentiebron, een zwarte straler, die de

ware kleur van de objecten definieert. Tegenwoordig is de CRI enigszins gedateerd als maatstaf voor de kwaliteit van een verlichtingsbron. De kleurkwaliteitsschaal (CQS, eng. *Colour Quality Scale*) is een eigentijds alternatief [25]. In essentie worden voorwerpen het meest natuurgetrouw weergegeven als het spectrum van de lichtbron uit een brede band bestaat. Bij zeer brede spectra ligt het visueel rendement echter lager waardoor in realiteit een afweging tussen beide factoren moet gemaakt worden.

In Smet et al. [25] werd de kleurkwaliteit en het visueel rendement van enkele hypothetische lichtbronnen gesimuleerd. Hieruit blijkt dat een witte lichtbron, bestaande uit een blauwe pompled met een bandbreedte van 30 nm, gecombineerd met groene en rode fosforen met bandbreedtes van 50 en 70 nm aanleiding kan geven tot een CQS van 90 terwijl nog een LER van 300 lm/W gehaald wordt. Deze gunstige combinatie van LER en CQS kan bereikt worden indien de groene fosfor een piekgolflengte heeft tussen ± 525 nm en ± 535 nm. Hieruit blijkt dus dat verzadigd groene fosforen nuttig zijn voor gebruik in hoogwaardige leds voor verlichting.

3.3 Beeldschermtechnologie

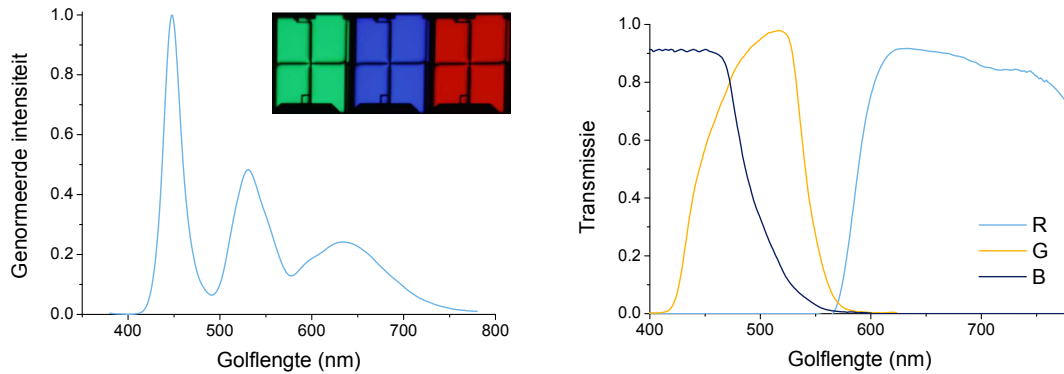
De kathodestraalbuis (CRT, eng. *Cathode Ray Tube*) of beeldbuis werd in 1897 uitgevonden door de Duitse natuurkundige Ferdinand Braun. De monochrome CRT werd in 1922 gecommmercialiseerd, het kleurenscherm in 1954. Het binnenwerk van een CRT bevindt zich permanent in een hoog vacuüm. Achteraan het scherm worden elektronen uit een kathode vrijgemaakt door thermionische emissie. Een elektrische spanning versnelt de elektronen tot een hoge energie, typisch 27.5 keV, in de beeldbuis. Vervolgens worden de elektronen zodanig afgebogen door het magnetisch veld van deflectie- en focusspoelen zodat ze lijnen beschrijven op de voorkant van het scherm. Daar bevinden zich kathodeluminescente fosforen die licht produceren als ze geraakt worden door de kathodestraal. Door de kathodestraal snel over het scherm te scannen, aan 75 Hz of hoger, wordt het beeld gevormd. Het was pas in de 21^e eeuw dat CRT's vervangen werden door vlakke beeldschermtechnologieën zoals het plasmascherm of het LCD [2, 91].

Het eerste polychromatische plasmascherm (PDP, eng. *Plasma Display Panel*) werd in 1992 ontwikkeld door *Fujitsu*[®]. PDP's zijn opgebouwd uit microscopische cellen, gevuld met xenongas (en eventueel kleine hoeveelheden andere edelgassen) op enkele honderd Torr. Door een spanning ($\gtrsim 200$ V) over deze cellen aan te leggen, ontstaat er een glimontlading. Hierbij komt VUV -straling (173 en 147 nm) vrij die wordt gebruikt om fosforen te exciteren. Het zichtbare emissielicht van deze fosforen vormt dan het beeld. Plasmaschermen hebben nog steeds een aandeel in de televisiemarkt, maar hun leidende positie hebben ze reeds enkele jaren ingeleverd ten voordele van de LCD's [2, 91].

3.3.1 LCD

Vloeibaar-kristalschermen (LCD, eng. *Liquid Crystal Display*) zijn alomtegenwoordig. Ze hebben de plasmaschermen van de troon gestoten en domineren thans de televisiemarkt. Een LCD bestaat ruwweg uit twee onderdelen, het LC-paneel en het achtergrondlicht (eng. *backlight*).

Het LC-paneel definieert de pixels en dus de resolutie van het scherm. Iedere pixel is opgebouwd uit drie subpixels, een rood, groen en blauw. De kleur wordt verkregen met



Figuur 3.3 – Links: Spectrum van een led (type 3) uit het achtergrondlicht van een LCD. Rechts: Transmissie van het LC-paneel voor de drie verschillende subpixels. Inzet: Foto van een pixel van een LCD, deze zijn ongeveer $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ groot.

een kleurenfilter. Iedere subpixel is opgebouwd uit een cel met LC-materiaal en een elektrische aansluiting. Het LC-materiaal bestaat uit een mengsel van vloeibare kristallen, moleculen die zowel een viscositeit (het vloeibare karakter) als een optische en diëlektrische anisotropie (het kristallijne karakter) kennen. Door deze bijzondere combinatie van eigenschappen is het mogelijk de optische transmissie van de LC -laag te regelen a.d.h.v. een aangelegde elektrische spanning.

In tegenstelling tot bijvoorbeeld een OLED -display (eng. *Organic LED*) is een LCD geen emissief display. Het LC-paneel kan enkel licht doorlaten of tegenhouden. Hierdoor is het nodig om een verlichting achter het LC-paneel te voorzien. Sinds enkele jaren worden LCD's niet meer door CCFL's (eng. *Cold Cathode Fluorescent Lamp*), maar door leds van verlichting voorzien. De leds die hiervoor gebruikt worden, zijn medium-vermogen witte leds van types 2 of 3 uit §3.1.2. Het spectrum van een dergelijke led is weergegeven in figuur 3.3. De verlichtingsbron, tezamen met de optische stack, een combinatie van verschillende folies die als voornaamste doel heeft het licht homogeen te verdelen, wordt het achtergrondlicht genoemd.

Zoals bij alle beeldvormingstechnieken zijn verzadigde kleuren een belangrijk punt voor LCD's. Het spectrum van de fosforen in de leds moet bovendien optimaal afgesteld worden met de transmissiekarakteristiek van de gebruikte kleurenfilters. In principe kan een zeer verzadigde kleur bereikt worden met een relatief brede fosfor door gebruik te maken van kleurenfilters met een smalle doorlaatband. Dit is echter zeer inefficiënt waardoor efficiënte fosforen met een verzadigde kleur belangrijk zijn.

3.3.2 LPD

Een gloednieuwe beeldschermtechnologie, die het vernoemen waard is in deze context, zijn laser-fosforscheren (eng. *Laser Phosphor Display*, LPD). Het concept van een LPD is hetzelfde als bij een CRT, maar met dat verschil dat bij een LPD blauwe of nabij-UV laserdiodes gebruikt wordt om het fosforpaneel te exciteren.

Aangezien de laser gemoduleerd kan worden, beloven LPD's een energievriendelijke technologie te worden. Vermits het fosforpaneel zich zeer dicht bij de voorzijde van het scherm bevindt, zijn zoals bij CRT's grote kijkhoeken mogelijk. De richting van de laserstraal wordt via een spiegelsysteem geregeld zodanig dat een verversingsfrequentie van 240 Hz

mogelijk is. De bedoeling is om met LPD's beeldschermen in verschillende vormen te bouwen die naadloos verschillende vierkante meter groot kunnen zijn [73].

Het eerste (en voorlopig enige) LPD werd in februari 2011 voorgesteld door het Californische *Prysm*[®], de TD1, met een violette laserdiode van 405 nm en RGB -fosforen. Hoewel dit 25" -scherm nog 36 cm dik is, ligt het energieverbruik één vierde lager dan bij LCD's. Volgens de firma zal het LPD competitief zijn met LCD's en plasmaschermen binnen drie tot vijf jaar.

De fosforen in een LPD moeten aan dezelfde voorwaarden voldoen als de fosforen in de leds van een LCD. Als een intense laserdiode gebruikt wordt, zal het vooral belangrijk zijn dat verzadiging voorkomen wordt (criterium 5 uit §1.3). Bij verzadiging zijn er meer invallende fotonen dan radiatief vervallende optische centra waardoor geen optimale conversie plaatsvindt. Een eenvoudige berekening leert dat zowel de concentratie aan absorberende centra als de luminescente levensduur van de optische centra van belang is waardoor er dus een afweging moet gemaakt worden tussen hoog-gedopeerde fosforen waarbij de absorptie hoog is, maar de interne kwantumefficiëntie lager en efficiëntere laag-gedopeerde fosforen met een lagere absorptie.

Beschouw een monochromatische laser (golflengte λ) die een conversiefosfor bestraalt met een bestralingssterkte I_0 op een oppervlakte S . Het aantal fotonen dat de fosfor raakt per tijdseenheid is dan:

$$N_{\mathbf{k}} = \frac{I_0 S}{E_{\mathbf{k}}} = \frac{I_0 S \lambda}{hc}$$

In de veronderstelling dat een foton ofwel gereflecteerd of geabsorbeerd wordt door de fosfor zal het absorptietempo $AN_{\mathbf{k}}$ zijn, waarbij A de absorptie is. Verder vervallen de activatoren volgens een exponentiële wet (§2.5.3). Als de laser wordt aangeschakeld op $t = 0$, is de differentiaalvergelijking waaraan N^* , het aantal geëxciteerde activatoren moet voldoen:

$$\frac{dN^*(t)}{dt} = AN_{\mathbf{k}} - \Lambda N^*(t)$$

met $N^*(t = 0) = 0$ als beginvoorwaarde. De oplossing is:

$$N^*(t) = \frac{AN_{\mathbf{k}}}{\Lambda} (1 - e^{-\Lambda t}) = AN_{\mathbf{k}} \tau (1 - e^{-t/\tau})$$

met $\tau = 1/\Lambda$ de levensduur van de geëxciteerde activatoren. Na verloop van tijd ontstaat er een dynamisch evenwicht waarbij het aantal invallende fotonen gelijk is aan het aantal vervallende optische centra. Het aantal geëxciteerde activatoren is dan: $AN_{\mathbf{k}}\tau$. Dit is m.a.w. het minimum aantal activatoren dat nodig is opdat de invallende laserbundel volledig geabsorbeerd wordt. Dus:

$$N_A = AN_{\mathbf{k}}\tau = \frac{I_0 S A \lambda \tau}{hc}$$

Mits kennis van de dopantconcentratie kan berekend worden hoe dik de fosforlaag moet zijn opdat een volledige conversie zal plaatsvinden.

3.3.3 Verzadigd groen

Er werd reeds meerdere malen vermeld dat in dit werk gezocht wordt naar verzadigd groene fosforen. Uiteraard is het noodzakelijk om een maatstaf te hebben waaraan de

mate van verzadiging getoetst kan worden. Van een monochromatische lichtbron wordt gezegd dat de verzadiging 100% is, terwijl de verzadiging van een grijstint 0% is.

De EBU -driehoek (eng. *European Broadcasting Union*) bestaat uit drie CIE x en y coördinaten, overeenkomstig met rood, groen en blauw, die in de beeldvormingssector vaak gebruikt worden als referentie. De waarden van deze punten zijn:

Tabel 3.1 – Kleurcoördinaten van de EBU -driehoek.

	CIE x	CIE y
R	0.64	0.33
G	0.29	0.60
B	0.15	0.06

In bijlage B wordt de betekenis van kleurruimte en het CIE chromaticiteitsdiagram geëxpliciteerd. Bij de ontwikkeling van beeldschermen wordt er naar gestreefd om de (drie) primaire kleuren van het scherm op zijn minst samen te laten vallen met de EBU -driehoek en bij voorkeur te overschrijden. Deze driehoek zal in dit werk ook de maatstaf worden om de verzadiging van de fosforen te evalueren (criterium 1 uit §1.3).

Bij de materialen die werden geselecteerd en in het vervolg van deze tekst worden onderzocht, is divalent europium het luminescente ion. Men zou zich kunnen afvragen waarom dit ion, gekenmerkt door een brede emissie, veroorzaakt door de elektron-fononkoppeling, gebruikt wordt bij de zoektocht naar een verzadigd groene kleur waarbij voor beeldschermtoepassingen net een smalle emissieband, idealiter een enkelvoudige lijn gewenst is.

Bij de trivalente zeldzame aarden bestaan wel degelijk groene lijnemitters. Zo wordt trivalent terbium (Tb^{3+}) gebruikt in CRT's en fluorescentielampen. Deze ionen, waarbij de luminescentie afkomstig is van $4f \rightarrow 4f$ -transities zijn echter enkel exciteerbaar bij welbepaalde fotonenergieën. Hun excitatiespectrum bestaat immers ook uit een lijnenspectrum (en in veel gevallen een CT -band in het UV). Bovendien zijn de $4f \rightarrow 4f$ -transities (gedeeltelijk) pariteitsverboden waardoor de luminescente levensduur relatief lang is en verzadiging zal optreden bij hoge excitatiefluxen. Dit type ionen voldoen dus a priori niet aan twee (2 en 5) van de zes voorwaarden uit §1.3 [2].

Deel II

Experimenteel

4

Experimentele Technieken

In dit hoofdstuk wordt overlopen hoe de bestudeerde fosforen worden gesynthetiseerd en gekarakteriseerd. De karakterisatie bestaat zowel uit structuuranalytische en spectroscopische technieken als uit stabiliteitsmetingen.

4.1 Synthese

In dit werk worden de bestudeerde luminescente materialen uitsluitend in poedervorm gesynthetiseerd. Dit gebeurt via een vastestofreactie met hoogzuivere anorganische zouten en oxides als startproducten. Stoichiometrisch afgewogen hoeveelheden van de startmaterialen worden gemengd in een vijzel. Vervolgens worden de mengsels in alumina (Al_2O_3) of zirkonia (ZrO_2) bootjes gebracht dewelke in een buisoven gelegd worden.

Bij de thermische behandeling van de poeders (sinteren) wordt de oven in een vaste tijdspanne opgewarmd tot een zekere temperatuur die aangehouden wordt gedurende een gekozen tijdsbestek. Deze temperatuur is altijd lager dan de smeltpunten van de startproducten. Tijdens deze stap diffunderen de ionen van de verschillende startmaterialen door elkaar en wordt er uiteindelijk een nieuwe kristallijne fase gevormd. Het sinteren gebeurt in een atmosfeer van formeer-¹ of waterstofsulfidegas (H_2S), respectievelijk voor de oxynitrides en sulfides. Deze atmosfeer vermijdt een ongewenste oxidatie en vult eventuele stikstof- of zwaveltekorten aan in de poeders. Na het sinteren wordt het verkregen materiaal gemalen en gehomogeniseerd in een vijzel tot een fijn poeder.

Alle in dit werk gesynthetiseerde fosforen zijn op basis van europium. De europiumionen worden verstrekt door europium(III)fluoride (EuF_3). Uit vroeger onderzoek is gebleken dat fluorides homogenere poeders opleveren dan oxides [21]. Tijdens de reactie ontsnappen de fluoratomen als waterstoffluoridegas (HF). Aangezien het europium zich in trivalente toestand bevindt, moet het gereduceerd worden vermits luminescentie van divalent europium gewenst is. Naast de reducerende werking van de formeer- en waterstofsulfidegassen is het vooral de roosterpositie waarop het europiumion komt die bepaalt wat het uiteindelijke oxidatiegetal is.

Naast de zouten die de atomen leveren die de uiteindelijke fosfor opbouwen, kan er ook een zogenaamd fluxmateriaal of vloeimiddel toegevoegd worden aan het basismengsel. De bedoeling hiervan is de kwaliteit van het eindproduct te verbeteren. Een fluxmateriaal wordt zodanig gekozen dat minstens één van de startmaterialen erin kan oplossen. Dit kan bijvoorbeeld door roostervacatures te genereren die de diffusie van ionen versnellen.

¹Formeergas is een mengsel van 90% stikstof- (N_2) en 10% waterstofgas (H_2).

Op die manier wordt de chemische reactiviteit vergroot en de kristalgroei bevorderd [2]. Men spreekt van vluchtige fluxmaterialen als deze reageren met de startmaterialen en uiteindelijk het mengsel spontaan verlaten. Als er toch ionen van het fluxmateriaal in het gastkristal achterblijven, kan dit nadelig zijn voor de luminescentie. Daarnaast bestaan er ook nog niet-vluchtige fluxmaterialen. Deze bestaan typisch uit gesmolten zouten die niet met de startmaterialen reageren. De gebruikte hoeveelheden zijn in dit geval groot en na de thermische behandeling moet de fosfor nog gezuiverd worden van het niet-vluchtige fluxmateriaal [6].

4.2 X-stralendiffractie

Kristalstructuren kunnen bestudeerd worden aan de hand van de diffractie van X-stralen² (XRD, eng. *X-Ray Diffraction*). Ieder atoom in de vaste stof zal de X-stralen verstrooien en zodoende optreden als een secundaire golfbron. Er bestaan voor een gegeven kristalstructuur een eindig aantal richtingen waarin de deelgolven constructief interfereren. Enkel in deze richtingen kan een signaal worden waargenomen. Door de aanname dat de X-stralen met golflengte λ speculair reflecteren aan evenwijdige netvlakken op onderlinge afstand d_{hkl} ³, kan volgende diffractievoorwaarde afgeleid worden [71]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (4.1)$$

Hierin is θ de invalshoek van de straling, 2θ de diffractiehoek en n de diffractie-orde. Dit belangrijk resultaat staat bekend als de wet van Bragg⁴. Deze wet is het gevolg van de periodiciteit van het kristalrooster en hangt niet af van het motief van de structuur, d.w.z. welke atomen er in welke constellatie voorkomen op ieder roosterpunt. Toch is het motief evenzeer belangrijk aangezien het de relatieve intensiteit van de diffractiepieken bepaalt. De intensiteit van de diffractiepiek is $I_{hkl} \propto F_{hkl}^* F_{hkl}$, waarin de structuurfactor,

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j}, \quad (4.2)$$

de centrale grootheid is [16, 71]. Hierin loopt de som over de verschillende atomen in het motief, is \mathbf{G} een reciproke roostervector⁵, \mathbf{r}_j de positie t.o.v. atoom j en is f_j de atomaire vormfactor, die weergeeft in welke mate atoom j X-stralen kan verstrooien. Deze kan berekend worden mits kennis van de atomaire elektrondichtheid n_j [16]:

$$f_j = \int n_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (4.3)$$

²X-stralen zijn zoals licht een vorm van elektromagnetische golven met een golflengte van ca. 1 nm tot 6 pm of energieën van 1.2 keV tot 240 keV. Ze werden ontdekt door Wilhelm Conrad Röntgen in 1895 die hier zes jaar later de Nobelprijs voor de Natuurkunde voor kreeg [15].

³Een set equivalente kristalvlakken of netvlakken wordt gespecificeerd door de zogenaamde Miller-indices h , k en l .

⁴Vader en zoon William Henry en William Lawrence Bragg ontvingen in 1915 de Nobelprijs voor Natuurkunde voor hun werk aan Röntgendiffractie. Max Von Laue ontving hem één jaar vroeger voor zijn ontdekking van het fenomeen.

⁵Het reciproke rooster is een rooster in Fourierruimte, geassocieerd met het kristalrooster. Met iedere richting die voldoet aan de voorwaarde (4.1), komt één vector \mathbf{G} overeen.



Figuur 4.1 – Siemens D5000 diffractometer en Hitachi S-3400N SEM. [20, 78].

De XRD-metingen worden uitgevoerd met een Siemens[®] D5000 diffractometer (zie figuur 4.1). De gebruikte X-stralen zijn $\text{CuK}\alpha$ -stralen ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). Tijdens deze metingen wordt enkel de diffractie-intensiteit op een hoek 2θ gemeten, overeenkomstig met speculaire reflectie. Zodoende wordt enkel het diffractiepatroon van de netvlakken gemeten die evenwijdig liggen met het oppervlak van het specimen. Wegens de willekeurige oriëntatie van de kristallijne korrels in het poeder kan er voldoende signaal verzameld worden voor de voornaamste netvlakken.

4.3 Rasterelektronenmicroscopie

Bij optische microscopie kunnen slechts structuren geresolveerd worden die niet kleiner zijn dan ongeveer de helft van de golflengte van het gebruikte licht. Zo volgt uit het Rayleighcriterium⁶ dat het minimale scheidend vermogen bij gebruik van een optische microscoop met violet licht van 400 nm ongeveer 175 nm is [71]. Uit de kwantummechanica is geweten dat ook elektronen een golfkarakter hebben. Dit belangrijke principe werd voor het eerst door Louis-Victor de Broglie geformuleerd in 1924. De golflengte van een elektron is omgekeerd evenredig met zijn impuls, p :

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (4.4)$$

In een rasterelektronenmicroscoop (SEM, eng. *Scanning Electron Microscope*) worden elektronen tot energieën van de orde 10 keV versneld. De overeenkomstige golflengte is hierbij 0.0123 nm hetgeen in principe atomaire resolutie mogelijk maakt. De werkelijke resolutie wordt bepaald door de bundelbreedte en ligt rond 1 à 3 nm [60, 71].

SEM laat toe om de morfologie van materialen of dunne lagen te bestuderen. Dankzij geschikte randapparatuur is het mogelijk om ook chemische informatie (EDX) als informatie over de luminescentie (CL) van het specimen te achterhalen.

⁶Dit criterium geeft de minimale hoek tussen twee puntbronnen op verre afstand waarvoor de buigingspatronen nog onderscheiden kunnen worden [15].

4.3.1 SEM

Bij de analyses van de specimen werd gebruik gemaakt van een *Hitachi*[®] *S-3400N* SEM. Een foto van de S-3400N en een schematische weergave van de opbouw van een SEM zijn respectievelijk te zien in figuren 4.1 en 4.2. Bovenaan het toestel bevindt zich het elektronenkanon (1). Er zijn verschillende mogelijkheden, maar in de gebruikte SEM bestaat dit uit een wolfram haarspeld (*hairpin*) waaruit elektronen worden vrijgemaakt via thermische emissie. Deze elektronen worden richting specimen versneld door de anode (2) en gebundeld door de condensorlens (3). De rasterspoel (4) buigt de elektronenbundel af zodanig dat het hele specimen "rij-na-rij" gescand wordt (zoals dit ook in een CRT gebeurt). Ten slotte focust de objectieflens (5) de elektronen vooraleer ze op het specimen (6) inslaan.

De interactie van de elektronen met het specimen zorgt voor het vrijkomen van een verscheidenheid aan secundaire deeltjes, elektronen en fotonen met verschillende energieën. Terwijl de bundel het oppervlak scant, worden de verstrooide elektronen of de secundaire deeltjes gedetecteerd. Als de intensiteit van deze deeltjes synchroon met het scannen gevolgd wordt, bekomt men een beeld van het specimenoppervlak in grijswaarden.

Elk specifiek deeltje wordt losgemaakt uit een ander gedeelte van het specimen (zie figuur 4.2) en draagt typerende informatie met zich mee [60, 71].

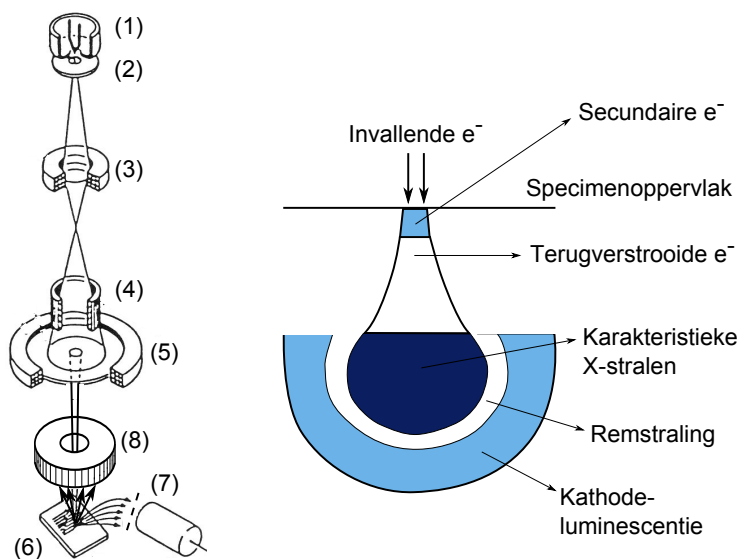
- Secundaire elektronen (SE) hebben een lage energie (10 tot 50 eV) en worden uit de vaste stof geslagen vlakbij de plaats waar de bundel invalt. Door hun lage energie kunnen ze relatief eenvoudig afgebogen worden via een anode die de elektronen naar de SE -detector (7) leidt. Dankzij de lage energie van de secundaire elektronen hebben ze een kleine penetratielengte waardoor ze gemakkelijk geabsorbeerd worden door een uitstulping op het specimenoppervlak. Vandaar dat het aantal gedetecteerde secundaire elektronen in de eerste plaats afhangt van de topografie van het oppervlak. Aangezien ze uit een volume komen dat weinig groter is dan de bundelbreedte leveren SE de beste resolutie.
- Terugverstrooide elektronen (BSE, eng. *backscattered electrons*). Deze hoogenergetische elektronen zijn bundelelektronen die door interactie met de kernen in de vaste stof bijna elastisch (d.w.z. zonder energieverlies) naar buiten verstrooid worden. Door hun hoge energie worden ze niet verstoord door het elektrische veld van de SE-detector. De BSE-detector (8) bevindt zich boven het specimen, rondom de invallende bundel. Aangezien de werkzame doorsnede voor elastische elektron-kernverstrooiing (Rutherfordverstrooiing) stijgt met het atoomgetal Z , zullen er meer BSE gedetecteerd worden in een specimen waarin zware atomen zitten.

De informatie die gehaald wordt uit de detectie van SE (topologie) en BSE (chemie) is dus complementair.

4.3.2 EDX

De invallende elektronen kunnen in de vaste stof gebonden elektronen ioniseren of exciteren naar een toestand met een hogere energie. Hetzelfde of een ander elektron zal vervolgens terug naar zijn grondtoestand vervallen mits uitzenden van een foton. De energieën van de geproduceerde fluorescente X-stralen zijn karakteristiek voor ieder atoom⁷. Door deze

⁷Naast de karakteristieke X-stralen wordt ook nog een continue, witte band X-stralen gedetecteerd. Deze zijn afkomstig van remstraling (de: *Bremsstrahlung*), X-stralen die met een zekere waarschijnlijkheid ontstaan tijdens de verstrooiing van geladen deeltjes zoals kernen en elektronen.



Figuur 4.2 – Links: Schematische weergave van de opbouw van de onderdelen van een SEM. De betekenis van de nummering staat in de tekst. Rechts: Interactievolume van een hoogenergetische elektronenbundel (typisch 10 keV) met een vaste stof [60, 71].

X-stralen energieselectief te detecteren kan bepaald worden welke atomen in het specimen voorkomen en hoe ze verdeeld zijn. Deze techniek heet energieselectieve detectie van X-stralen (EDX, eng. *Energie-dispersive X-ray spectroscopy*).

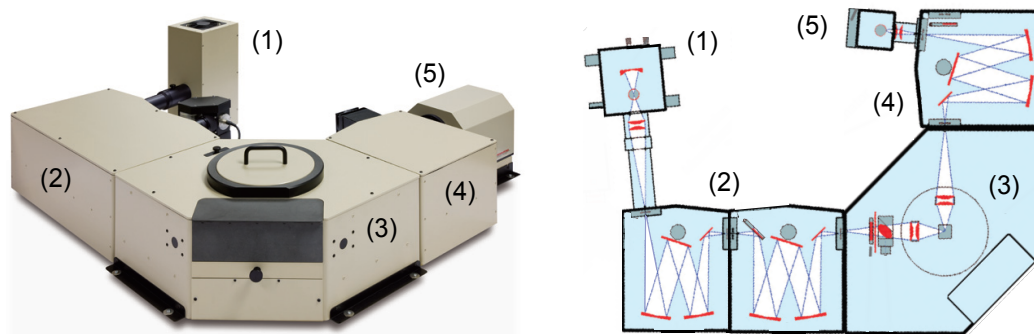
4.3.3 Kathodeluminescentie

Door de interactie van de versnelde elektronen met de vaste stof kunnen ook optische centra geëxciteerd worden met luminescentie tot gevolg als de gebonden elektronen hun overmatige energie uitstralen. Als het CL -licht wordt verzameld in een optische vezel en vervolgens wordt geanalyseerd door een detector (*Princeton Instruments[®] ProEM 1600²*), eventueel uitgerust met een monochromator (*Princeton Instruments[®] Acton SP2300*), kan de luminescentie van het specimen in kaart gebracht worden. Door de combinatie met EDX is het dan mogelijk om variaties in samenstelling te linken aan variaties in de luminescentie [54].

4.4 Fotoluminescentie

Om de fotoluminescente eigenschappen van een fosformateriaal te karakteriseren, moeten twee spectra opgemeten worden:

1. Emissiespectrum: Hierbij wordt het materiaal bij een vaste golflengte geëxciteerd en meet men het spectrum (spectrale radiantie) van het licht dat uit het materiaal komt. Wegens de wet van Stokes is de golflengte van het uitgezonden licht altijd langer dan de excitatiegolflengte.
2. Excitatiespectrum: Hierbij volgt men de intensiteit van één specifieke golflengte van het emissielicht waarbij de excitatiegolflengte gevarieerd wordt. Op die manier komt men te weten bij welke golflengten het bestudeerde materiaal goed kan geëxciteerd worden.



Figuur 4.3 – *Edinburgh FS920* fotoluminescentiespectrometer. De betekenis van de nummering staat in de tekst [79].

Beide hierboven beschreven spectra kunnen opgemeten worden met hetzelfde toestel, namelijk een fotoluminescentiespectrometer. In dit werk werd de *FS920* PL-spectrometer van *Edinburgh Instruments*[®] gebruikt. Een foto en schematische weergave van de opbouw van dit toestel zijn te zien in figuur 4.3.

De voornaamste onderdelen van de *Edinburgh* PL -spectrometer worden hieronder besproken.

De lichtbron is een hoge druk xenon booglamp van 450 W waarmee specimens kunnen geëxciteerd worden tussen 250 nm en 900 nm (1). Het licht wordt opgewekt in een zogenaamde boogontlading, een zelfonderhoudende DC -gasontlading gekarakteriseerd door een lage spanningsval. In de kathode worden elektronen vrijgemaakt door thermionische en veldemissie. Deze worden versneld in het plasma waar ze in botsing komen met ionen van het gas (xenon), of verdampt elektrode materiaal (wolfram) die hierdoor in een aangeslagen toestand terecht komen. Als de ionen vervallen naar hun grondtoestand, wordt de energie weggedragen door een foton (licht). Door de hoge druk (10 atm is een typische waarde) is de dichtheid van het plasma zodanig groot dat een zeer hoge efficiëntie gehaald kan worden [17].

De excitatiegolflengte wordt geselecteerd door het licht van de lamp door een dubbele excitatiemonochromator te laten passeren (2). Een monochromator bestaat uit een diffractierooster en enkele spiegels om de lichtstralen in de juiste richting te sturen. Het diffractierooster bestaat uit een metalen plaat waarop evenwijdige strepen geëtst zijn op een onderlinge afstand die van dezelfde grootteorde is als de golflengte van het licht. De plaatsen op het oppervlak waarop niet geëtst is, reflecteren het licht en dit vormt een zogenaamd diffractie- of buigingspatroon (Fraunhoferbuiging). Het buigingspatroon bestaat uit een hoekafhankelijke intensiteitsverdeling van het licht waarin verschillende maxima (diffractie-orde) voorkomen. Aangezien de ligging van de maxima golflengteafhankelijk is, geeft een diffractierooster aanleiding tot dispersie waardoor de lichtbundel in zijn verschillende constituerende golflengtes wordt ontbonden. Door het diffractierooster in de juiste stand te roteren, kan een golflengte naar wens geselecteerd worden. Naast het verbeteren van de resolutie heeft de tweede monochromator aan de excitatiekant als doel zoveel mogelijk strooilicht weg te filteren [15, 20].

Vervolgens komt het excitatielicht binnen in de specimenkamer (3). Een semi-transparante spiegel reflecteert een kleine hoeveelheid van dit licht, de referentiebundel, op een foto-

diode. Hierdoor is geweten met welke intensiteit het specimen geëxciteerd wordt. Het merendeel van het excitatielicht valt in op het specimen. Het emissielicht, afkomstig van het fotoluminescente specimen, wordt opgevangen door een lens en gefocust in de emissie-monochromator (4). Die selecteert een bepaalde golflengte.

Ten slotte valt de straling met golflengte naar keuze in op de detector (5). Voor het spectrale gebied tussen 160 en 800 nm is dit een fotomultiplicator (*Hamamatsu*[®] 928, PMT eng. *photomultiplier tube*). Als een foton op de fotokathode van de fotomultiplicator valt, komt er wegens het foto-elektrisch effect een elektron vrij. Dit elektron wordt door een onder spanning staande elektrode, een zogenaamde dynode, versneld tot het hierop inslaat waardoor er meerdere elektronen, secundaire elektronen, vrijkomen. Dit proces wordt herhaald met telkens hogere spanningen tot er voldoende elektronen aanwezig zijn opdat deze elektrisch kunnen worden gedetecteerd door de anode. Een typische versterkingsfactor is 10^6 . Om de signaal-ruisverhouding te verbeteren, wordt de PMT gekoeld tot -20°C met een Peltier-element [18, 20].

4.4.1 Kwantumefficiëntie

De kwantumefficiëntie is een belangrijke grootte om de toepassingsgeschiktheid van een fosfor te valideren. Het is dan ook essentieel om dit reproduceerbaar te meten. Vaak worden kwantumefficiënties onrechtstreeks bepaald door de emissie-intensiteit te vergelijken met die van materialen waarvan de kwantumefficiëntie gekend is. In dit werk worden kwantumefficiënties rechtstreeks gemeten. Voor dit doel wordt de hierboven beschreven PL-spectrometer gebruikt, maar in een aangepaste configuratie.

In plaats van de xenon booglamp wordt een led gekozen als excitatiebron. Het licht hiervan wordt via een optische vezel op het te bestuderen specimen gericht dat zich uitgelijnd in de specimenhouders bevindt. Vervolgens wordt een emissiespectrum opgemeten waarin zowel de reflectie van de led als de luminescentie van het poeder weergegeven zijn. Uit het behoud van energie volgt dat

$$A + R + T = 1. \quad (4.5)$$

Hierin stellen A , R en T respectievelijk de geabsorbeerde, gereflecteerde en doorgelaten (transmissie) fractie van de invallende lichtintensiteit voor. Vermits het poederspecimen voldoende dik is, kan $T = 0$ veilig verondersteld worden. Uit de emissiescan zijn dan de grootheden RI_{exc} en I_{conv} gekend⁸. Vervolgens wordt een gelijkaardige meting uitgevoerd op een wit referentiestaal waarvoor $A = 0$. In dit werk werd hiervoor Al_2O_3 -poeder gebruikt. Deze meting levert de exacte waarde voor I_{exc} . Uit beide metingen kunnen dan zowel de absorptie, externe en interne kwantumefficiëntie van het bestudeerde materiaal berekend worden:

$$A = 1 - R \quad (4.6)$$

$$Q_e = \frac{I_{\text{conv}}}{I_{\text{exc}}} \quad (4.7)$$

$$Q_i = \frac{I_{\text{conv}}}{I_{\text{abs}}} = \frac{Q_e}{A}. \quad (4.8)$$

Deze methode werd gevalideerd door ze uit te proberen op fosforen waarvan de kwantumefficiëntie gekend is zoals $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ en $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

⁸Dezelfde notaties als in §2.6.2 worden gebruikt. Het aantal fotonen uit (2.76) kan vervangen worden door de intensiteit (radiantie) vermits deze twee grootheden evenredig zijn met elkaar [7].

4.5 Vervalprofielen

Typische tijdschalen waarop fluorescente materialen hun licht uitstralen zijn kort, namelijk van de orde nano- tot microseconden (zie tabel 2.3). Om de variaties in de radiantie van de fosfor op die tijdschalen te meten, is een speciale opstelling nodig. De belangrijkste component hiervan is het intensified CCD (ICCD) *DH720* van *Andor Technology*[®] (zie figuur 4.4).

Een ICCD bestaat uit een conventionele CCD -chip (eng. *Charge-Coupled Device*)⁹, een fosfor, een microkanaalplaat (MCP, eng. *Micro Channel Plate*) en een fotokathode. De drie extra onderdelen dienen om het oorspronkelijk lichtsignaal te versterken. Als een foton invalt op de fotokathode, wordt er een foto-elektron vrijgemaakt dat via een spanning versneld wordt naar de MCP. In de MCP wordt het elektron vermenigvuldigd zoals dit in een PMT gebeurt, maar met dat verschil dat een MCP opgebouwd is uit een veelheid aan verschillende kanalen waardoor de ruimtelijke informatie niet verloren gaat. De "vermenigvuldigde" elektronen exciteren de CL -fosfor waarvan het licht uiteindelijk gedetecteerd wordt door het CCD. Door de spanning tussen de fotokathode en de MCP om te polen, worden de foto-elektronen afgestoten waardoor ze niet versterkt worden en er geen signaal gedetecteerd wordt. Dit laat toe het ICCD zeer snel te schakelen [62, 80].

Het uitlezen van het CCD duurt langer dan het luminescente verval van het fluorescente specimen waardoor het vervalprofiel niet in "één beweging" kan gemeten worden. Om toch voldoende meetpunten te verkrijgen, wordt daardoor gewerkt met een gepulste excitatiebron en een variabele vertraging. D.w.z. dat de tijdsduur tussen het einde van de excitatiepuls en de meting gevarieerd wordt. Het resultaat is een vervalprofiel met nanoseconde resolutie. Er zijn verschillende excitatiebronnen mogelijk, maar de resultaten in deze tekst werden alle bekomen door te exciteren met een 400 nm led. De golfgenerator die de led aanstuurt, triggert het ICCD zodanig dat de excitatie en detectie gesynchroniseerd zijn [62].

Tussen het specimen en het ICCD bevindt zich een monochromator die het emissielicht van het specimen splitst in zijn componenten. Aangezien ruimtelijke informatie behouden wordt in zowel de MCP als het CCD kan de verandering van het spectrum tijdens het luminescente verval grondig gevolgd worden. Het CCD wordt met een Peltier-element gekoeld tot -15°C om de signaal-ruisverhouding te verbeteren.

4.6 Cryogene metingen

Om de (foto)luminescente eigenschappen in functie van de temperatuur te meten, wordt gebruik gemaakt van een *Oxford Instruments*[®] *OptistatCF* cryostaat (zie figuur 4.4). De cryostaat bestaat uit twee kamers.

In de binnenste kamer bevindt zich het specimen in een heliumatmosfeer. Een warmtewisselaar laat toe om het specimen te koelen tot $\pm 75\text{ K}$ of $\pm 4\text{ K}$ als respectievelijk vloeibare stikstof of helium worden gebruikt als koelmiddel. Het specimen kan ook opgewarmd wor-

⁹Een CCD is een halfgeleidercomponent die voor iedere pixel het geabsorbeerde licht kan omzetten in een elektrische lading op een condensator. De data wordt uitgelezen zoals bij een schuifregister. Het CCD werd uitgevonden in het Bell labo door Willard S. Boyle en George E. Smith in 1969. Zij werden hier in 2009 voor bedankt met de Nobelprijs voor de Natuurkunde.



Figuur 4.4 – Links: *DH720 ICCD* van *Andor Technology*. Rechts: *OptistatCF* cryostaat van *Oxford Instruments*.

den. Met de gebruikte opstelling kan dit tot ± 475 K. De buitenste kamer van de cryostaat wordt vacuüm gepompt en gehouden en dient als thermische isolatie. Dankzij de vensters in de cryostaat is het mogelijk om PL-metingen te doen op lage en hoge temperatuur. De cryostaat kan zowel in de *Edinburgh* PL-spectrometer gemonteerd worden als gebruikt worden in combinatie met het ICCD. Voor de experimenten in deze tekst werd gekozen voor de laatste mogelijkheid.

4.7 Thermische quenching

Sinds kort beschikt Lumilab over een gloednieuwe experimentele opstelling om thermische quenching en thermoluminescentie te meten. In deze tekst werd deze opstelling gebruikt om enkele thermische quenching profielen op te meten.

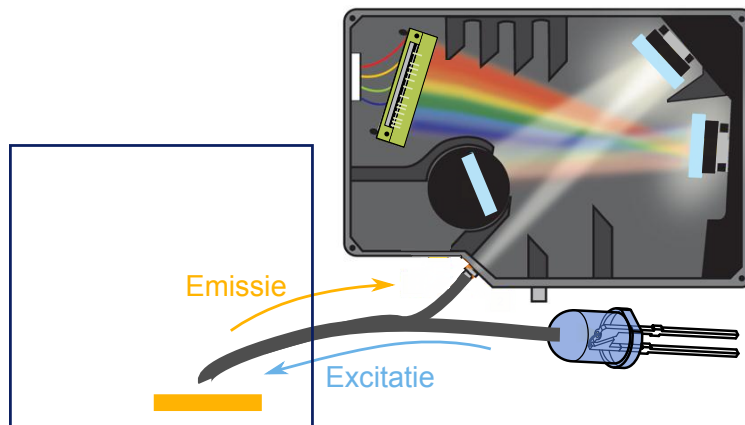
De opstelling bestaat uit een vacuümkamer waarin zich het specimen bevindt, belicht door een led en thermisch verbonden met een warmtewisselaar. De luminescentie van de fosfor wordt gevolgd door een optische vezel die verbonden is met een monochromator (*Acton SP2300*) en CCD -detector (*ProEM 1600²*) van *Princeton Instruments*[®].

In de huidige configuratie kan de luminescentie gevolgd worden in het temperatuurbereik van ± 200 K tot ± 550 K. Koelen gebeurt met vloeibare stikstof.

4.8 Klimaatkamer

In dit werk wordt ook gewerkt aan de chemische stabiliteit van (sulfide-)fosforen. Om de chemisch stabiliteit van de poeders te testen, wordt gebruik gemaakt van een klimaatkamer (*Clima Temperature Systeme*[®] CST, CS-40/200) waarbinnen een constante temperatuur en luchtvochtigheid aangehouden worden. Voor alle testen werd gekozen voor een temperatuur van 80 °C en een relatieve vochtigheid van 80%.

Terwijl het onderzochte materiaal versneld *verouderd* in de klimaatkamer, wordt dit proces permanent gevolgd via het fotoluminescentiespectrum. Het specimen wordt via een gesplitste optische vezel (*Ocean Optics Bif400-UV/VIS*) tegelijkertijd geëxciteerd met een led (400 nm) als gevolgd met een spectrometer, een HR2000+ van *Ocean Optics*[®].



Figuur 4.5 – Opstelling om de fotoluminescentie op te volgen tijdens de versnelde veroudering van een specimen in de klimaatkamer.

De HR2000+ spectrometer werkt met een CCD -chip die een volledig spectrum, opgesplitst via een vast diffractierooster, kan wegschrijven. Dit wordt iedere minuut gedaan waardoor het mogelijk is om in een tijdsbestek van enkele dagen de verandering van intensiteit en spectrale details ten gevolge van de chemische afbraak van het specimen te volgen.

Een schematische weergave van de proefopstelling is te zien in figuur 4.5.

4.9 Fotodegradatie

Sommige materialen ondergaan een chemische verandering door blootstelling aan intense belichting. Om te testen of de bestudeerde fosforen deze ongewenste eigenschap vertonen, wordt gebruik gemaakt van een argonlaser waarbij de emissielijn van 457 nm gekozen werd. De bestralingssterkte op de fosfor bedraagt $\pm 15 \text{ W/cm}^2$.

Door de fotoluminescentie van het specimen, geëxciteerd door de laser, in functie van de tijd te volgen, kan de fotodegradatie in beeld gebracht worden. Hiervoor wordt een optische vezel op het specimen gericht, aangesloten op de *Ocean Optics*[®] HR2000+ spectrometer.

5

SrSi₂O₂N₂:Eu

Europium-gedopeerd strontiumoxonitridosilicaat (SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺) is al enkele jaren bekend als een efficiënte groen-gele fosfor. Aangezien dit materiaal reeds grondig onderzocht werd door verscheidene onderzoeksgroepen, zal in dit hoofdstuk vooral naar de toepassingsgeschiktheid gekeken worden.

5.1 Kristallografie

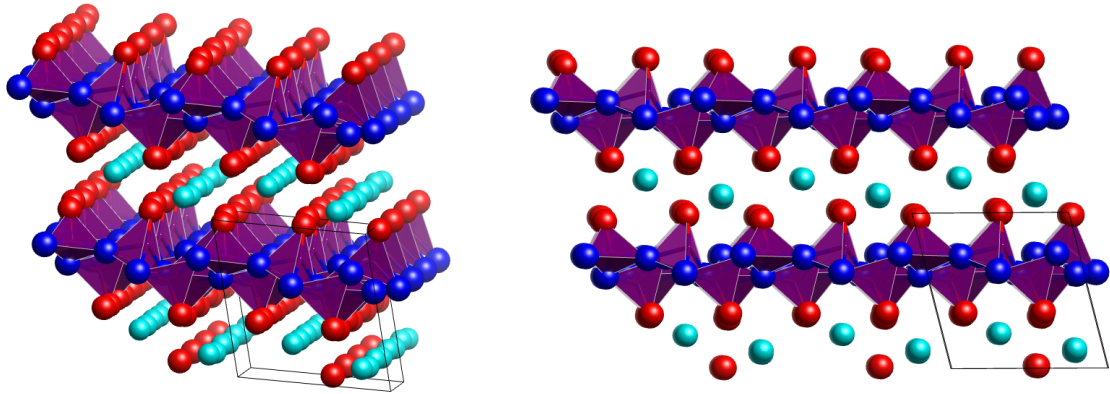
Het gastrooster, SrSi₂O₂N₂, is opgebouwd uit trikliene eenheidscellen (ruimtegroep *P1* (*C*₁¹)) waarin vier formule-eenheden voorkomen. De kristallografische details zijn opgelijst in tabel 5.1.

De structuur van SrSi₂O₂N₂ bestaat uit lagen. Silicaatlagen, opgebouwd uit een dichte opeenstapeling van SiON₃-tetraedra met gedeelde hoeken worden afgewisseld met Sr²⁺-lagen (zie figuur 5.1). De strontiumionen schikken zich in hun lagen in een zogenaamd pseudo-hexagonaal patroon [28].

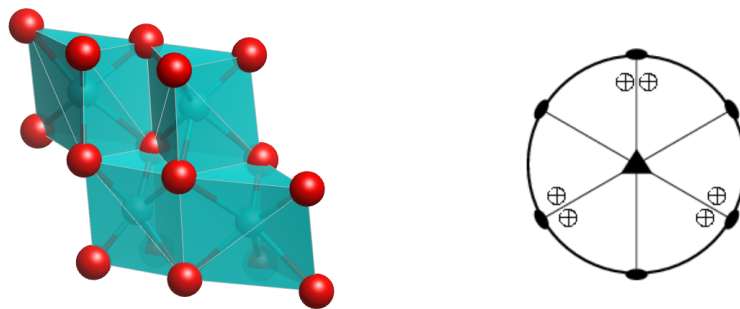
Verder is gebleken dat SrSi₂O₂N₂ de neiging heeft om tweelingkristallen te vormen. Tweelingkristallen zijn volgens de definitie van George Friedel (1904) georiënteerde verbindingen van twee of meerdere individuele kristallen in dezelfde fase waarbij de individuele kristallen gerelateerd zijn door een zogenaamde tweelingoperatie. Dit is een symmetrie-operatie voor het gehele tweelingkristal, maar niet voor de individuele kristallen. SrSi₂O₂N₂ vormt polysynthetische tweelingkristallen, d.w.z. dat de verschillende individuele kristallen elkaar afwisselen in een gelaagde structuur. Tweelingvorming bemoeilijkt in dit geval de inter-

Formule	SrSi ₂ O ₂ N ₂	
Formulemassa (g/mol)	203.80	
Kristalsysteem	Triklieën	
Ruimtegroep	<i>P1</i>	
Roosterparameters	$a = 7.08022 \text{ \AA}$	$\alpha = 88.7673^\circ$
	$b = 7.23062 \text{ \AA}$	$\beta = 84.7332^\circ$
	$c = 7.25542 \text{ \AA}$	$\gamma = 75.9052^\circ$
Volume eenheidscel	358.733 \AA^3	

Tabel 5.1 – Kristallografische data van SrSi₂O₂N₂ (ICSD 63242).



Figuur 5.1 – Kristalstructuur van $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Rechts: Zicht langs de c -as. Legende: zie §1.3.



Figuur 5.2 – Links: Zuurstofomringing van de vier strontiumsites. Rechts: Stereogram van de puntgroep die deze coördinatie (benaderend) beschrijft: D_{3h} .

pretatie van XRD-patronen¹ [28, 74, 75].

De europiumdopanten zullen strontiumposities innemen in het kristalrooster. De vier inequivalente strontiumsites zijn allen gecoördineerd door zes zuurstofatomen. Deze omringing kan benaderend beschreven worden door een trigonaal prisma en dus met de puntgroep D_{3h} (figuur 5.2) [20]. Dankzij kristalveldtheorie is het mogelijk te bepalen in hoeveel niveaus de ongestoorde elektronische niveaus zullen opsplitsen in het kristalveld met D_{3h} -symmetrie. De karaktertabel van de puntgroep D_{3h} staat in tabel C.3. Hierin staan de verschillende symmetrie-operaties opgelijst. Naast de eenheid (E) zijn er uiteraard twee drietallige rotaties (C_3), één linksdraaiend en één rechtsdraaiend. Deze liggen volgens de hoofdas van de puntgroep. Verder zijn er nog drie tweetallige assen (C_2), loodrecht op de drietallige assen, een horizontaal (d.w.z. loodrecht op de hoofdas) spiegelvlak (σ_h), drie verticale spiegelvlakken (σ_v) en twee oneigenlijke drietallige rotaties (S_3). Deze zijn samengesteld uit een drietallige rotatie en een horizontale reflectie. De symmetrie-operaties zijn schematisch weergegeven in het stereogram 5.2.

Er wordt eerste gekeken naar het $5d$ -elektron in de geëxciteerde toestand van Eu^{2+} . Dit elektron met baanimpulsmoment $L = 2$ wordt niet afgeschermd door meer naar buiten gelegen orbitalen. Vandaar dat het perturbatieschema met intermediair kristalveld moet toegepast worden. De karakters van de voorstelling $\mathcal{D}^{(2+)}$ worden berekend met vergelijk-

¹Dit is vooral afhankelijk van de karakteristieke grootte van de domeinen. Voor dit materiaal zijn de domeinen klein, 10 – 100 nm [28].

ingen (2.51) en (2.52)². Het karakter van S_3 kan berekend worden a.d.h.v.

$$S_3 = C_6 \times i \quad (5.1)$$

met i de ruimtelijk inversie. $\mathcal{D}^{(2+)}$ is een NRV voor de hoofdgroep, de rotatie-inversiegroep $O(3)$. Voor de deelgroep, D_{3h} kan deze voorstelling echter gereduceerd worden. Toepassen van (2.54) levert:

$$\mathcal{D}^{(2+)} = A'_1 \oplus E' \oplus E'' \quad (5.2)$$

In het D_{3h} -symmetrisch kristalveld splitst het vijfvoudig ontaarde d -niveau dus op in drie deelniveaus, in één singlet (A'_1) en twee doubletten.

Tot dusver werd geen rekening gehouden met de spin-baaninteractie. Het $5d$ -elektron heeft een spin van $S = 1/2$. Om de spin-baanopsplitsing te beschrijven moet dus de dubbelgroep D_{3h}^* gebruikt worden. De dubbelgroep bezit drie extra NRV's. De karakters hiervan staan in tabel C.4. Hoewel de beschouwde groep nu groter is, verloopt het reduceren op dezelfde manier. De karakters van $\mathcal{D}^{(1/2)}$ werden berekend met (2.51) en (2.52) en staan onderaan in tabel C.4. De reductie is triviaal:

$$\mathcal{D}^{(1/2)} = E_{1/2} \quad (5.3)$$

Om te achterhalen hoe de drie kristalveldgesplitste niveaus verder opsplitsen door de spin-baankoppeling, moeten de directe producten gereduceerd worden zoals beschreven in (2.62):

$$A'_1 \otimes E_{1/2} = E_{1/2} \quad (5.4)$$

$$E' \otimes E_{1/2} = E_{5/2} \oplus E_{3/2} \quad (5.5)$$

$$E'' \otimes E_{1/2} = E_{1/2} \oplus E_{3/2} \quad (5.6)$$

De niveaus splitsen dus repectievelijk niet en twee keer in twee spin-baangesplitste niveaus op. De volledige opsplitsingen zijn schematisch weergegeven in figuur 5.3.

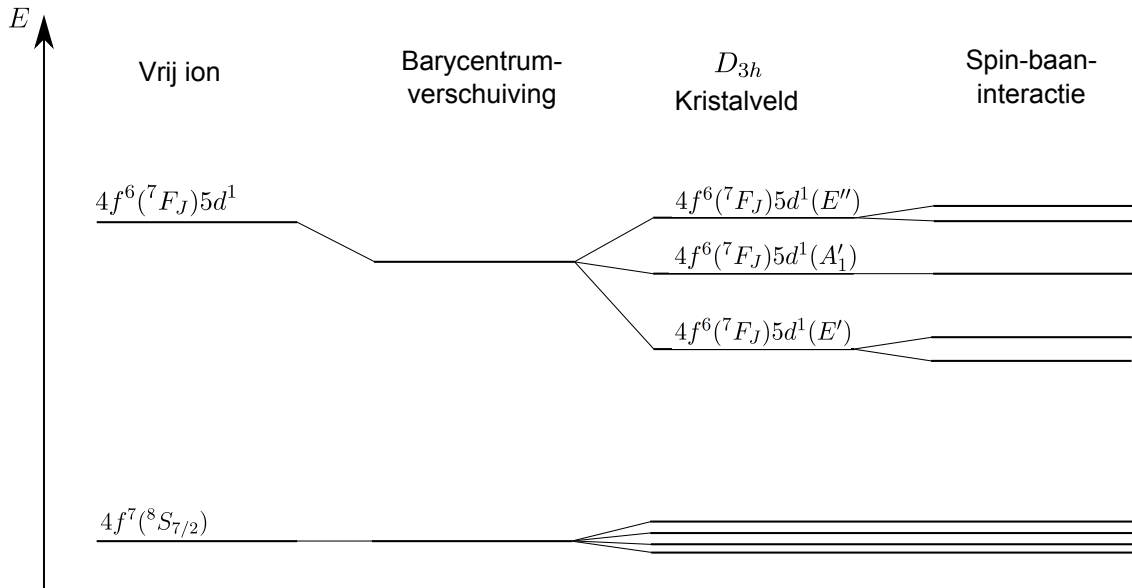
Onder het $5d$ -elektron bevindt zich nog de 7F -term. De opsplitsing hiervan moet gesuperponeerd worden op de hierboven beschreven opsplitsing van het $5d$ -niveau. Op deze term is het perturbatieschema met zwak kristalveld van toepassing daar de geassocieerde elektronen zich in $4f$ -orbitalen bevinden. De spin-baanopsplitsing is m.a.w. dominant en er worden zeven 7F_J -multipletten gevormd met $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ (zie §2.8.2). Deze zijn niet weergegeven in de figuur.

Voor de volledigheid wordt ook gekeken hoe de $4f^7({}^8S_{7/2})$ -grondtoestand opsplitst in het kristalveld. Aangezien dit orbitaal begraven ligt onder de $5s$ - en $5p$ -elektronen zullen de opsplitsingsenergieën klein zijn. Het totale impulsmoment $J = 7/2$ is een goed kwantumgetal. De karakters van $\mathcal{D}^{(7/2)}$ werden berekend op de gebruikelijke manier en zijn te zien in tabel C.4. De reductie is:

$$\mathcal{D}^{(7/2)} = E_{1/2} \oplus 2E_{5/2} \oplus E_{3/2} \quad (5.7)$$

Hoewel het met louter groepentheoretische argumenten onmogelijk is de volgorde van de niveaus en de opsplitsingsenergieën te voorspellen, is nu toch geweten hoeveel niveaus verwacht kunnen worden. Een samenvatting van het bovenstaande is te zien in figuur 5.3.

²De pariteit van een d -elektron is altijd even (+ of g).

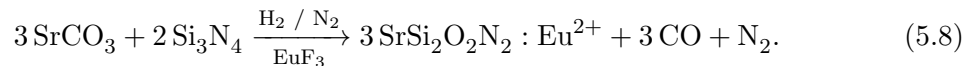


Figuur 5.3 – Opsplitsing van de energieniveaus van het Eu^{2+} -ion door het trigonaal prismatische kristalveld en de spin-baaninteractie in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Het $4f^7(^6P_J)$ -niveau werd voor de duidelijkheid weggelaten. De symmetrie en ontarding van de opgesplitste niveaus konden bepaald worden met groepentheorie. Om de volgorde en grootte van de opsplitsingsenergieën te berekenen, zijn andere technieken noodzakelijk.

De kristalstructuur van $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ is isotypisch met die van $\text{EuSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Dit valt in de lijn van wat verwacht wordt aangezien Sr^{2+} - en Eu^{2+} -ionen een vergelijkbare straal hebben (respectievelijk 1.32 \AA en 1.31 \AA^3). Hierdoor zou het mogelijk moeten zijn om veel europium op te lossen in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ zonder dat een andere fase gevormd wordt [28, 43].

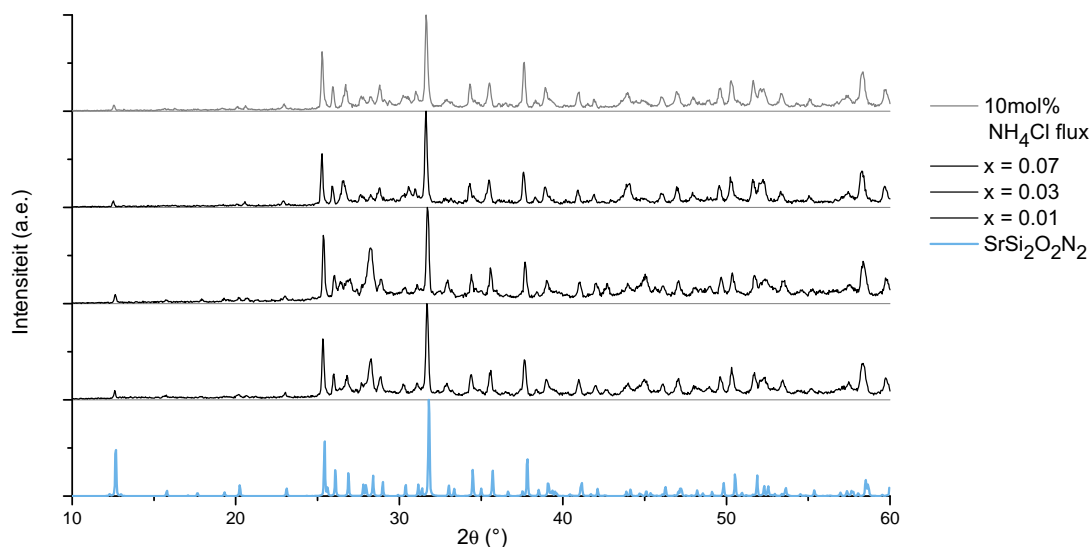
5.2 Synthese en XRD

Er werden verschillende $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -poeders gemaakt met europiumfracties $x = 0.01, 0.03, 0.07, 0.07, 0.10$ op de manier beschreven in §4.1. Als startmaterialen werden SrCO_3 (Alfa Aesar, 99.99%), Si_3N_4 (α -fase, Alfa Aesar, 99.9%) en EuF_3 (Alfa Aesar, 99.5%) gebruikt. De mengsels werden gedurende 3 h gesinterd op $1425 \text{ }^\circ\text{C}$ (opwarmen in 5 h). Tijdens het sinteren ondergaan de startmaterialen volgende vastestofreactie:



De poeders die alzo verkregen worden, hebben een gele kleur. Dit wijst erop dat het blauwe omgevingslicht geabsorbeerd wordt door de fosfor hetgeen een gewenste eigenschap is (zie §1.3). Verder is er naast de gele kleur van de poeders een grijze schijn te zien, voornamelijk bij de poeders met lagere dopantfracties, $x = 0.01$ en 0.03 . Dit is ongewenst en duidt erop dat een deel van het omgevingslicht geabsorbeerd wordt zonder dat hier luminescentie op volgt. Dit kan verschillende oorzaken hebben. Enkele mogelijkheden zijn een suboptimale stikstof-waterstofverhouding in het formeergas, een niet-ideale samenstelling van de startmaterialen, een verkeerde sintertemperatuur of -duur of een fluxeffect van EuF_3 dat enkel bij hogere dopantconcentraties tot uiting komt.

³Deze en in het vervolg van deze tekst vernoemde ionstralen gelden voor een octaëdrische (lage-spin) omringing van de ionen.

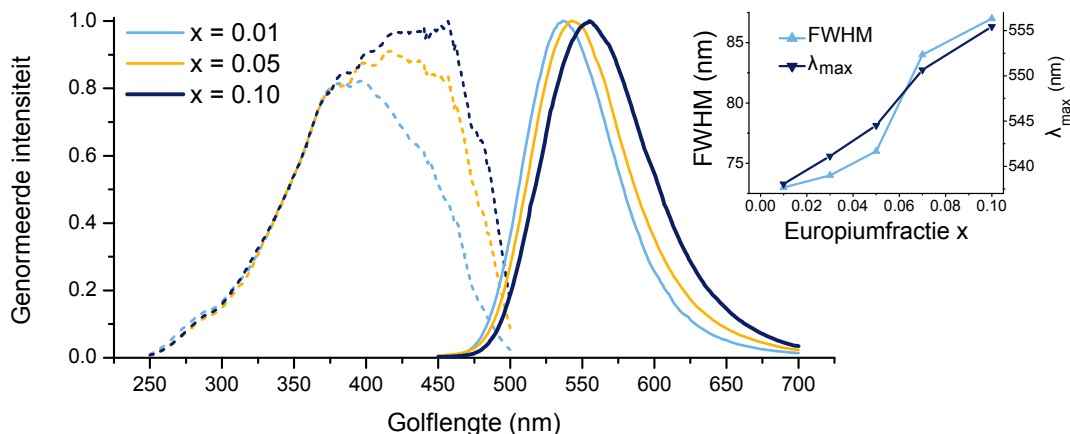


Figuur 5.4 – X-stralen diffractiepatronen voor $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ -fosforen met verschillende dopantconcentraties en synthesesrecepten.

In de literatuur ligt de sintertemperatuur bij de synthese van $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ hoger dan de temperatuur die hier gebruikt wordt, 1500°C [29, 30] tot 1580°C [28]. De beperking tot 1425°C wordt opgelegd door de gebruikte buisovens en is een mogelijke reden voor de grijze kleur van de poeders.

In de literatuur worden voor verschillende fosforen betere luminescente eigenschappen bekomen door het toevoegen van een vloeï- of fluxmiddel aan het startmengsel (zie §4.1). Er werden verschillende poeders gemaakt met $x = 0.03$ zoals hierboven beschreven waaraan NH_4Cl (Merck, 99.995%) of B_2O_3 (Alfa Aesar, 99.98%) werd toegevoegd voor het sinteren. Het gaat telkens om 10 of 20 mol% van de berekende hoeveelheid $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ in het eindproduct. De poeders met flux vertonen geen grijze schijn en hebben een geel-groene kleur.

Om de zuiverheid en kristalliniteit van de verkregen poeders te verifiëren, werden XRD-metingen uitgevoerd. Enkele resultaten zijn weergegeven in figuur 5.4. Hieruit blijkt dat bij de poeders met lagere dopantconcentratie ($x = 0.01$ en 0.03) een extra fase aangetroffen wordt waarvan de belangrijkste piek rond $2\theta = 28.16^\circ$ ligt. De structuur en samenstelling van deze fase kon niet achterhaald worden door opzoekingswerk in kristallografische databanken. Wel blijkt dat deze vreemde piek verdwijnt door de hoeveelheid europium te vermeerderen of door toevoeging van NH_4Cl (zie figuur 5.4). De onbekende piek wordt intenser door toevoeging van B_2O_3 . Booroxide stimuleert dus blijkbaar de vorming van de fase, geassocieerd met de niet-geïdentificeerde diffractiepiek. In de literatuur werd dezelfde onbekende diffractiepiek reeds gerapporteerd. In [32] wordt deze piek toegewezen aan een niet-geïdentificeerde intermediaire kristalfase.



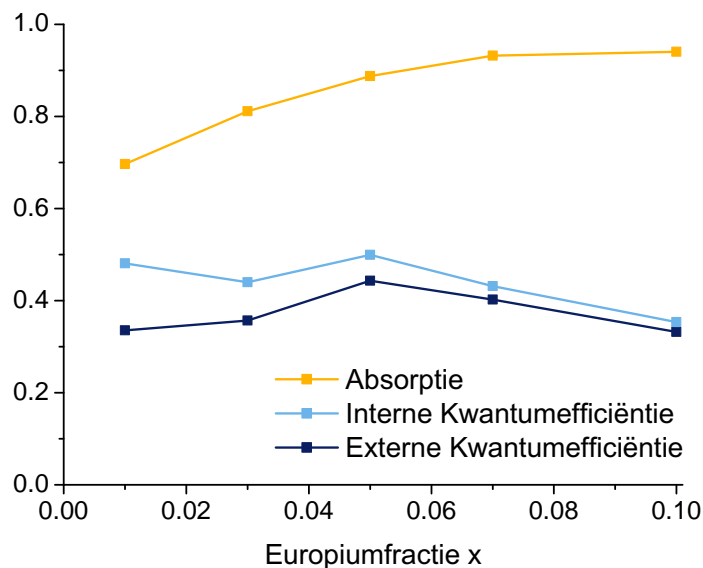
Figuur 5.5 – Fotoluminescentiespectra van enkele geselecteerde $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -poeders. Emissiespectra bij 400 nm excitatie en excitatiespectra bij 540 nm emissie. Inzet: Invloed van de dopantconcentratie op de piekgolflengte (λ_{max}) en breedte (FWHM) van de emissieband.

5.3 Fotoluminescentie

De PL-spectra van enkele van de gemaakte poeders zijn te zien in figuur 5.5.

Het emissiespectrum wordt gekenmerkt door een brede band die piekt tussen 538 nm en 556 nm en die 73 tot 87 nm breed is (FWHM), afhankelijk van de dopantconcentratie x . De geobserveerde emissieband is een typische spectrale vorm die bij een $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -transitie van Eu^{2+} hoort. Verder zijn geen rode emissiepieken te onderscheiden. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de europiumionen in divalente toestand de actieve optische centra uitmaken. Zoals reeds aangegeven, wordt er een aanzienlijke roodverschuiving met toenemende europiumfractie waargenomen.

Deze roodverschuiving kan op verschillende manieren begrepen worden. Beschouw ten eerste de ionstralen van Sr^{2+} en Eu^{2+} , namelijk 1.32 Å en 1.31 Å. Als de hoeveelheid van het iets kleinere Eu^{2+} toeneemt, zal de roosterparameter van de kristalstructuur gemiddeld enigszins afnemen. Hierdoor komen de zuurstoffliganden dichter bij het luminescent ion te zitten waardoor het kristalveld toeneemt. Een toenemend kristalveld heeft een roodverschuiving tot gevolg (zie figuur 2.10). Een tweede mogelijkheid is dat uitgestraalde fotonen met een hoge energie, d.w.z. fotonen die zich aan de linkse kant van de emissieband zoals getekend in figuur 5.5 bevinden, opnieuw geabsorbeerd worden door een ander europiumion waarop vervolgens een foton met lagere energie gecreëerd wordt. Hiervoor moeten de staarten van de emissie- en excitatiebanden voldoende overlappen. Ten derde kan de roodverschuiving veroorzaakt worden door toenemende energietransfer. Als het gastrooster hoger gedopeerd wordt, zitten de Eu^{2+} -ionen immers gemiddeld op kortere afstanden van elkaar waardoor energietransfer waarschijnlijker wordt. Via energietransfer zou een geëxciteerd optisch centrum energie kunnen doorspelen naar een centrum op een andere roostersite waarbij het geëxciteerde niveau een lagere energie heeft. Deze energietransfer kan ook naar een gelijkaardige roostersite waarbij zich een verstoring in de buurt bevindt die een energieverlaging van het $4f^65d^1$ -niveau tot gevolg heeft. De waarheid is vermoedelijk een combinatie van de twee laatste verklaringen. Naast de roodverschuiving is er ook een verbreding van de emissieband zichtbaar als x toeneemt. Deze waarnemingen zijn grafisch weergegeven in de inzet van figuur 5.5.



Figuur 5.6 – Absorptie, interne en externe kwantumefficiëntie van de verschillende $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -poeders, gesynthetiseerd zonder fluxmiddel.

De emissieband is redelijk breed waardoor kleurenfilters nodig zullen zijn om een verzadigd groene kleur die de EBU-standaard overtreft te bekomen. Aangezien de emissieband van groen naar geel schuift voor hogere europiumfracties, zal het voordeliger zijn lagergedopeerde poeders te gebruiken. Het kleurpunt voor $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ is bijvoorbeeld $(\text{CIE } x, \text{CIE } y) = (0.350, 0.608)$, hetgeen inderdaad de EBU-standaard (net) niet haalt. Door een kleurenfilter te gebruiken die bijvoorbeeld het licht vanaf 600 nm wegfilt, verschuift het kleurpunt naar het accepteerbare $(\text{CIE } x, \text{CIE } y) = (0.313, 0.640)$, echter met een intensiteitsverlies van $\pm 12\%$. Deze oplossing kan hierdoor enkel overwogen worden indien de kwantumefficiëntie van de fosfor voldoende hoog is.

Het excitatiespectrum strekt zich uit van ruwweg 350 nm tot 460 nm. De structuur van het excitatiespectrum is ingewikkelder daar het is samengesteld uit de verschillende $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ -transities (A'_1 , E' en E'') en fijnere opsplitsingen (zie figuur 5.3). De uitgestrektheid van het excitatiespectrum betekent dat $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ goed te exciteren is met een brede waaier aan excitatiegolflengtes. Dit is een nodige voorwaarde opdat een fosfor efficiënt in een toepassing kan worden geïntegreerd. Verder is in de figuur te zien dat de excitatieband verbreedt voor golflengtes tussen 450 en 500 nm bij hogere dopantconcentraties waardoor deze poeders ook geëxciteerd kunnen worden met relatief lange golflengtes. Deze verbreding pleit in het voordeel van de tweede verklaring voor de roodverschuiving van de emissieband. Door de verbreding van de excitatieband wordt herabsorptie van een foton aan de korte-golflengtekant immers waarschijnlijker.

5.4 Kwantumefficiëntie

De kwantumefficiënties van de verschillende poeders werden opgemeten met de methode, beschreven in §4.4.1. Het resultaat is weergegeven in figuur 5.6.

Hieruit blijkt dat een maximale externe kwantumefficiëntie gehaald wordt voor $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$, overeenkomstig met een interne kwantumefficiëntie van $\pm 50\%$. De lagere kwantumefficiënties voor de lager gedopeerde poeders kunnen gerelateerd worden aan de grijze schijn die ze vertonen. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat bij de laaggedopeerde poeders relatief veel absorptie door defecten optreedt aangezien er te weinig europiumcentra aanwezig zijn om deze ongewenste absorptie te domineren.

Door gebruik te maken van vloeimiddel wordt een aanzienlijke winst gemaakt in de kwantum-efficiëntie. De hoogste kwantumefficiëntie die op deze manier bereikt wordt, is $Q_i = 0.62$ voor $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{ON}_2$, bereid met 10 mol% NH_4Cl flux. Door gebruik te maken van fluxmateriaal verdwijnt de grijze kleur die fataal is voor de kwantumefficiëntie en is de kristalliniteit beter. Dit resulteert vermoedelijk in een kleiner aantal roosterdefecten die een niet-radiatief vervalpad verstrekken. Aangezien het poeder met $x = 0.05$ nog een iets hogere kwantumefficiëntie vertoont dan het poeder met $x = 0.03$, kunnen wellicht nog enkele procenten gewonnen worden door iets meer EuF_3 toe te voegen.

Aangezien de emissieband van $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ te breed is om een verzadigd groene kleur te bekomen, kan gefilterd worden ten koste van 12% van de lichtintensiteit of meer. De effectieve kwantumefficiëntie van het systeem fosfor + kleurenfilter bedraagt daardoor ± 0.55 .

Hoewel de, met toevoeging van fluxmiddel, bereikte kwantumefficiëntie van 62% aanvaardbaar begint te worden voor toepassingen, worden op sommige plaatsen in de literatuur zeer hoge kwantumefficiënties tot $Q_i = 0.91$ gerapporteerd [25, 29]. Tezamen met de beschreven kleurenfilter levert dit de zeer gunstige effectieve kwantumefficiëntie van 80%. Een mogelijke reden waarom deze hoge waarden niet bereikt worden voor de gesynthetiseerde poeders in deze studie is de beperkte sintertemperatuur van 1425 K. Deze beperking wordt opgelegd door de gebruikte buisoven.

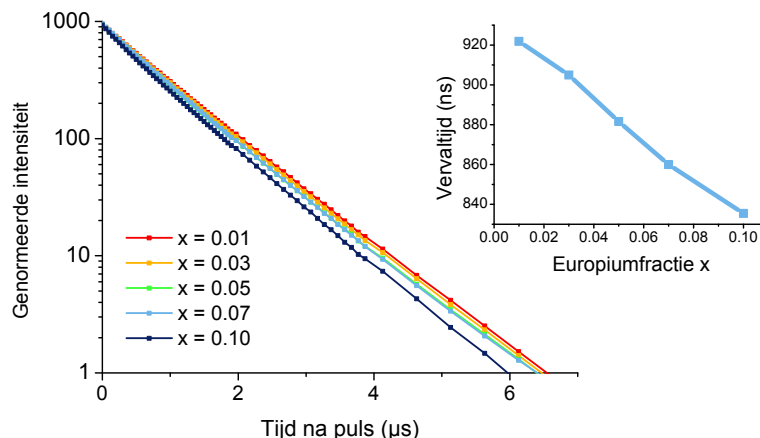
5.5 Vervalgedrag

Vervolgens worden vervalprofielen van de poeders opgemeten. In figuur 5.7 zijn de resultaten te zien.

De profielen kunnen voor het volledige bestudeerde dopantconcentratiegebied benaderd worden door een enkelvoudige exponentiële functies zoals in (2.73). De vervaltijden werden bepaald door de eerste opgemeten punten te fitten. Het resultaat van deze procedure is te zien in de inzet van de figuur. De vervaltijd neemt af bij toenemende europiumconcentratie. Dit valt in de lijn der verwachting aangezien bij toenemende x , de waarschijnlijkheid toeneemt dat energiemigratie plaatsvindt. Hierbij vindt energie al snel de weg naar niet-radiatieve vervalpaden waardoor de luminescentie levensduur afneemt.

Een typische vervaltijd voor $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ is ± 905 ns, hetgeen een relatief hoge waarde is voor Eu^{2+} (zie tabel 2.3), maar toch voldoende snel is opdat geen verzadiging optreedt bij hoge excitatiefluxen.

Bovenstaande vervalconstanten werden bepaald door de afname van het volledig geïntegreerde emissiespectrum te volgen. Uit studie van het vervalgedrag van het spectrum bij korte



Figuur 5.7 – Vervalprofielen van de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -fosforen. Inzet: Vervaltijden, τ , bepaald door het initiële verval te fitten aan een enkelvoudige exponentiële functie.

en lange golflengtes is gebleken dat er een verschil op de vervaltijd zit. De blauwe staart van het spectrum vervalt sneller (± 770 ns) dan de rode staart (± 950 ns). Een logische verklaring hiervoor is dat de emissie van de blauwe staart gedeeltelijk opnieuw geabsorbeerd wordt met roodvershoven emissie tot gevolg.

5.5.1 Persistente luminescentie in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$

Recent werd door Botterman et al. [31] persistente luminescentie in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ gerapporteerd. Aangezien persistente luminescentie haaks staat op de vijfde voorwaarde uit §1.3 en dus een fatale eigenschap is voor de onderzochte toepassingsgeschiktheid wordt hier even bij stilgestaan. Het blijkt echter zo te zijn dat de ladingsvallen, nodig voor de fosforescentie, enkel gevuld kunnen worden met hoog-energetisch licht van 250–300 nm. In dat geval treedt er een *afterglow* op van ± 6000 s. De conclusie is dat $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ enkel kan gebruikt worden als conversiefosfor bij voldoende lange excitatiegolflengtes, > 350 nm. De persistente luminescentie in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ vormt dus geen probleem voor de meeste toepassingen [31].

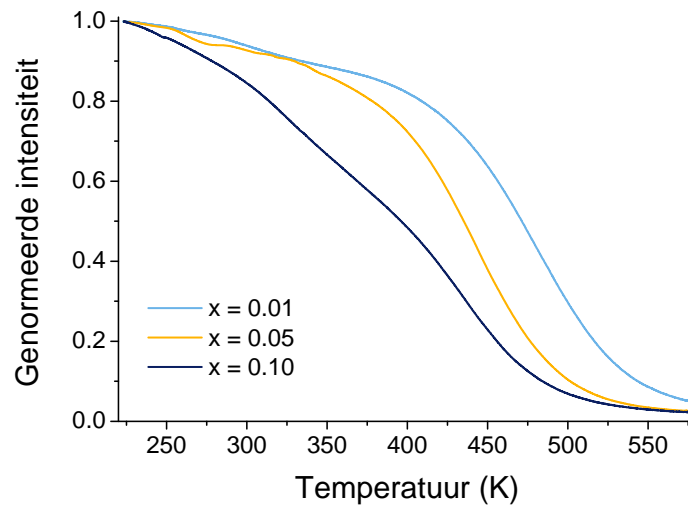
5.6 Thermische eigenschappen

5.6.1 Thermische quenching

In figuur 5.8 zijn de thermische quenchingprofielen van enkele $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -poeders te zien. Deze werden opgemeten met de opstelling, beschreven in §4.7.

In de profielen is een duidelijke trend in functie van de europiumconcentratie te zien. Bij de lager-gedopeerde poeders zakt de emissie-intensiteit pas bij hogere temperaturen in elkaar in vergelijking met de hoger-gedopeerde materialen. Deze observatie kan in verband gebracht worden met de trend in de vervaltijden. Bij de hoger-gedopeerde specimen zijn er meerdere niet-radiatieve vervalpaden beschikbaar en bereikbaar door energietransfer (zie §2.6.3 en 2.7). Door de geëxciteerde optische centra thermisch te agiteren, zullen deze niet-radiatieve vervalmogelijkheden sneller domineren.

Bij de laag-gedopeerde materialen, waarvan zowel de kleur als kwantumefficiëntie interessanter zijn voor de beoogde toepassingen, vindt bij een temperatuurstijging tot $\pm 400\text{K}$



Figuur 5.8 – Thermische-quenchingmetingen van enkele geselecteerde $Sr_{1-x}Eu_xSi_2O_2N_2$ - poeders.

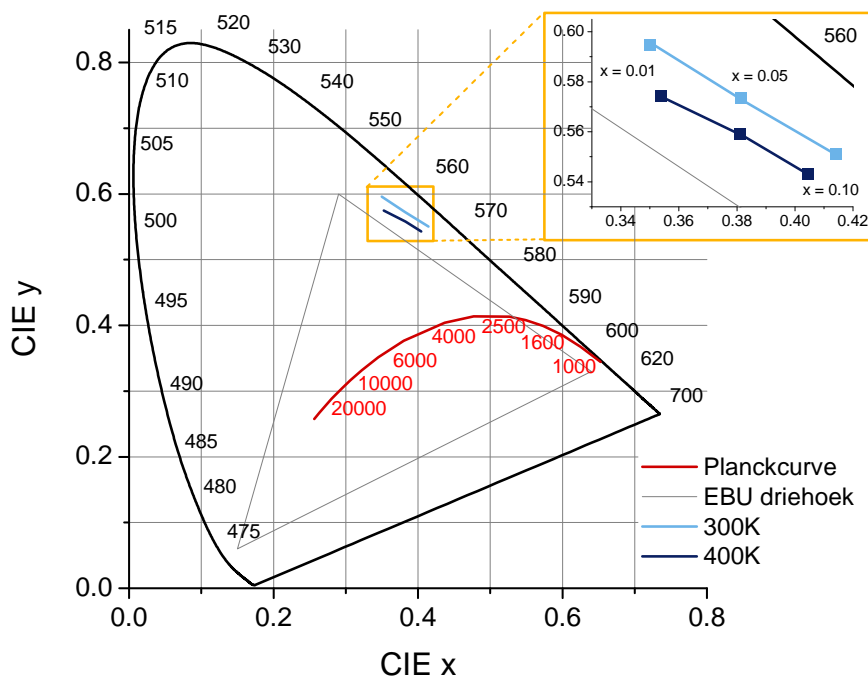
Tabel 5.2 – Invloed van de temperatuur op de emissie-eigenschappen van $Sr_{1-x}Eu_xSi_2O_2N_2$. λ_{\max} is het gefitte maximum van de emissiepiek, $T_{1/2}$ de temperatuur waarbij de intensiteit de helft is van die bij lage temperatuur (220 K) en $I(t)$ is de geïntegreerde intensiteit bij temperatuur T .

x	λ_{\max} (nm)		FWHM (nm)		$T_{1/2}$ (K)	$I(400\text{ K})/I(300\text{ K})$
	300 K	400 K	300 K	400 K		
0.01	540	539	76	90	471	0.87
0.05	547	546	83	94	435	0.78
0.10	556	553	91	102	396	0.57

slechts een kleine daling van de emissie-intensiteit plaats. Als de temperatuur verder verhoogd wordt, zal de thermische quenching inzetten en verdwijnt de lichtemissie snel.

5.6.2 Kleurstabiliteit

Terwijl bovenstaande thermische-quenchingmetingen uitgevoerd worden, wordt telkens een volledig emissiespectrum bewaard. Dit laat toe om een eventuele kleurverschuiving van de fosfor tijdens het opwarmen minutieus te volgen. In tabel 5.2 staan enkele eigenschappen van de emissiespectra van de bestudeerde fosforen bij 300 en 400 K, typische temperaturen die in toepassingen gehaald worden. Uit deze tabel blijkt dat, hoewel het maximum van de emissieband ongeveer blijft liggen, er een verbreding van de band optreedt. De invloed die deze verbreding heeft op het kleurpunt is te zien in figuur 5.9. Hieruit blijkt dat er een kleine verschuiving naar het gele gebied van de kleurruimte optreedt. Als de fosfor echter gebruikt wordt in combinatie met een kleurenfilter teneinde een verzadigd groene kleur te verkrijgen, zal het kleurpunt tamelijk stabiel blijven aangezien de geel-oranje staart weggefilterd wordt. Door het gebruik van de filter zal uiteraard de emissie-intensiteit van de combinatie fosfor-filter iets sneller zakken dan in het geval geen filter gebruikt wordt.



Figuur 5.9 – Kleurverschuiving van enkele $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ -poeders bij het opwarmen van 300 K naar 400 K.

5.7 Kleuroptimalisatie

Aangezien een kleine blauwverschuiving van het emissiespectrum van de bestudeerde fosfor een gunstige invloed zou hebben op de hoeveelheid licht dat weggefilterd moet worden, kan het lonen om de invloed van een gedeeltelijke vervanging van strontium door andere divalente ionen te bestuderen. Dit probleem werd al zeer grondig bestudeerd door Bachmann et al. [29]. Hierin beschouwt men het systeem $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ met $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ is een gele ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$, $\text{FWHM} = 106 \text{ nm}$) en $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ een blauw-groene ($\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$, $\text{FWHM} = 32 \text{ nm}$) fosfor met een andere, doch gelijkaardige kristalstructuur als $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$.

Door gedeeltelijk Sr^{2+} te vervangen door Ba^{2+} in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ wordt verwacht dat het volume van de eenheidscel toeneemt door de verschillende ionstralen (1.32 \AA en 1.49 \AA , [43, 91]). Volgens kristalveldtheorie zou dan het kristalveld, ondervonden door de Eu^{2+} optische dopanten verkleinen waardoor de emissie een blauwverschuiving ondergaat (zie figuur 2.10). Het blijkt echter zo te zijn dat er een roodverschuiving optreedt door Ba^{2+} in het rooster te brengen. Ook het kleinere Ca^{2+} (1.07 \AA [91]) inbrengen heeft een roodverschuiving van het spectrum tot gevolg. Een kleine hoeveelheid Sr^{2+} inbrengen in $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ heeft een sprong van de blauwe $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ -emissie naar een geel spectrum ($\lambda_{\text{max}} \approx 570 \text{ nm}$) tot gevolg.

Deze tegenintuïtieve resultaten hebben een grote keuzevrijheid in geeltinten in het $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ -systeem tot gevolg. Voor groene en blauwe emissie zijn echter enkel $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ en $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ geschikt [29, 31].

5.8 Fotostabiliteit

De $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ -fosfor werd gedurende 50 uur belicht door de argonlaser (§4.9) om na te gaan of het materiaal al dan niet wordt afgebroken tijdens intense belichting. Er werd echter geen significante afname van de emissie-intensiteit waargenomen waaruit besloten wordt dat de fosfor niet fotodegradeert binnen de experimenteel toegankelijke tijdschaal en excitatie-intensiteit.



5.9 Samenvatting

Er werden $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ -poeders gesynthetiseerd met verschillende dopantconcentraties en met toevoeging van vloeimiddelen. Dit met de bedoeling een toepasbare conversiefosfor te bereiden. Of hierin geslaagd is, wordt getoetst a.d.h.v. de voorwaarden uit §1.3.

1. De emissie van de $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ -poeders wordt gekenmerkt door een brede groen-gele emissieband (figuur 5.5). Opdat een verzadigd groen kleurpunt zou bereikt worden, moet de geel-oranje staart van het emissiespectrum gefilterd worden. Dit heeft een verzwakking van de emissie-intensiteit van 12% of meer tot gevolg.
2. De fosforen zijn optimaal exciteerbaar met golflengten in het nabij-UV en het blauwe gedeelte van het zichtbare spectrum (figuur 5.5). Dit is een gunstige karakteristiek die de fosfor inzetbaar maakt in combinatie met een brede keuze aan excitatiebronnen.
3. De luminescente eigenschappen van de lager-gedopeerde fosforen zijn voldoende thermisch stabiel. De waargenomen kleurverschuiving is verwaarloosbaar, zeker als een kleurenfilter gebruikt wordt (figuur 5.9). De intensiteitsafname is accepteerbaar (figuur 5.8).
4. $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ is een zeer efficiënte fosfor. Door toevoeging van NH_4Cl als fluxmateriaal werd een interne kwantumefficiëntie van 62% bekomen voor $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ (figuur 5.6). Hogere kwantumefficiënties kunnen bereikt worden door iets hogere dopantconcentraties te gebruiken en door de sintertemperatuur te verhogen. De literatuur rapporteert kwantumefficiënties tot 91%.
5. De vervaltijd van de fosfor is voldoende kort (orde 900 ns) opdat geen verzadiging optreedt (figuur 5.7). Dit is op voorwaarde dat geen excitatiegolflengten gebruikt worden korter dan 350 nm aangezien het materiaal dan *afterglow* vertoont.
6. Hoewel het niet expliciet onderzocht werd, mag men er vanuit gaan dat $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ chemisch stabiel is en geen degradatie ondergaat in (vochtige) lucht. Oxonitridosilicaten staan namelijk bekend als zeer stabiele verbindingen [27]. Er werd bevestigd dat geen fotodegradatie optreedt binnen de experimentele mogelijkheden.

$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ voldoet dus aan 5/6 van de voorwaarden uit §1.3. Indien een kleurenfilter gebruikt wordt die de geel-oranje staart van de emissiestaart absorbeert, voldoet de combinatie fosfor + kleurenfilter aan 6/6 van de voorwaarden dankzij de hoge kwantumefficiëntie van de fosfor. Ter conclusie kan dus gesteld worden dat $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ een zeer beloftevol materiaal is, zowel voor verlichtings- als voor beeldvormingstoepassingen.

6

Ba₃Si₆O₁₂N₂:Eu

Europium-gedopeerd Ba₃Si₆O₁₂N₂ (bariumoxonitridosilicaat) is een recent ontdekte groene fosfor [35]. Hoewel het onderzoek naar deze fosfor nog in zijn kinderschoenen staat, is reeds gebleken dat zijn luminescente eigenschappen veelbelovend zijn [33, 35].

Er bestaan verschillende europium-gebaseerde fosforen met een bariumoxonitridosilicaat als gastkristal waardoor het aangewezen is altijd de stoichiometrie te vernoemen om verwarring te voorkomen. Zo zijn er bijvoorbeeld BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺, een efficiënte blauw-groene fosfor die persistente luminescentie vertoont en Ba₃Si₆O₉N₄:Eu²⁺, een inefficiënte blauwe fosfor die reeds volledige gequencht is bij kamertemperatuur [20, 29, 35].

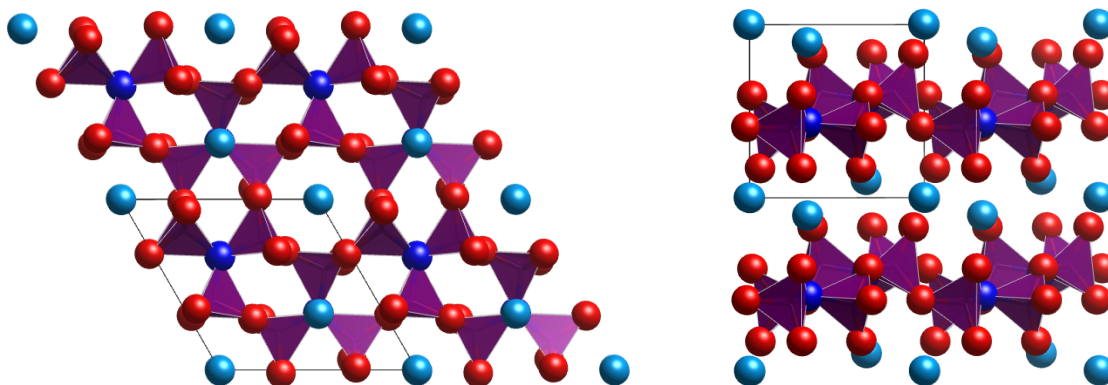
6.1 Kristallografie

De details van de kristalstructuur van Ba₃Si₆O₁₂N₂ zijn samengevat in tabel 6.1. De fosfor kristalliseert in een trigonale structuur met ruimtengroep $P\bar{3}$ (C_{3i}^1). De eenheidscel bevat één formule-eenheid. Ba₃Si₆O₁₂N₂ heeft een gelaagde kristalstructuur. Silicaatlagen, opgebouwd uit SiO₃N -tetraëders met gedeelde hoeken wisselen Ba²⁺ -lagen af (zie figuur 6.1).

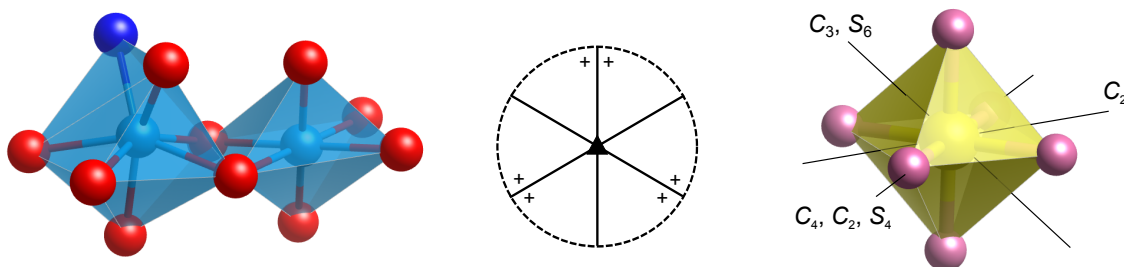
Er zijn twee verschillende bariumsites in deze structuur (zie figuur 6.2). De Ba1-site wordt omringd door zes zuurstofionen in een vervormde octaeder (puntgroep O_h). De Ba2-site wordt eveneens omringd door zes zuurstofatomen, maar daarenboven ook nog door een stikstofatoom. De coördinatie van de Ba2-site is zodanig dat zij het beste beschreven kan worden door een vervormde afgetopte octaeder (eng. *monocapped octahedron*, puntgroep C_{3v}). Hieronder zal de kristalveldsplitsing van de niveaus van een Eu²⁺ -ion op de bariumsites voorspeld worden a.d.h.v. de symmetrieën van beide sites.

Formule	Ba ₃ Si ₆ O ₁₂ N ₂
Formulemassa (g/mol)	800.51
Kristalsysteem	Trigonaal
Ruimtengroep	$P\bar{3}$
Roosterparameters	$a = 7.5218(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.5218(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 6.4684(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volume eenheidscel	316.936 \AA^3

Tabel 6.1 – Kristallografische data van Ba₃Si₆O₁₂N₂ (ICSD 421322).



Figuur 6.1 – Kristalstructuur van $Ba_3Si_6O_{12}N_2$. Links: Zicht langs de c -as. Rechts: Zicht langs de b -as. Legende: zie §1.3.



Figuur 6.2 – Links: Coördinatiepolyedra van de twee bariumsites in $Ba_3Si_6O_{12}N_2$. Midden: Stereogram van de puntgroep C_{3v} . Rechts: Symmetrieassen van de octaëdrische groep, O_h , geïllustreerd a.d.h.v. een molecule die volkomen aan deze symmetrie voldoet, SF_6 .

De karaktertabel van de octaëdrische puntgroep (O_h) staat in tabel C.9. Er zijn een groot aantal symmetrieoperaties (48) die een octaëder invariant laten. De rotatieassen zijn geïllustreerd in figuur 6.2. Naast deze assen zijn er nog drie horizontale spiegelvlakken (σ_h) die loodrecht op de viertallige rotatieassen staan en zes diagonale spiegelvlakken die telkens worden opgespannen door een C_4 -as en een C_2' -as.

De karaktertabel van de puntgroep C_{3v} staat in tabel C.1. Deze symmetrie, die bij de Ba2-posities hoort is veel lager dan de octaëdrische symmetrie van de Ba1-posities. Dit wordt gereflecteerd in het kleiner aantal groepsklassen en NRV's. De enige symmetrie-operaties die overblijven na toevoeging van het extra stikstofatoom zijn de drietallige rotaties (C_3) en spiegelvlakken (σ_v) doorheen dit atoom. Hoewel dit "dezelfde" spiegelvlakken zijn als de σ_d -vlakken in het geval van O_h -symmetrie, worden zij in het geval van C_{3v} -symmetrie verticaal genoemd. Dit is omdat er in het C_{3v} -geval slechts één hoofdas is. Het stereogram van C_{3v} is weergegeven in figuur 6.2.

Nu de symmetriegroepen van beide bariumsites gekend zijn, kan bestudeerd worden wat er zal gebeuren met de energieniveaus van een Eu^{2+} -ion indien dit op een van deze sites terecht komt. Het $5d$ -elektron in de geëxciteerde toestand zal de grootste invloed van het kristalveld ondervinden (intermediair kristalveld). De karakters van de voorstelling $\mathcal{D}^{(L)}$ met $L = 2$, beperkt tot de puntgroepen O_h en C_{3v} staan onderaan de tabellen C.9 en C.1.

Hieruit kan eenvoudig de reductie bepaald worden met formule (2.54):

$$\mathcal{D}^{(2+)} = E_g + T_{2g} \quad (O_h) \quad (6.1)$$

$$\mathcal{D}^{(2+)} = A_1 + 2E \quad (C_{3v}) \quad (6.2)$$

Het energieniveau splitst dus respectievelijk op in twee (doublet en triplet) of drie (singlet en twee doubletten) niveaus door het kristalveld op de Ba1- of Ba2 -site.

Het $5d$ -niveau zal nog verder opsplitsen door de spin-baaninteractie. De symmetrie van deze opsplitsing kan bepaald worden mits kennis van de karaktertabel van de dubbelgroepen O_h^* en C_{3v}^* . De bijkomende NRV's en hun karakters zijn weergegeven in tabellen C.10 en C.2. Voor de $5d^1$ -configuratie is $S = 1/2$ waardoor de reductie van $\mathcal{D}^{(1/2)}$ moet bepaald worden. Deze is voor beide symmetrieën triviaal:

$$\mathcal{D}^{(1/2)} = E_{1/2g} \quad (O_h) \quad (6.3)$$

$$\mathcal{D}^{(1/2)} = E_{1/2} \quad (C_{3v}). \quad (6.4)$$

Om de spin-baanopsplitsingen te bepalen, worden de directe producten genomen (zie (2.62)). Voor de O_h -symmetrie van de Ba1-site is dit:

$$E_g \otimes E_{1/2g} = G_g \quad (6.5)$$

$$T_{2g} \otimes E_{1/2g} = E_{5/2g} \oplus G_g. \quad (6.6)$$

Het triplet (dat een sextet wordt als ook spin wordt beschouwd, Kramers ontaarding [64]) splitst dus nog eens op in een doublet en kwartet. Hetzelfde wordt gedaan voor de C_{3v} -symmetrie op de Ba2-site:

$$A_1 \otimes E_{1/2} = E_{1/2} \quad (6.7)$$

$$E \otimes E_{1/2} = E_{1/2} \oplus E_{3/2}. \quad (6.8)$$

Het doublet (kwartet met spin) splitst op in twee doubletten.

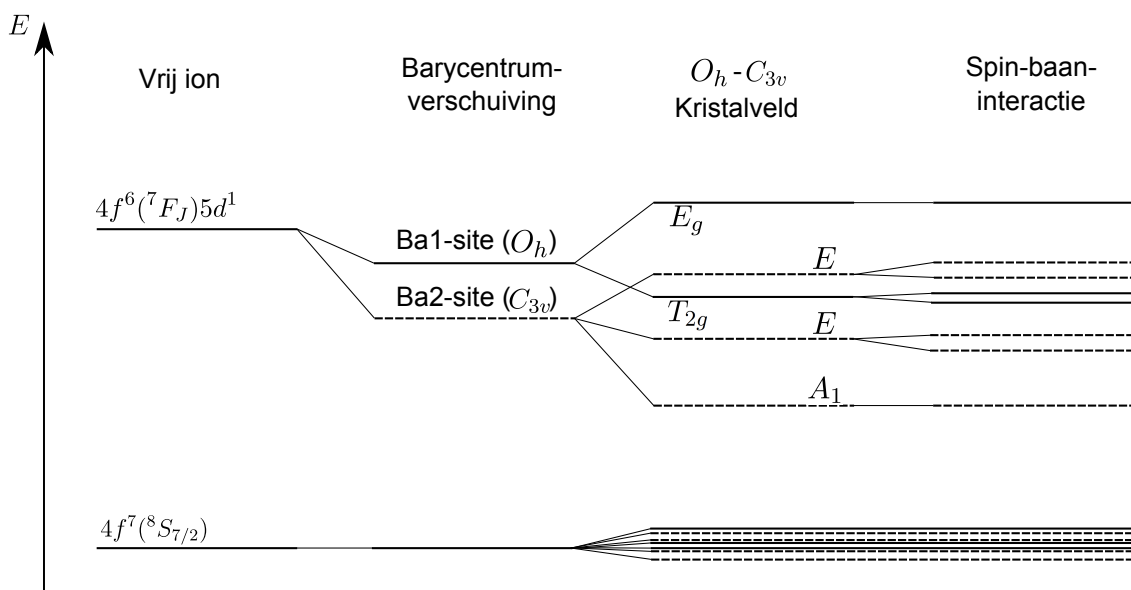
Er werd tot dusver enkel rekening gehouden met het $5d$ -elektron in de geëxciteerde toestand. Onder dit elektron bevindt zich nog het 7F coreniveau. Deze term zal ook opsplitsen, in leidende orde (zwak kristalveld) door de spin-baaninteractie. De zeven multipletten die hieruit volgen, 7F_J (met $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) moeten in principe tezamen met het bovenstaande beschouwd worden (zie §2.8.2).

Hoewel het effect veel kleiner is, zal ook de grondtoestand van het Eu^{2+} -ion opgesplitst worden door het kristalveld (zwak kristalveld). Spin-baankoppeling is voor dit multiplet veel dominanter waardoor J een goed kwantumgetal blijft. De karakters van $\mathcal{D}^{(J)}$ voor $J = 7/2$, beperkt tot de groepen O_h^* en C_{3v}^* staan onderaan in de tabellen C.10 en C.2. De reductie is:

$$\mathcal{D}^{(7/2)} = E_{1/2g} \oplus E_{5/2g} \oplus G_g \quad (O_h^*) \quad (6.9)$$

$$\mathcal{D}^{(7/2)} = 3E_{1/2} \oplus E_{3/2} \quad (C_{3v}^*). \quad (6.10)$$

Nu de symmetrie en ontaarding van alle opsplitsingen bepaald werden, kan een schematisch energiediagram geconstrueerd worden. Dit is te zien in figuur 6.3. Groepentheorie doet geen uitspraken over de opsplitsingsenergieën en volgorde van de opgesplitste niveaus.



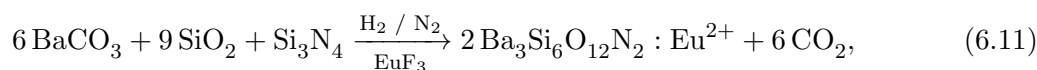
Figuur 6.3 – Opsplitsing van de energieniveaus van het Eu^{2+} -ion door het kristalveld en de spin-baaninteractie in $Ba_3Si_6O_{12}N_2$. Het $4f^7(^6P_J)$ -niveau werd voor de duidelijkheid weggelaten, alsook de spin-baansplitsing van de 7F -term in de geëxciteerde toestand.

Deze kunnen enkel bepaald worden a.d.h.v. de exacte invulling van de hamiltoniaan (2.40) en werden in de figuur arbitrair gekozen.

Wegens het grote verschil in ionstralen tussen europium en barium (1.31 Å en 1.49 Å), wordt vermoed dat de europiumdopanten zich bij voorkeur op de kleinere Ba1-sites (diegenen met octaëdrische puntsymmetrie) nestelen. Zolang de europiumconcentraties laag blijven (kleiner dan 30%) zal dit in goede benadering het geval zijn [33]. In tegenstelling tot deze aanname wordt in [35] toch europiumemissie van de Ba2-sites gesuggereerd.

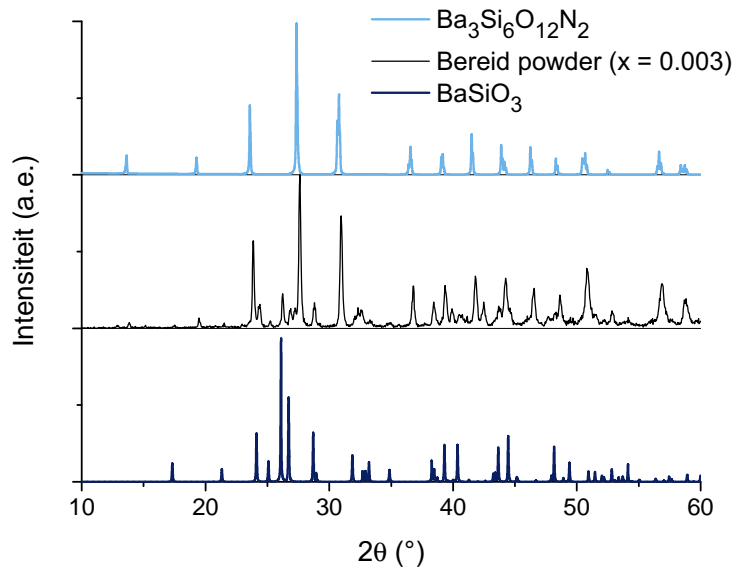
6.2 Synthese en XRD

Er werden $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_6O_{12}N_2$ -poeders gemaakt met verschillende europiumfracties x , namelijk $x = 0.003, 0.01, 0.023, 0.033, 0.05, 0.067, 0.10$. Dit gebeurt door een vastestofreactie met $BaCO_3$ (Alfa Aesar, 99.95%), Si_3N_4 (α -fase, Alfa Aesar, 99.9%), SiO_2 (Alfa Aesar, 99.9%) en EuF_3 (Alfa Aesar, 99.5%),



op hoge temperatuur, 3 h op 1325 °C (opwarmen in 5 h). De alzo verkregen poeders hebben een groene tot geel-groene kleur. Om hun zuiverheid te controleren, worden ze onderworpen aan een XRD-meting. Het resultaat van $Ba_{2.991}Eu_{0.009}Si_6O_{12}N_2$ is te zien in figuur 6.4. Uit de ongeïdentificeerde piek bij $2\theta = 26.1^\circ$ blijkt dat er naast het gewenste $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ nog een andere kristallijne fase aanwezig is. Dankzij de kristallografische database kon deze extra fase vereenzelvigd worden met het bariumsilicaat $BaSiO_3$.

Bariumsilicaat, gedopeerd met divalent europium, $BaSiO_3:Eu^{2+}$ blijkt een groen-gele fosfor te zijn met het emissiemaximum bij ± 505 nm en een bandbreedte van $FWHM \approx 90$ nm [34]. Aangezien het emissiespectrum, afkomstig van deze tweede fase, gecumuleerd met het



Figuur 6.4 – X-stralen diffractiepatroon van het bereide poeder met $x = 0.003$ vergeleken met de referentiepatronen voor $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ (ICSD 421322) en $BaSiO_3$ (ICSD 6245).

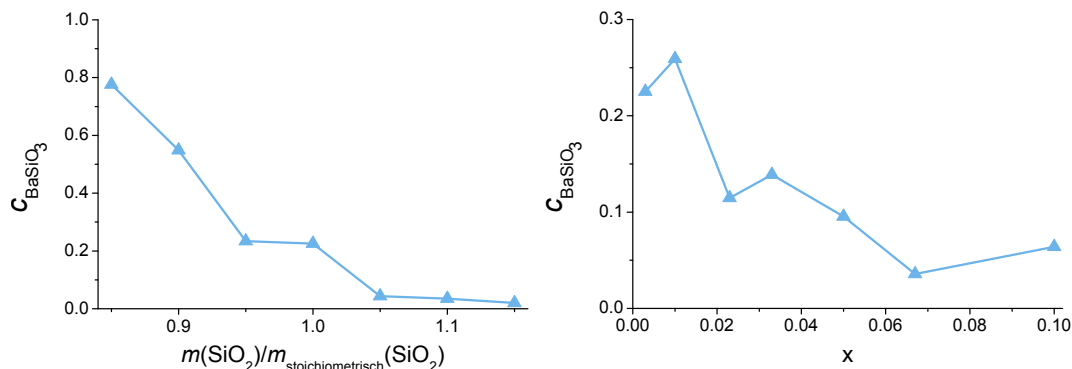
emissiespectrum van het gewenste $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ hoogstwaarschijnlijk een te brede band zal opleveren, zal een aanzienlijk deel van het emissiespectrum van het poeder gefilterd moeten worden opdat een verzadigd groene kleur bekomen wordt. De aanwezigheid van het breed-emitterende $BaSiO_3$ is met andere woorden nadelig voor de luminescente eigenschappen van de poeders. Vandaar dat vervolgens geprobeerd zal worden deze fase te vermijden in het eindproduct.

In een eerste poging werd de sintertemperatuur gevarieerd. Dit was echter geen succes aangezien het mengsel geen reactie onderging bij lagere temperatuur, vermoedelijk als gevolg van de lage reactiviteit van Si_3N_4 [27]. Als de temperatuur verhoogd werd, was het onmogelijk om het eindproduct uit de keramische bootjes te verwijderen. Het synthese-proces moet dus op een andere manier verbeterd worden.

Om de hoeveelheid $BaSiO_3$ in het mengsel $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ te kwantificeren, wordt de grootheid c_{BaSiO_3} ingevoerd. Deze relatieve concentratie wordt berekend door de verhouding van de hoogtes van de belangrijkste diffractiepieken voor beide fasen te nemen:

$$c_{BaSiO_3} = \frac{I_{26.1^\circ}(BaSiO_3)}{I_{27.4^\circ}(Ba_3Si_6O_{12}N_2)}. \quad (6.12)$$

De afwezigheid van stikstof in de brutoformule van $BaSiO_3$ suggereert dat er mogelijk-kerwijs te weinig Si_3N_4 of te veel SiO_2 in het basismengsel gebruikt wordt. Om deze hypothese te testen worden er poeders gesynthetiseerd waarin stelselmatig de hoeveelheid SiO_2 verlaagd wordt, 95%, 90% en 85% van de stoichiometrisch berekende hoeveelheid. Uit X-stralendiffractie blijkt echter dat hoe minder SiO_2 gebruikt wordt, hoe groter c_{BaSiO_3} wordt. Hierop anticiperend worden er vervolgens poeders bereid waarin de hoeveelheid SiO_2 stelselmatig verhoogd wordt, 105%, 110% en 115% van de stoichiometrisch berekende hoeveelheid. Hiervoor blijkt de $BaSiO_3$ -inhoud te zakken tot de piek bij $2\theta = 26.1^\circ$ verdwijnt in de ruis. In figuur 6.5 worden deze resultaten samengevat. In dezelfde figuur werd



Figuur 6.5 – Invloed van de hoeveelheid SiO₂ in het startmengsel op de hoeveelheid BaSiO₃ in het eindproduct.

c_{BaSiO_3} ook getekend in functie van de europiumfractie. Hieruit blijkt dat de hoeveelheid BaSiO₃ verkleint door de hoeveelheid europium te vergroten.

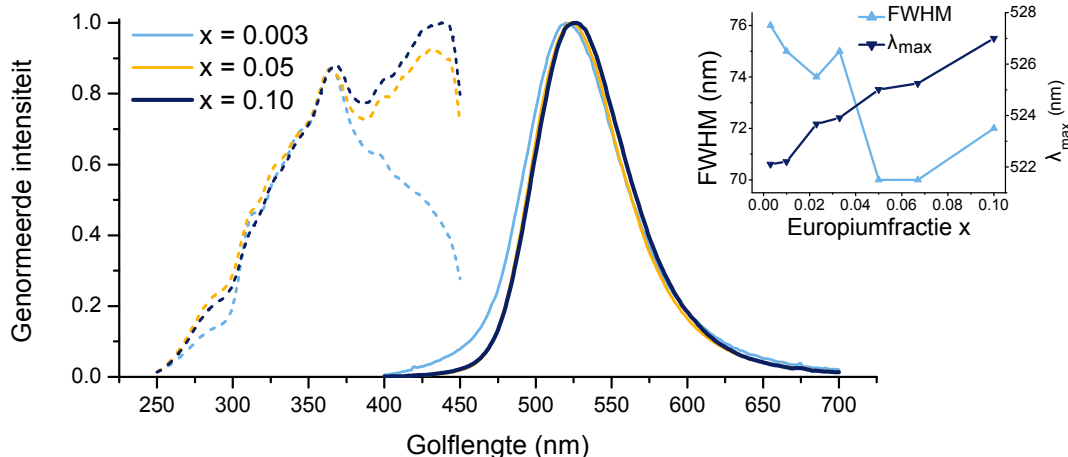
In de hoop de kwantumefficiëntie te verhogen door de kristalliniteit van de poeders te verbeteren, worden verschillende fluxmiddelen toegevoegd aan het basismengsel, m.n. NH₄Cl (Merck, 99.995%) en B₂O₃ (Alfa Aesar, 99.98%), zowel 10 als 20 mol% van de berekende Ba₃Si₆O₁₂N₂ -hoeveelheid in het eindproduct. Uit de XRD -metingen van deze poeders blijkt dat het vloeimiddel de concentratie aan BaSiO₃ vermindert. De poeders werden gesynthetiseerd met stoichiometrische hoeveelheden SiO₂ en Si₃N₄ en hadden een c_{BaSiO_3} -waarde van ± 0.12 . De BaSiO₃ -onzuiverheid is dus niet helemaal verdwenen waardoor ook bij het gebruik van flux een superstoichiometrische hoeveelheid van SiO₂ aangewezen is teneinde de fasepuurheid te optimaliseren.

6.3 Fotoluminescentie

Er werden fotoluminescentie emissie- en excitatiespectra opgemeten van de verschillende poeders. Enkele resultaten zijn weergegeven in figuur 6.6.

Uit de emissiespectra blijkt dat het inderdaad om een groene fosfor gaat. Het emissiespectrum bestaat uit een band, typisch voor een $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -transitie van Eu²⁺. Aangezien er geen rode emissielijnen waargenomen worden, kan besloten worden dat er zich geen luminescente centra van Eu³⁺ voordoen in deze poeders. Zoals te zien in de inzet van de figuur vindt er een roodverschuiving plaats van het maximum van de emissieband bij toenemende dopantconcentratie. Het maximum verschuift geleidelijk van 522 nm ($x = 0.003$) naar 527 nm ($x = 0.10$). Deze waarden werden berekend door een Gaussische curve te fitten aan de top van de emissieband. Deze roodverschuiving kan, zoals reeds beschreven in §5.3 verschillende oorzaken hebben. De uitleg in de context van kristalveldtheorie is in dit geval plausibel wegens het grote verschil tussen de ionstralen van Eu²⁺ en Ba²⁺ (1.31 Å en 1.49 Å).

De emissieband van Ba₃Si₆O₁₂N₂ is breed, typisch FWHM = 75 nm waarbij vooral de blauwe staart storend is. Dit heeft als gevolg dat het kleurpunt van deze fosfor de EBU -driehoek niet ontstijgt. Zo is bijvoorbeeld (CIE x , CIE y) = (0.279, 0.571) voor Ba_{2.90}Eu_{0.10}Si₆O₁₂N₂. Door deze fosfor te combineren met een filter die golflengten korter dan 500 nm absorbeert, kan het aanvaardbare groene kleurpunt (CIE x , CIE y) =



Figuur 6.6 – PL emissie- (excitatie bij 365 nm) en excitatiespectra (emissie bij 520 nm) van enkele $Ba_3Si_6O_{12}N_2/BaSiO_3:Eu$ poeders.

(0.309, 0.641) bereikt worden. Deze ingreep gaat echter ten koste van $\pm 16\%$ van de uitgestraalde lichtintensiteit waardoor dit enkel mogelijk is als de kwantumefficiëntie van de fosfor voldoende hoog is.

De excitatieband van de fosfor bestaat uit de verschillende transities naar de energieniveaus, getekend in figuur 6.3. Hij strekt zich uit van 320 tot 420 nm. Voor de specimen met hogere dopantconcentraties is de band breder en de fosfor exciteerbaar met golflengtes tot 450 nm. De fosfor kan dus zowel geëxciteerd worden met blauwe, violette als UVA golflengtes.

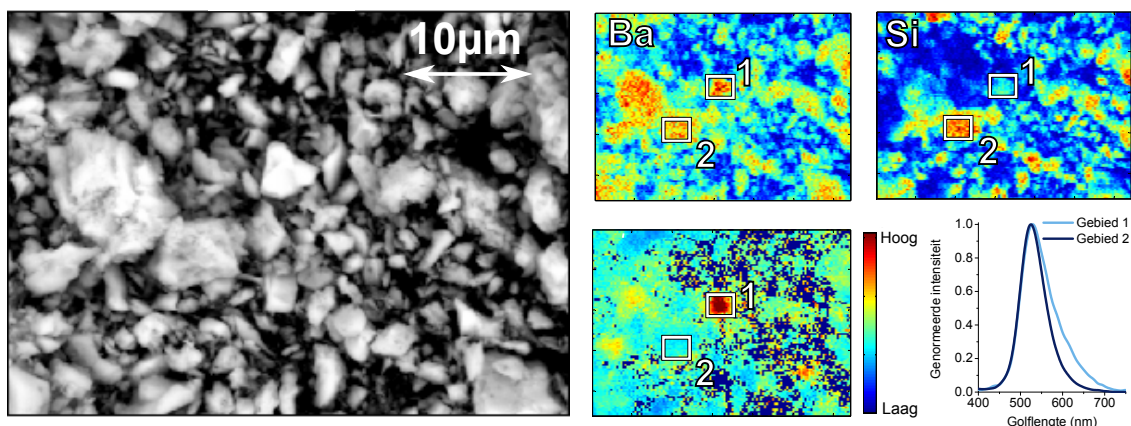
6.4 SEM - EDX - CL

Uit het onderzoek van Pan et al. blijkt dat $BaSiO_3:Eu^{2+}$ een breedbandige geel-groene fosfor is [34]. Dit zal een negatief effect hebben op het emissiespectrum van de gesynthetiseerde poeders. Het effect van deze onzuiverheid wordt verder onderzocht m.b.v. de rasterelektronenmicroscop (§4.3), gecombineerd met EDX en kathodeluminescentie.

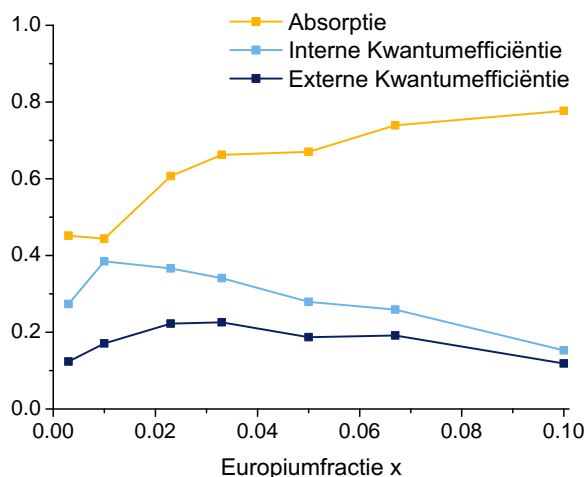
In figuur 6.7 is een beeld van het poeder ($x = 0.01$) te zien, opgenomen met terugverstrooide elektronen waarmee een chemisch of Z -contrast verworven wordt (zie §4.3.1). Het kristalliet ongeveer centraal in de figuur (gebied 1) heeft een hogere grijswaarde dan zijn omgeving (gebied 2), een indicatie dat de atoomkernen hierin gemiddeld een grotere werkzame doorsnede hebben voor elektronverstrooiing. Het zwaarste atoom in deze poeders is barium, dus vermoedelijk bevat het beschouwde kristalliet een verhoogde bariumconcentratie.

Dit vermoeden kan worden bevestigd door de karakteristieke X-stralen van de elementen te bestuderen met EDX. De resultaten voor barium en silicium¹ staan in de twee bovenste kleurgecodeerde diagrammen waarbij rood en blauw respectievelijk een hoge en lage

¹Het verschil tussen $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ en $BaSiO_3$ zou ook a.d.h.v. de karakteristieke straling van stikstof kunnen. Kwalitatieve analyse hiervan is echter onmogelijk aangezien de detector slechts een zeer lage gevoeligheid heeft voor fotonen met die energieën en bovendien een grote fractie van de laag-energetische X-stralen van stikstof terug door het specimen worden geabsorbeerd.



Figuur 6.7 – Links: SEM -afbeelding van het poeder met $x = 0.01$. Rechtsboven: EDX -kaart. Rechtsonder: CL -kaart en spectra.



Figuur 6.8 – Absorptie, interne en externe kwantumefficiëntie van de $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_6O_{12}N_2$ -poeders. Gemeten bij 400 nm.

relatieve concentratie betekenen. Zo is te zien dat de $[Ba]:[Si]$ -verhouding in gebied 1 significant groter is dan in gebied 2. Hieruit kan worden besloten dat gebied 1 voornamelijk bestaat uit $BaSiO_3$ waarvoor $[Ba]:[Si] = 1$ en gebied 2 (en de rest van de omgeving) uit $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ waarvoor $[Ba]:[Si] = 0.5$. Deze observatie komt overeen met wat besloten werd uit de XRD -metingen, namelijk dat de poeders voornamelijk uit $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ bestaan, maar dat $BaSiO_3$ -onzuiverheden voorkomen.

Door het CL -spectrum van het beschouwde poeder op te meten, kan het verschil in samenstelling gecorreleerd worden aan verschillen in het fluorescentiespectrum. De spectra onderaan figuur 6.7 werden bekomen door de CL -emissie in gebieden 1 en 2 uit te middelen. Hieruit blijkt inderdaad dat het $BaSiO_3$ -kristalliet een breder emissiespectrum heeft dan de $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ -omgeving hetgeen nadelig is voor het kleerpunt van de fosfor. Door het CL -spectrum in het volledige in beeld gebrachte gebied te integreren tussen 600 en 700 nm, en te normeren op de lokale totale emissie-intensiteit, kan het verschil tussen de

twee constituerende materialen optimaal in beeld gebracht worden. Het resultaat is te zien in het diagram links onderaan. Hierin valt weder het $BaSiO_3$ -kristalliet (gebied 1) op.

6.5 Kwantumefficiëntie

De volgende stap in de karakterisatie van deze fosfor is het opmeten van de kwantumefficiënties. De resultaten van deze metingen staan in figuur 6.8 weergegeven in functie van de dopantconcentratie.

De kwantumefficiëntie van de poeders blijkt relatief laag te zijn. De maximale interne kwantumefficiëntie wordt behaald door het poeder met $x = 0.01$, namelijk 38%. Het gebruik van vloeimiddel heeft vaak een gunstige invloed op de kwantumefficiëntie. In dit geval kon enkel de kwantumefficiëntie van $Ba_{2.90}Eu_{0.10}Si_6O_{12}N_2$ verbeterd worden door 20 mol% B_2O_3 toe te voegen. Zonder flux was $Q_i = 0.34$, met 20 mol% B_2O_3 wordt dit $Q_i = 0.39$. Het gebruik van NH_4Cl of een kleinere hoeveelheid B_2O_3 had zelfs een negatieve invloed op Q_i .

Opdat een verzadigd groen kleurpunt verkregen wordt, moet de blauwe staart van de emissieband, overeenkomstig met $\pm 16\%$ van de emissie-intensiteit, weggefilterd worden (zie §6.3). De verzadigd groene combinatie $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ -fosfor + kleurenfilter heeft hierdoor een effectieve kwantumefficiëntie van $\pm 33\%$. Deze waarde is te laag opdat $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ geschikt zou zijn voor het gebruik als verzadigd groene fosfor in beeldvormings- of verlichtingstoepassingen.

6.6 Vervalgedrag

De vervalprofielen van de verschillende poeders werden opgemeten bij kamertemperatuur. Het resultaat is te zien in figuur 6.9.

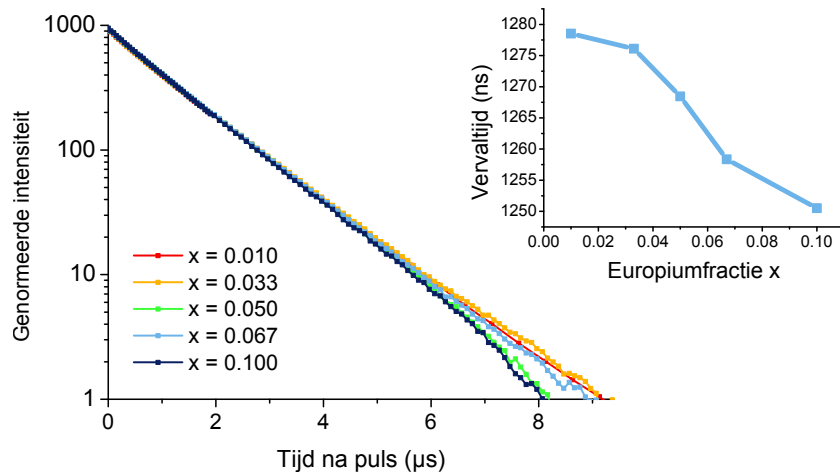
Voor alle europiumconcentraties kunnen deze profielen gefit worden aan één exponentiële functie. De vervaltijd die hierbij hoort, gaat van ± 1280 ns voor $x = 0.01$ tot ± 1250 ns voor $x = 0.10$ (zie inzet figuur 6.9). Zoals bij $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ zakt τ bij stijgende x . Bij hogere dopantconcentraties zal er meer energietransfer plaatsvinden waardoor niet-radiatieve vervalkanalen, bijvoorbeeld van roosterdefecten, gemakkelijker bereikt worden en de luminescente levensduur afneemt.

6.7 Thermische eigenschappen

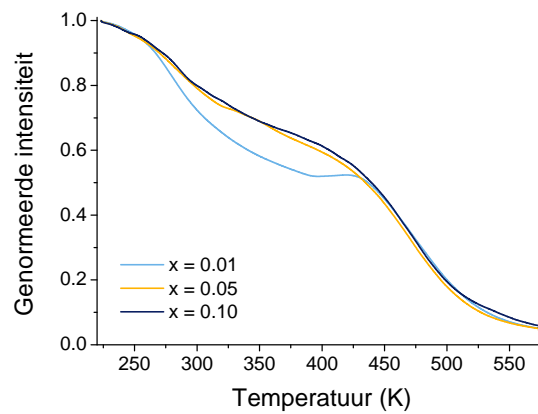
6.7.1 Thermische quenching

Vervolgens werd de temperatuursafhankelijkheid van de emissie-intensiteit bepaald met de experimentele opstelling, beschreven in §4.7. De trends zijn te zien in figuur 6.10.

Hieruit blijkt de intensiteit niet zeer stabiel bij stijgende temperatuur. Bij veel fosforen blijft de emissie-intensiteit constant tot op een bepaald punt waarop ze plots snel afneemt. Deze temperatuur kan dan gerelateerd worden aan een activatie-energie, $E_{n-r} \approx k_B T$ (zie §2.6.3). Dit geldt bijvoorbeeld approximatief bij $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$. Bij $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ daarentegen zakt de intensiteit reeds aanzienlijk bij het opwarmen van 300 naar 400 K. Dit



Figuur 6.9 – Vervalcurves van verschillende $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_6O_{12}N_2$ -poeders. Inzet: Vervalconstante τ in functie van de europiumfractie x .



Figuur 6.10 – Thermische quenching metingen van enkele geselecteerde $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_6O_{12}N_2$ -poeders.

Tabel 6.2 – Invloed van de temperatuur op de emissie-eigenschappen van $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_6O_{12}N_2$. λ_{\max} is het gefitte maximum van de emissiepiek, $T_{1/2}$ de temperatuur waarbij de intensiteit de helft is van die bij lage temperatuur (220 K) en $I(t)$ is de geïntegreerde intensiteit bij temperatuur T .

x	λ_{\max} (nm)		FWHM (nm)		$T_{1/2}$ (K)	$I(400\text{ K})/I(300\text{ K})$
	300 K	400 K	300 K	400 K		
0.01	525	518	75	86	433	0.72
0.05	527	522	72	82	435	0.75
0.10	529	522	73	82	440	0.76

is een ongewenste eigenschap voor een fosfor die in toepassingen met hoge excitatiefluxen dient gebruikt te worden. Hierbij is een aanzienlijke opwarming namelijk onvermijdelijk.

In 6.2 staan enkele belangrijke luminescente eigenschappen van enkele $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ -fosforen samengevat voor 300 en 400 K. De emissie-intensiteit van de fosfor valt op de helft van zijn waarde bij lage temperatuur (in dit geval ± 220 K) tussen 430 en 440 K.

6.7.2 Kleurstabieleit

Tijdens het opmeten van de profielen in figuur 6.10 werd bij iedere tussenstap een emissiespectrum opgeslagen. Dit laat toe om eenvoudig de kleurverschuiving bij veranderende temperatuur te bestuderen. Temperaturen tot 400 K zijn niet ondenkbaar in bepaalde toepassingen. Vandaar dat verwacht wordt dat de emissiekleur van de fosfor stabiel blijft binnen dat temperatuursinterval. In figuur 6.11 worden de kleurpunten bij deze twee temperaturen voor enkele poeders weergegeven.

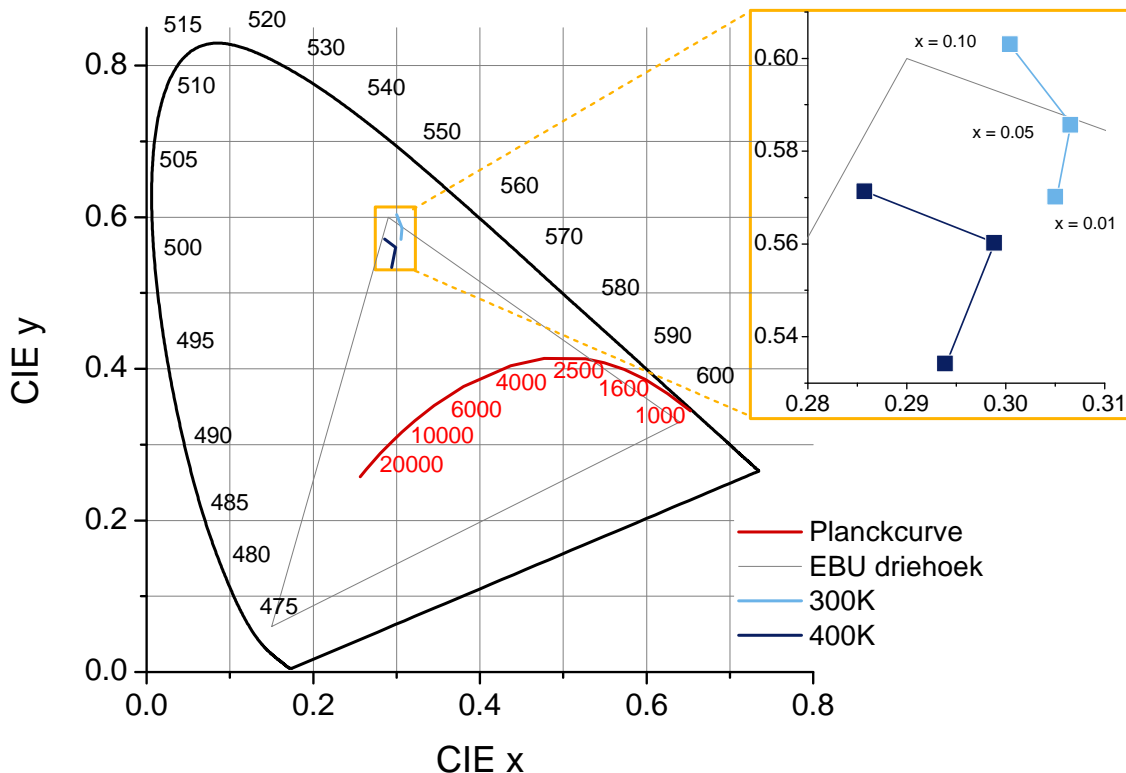
Het blijkt zo te zijn dat de kleurpunten, die bij 300 K net onder het groene punt van de EBU-driehoek liggen, verder naar het midden van het chromaticiteitsdiagram zakken. De kleurpunten zakken naar de blauwe hoek hetgeen erop wijst dat vooral de blauwe staart in het spectrum dominanter wordt. Aangezien deze fosforen, indien ze gebruikt dienen te worden als verzadigd groene fosforen voor beeldvormingstoepassingen, gecombineerd worden met een kleurenfilter die het licht bijvoorbeeld wegfiltert voor golflengten korter dan 500 nm, zal deze kleurverschuiving verwaarloosbaar zijn aangezien de blauwe staart niet doorgelaten wordt. Uiteraard zal hier ook uit voortvloeien dat de intensiteitsafname van de combinatie fosfor + kleurenfilter nog sneller zal afnemen dan weergegeven in figuur 6.10 aangezien hierin de blauwe staart (gedeeltelijk) mee werd geïntegreerd.

6.8 Kleuroptimalisatie

De kleur van $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ blijkt te blauw te zijn waardoor $\pm 16\%$ van de emissieband dient weggefilterd te worden om een verzadigd groene kleur te bekomen. Als men erin zou slagen om de emissiepiek enkele nanometer naar de rode kant van het spectrum te verschuiven, zou de hoeveelheid gefilterd licht verkleind kunnen worden en de effectieve kwantumefficiëntie van het systeem fosfor + kleurenfilter verhoogd.

Uit figuur 6.6 blijkt dat de emissieband een roodverschuiving ondergaat door meer europium aan de vaste stof toe te voegen. Dit heeft bovendien een gewenste versmalling van de band tot gevolg. Echter, door de fosforen hoger te doperen, zal de kwantumefficiëntie verlagen hetgeen absoluut vermeden moet worden.

Een mogelijkheid om hetzelfde resultaat te verkrijgen, hopelijk zonder de kwalijke afname in kwantumefficiëntie, is om barium gedeeltelijk te vervangen door strontium. Sr^{2+} heeft een vergelijkbare ionstraal als Eu^{2+} waardoor het dezelfde invloed zal hebben op de gemiddelde roosterparameters en dus het kristalveld. Bovendien is Sr^{2+} in tegenstelling tot Eu^{2+} niet optisch actief waardoor het niet zal deelnemen aan energietransfer waarmee niet-radiatieve vervalkanalen bereikt kunnen worden.



Figuur 6.11 – Kleurverschuiving van enkele $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_6O_{12}N_2$ -fosforen bij het opwarmen van 300 naar 400 K.

Er werden poeders met $x = 0.003$ gesynthetiseerd waarbij 5 en 10% van het barium vervangen werd door strontium. De strontiumtoevoeging vershuift inderdaad de emissiepiek naar de rode kant van het spectrum, van 522 nm voor 0% Sr naar 530 en 532 nm voor 5 en 10% strontium respectievelijk. De breedte van de piek blijft onveranderd door de strontiumtoevoeging.

De kwantumefficiëntie van de roodvershoven poeders werd opgemeten. Het blijkt zo te zijn dat de strontiumtoevoeging de kwantumefficiëntie van de poeders verlaagt. De interne kwantumefficiëntie voor het zuivere $Ba_{2.99}Eu_{0.01}Si_6O_{12}N_2$ is 27% en slechts 21 en 19% voor de poeders met 5 en 10% strontium. Een mogelijk verklaring hiervoor is dat de kleine strontiumionen het rooster zodanig onder spanning zetten dat roosterdefecten ontstaan. Deze kunnen niet-radiatieve vervalkanalen induceren.

Er werd ten slotte getracht om 100% van de bariumionen te vervangen door strontium. Dit levert echter een wit poeder op waarbij geen luminescentie wordt waargenomen.

Het barium gedeeltelijk door strontium vervangen in $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ zal dus enkel gunstig zijn als de winst die wordt gemaakt door minder licht weg te filteren groter is dan het verlies op de kwantumefficiëntie.

6.9 Samenvatting

In dit hoofdstuk werd de groen-blauwe fosfor $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ bestudeerd. De luminescente eigenschappen werden doorgelicht voor dopantconcentraties van $x = 0.003$ tot $x = 0.10$, er werd onderzocht wat de invloed is van $BaSiO_3$ -onzuiverheden en hoe deze vermeden kunnen worden. Ten slotte werd een gedeelte barium vervangen door strontium. Hiermee is het mogelijk de toepassingsgeschiktheid van deze fosfor te evalueren a.d.h.v. van de zes voorwaarden uit §1.3:

1. De emissieband van de fosfor is relatief breed, typisch 75 nm met een maximum rond 525 nm (figuur 6.6). Hierdoor is het nodig om een gedeelte van de emissieband te filteren teneinde verzadigd groen licht te verkrijgen. Bij lage europiumconcentraties is dit ongeveer 16% van de intensiteit. Als naast het europium ook strontium in het rooster wordt gebracht, kan de emissieband roodverschoven worden en zal minder licht gefilterd moeten worden.
2. Alle poeders zijn goed exciteerbaar voor golflengtes van 330 tot 400 nm. Voor de hoger gedopeerde specimen kan dit tot 450 nm. Dit is in goede overeenstemming met de excitatiespectra van de meeste toepassingen (figuur 6.6).
3. Het kleurpunt van deze fosfor is voldoende stabiel. Alleszins als het materiaal gecombineerd wordt met een kleurenfilter die de blauwe staart van het emissiespectrum wegfilt (figuur 6.11). De emissie-intensiteit zakt daarentegen aanzienlijk als de fosfor opwarmt tot 400 K (figuur 6.10). Dit gegeven legt een ernstige beperking op voor veel toepassingen.
4. De kwantumefficiëntie van $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ is relatief laag. In deze studie is de hoogste gemeten efficiëntie $Q_i = 0.39$. Dit is te laag om geschikt te zijn voor toepassingen waarbij hoge lichtintensiteiten gewenst zijn (figuur 6.8). Bovendien heeft het toevoegen van strontium een negatief effect op de kwantumefficiëntie.
5. Een typische vervaltime voor $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ is 1270 ns (figuur 6.9). Dit is voldoende snel opdat geen verzadiging zou optreden bij hoge excitatiefluxen.
6. Hoewel het niet getest werd, kan verondersteld worden dat $Ba_3Si_6O_{12}N_2$ chemisch stabiel is. Dit is een eigenschap die algemeen geldt voor nitrides en oxynitrides [27].

$Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu^{2+}$ voldoet dus slechts aan 3/6 van de voorwaarden opdat het kan toegepast worden zonder kleurenfilter. Vooral de lage kwantumefficiëntie en de hoge thermische quenching doen dit materiaal de das om.

In de geringe literatuur die over deze fosfor bestaat, wordt gerapporteerd dat de kwantumefficiëntie hoog ligt [33, 35]. Er worden echter geen numerieke waarden gepubliceerd. Verder wordt vermeld dat de emissie-intensiteit bij 400 K nog 90% is van die bij 300 K [35]. Dit is in tegenspraak met de resultaten in deze studie (tabel 6.2). Een manier om een groter gedeelte van het potentieel van dit materiaal te benutten is om de sintertemperatuur te verhogen. In dat geval moet een manier gevonden worden om het zeer harde materiaal uit de keramische bootjes te halen en tot poeder te reduceren. Zo kan de kristalliniteit verbeteren en misschien ook de kwantumefficiëntie en het gedrag bij opwarming.



7

ZnGa₂S₄:Eu

Zinkthiogallaat (ZnGa₂S₄) is een materiaal dat in de optica gekend is vanwege zijn transparantie voor ver-infrarood, fotoconductiviteit en niet-lineaire respons [36, 41]. Door dit materiaal te doperen met europium wordt een verzadigd groene fosfor verkregen. Hoewel er om bovenstaande redenen een ruim aanbod is aan literatuur over ZnGa₂S₄, is de literatuur i.v.m. luminescentie in ZnGa₂S₄ schaars. Het is daardoor zinvol om de eigenschappen van deze fosfor nauwgezet te bestuderen tijdens deze zoektocht naar efficiënte, verzadigd groene fosforen.

7.1 Kristallografie

Over de kristallografie van ZnGa₂S₄ en andere leden van de A^{II}B₂^{III}C₄^{VI}-familie (met A^{II} = Zn, Cd, Hg; B^{III} = Al, Ga, In; C^{VI} = S, Se, Te) bestaat er een zekere dubbelzinnigheid in de wetenschappelijke literatuur. Sommige auteurs beweren dat ZnGa₂S₄ kristalliseert in de defect-chalcopyrietstructuur¹ met ruimtegroep $I\bar{4}$ (S_4^2) terwijl anderen suggereren dat er een gedeeltelijk wanordelijk kation-subrooster bestaat waarover de kationen (Zn²⁺ en Ga³⁺) en de vacatures statistisch verdeeld zijn. Deze wanordelijke structuur heeft een hogere symmetrie, namelijk $I\bar{4}2m$ (D_{2d}^{11}) en wordt de defect-stannietstructuur² genoemd [37, 39].

Hoewel er volgens sommigen nog onduidelijkheid bestaat, wijzen thans de meeste kristallografische neuzen in dezelfde richting, namelijk in de richting van de defect-stannietstructuur. Een reden voor de dubbelzinnigheid is de moeilijkheid waarbij met X-stralendiffractie onderscheid gemaakt kan worden tussen zink en gallium. Beide metalen hebben namelijk een zeer gelijkaardige werkzame doorsnede voor de verstrooiing van X-stralen [38, 40]. Infrarood- en Ramanspectroscopie laten daarentegen wel toe te bepalen welke ruimtegroep de juiste is, $I\bar{4}$ of $I\bar{4}2m$. In de verschillende structuren hebben de (optische) fononmodes namelijk een andere activiteit (infrarood en/of Raman). Uit deze metingen is gebleken dat ZnGaS₄ kristalliseert in de defect-stannietstructuur [39, 40].

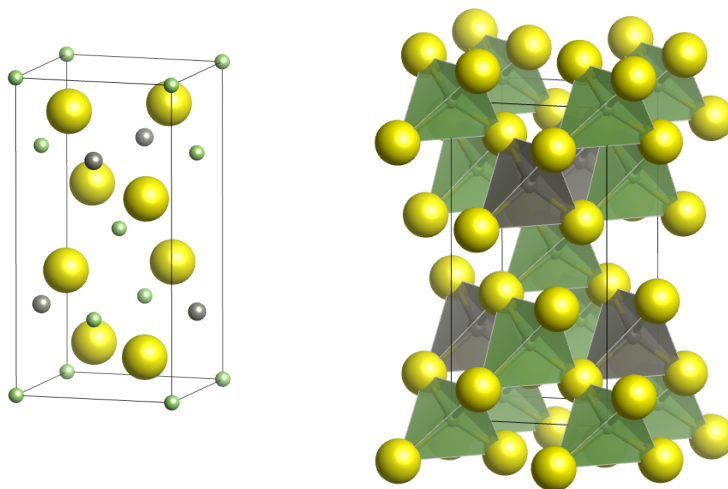
Voor een kristalstructuur die een zekere mate van wanorde bezit, is het in principe niet mogelijk om een eenheidscel die periodiek herhaald wordt te definiëren, aangezien de bezetting van bepaalde Wyckoffposities statistisch verdeeld is. In het wanordelijk subrooster is het zo dat op bepaalde posities verschillende ionen of een vacature aanwezig kunnen zijn. Bezettingsgetallen beschrijven de waarschijnlijkheid waarmee een bepaald

¹Dit is de kristalstructuur van het mineraal chalcopyriet (CuFeS₂) waarbij in iedere eenheidscel twee kopersites onbezet blijven.

²Naar het mineraal stanniet (Cu₂FeSnS₄).

Tabel 7.1 – Kristallografische data van $ZnGa_2S_4$ (defect-stanniet) (ICSD 63242).

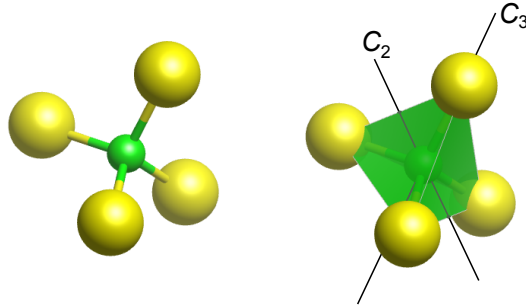
Formule	$ZnGa_2S_4$	
Formulemassa (g/mol)	333.09	
Kristalsysteem	Tetragonaal	
Ruimtegroep	$I\bar{4}2m$	
Roosterparameters	$a = 5.278(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.278(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.377(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume eenheidscel	289.08 \AA^3	

**Figuur 7.1** – "Eenheidscel" van $ZnGa_2S_4$ in de defect-chalcopyrietstructuur langsheen een $\langle 110 \rangle$ -richting. Legende: zie §1.4.

ion of een vacature aanwezig is op een bepaalde site [39].

Om de kristalstructuur van $ZnGa_2S_4$ te begrijpen, wordt het best vertrokken van de defect-chalcopyrietstructuur (met ruimtegroep $I\bar{4}$) die weergegeven is in figuur 7.1. De eenheidscel zoals getoond in de figuur correspondeert met een traditionele kristalstructuur waarbij aan iedere Wyckoffpositie een vast ion verbonden is. Vacatures bevinden zich in deze structuur op posities die zich halverwege de lange as (de c -as) en in het midden van boven- en ondervlak van de eenheidscel bevinden. Zoals te zien in figuur 7.1 is de chalcopyrietstructuur opgebouwd uit tetraëders met de kationen (Ga^{3+} en Zn^{2+}) in de centra en S^{2-} -anionen op de hoekpunten.

Door de statistische verdeling van de ionen en vacatures in de defect-stannietstructuur kan een gemiddelde eenheidscel gedefinieerd worden waarvan de ruimtegroep een hogere symmetrie kent dan bij de gewone defect-chalcopyrietstructuur, namelijk $I\bar{4}2m$. Binnen de $I\bar{4}2m$ -symmetrie zijn nog verschillende modellen mogelijk waarbij telkens de bezettingsgetallen van de verschillende Wyckoffposities verschillen. Het is ook mogelijk om het juiste model te determineren a.d.h.v. infrarood- en Ramanspectroscopie [39, 40]. Hiermee kon men de juiste bezettingsgetallen bepalen. Het blijkt zo te zijn dat voor de $4d$ -posities, dit zijn de Zn^{2+} - en Ga^{3+} -posities op de zijvlakken van de eenheidscel in figuur 7.1, de kans



Figuur 7.2 – Tetraëdische symmetrie van een Eu^{2+} optisch centrum op een Zn^{2+} - of vacaturesites in $ZnGa_2S_4:Eu^{2+}$. Een methaanmolecule (CH_4) voldoet perfect aan deze symmetrie [8].

even groot is om een zink- of galliumion te huisvesten. De galliumionen op de $2a$ -posities (hoekpunten en middelpunt van de getekende eenheidsceel), alsook de vacatures op de $2b$ -posities ondervinden geen wanorde [40].

Er zijn twee mogelijke posities waarop een europiumion (Eu^{2+}) terecht kan komen binnen de defect-stannietstructuur, namelijk op een Zn^{2+} -positie ($4d$) of een vacature ($2b$). In beide gevallen is het europiumion omringd door vier zwavelionen in een (vervormde) tetraëdische puntsymmetrie. De afwijking van een perfecte tetraëder is slechts klein en het gebruik van de puntgroep T_d is een goede eerste benadering. Dankzij kristalveldtheorie is het mogelijk om te voorspellen hoe de europiumniveaus zullen opsplitsen op deze roosterposities.

De karaktertabel van T_d is weergegeven in tabel C.7 en een illustratie van de symmetrieoperaties in figuur 7.2. Naast de eenheid kent T_d nog acht drietallige (C_3) en drie tweetallige (C_2) rotaties (zie figuur 7.2). Er zijn ten slotte zes diagonale spiegelvlakken (σ_d) en zes oneigenlijke viertallige rotaties (S_4). D.w.z. een symmetrie-operatie, samengesteld door een rotatie van 90° (rond een C_2 -as) en een ruimtelijke inversie.

De karakters van de NRV $\mathcal{D}^{(2+)}$ van de rotatie-inversiegroep, beperkt tot T_d werden bepaald met de resultaten (2.51) en (2.52). Aan de hand van de karaktertabel C.7 en de karakters van $\mathcal{D}^{(2+)}$ kan de reductie berekend worden met vergelijking (2.54). Deze is:

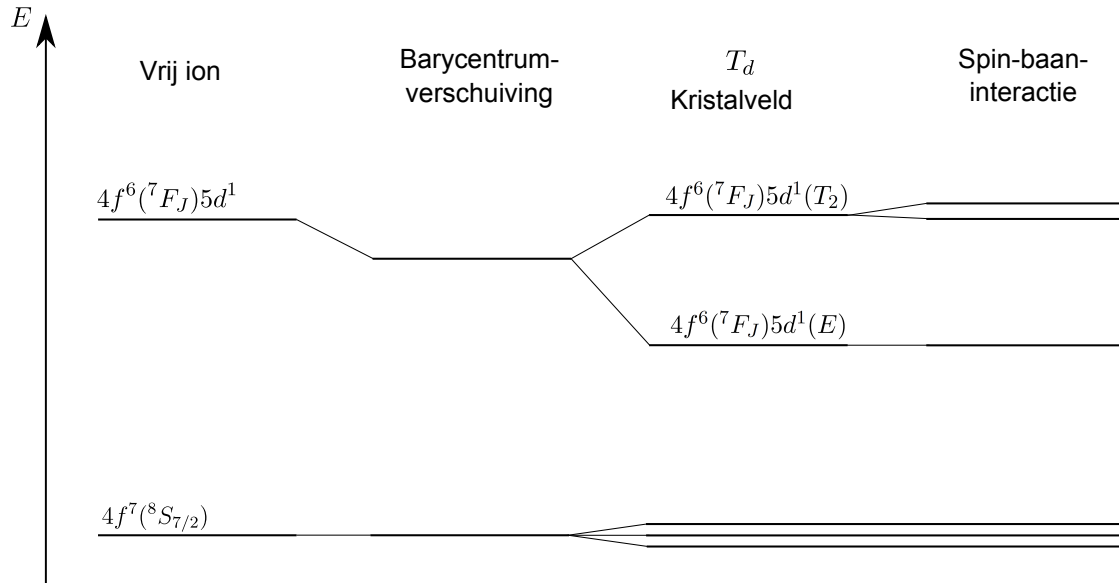
$$\mathcal{D}^{(2+)} = E \oplus T_2. \quad (7.1)$$

Het vijfvoudig ontaarde $5d$ -niveau splitst in het tetraëdische kristalveld dus op in twee niveaus, een doublet (E) en een triplet (T_2).

Tot dusver werd nog geen rekening gehouden met de spin-baankoppeling. De spin van het $5d$ -elektron is $1/2$ en er moet derhalve met de dubbelgroep van T_d , T_d^* gewerkt worden. De eenheid, drietallige rotaties en oneigenlijke rotaties worden ontdebeld waardoor er drie klassen en drie NRV's bijkomen. De karakters van de extra NRV's staan in tabel C.8. Het reduceren van $\mathcal{D}^{(S)}$ met $S = 1/2$ is triviaal:

$$\mathcal{D}^{(1/2)} = E_{1/2}. \quad (7.2)$$

Om te zien of de E en T_2 -niveaus verder opsplitsen door de spin-baankoppeling, wordt het direct product met $E_{1/2}$ genomen, voorgeschreven door vergelijking (2.62) hetgeen



Figuur 7.3 – Opsplitsing van de energieniveaus van het Eu^{2+} -ion door het tetraedisch kristalveld en de spin-baaninteractie in $ZnGa_2S_4$. Het $4f^7(^6P_J)$ -niveau werd voor de duidelijkheid weggelaten. De symmetrie en ontaarding van de opgesplitste niveaus konden bepaald worden met groepentheorie. Om de volgorde en grootte van de opsplitsingsenergieën te berekenen, zijn andere technieken noodzakelijk.

vervolgens gereduceerd wordt:

$$E \otimes E_{1/2} = G_{3/2} \quad (7.3)$$

$$T_2 \otimes E_{1/2} = E_{5/2} \oplus G_{3/2}. \quad (7.4)$$

Hieruit blijkt dus dat het zesvoudig ontaarde (door de aanwezigheid van spin) T_2 -niveau door de spin-baaninteractie opsplijst in twee niveaus, een tweevoudig ontaard ($E_{5/2}$) en een viervoudig ontaard ($G_{3/2}$). Deze laatste opsplitsing is zeer klein in vergelijking met de opsplitsing door het kristalveld.

Ook de $4f^6$ -configuratie die zich onder het $5d$ -elektron van de geëxciteerde toestand van Eu^{2+} bevindt, zal opsplitsen. Dit wordt gesuperponeerd op de hierboven berekende opsplitsingen. In eerste orde splitst deze configuratie op door de spin-baankoppeling. De 7F -term die deze configuratie beschrijft splitst op in zeven multipletten, 7F_J met $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ (zie §2.8.2).

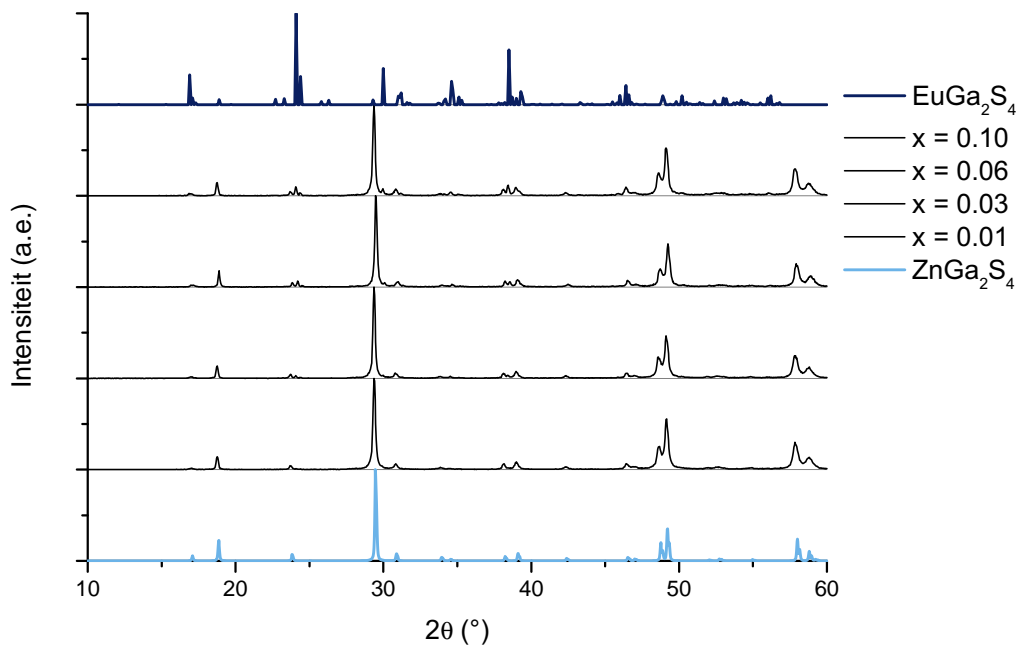
Voor de volledigheid wordt ook de opsplitsing van de grondtoestand $4f^7(^8S_{7/2})$ bepaald. In dit geval is J bij benadering een goed kwantumgetal en wordt weer gebruik gemaakt van de dubbelgroep T_D^* :

$$\mathcal{D}^{(7/2)} = E_{1/2} \oplus E_{5/2} \oplus G_{3/2}. \quad (7.5)$$

Deze en bovenstaande bevindingen zijn schematisch samengevat in figuur 7.3.

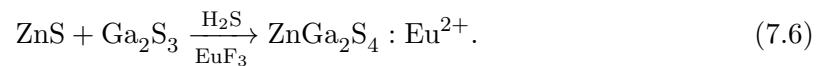
7.2 Synthese en XRD

Er werden verschillende $Zn_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -poeders vervaardigd, namelijk met $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08$ en 0.10 , door middel van een chemische reactie tussen de vaste stoffen ZnS (Alfa Products, 99.9%), Ga_2S_3 (Alfa Aesar, 99.99%) en EuF_3 (Alfa Aesar, 99.5%)



Figuur 7.4 – X-stralendiffractiepatronen van de $Zn_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -poeders voor enkele geselecteerde europiumfracties x . Vergeleken met referentiepatronen ICSD 63242 ($ZnGa_2S_4$) en ICSD 8053 ($EuGa_2S_4$).

op hoge temperatuur (2 h op 1000 °C, opwarmen in 2 h) en onder H_2S -flux:

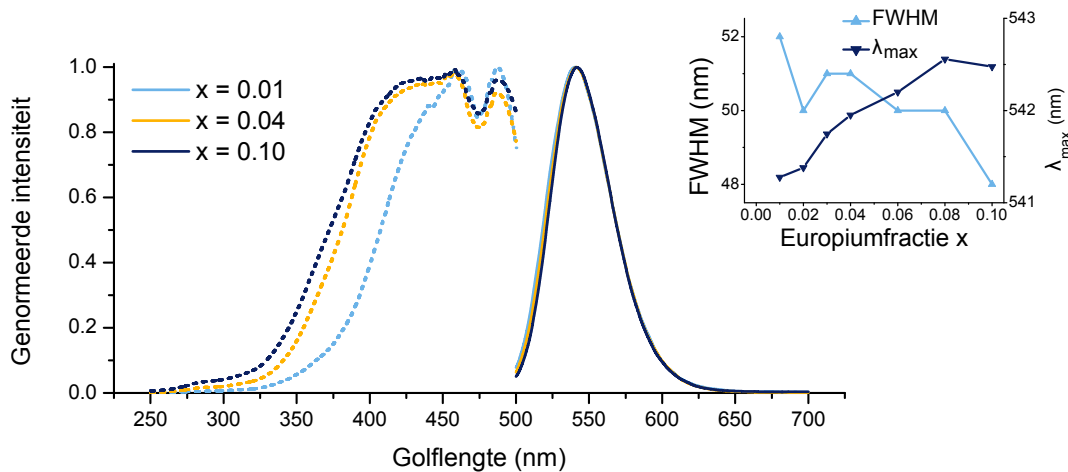


Op deze manier werden homogene, okergele poeders verkregen.

Om de zuiverheid van de $ZnGa_2S_4:Eu^{2+}$ -poeders te controleren, werden ze allemaal onderworpen aan een XRD -meting waarvan enkele resultaten te zien zijn in figuur 7.4. Hieruit blijkt dat alle poeders in hoofdzaak bestaan uit $ZnGa_2S_4$. Als de europiumfractie toeneemt, beginnen er zich ook indicaties van $EuGa_2S_4$ af te tekenen. De intensiteit van de voornaamste piek van $EuGa_2S_4$, namelijk bij $2\theta = 24.1^\circ$, neemt toe met de dopantconcentratie. Deze piek is reeds opvallend aanwezig bij $x = 0.10$ waaruit blijkt dat $EuGa_2S_4$ slecht oplosbaar is in $ZnGa_2S_4$ en er zich reeds bij dopantconcentraties van enkele procenten $EuGa_2S_4$ -clusters beginnen te vormen. Dit is niet verwonderlijk aangezien de kristalstructuren van beide materialen zeer verschillend zijn (zie hoofdstuk 8). Dit is een rechtstreeks gevolg van het verschil in ionstraal tussen Eu^{2+} en Zn^{2+} (respectievelijk 1.31 Å en 0.88 Å [43, 91]). De hoeveelheid europium die in het $ZnGa_2S_4$ -gastrooster kan opgelost worden is dus beperkt door de kristalstructuur.

7.3 Fotoluminescentie

Om de luminescentiekenmerken te bepalen, worden fotoluminescentie emissie- en excitatiemetingen uitgevoerd op alle $ZnGa_2S_4:Eu^{2+}$ -poeders. Het resultaat van enkele metingen is te zien in figuur 7.5.



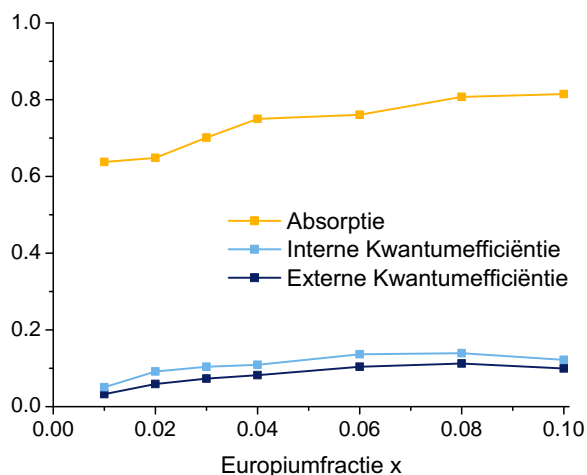
Figuur 7.5 – Fotoluminescentie excitatie- (540 nm -emissie) en emissiespectra (450 nm excitatie) voor enkele $\text{Zn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ -poeders.

Er wordt enkel een groene emissieband waargenomen die overeenkomt met $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -transities van Eu^{2+} en geen rode emissielijnen van Eu^{3+} waaruit besloten kan worden dat alle emissie afkomstig is van Eu^{2+} -centra. Het emissiespectrum kenmerkt zich door een dunne band waarvan het maximum ongeveer bij 542 nm ligt en de breedte FWHM ≈ 50 nm is. Het emissiespectrum ondergaat slechts een minimale verandering bij het toevoegen van europium. Er wordt een kleine roodverschuiving waargenomen door de dopantconcentratie op te voeren. Zo is de piekgolflengte voor $x = 0.01$ bijvoorbeeld 541 nm en 542 nm voor $x = 0.10$. Dit gaat gepaard met een kleine versmalling van de emissieband. Deze vaststellingen zijn weergegeven in de inzet van figuur 7.5. De piekgolflengten werden berekend door een Gaussische curve te fitten aan de bovenste punten van de emissieband. $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ is een verzadigd groene fosfor. Voor het $\text{Zn}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{Ga}_2\text{S}_4$ -poeder is het kleurpunt bijvoorbeeld (CIE x , CIE y) = (0.319, 0.658). Het kleurpunt van $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ligt dus boven het groene punt van de EBU -standaard waardoor geen kleurenfilters nodig zijn om de kleur te optimaliseren.

Ook in het excitatiespectrum, hetgeen is opgebouwd uit de verschillende $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ -transities uit figuur 7.3, kan men een trend terugvinden. Door het verhogen van de europiuminhoud verbreedt het spectrum. Dit is vooral zichtbaar tussen 350 en 400 nm. Bovendien is de fosfor beter te exciteren tussen 450 en 500 nm als x hoger ligt. Dit is een klein effect. Het excitatiespectrum van $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ is breed en strekt zich uit van 370 nm tot 500 nm waardoor het zich perfect leent om gebruikt te worden in combinatie met een nabij-UV of blauwe excitatiebron.

7.4 Kwantumefficiëntie

De kwantumefficiënties en absorptie werden van alle poeders bepaald op de manier beschreven in 4.4.1. Het resultaat is te zien in figuur 7.6. Hieruit blijkt dat $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ geen efficiënte fosfor is, voor geen enkele dopantconcentratie. Bij de optimale europiumconcentratie, $x = 0.08$, wordt slechts een interne kwantumefficiëntie van $Q_i = 14\%$ gehaald. Dit maakt dat deze fosfor ongeschikt is voor de beoogde toepassingen. Hoewel het waarschijnlijk mogelijk is de efficiëntie te verhogen door een gepast vloeimiddel aan het startmengsel



Figuur 7.6 – Absorptie, interne en externe kwantumefficiënties in functie van de europiumfractie x in $\text{Zn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$. Excitatie met een led van 400 nm.

toe te voegen, zal de winst in kwantumefficiëntie hoogstwaarschijnlijk onvoldoende zijn om de fosfor alsnog geschikt te maken.

In het vervolg van dit hoofdstuk zal getracht worden het niet-radiatieve recombinatiepad (of paden) dat duidelijk zeer dominant is te karakteriseren en beter te begrijpen.

7.5 Vervalgedrag

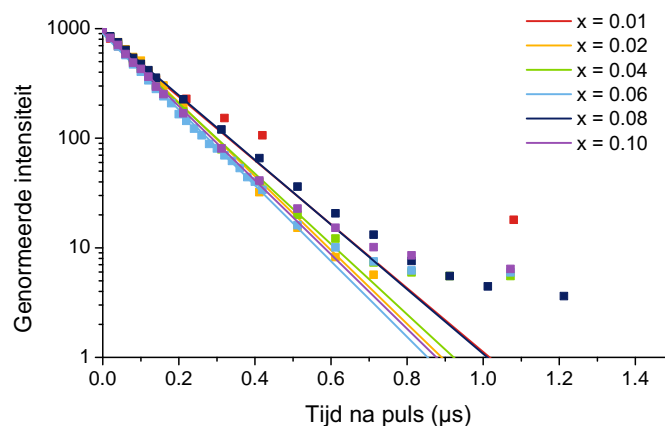
Bij kamertemperatuur werden de vervalprofielen van alle poeders opgemeten. Het resultaat van deze metingen is te zien in figuur 7.7. Door de lage kwantumefficiëntie van de poeders was het moeilijk om nog een goed signaal uit de ruis te destilleren. Desalniettemin was het voor alle poeders mogelijk om een exponentiële functie te fitten aan het begin van het vervalprofiel. De tijdsconstanten die uit deze berekening volgen, vertonen geen trend in functie van de europiumdopering. De gemiddelde vervaltijd is 135 ± 9 ns. Deze zeer korte vervaltijd geeft aan dat er een zeer dominant niet-radiatief vervalkanaal aanwezig is in deze fosfor. Een typische vervaltijd voor groen-emitterende Eu^{2+} -centra is 450 ns (zie ook hoofdstuk 8).

7.6 Thermische eigenschappen

7.6.1 Thermische quenching

Vervolgens wordt de thermische stabiliteit van de luminescentie in $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ onderzocht. Hiervoor wordt de emissie-intensiteit van verschillende poeders opgemeten over een temperatuursgebied van 75 tot 475 K. De meetresultaten van enkele poeders zijn te zien in figuur 7.8.

Hieruit blijkt dat $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ reeds voor een belangrijk deel thermisch gequencht is bij kamertemperatuur (≈ 300 K). Deze observatie verkaart de beperkte emissie-intensiteit en lage kwantumefficiëntie van de poeders. De quenchtemperatuur, $T_{1/2}$, ligt telkens tussen



Figuur 7.7 – Opgemeten en gefitte vervalprofielen voor de $Zn_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -poeders.

Tabel 7.2 – Invloed van de temperatuur op de emissie-eigenschappen van $Zn_{1-x}Eu_xGa_2S_4$. λ_{\max} is het gefitte maximum van de emissiepiek, $T_{1/2}$ de temperatuur waarbij de intensiteit de helft is van die bij lage temperatuur (100 K) en $I(t)$ is de geïntegreerde intensiteit bij temperatuur T .

x	λ_{\max} (nm)		FWHM (nm)		$T_{1/2}$ (K)	$I(400\text{ K})/I(300\text{ K})$
	300 K	400 K	300 K	400 K		
0.03	542	542	52	56	222	0.37
0.06	543	542	51	58	242	0.41
0.10	544	544	52	59	242	0.43

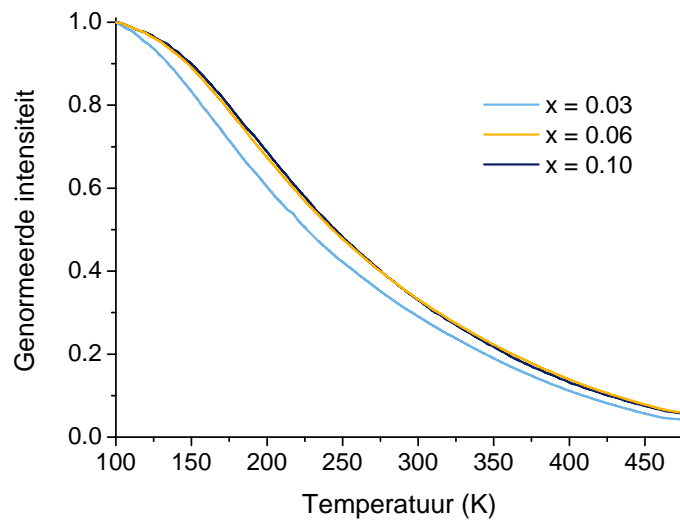
220 en 240 K voor het gemeten temperatuursgebied. Aangezien het niet erg duidelijk is of de intensiteit stabiliseert bij de gemeten lage temperaturen, kan $T_{1/2}$ nog zakken indien bij nog lagere temperaturen wordt gemeten. Er staan enkele specifieke waarden voor $T_{1/2}$ in tabel 7.2.

7.6.2 Kleurstabiliteit

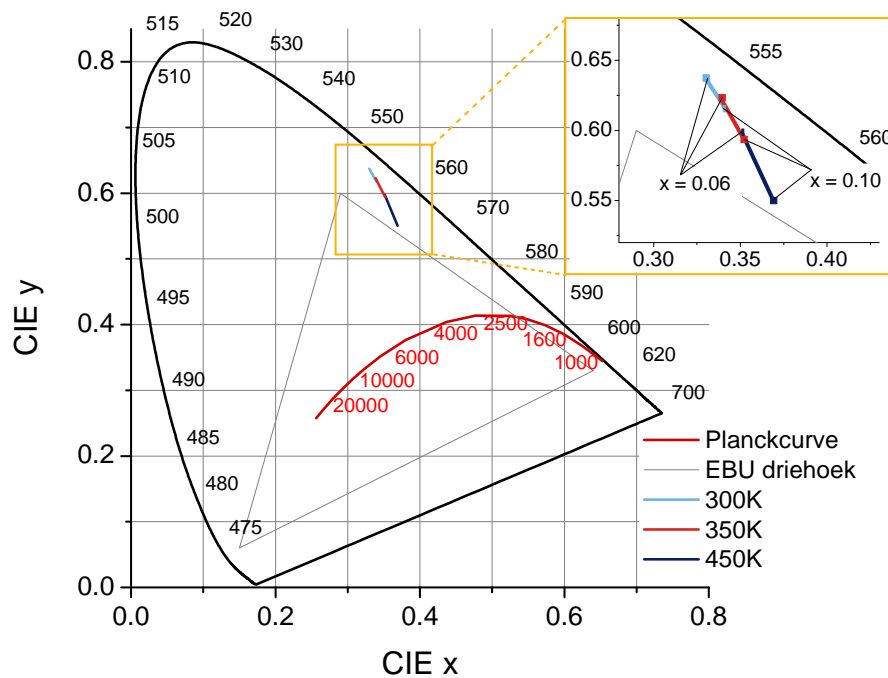
In figuur 7.9 is het verschuiven van de kleurcoördinaat van het emissiespectrum van enkele $Zn_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -fosforen weergegeven bij het opwarmen van 300 K naar 400 K. Deze test simuleert de opwarming die een fosfor kan ondervinden in bepaalde toepassingen. Hieruit blijkt dat de emissiekleur van het materiaal naar het gele gebied in de CIE -ruimte verschuift en niet boven de EBU -driehoek blijft liggen. Dit is vooral te wijten aan een verbreding van het emissiespectrum (zie tabel 7.2). De verzadigd groene kleur van $ZnGa_2S_4:Eu^{2+}$ bij kamertemperatuur blijkt dus niet thermisch stabiel te zijn.

7.6.3 Vervalgedrag i.f.v. temperatuur

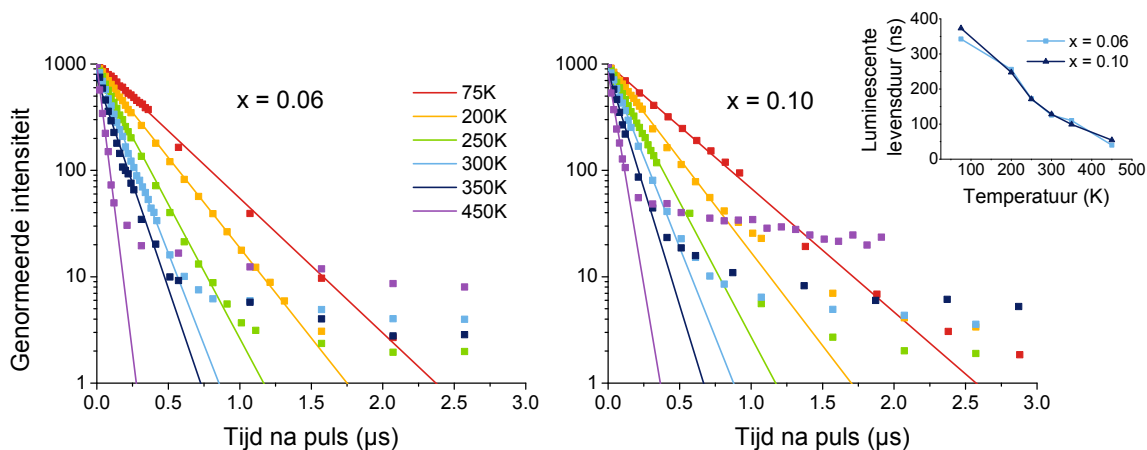
Om een beter begrip te krijgen van de vervalgedrag en het quenchingmechanisme van $ZnGa_2S_4:Eu^{2+}$ werden voor enkele dopantconcentraties vervalprofielen opgemeten bij verschillende temperaturen tussen 75 en 475 K. Het resultaat hiervan is te zien in figuur 7.10.



Figuur 7.8 – Geïntegreerde PL-intensiteit van enkele $Zn_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -poeders in functie van temperatuur. Excitatie met een 400nm led, gemeten in de cryostaat.



Figuur 7.9 – CIE 1931 kleuruimte met de (x,y) -punten voor twee geselecteerde $Zn_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -poeders bij 300 K, 350 K en 450 K.



Figuur 7.10 – Gemeten en gefitte vervalprofielen voor $\text{Zn}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Ga}_2\text{S}_4$ en $\text{Zn}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{Ga}_2\text{S}_4$ bij verschillende temperaturen.

Aan ieder vervalprofiel werd één exponentiële functie gefit. In functie van de temperatuur is een duidelijke trend waar te nemen. De luminescente levensduur neemt af als de temperatuur toeneemt (zie inzet figuur 7.10). Dit is niet verwonderlijk aangezien een stijgende temperatuur de kans op kruisrelaxatie doet toenemen. Uit de metingen blijkt dat de vervalgedinamica ongeveer dezelfde is voor de onderzochte dopantconcentraties. Dit ligt in de lijn met de observatie dat bij kamertemperatuur de vervaltijden voor alle poeders rond dezelfde waarde liggen.

Daarnaast is het opvallend dat de vervaltijd ongeveer hetzelfde verloop vertoont als de intensiteit van het uitgestraalde licht (figuren 7.8 en 7.10). Dit geeft aan dat het niet-radiatieve vervalpad, dat waarschijnlijker wordt bij hogere temperaturen, samenhangt met de gemeten vervaltijd. Bij hogere temperaturen is het niet-radiatieve verval zodanig efficiënt dat alle geëxciteerde optische centra reeds niet-radiatief gerelaxeerd zijn alvorens ze radiatief kunnen vervallen.

Bij de laagste temperaturen waarbij gemeten werd, bereikt de luminescente levensduur een waarde die in de lijn ligt van wat verwacht wordt voor groen-emitterende Eu^{2+} -centra. Het blijkt dus pas bij deze lage temperaturen te zijn dat het luminescente vervalpad het niet-radiatieve vervalpad kan domineren.

7.7 Samenvatting

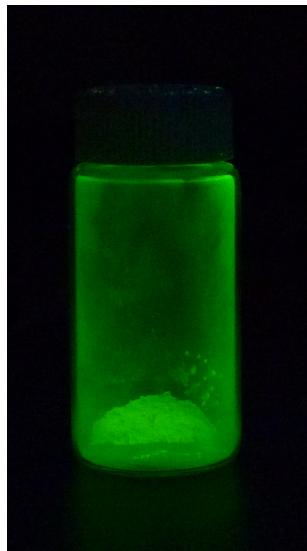
De structurele en luminescente eigenschappen van zinkthiogallaatfosfors, $\text{Zn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$, werden grondig onderzocht voor dopantconcentraties in het gebied van $x = 0.01$ tot $x = 0.10$ met als doel te bepalen in welke mate zij geschikt zijn om gebruikt te worden in veeleisende beelddoeltoepassingen. Samenvattend werd bestudeerd of zij voldoen aan de zes voorwaarden uit §1.3:

1. $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ wordt voor alle onderzochte europiumfracties gekenmerkt door een gelijkaardige emissieband. Deze band is voldoende smal (± 50 nm) en piekt bij ± 542 nm. Dit levert een verzadigd groen kleurpunt hetgeen de EBU-standaard overtreft (zie figuren 7.5 en 7.9).
2. De excitatieband is breed. Hij strekt zich uit van het UVA tot blauw-groene gebied

van het elektromagnetisch spectrum. Er is dus een grote vrijheid bij de keuze van de excitatiebron (zie figuur 7.5).

3. De emissiekaracteristieken van $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ zijn niet thermisch stabiel. Uit de metingen blijkt dat reeds bij kamertemperatuur een grote fractie van de PL-intensiteit verloren gaat door thermische quenching. Bij hogere temperaturen verdwijnt de lichtemissie. Bovendien is het kleurpunt van de fosfor niet thermisch stabiel. Bij opwarmen verbreedt de emissieband en verschuift het kleurpunt van groen via geel-groen naar geel (zie figuren 7.8 en 7.9).
4. De kwantumefficiëntie van de poeders is te laag, maximaal $\mathcal{Q}_i = 14\%$ voor $\text{Zn}_{0.92}\text{Eu}_{0.08}\text{Ga}_2\text{S}_4$ (zie figuur 7.6).
5. De vervaltijd van de luminescentie in $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ is snel en schommelt rond ± 140 ns bij kamertemperatuur.
6. De chemische stabiliteit van $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ werd niet getest. Echter, aangezien de poeders de onmiskenbare geur van H_2S vertonen, wordt ervan uitgegaan dat ze niet chemisch stabiel zijn. Dit ligt in de lijn met de resultaten van verschillende andere sulfidofosforen zoals $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ [48] en $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ (zie hoofdstukken 8 en 9).

$\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ haalt hiermee een score van 3/6. Dit is onvoldoende om deze fosfor als geschikt voor gebruik in toepassingen te kwalificeren. Door de verval dynamica van de poeders grondig te bestuderen, werd een beter inzicht in het quenchingmechanisme verkregen. Vooral het feit dat het tekort op de score veroorzaakt wordt door een intrinsiek gebrek van het materiaal, namelijk een zeer dominant niet-radiatief vervalkanaal, maakt dit verdict finaal.



8

SrGa₂S₄:Eu

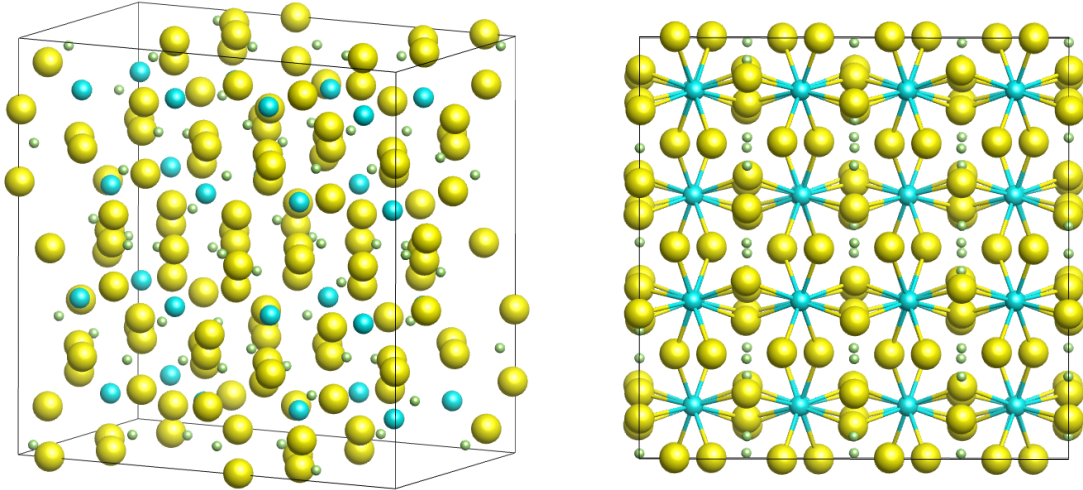
Vroeger zijn er reeds verschillende publicaties over SrGa₂S₄:Eu verschenen. Hierin wordt SrGa₂S₄:Eu beschreven als CL-fosfor voor veldemissieschermen (FED, eng. *Field Emissive Display*), een beeldschermtechnologie die grotendeels verdrukt is door de LCD's. Daarnaast werd dit materiaal ook onderzocht als EL-fosfor voor dunne film elektroluminescentie (TFEL, eng. *Thin Film Electroluminescence*), een technologie die vooral voor de opkomst van LCD's bestudeerd werd als potentiële beeldschermtechnologie. Als conversiefosfor voor LED's werd SrGa₂S₄:Eu echter nog onvolledig onderzocht. Vooral data over de kwantumefficiëntie en het gedrag bij hogere dopantconcentraties ontbreekt in de wetenschappelijke literatuur [24, 42].

8.1 Kristallografie

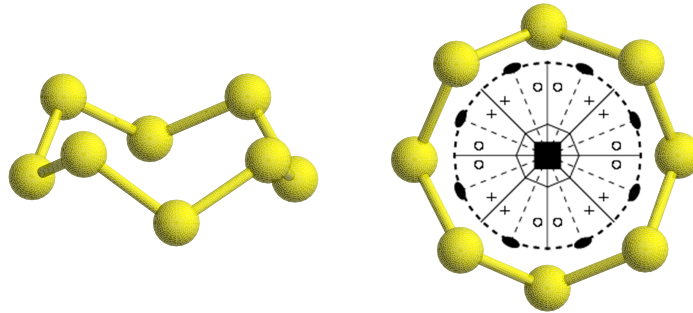
De eenheidscel van SrGa₂S₄ bestaat uit 32 formule-eenheden. De kristalklasse is orthorombisch met ruimtengroep $Fddd$ (D_{2h}^{24}), het Bravaisrooster is dus vlakgecentreerd. De details van de eenheidscel zijn opgelijst in tabel 8.1. In figuur 8.1 is de eenheidscel van SrGa₂S₄ weergegeven. Er wordt ook een blik geworpen langs de c -as. Zo is duidelijk te zien dat alle Sr²⁺-ionen omringd zijn door acht S²⁻-ionen. Er zijn drie verschillende Sr-sites met verschillende puntsymmetrie (respectievelijk C_2 , D_2 en D_2), doch met hetzelfde coördinatiegetal, m.n. acht. Deze drie sites zijn hierdoor zeer gelijkaardig en de symmetrie kan voor alle drie benaderd worden door een vierkant antiprisma met als puntgroep D_{4d} . De europiumionen zullen preferentieel de posities van de strontiumionen innemen en ondervinden dus dezelfde puntsymmetrie als de Sr²⁺-ionen zoals hierboven beschreven. Dankzij kristalveldtheorie is het mogelijk te voorspellen hoe de energieniveaus van Eu²⁺ opsplitsen in de zwavelomringing [42].

Tabel 8.1 – Kristallografische data van SrGa₂S₄ (ICSD 46019) en EuGa₂S₄ (ICSD 8053).

Formule	SrGa ₂ S ₄		EuGa ₂ S ₄	
Formulemassa (g/mol)	355.33		419.67	
Kristalsysteem	Orthorombisch		Orthorombisch	
Ruimtengroep	$Fddd$		$Fddd$	
Roosterparameters	$a = 20.932(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$a = 20.727(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.549(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	$b = 20.454(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.227(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$c = 12.197(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume eenheidscel	5259.22 \AA^3		5170.92 \AA^3	



Figuur 8.1 – Eenheidscel van $SrGa_2S_4$. Links: Langsheen een (101) -richting. Rechts: Langsheen een (001) -richting. Legende: zie §1.4.



Figuur 8.2 – Omringing van zwavelatomen op de Sr/Eu -sites in $SrGa_2S_4:Eu$. De symmetriepunten van de D_{4d} -puntgroep zijn weergegeven in het stereogram. Een zwavelmolecule (S_8) voldoet perfect aan deze symmetrie. Deze moleculen kristalliseren in de typische gele zwavelkristallen.

De karaktertabel van D_{4d} is weergegeven in tabel C.5. In de onderste rij staan de karakters van de symmetriepunten voor de NRV $\mathcal{D}^{(2+)}$ van de rotatie-inversiegroep, beperkt tot D_{4d} . In figuur 8.2 staat het stereogram en het typevoorbeeld uit de molecuulfysica voor D_{4d} , een zwavelmolecule, S_8 . De hoofdas van de symmetrie is viertallig (C_4) en dus ook tweetallig (C_2). Daarnaast zijn er nog vier tweetallige rotatie-assen loodrecht op de hoofdas (C'_2). De spiegelvlakken zijn dihedraal (σ_d), d.w.z. dat ze verticaal (de hoofdas ligt in het spiegelvlak) zijn en het horizontaal vlak snijden in het midden van twee tweetallige assen, C'_2 -assen in dit geval. Ten slotte zijn er nog de oneigenlijke rotaties of rotatie-inversies S_8 en S_8^3 . Deze worden samengesteld door een gewone rotatie en een ruimtelijke inversie. In dit geval is dat:

$$S_8 = C_8^5 \times i \quad (8.1)$$

$$S_8^3 = C_8^7 \times i. \quad (8.2)$$

Om de opsplitsing van het energieniveau van het $5d$ -elektron in de geëxciteerde toestand van Eu^{2+} te bepalen, worden de karakters van $\mathcal{D}^{(2+)}$, beperkt tot D_{4d} , bepaald met de resultaten (2.51) en (2.52). Aan de hand van de karaktertabel C.5 en de karakters van

$\mathcal{D}^{(2+)}$ kan de reductie berekend worden met vergelijking (2.54). Deze is:

$$\mathcal{D}^{(2+)} = A_1 \oplus E_2 \oplus E_3. \quad (8.3)$$

Het vijfvoudig ontaarde $5d$ niveau splitst dus op in drie niveaus, één singlet (A_1) en twee doubletten.

Vervolgens wordt de spin-baaninteractie van het $5d$ -elektron in rekening gebracht waardoor bovenstaande niveaus verder kunnen opsplitsen. Hiervoor dient overgegaan te worden naar de dubbelgroep D_{4d}^* . Dit is een uitbreiding van D_{4d} met vier NRV's waarvan de karakters weergegeven zijn in tabel C.6. De karakters en de reductie van $\mathcal{D}^{(1/2)}$ worden analoog berekend als hierboven. De reductie is:

$$\mathcal{D}^{(1/2)} = E_{1/2}. \quad (8.4)$$

Om de verdere opsplitsing van de kristalveldgesplitste niveaus te bepalen, wordt de reductie van de directe producten, beschreven door vergelijking (2.62) berekend:

$$A_1 \otimes E_{1/2} = E_{1/2} \quad (8.5)$$

$$E_2 \otimes E_{1/2} = E_{3/2} \oplus E_{5/2} \quad (8.6)$$

$$E_3 \otimes E_{1/2} = E_{5/2} \oplus E_{7/2}. \quad (8.7)$$

Hieruit blijkt dat het voormalige singlet, hetgeen met inbegrip van spin een doublet wordt, niet opsplitst (Kramers ontaarding) en beide voormalige doubletten, thans kwartetten, opsplitsen in twee singletten (doubletten).

Bovenstaande overwegingen hebben enkel betrekking op het $5d$ -elektron. Uiteraard zal ook de onderliggende 7F -term opsplitsen in zeven multipletten 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) door de spin-baaninteractie.

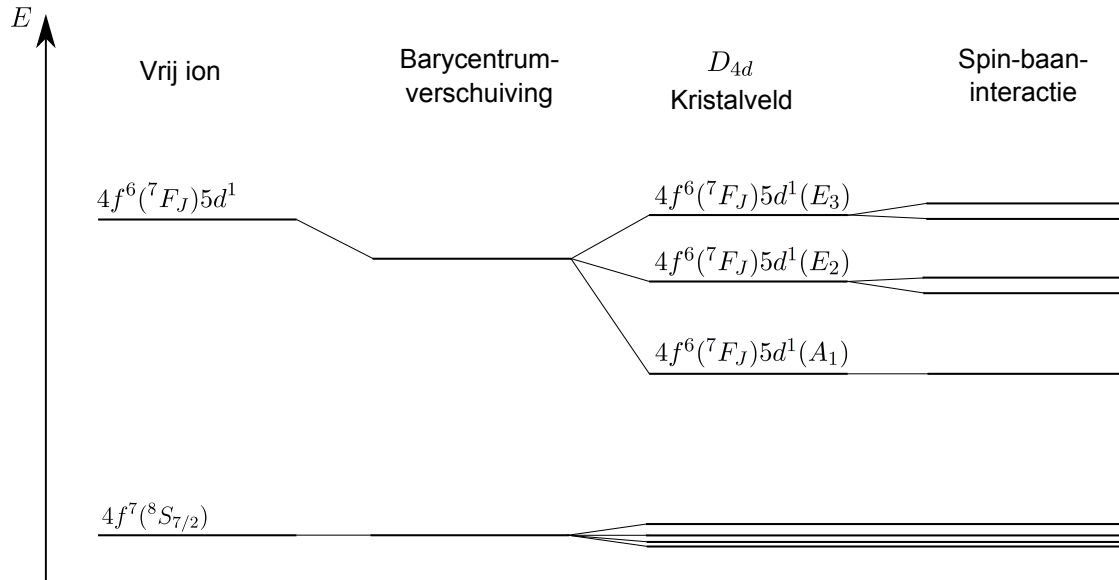
Ten slotte wordt ook de opsplitsing van de grondtoestand bepaald in het kristalveld. Aangezien dit een $4f^7$ -toestand is, moet het perturbatieschema "zwak kristalveld" gebruikt worden en blijft $J = 7/2$ een goed kwantumgetal. De karakters van de achtdimensionale NRV $\mathcal{D}^{(7/2)}$ van $O(3)$, beperkt tot de dubbelgroep D_{4d}^* staan in tabel C.6. Hiermee kan de reductie berekend worden:

$$\mathcal{D}^{(7/2)} = E_{1/2} \oplus E_{3/2} \oplus E_{5/2} \oplus E_{7/2}. \quad (8.8)$$

De grondtoestand splitst dus op in vier Kramers ontaarde doubletten.

De opsplitsingen van de grondtoestand en het $5d$ -elektron van de geëxciteerde toestand van het Eu^{2+} -ion zijn samengevat in figuur 8.3.

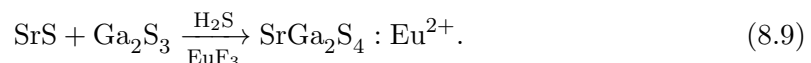
De kristalstructuur van $EuGa_2S_4$, het materiaal waarbij alle strontium vervangen is door europium, de zogenaamde stoichiometrische fosfor, is zeer gelijkaardig aan de structuur van $SrGa_2S_4$. Dit is te zien in tabel 8.1. De roosterparameters verschillen gemiddeld slechts 0.58%. Dit is niet verwonderlijk aangezien de Sr^{2+} - en Eu^{2+} -ionen een vergelijkbare straal hebben (respectievelijk 1.32 en 1.31Å). Vandaar dat er verwacht wordt dat $EuGa_2S_4$ goed oplosbaar is in $SrGa_2S_4$. Dit werd reeds beschreven in [43]. Het is niet zo dat alle materialen met chemische formule MGa_2S_4 , of algemener AB_2X_4 deze structuur hebben. Een voor de hand liggend voorbeeld is $ZnGa_2S_4$, beschreven in hoofdstuk 7, waarvan de kristalstructuur duidelijk verschilt met die van $SrGa_2S_4$ of $EuGa_2S_4$. De voornaamste reden hiervoor is dat de ionstraal van Zn^{2+} veel kleiner is dan die van Sr^{2+} en Eu^{2+} , namelijk 0.88Å [91].



Figuur 8.3 – Opsplitsing van de energieniveaus van het Eu^{2+} -ion op de Sr^{2+} -sites in SrGa_2S_4 ten gevolge van het kristalveld en de spin-baaninteractie. De symmetrie en onttaarding van de opgesplitste niveaus konden bepaald worden met groepentheorie. Om de volgorde en grootte van de opsplitsingsenergieën te berekenen, zijn andere technieken noodzakelijk.

8.2 Synthese en XRD

Er werden poeders $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ gemaakt met verschillende europiumfracties, namelijk met $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20$ en 0.30 . De fosfors werden gesynthetiseerd via een vastestofreactie met SrS (Alfa Aesar, 99.9%), Ga_2S_3 (Alfa Aesar, 99.99%) en EuF_3 (Alfa Aesar, 99.5%) als startmaterialen onder een H_2S -atmosfeer, gedurende twee uur op 900°C (twee uur opwarmen):

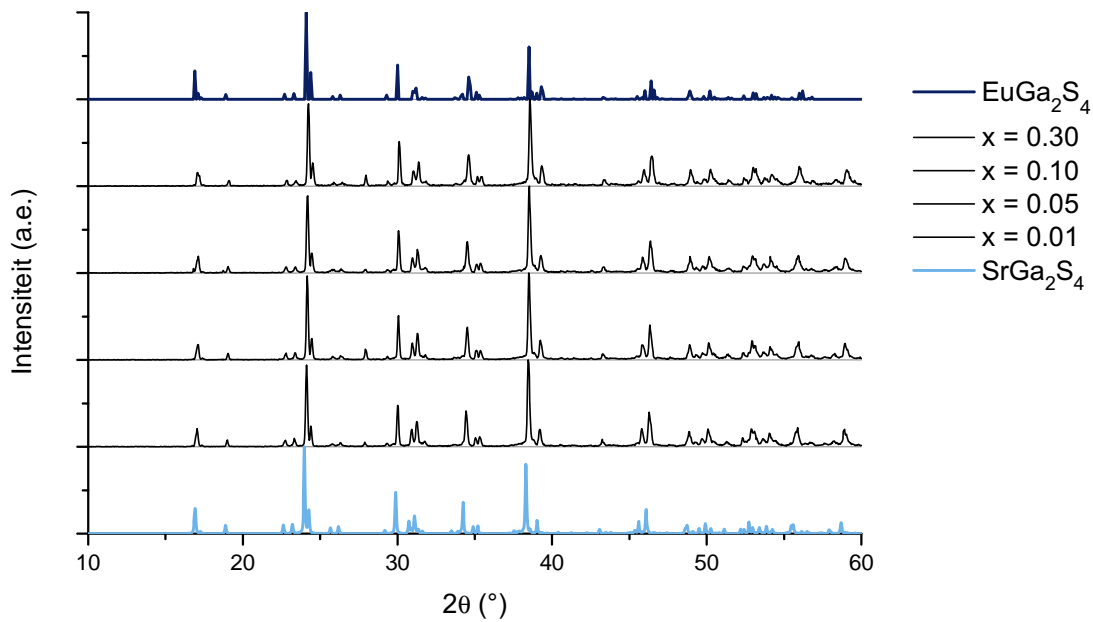


Het eindproduct waren homogene, lichtgele (x klein) tot limoengele (x groot) poeders.

Uit de XRD-patronen (figuur 8.4) blijkt dat de verkregen poeders, op een kleine Ga_2S_3 verontreiniging na, zuiver zijn voor alle europiumconcentraties. Dit bevestigt de oplosbaarheid van EuGa_2S_4 en SrGa_2S_4 zoals beschreven door Hidaka et al. [43]. Er is slechts een minimale verschuiving van het diffractiepatroon te zien in de richting van de pieken van EuGa_2S_4 bij stijgende x . Hieruit kan besloten worden dat de roosterparameters van het kristal continu verkleinen bij het stelselmatig vervangen van strontium door europium.

8.3 Fotoluminescentie

De PL excitatie- en emissiespectra van enkele poeders zijn te zien in figuur 8.5. De emissieband piekt typisch bij 536 nm en is ongeveer 50 nm breed. Deze emissieband is afkomstig van een $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ -transitie van Eu^{2+} . Daarnaast zijn er geen Eu^{3+} -pieken in het spectrum te onderscheiden. Hieruit wordt geconcludeerd dat er enkel divalente europiumionen in luminescente centra zitten.

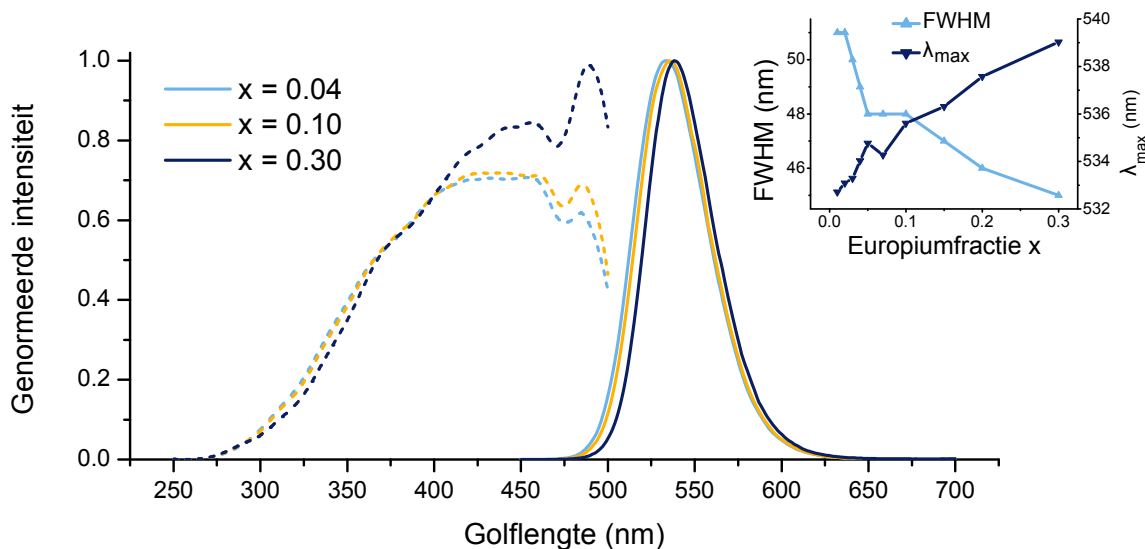


Figuur 8.4 – X-stralendiffractiepatronen van de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ -poeders voor enkele geselecteerde europiumfracties x , vergeleken met referentiepatronen ICSD 46019 (SrGa_2S_4) en ICSD 8053 (EuGa_2S_4).

Naarmate de europiumfractie toeneemt, verschuift de piek naar langere golflengten. Intuïtief kan dit begrepen worden vanuit kristalveldtheorie. Aangezien de Eu^{2+} -ionen iets kleiner zijn dan de Sr^{2+} -ionen, zal de roosterparameter gemiddeld iets verkleinen door meer europium toe te voegen. Zodoende komen de optische dopanten dicht bij hun buurionen te zitten waardoor het kristalveld vergroot en de emissie een roodverschuiving ondergaat. Deze roodverschuiving kan ook het gevolg zijn van herabsorptie of energietransfer (zie §5.3). Bij $x=0.01$ ligt het maximum bij 533 nm, bij $x=0.3$ bij 539 nm. De maxima werden bepaald door een Gaussiaan aan de bovenste punten van de piek te fitten.

Verder neemt de breedte van de emissieband af als de europiumconcentratie toeneemt. Voor de verschillende poeders neemt het FWHM af van 51 nm ($x = 0.01$) tot 45 nm ($x = 0.30$). Het verloop hiervan is, samen met het verloop van de piekgolflengte, te zien in de inzet van figuur 8.5. Voor alle gemaakte poeders is de kleur verzadigd groen (bijvoorbeeld $(\text{CIE } x, \text{CIE } y) = (0.269, 0.689)$ voor $x = 0.04$) dankzij de relatief kleine FWHM van de emissieband. Vermits de emissieband redelijk smal is, kan hieruit onrechtstreeks afgeleid worden dat de elektron-fononkoppeling, \mathcal{S} , betrekkelijk klein zal zijn. Deze kan in principe bepaald worden door een theoretisch voorschrift aan de emissieband te fitten. Hoewel het twijfelachtig is of het configurationele coördinaatmodel een goede beschrijving geeft van de werkelijkheid, wordt dit in Chartier et al. gebruikt om de emissieband bij 77 K te fitten. Dit levert een Huang-Rhysparameter op van $\mathcal{S} = 3.5 \pm 0.2$ en een Stokesverschuiving van $\Delta E_S = 0.21 \pm 0.03$ eV [42].

Het excitatiespectrum, ook weergegeven in de figuur, is het gevolg van de verschillende $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ -transities in Eu^{2+} . Uit figuur 8.3 is geweten dat het excitatiespectrum, op de fijnere structuur na, is opgebouwd uit drie banden, overeenkomstig met de niveaus A_1 , E_2 en E_3 . Het excitatiemaximum bevindt zich voor alle poeders tussen 400 en 500 nm.



Figuur 8.5 – PL-spectra van $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$. Emissiespectrum bij 400 nm excitatie, excitatiespectrum voor 532 nm emissie.

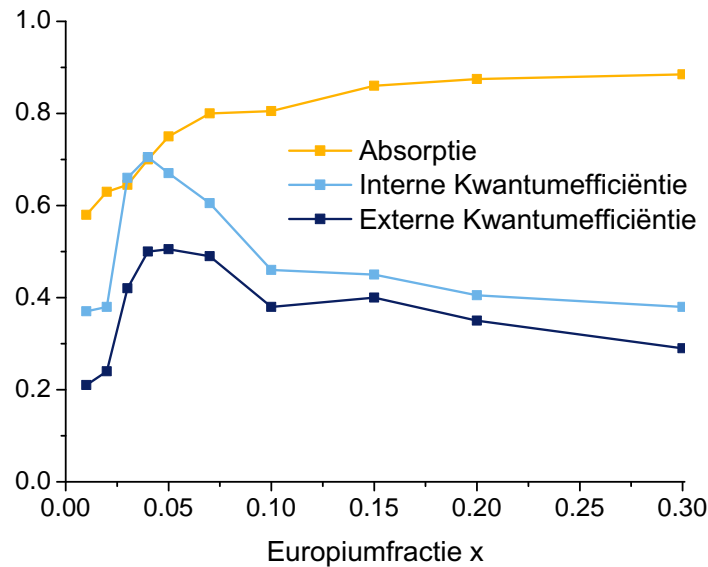
Als men de europiumfractie laat toenemen, is de fosfor beter te exciteren in dit gebied en verplaatst het excitatiemaximum zich van 450 naar 480 nm. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ presteert als conversiefosfor dus optimaal in combinatie met een blauwe led.

Ook de stoichiometrische fosfor EuGa_2S_4 vertoont nog luminescentie. Dit is eerder uitzonderlijk aangezien normaliter de niet-radiatieve vervalpaden het radiatieve pad volledig domineren bij hoge europiumfracties. Emissie in een stoichiometrische fosfor doet zich bijvoorbeeld ook voor in het thiosilicaat $\text{Eu}_2\text{Si}_4\text{S}_4$ [55]. De emissiepiek van EuGa_2S_4 ligt op 549 nm en is ongeveer 42 nm breed bij kamertemperatuur [43, 46].

8.4 Kwantumefficiëntie

In [43] wordt de kwantumefficiëntie van $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ geschat door het aantal geëmitteerde fotonen bij een welbepaalde excitatie te vergelijken met een fosfor waarvan de kwantumefficiëntie gekend is. Zij vonden alsoo een interne kwantumefficiëntie van 75%. Met de methode beschreven in §4.4.1 werden op een rechtstreekse manier de interne en externe kwantumefficiënties bepaald voor alle poeders. Het resultaat is te zien in figuur 8.5. Met een interne kwantumefficiëntie van 71% is $\text{Sr}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{Ga}_2\text{S}_4$ het meest efficiënt van de bereide poeders.

Het blijkt zo te zijn dat de poeders met lagere Eu-inhoud ($x = 0.01, 0.02$ en 0.03) minder efficiënt presteren. Dit is niet wat verwacht wordt aangezien er bij laag-gedopeerde materialen minder energietransfer plaatsvindt en zo de niet-radiatieve vervalwaarschijnlijkheid lager ligt. Er kan echter een verband gelegd worden tussen de lagere efficiëntie en de kleur van de laag-gedopeerde poeders. Deze poeders vertonen namelijk alle drie een grijzere kleur dan hun hoger gedopeerde varianten. Dit is ook te zien aan de reflectiviteit bij $\lambda = 620$ nm die terugvalt van 90% naar 65% voor lagere europiumfracties. De fotonen die zo door het gastmateriaal en dus niet door de Eu^{2+} -centra geabsorbeerd worden, verlagen uiteraard de kwantumefficiëntie. Dit fenomeen werd ook (in mindere mate) vastgesteld bij de eerder onderzochte fosforen. Een mogelijke reden waarom dit net voorkomt bij de



Figuur 8.6 – Interne en externe kwantumefficiëntie en absorptie in functie van de europium-inhoud in $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$.

lager gedopeerde specimen is de werking van EuF_3 als fluxmateriaal.

Halides (en dus ook fluorides) zijn welbekend als vluchtig fluxmateriaal en aangezien er voor hoger gedopeerde poeders meer EuF_3 wordt gebruikt, is het niet verwonderlijk dat de kwaliteit van de kristallieten beter is, de grijze kleur verdwijnt en de kwantumefficiëntie hoger ligt dan wanneer europium op een andere manier wordt toegevoegd (bijvoorbeeld als EuS hetgeen geen fluxmateriaal is). Om de kwantumefficiëntie van de laag-gedopeerde fosforen te verbeteren, kan getracht worden bijkomend fluxmateriaal (bijvoorbeeld NH_4Cl , AlF_3 , H_3BO_3 , ... [6]) toe te voegen.

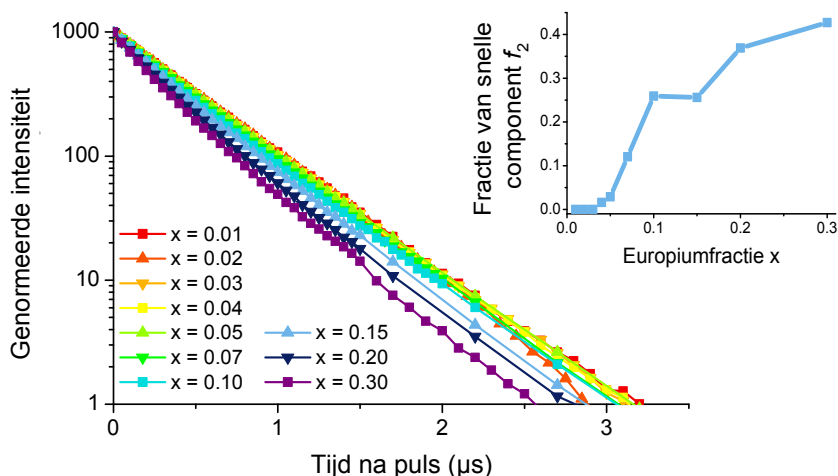
8.5 Vervalgedrag

De vervalcurves werden bij kamertemperatuur gemeten voor alle beschikbare $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -poeders. Om het vervalgedrag te beschrijven, moet onderscheid gemaakt worden tussen twee regimes. De meetresultaten zijn te zien in figuur 8.7.

Voor de laag-gedopeerde poeders ($x \leq 0.04$) kan de vervalcurve gefit worden met één exponentiële functie zoals beschreven door vergelijking (2.73). De vervaltijd is nagenoeg dezelfde voor de verschillende poeders, namelijk 445 ± 5 ns.

Bij de hoger-gedopeerde poeders volstaat het niet om het vervalprofiel te beschrijven met slechts één exponentiële functie. Uit de metingen blijkt dat er een tweede, snellere vervalcomponent opduikt naast de component met een luminescente levensduur van 445 ns. Om dit gedrag te beschrijven, moet worden afgeweken van het voorschrift (2.73). De snelle component wordt in rekening gebracht via:

$$I(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2}. \quad (8.10)$$



Figuur 8.7 – Vervalprofielen van de verschillende $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -poeders bij kamertemperatuur. Inzet: de fractie van het snelle verval, f_2 , gedefinieerd volgens vergelijking (8.11).

De fractie van de emissie die met de snelle component, τ_2 geassocieerd kan worden is dan:

$$f_2 = \frac{\int I_2 e^{-t/\tau_2} d\lambda}{\int I(t) d\lambda} = \frac{I_2 \tau_2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2} \quad (8.11)$$

De waarden van de vervaltijden zijn over het volledige bestudeerde concentratiegebied constant en bedragen $\tau_1 = 445$ ns en $\tau_2 = 220$ ns. De laag-gedopeerde poeders bevinden zich in het eerste regime waar de snelle component niet geobserveerd wordt ($f_2 \approx 0$). De bijdrage van de snelle component stijgt als ook de europiuminhoud toeneemt. Bij $x = 0.30$ zijn beide componenten ongeveer gelijkwaardig vertegenwoordigd. Het verloop van f_2 in functie van de europiumfractie is weergegeven in de inzet van figuur 8.7.

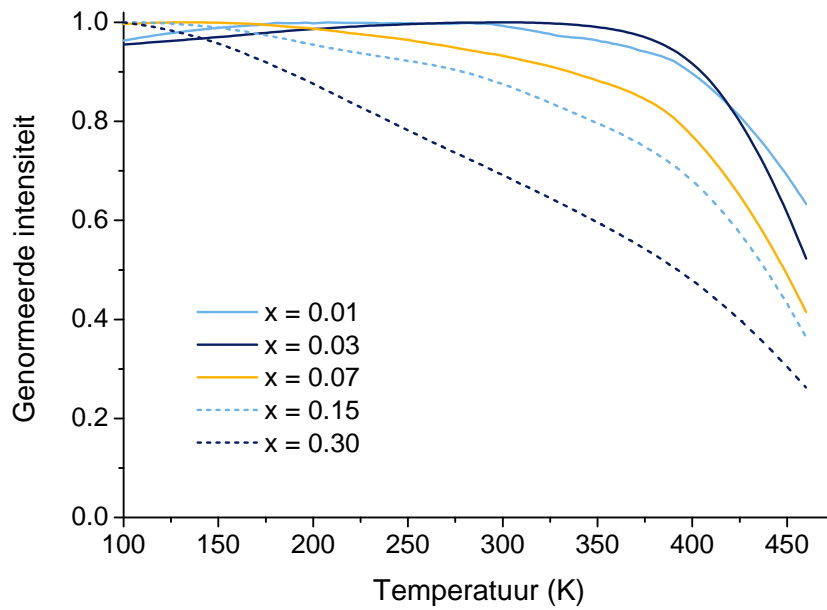
Het opduiken van de snelle vervalcomponent bij hogere x -waarden kan in verband gebracht worden met de trend die geobserveerd werd voor de kwantumefficiënties. Bij hogere x -waarden (vanaf $x = 0.05$) begint de interne kwantumefficiëntie namelijk te zakken. Deze afname kan gerelateerd worden aan een niet-radiatief vervalpad dat opduikt bij deze dopantconcentraties. Vermits het pas opduikt bij hogere x , is het plausibel dat dit niet-radiatieve vervalpad, dat wordt gekenmerkt door de kleine tijdsconstante τ_2 , het gevolg is van energietransfer tussen verschillende Eu-centra.

8.6 Thermische eigenschappen

8.6.1 Thermische quenching

In figuur 8.8 is het resultaat van de PL-metingen i.f.v. de temperatuur te zien. Hierin is wederom een trend in functie van de europiuminhoud te zien. Enkele belangrijke grootheden met betrekking tot de kleur en intensiteit van de emissie van de fosfor staan samengevat in tabel 8.2 bij kamertemperatuur (300 K) en hogere temperatuur (400 K).

Bij lage concentraties blijft de emissie-intensiteit ongeveer constant tot op 400 K. Dit maakt deze poeders uitstekend geschikt voor toepassingen waarbij hoge excitatiefluxen gebruikt worden. Hierbij ontwikkelt zich immers een significante hoeveelheid warmte die de prestaties van de fosfor niet mag schaden. De quenchingtemperaturen staan samengevat



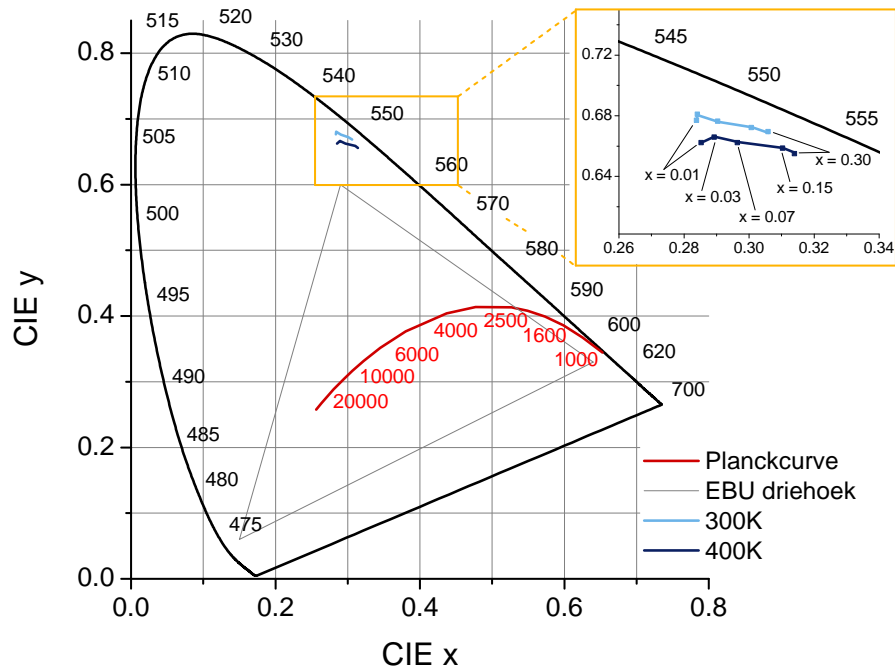
Figuur 8.8 – Geïntegreerde PL-intensiteit van $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ in functie van temperatuur en dopantconcentratie. Excitatie met een 400 nm led.

Tabel 8.2 – Invloed van de temperatuur op de emissie-eigenschappen van $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$. λ_{max} is het gefitte maximum van de emissiepiek, $T_{1/2}$ de temperatuur waarbij de intensiteit de helft is van die bij lage temperatuur (100 K) en $I(t)$ is de geïntegreerde intensiteit bij temperatuur T . * betekent een geëxtrapoleerde waarde.

x	λ_{max} (nm)		FWHM (nm)		$T_{1/2}$ (K)	$I(400\text{ K})/I(300\text{ K})$
	300 K	400 K	300 K	400 K		
0.01	536	534	52	59	475*	0.90
0.03	536	535	51	57	460	0.92
0.07	537	536	50	56	445	0.83
0.15	539	540	48	53	435	0.78
0.30	540	540	49	54	385	0.69

in tabel 8.2. Als de temperatuur verder stijgt boven 400 K valt de emissie-intensiteit steil naar beneden.

Bij de hoger-gedopeerde materialen is de situatie iets ingewikkelder. Ten eerste is de steile afname in intensiteit rond 400 K die ook bij de laag-gedopeerde poeders optreedt duidelijk zichtbaar. Daarboven grijpt er nog een tragere afname van de intensiteit plaats tussen 100 K en 400 K. De helling van de afname van deze tweede trend is rechtstreeks gerelateerd aan de europiumfractie in de $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -fosforen. Dit gedrag staat ook in verband met de afname van Q_i bij $x > 0.05$. De stoichiometrische fosfor $EuGa_2S_4$ quencht reeds bij 200 K [45].



Figuur 8.9 – CIE 1931 kleuruimte met de (x, y) -punten voor alle bestudeerde $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -poeders bij 300 K en 400 K.

8.6.2 Kleurstabiliteit

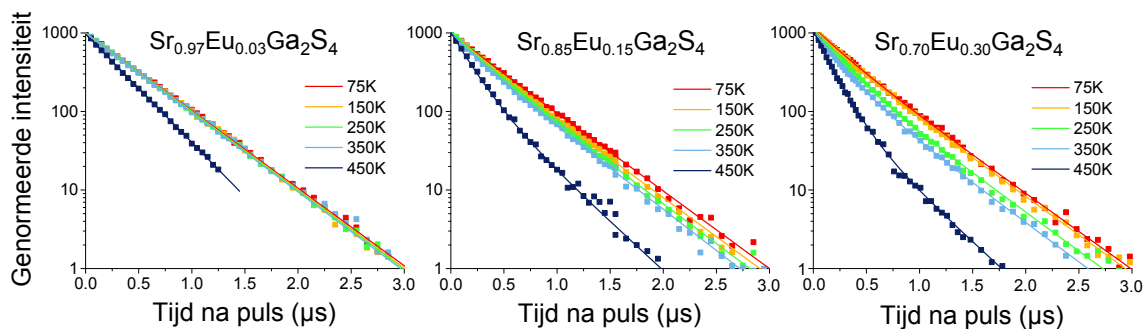
Tijdens de metingen van de thermische quenching werden telkens emissiespectra verzameld waardoor het mogelijk is de verschuiving van het kleurpunt bij temperatuurstijging te observeren. De berekende CIE x en y punten zijn weergegeven in figuur 8.9. Hieruit blijkt dat het kleurpunt voor alle bestudeerde europiumfracties slechts een minimale hoeveelheid verschuift in de CIE (x, y) -kleuruimte. De emissiekleur van de $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ -fosforen is met andere woorden stabiel ongeacht de temperatuur. In deze figuur is het ook duidelijk dat de kleur voor alle poeders verzadigd groen is. Het kleurpunt ligt buiten de EBU-standaard hetgeen de kleur van deze fosfor uitermate geschikt maakt om gebruikt te worden in beeldvormingstoepassingen zonder dat kleurenfilters nodig zijn.

8.6.3 Vervalgedrag i.f.v. temperatuur

Om een beter begrip te krijgen van de invloed van de dopantconcentratie op het thermisch gedrag van de poeders, werden vervalmetingen uitgevoerd bij verschillende temperaturen. De resultaten van deze metingen zijn te zien in figuur 8.10.

Voor het poeder met de laagste europiuminhoud is de situatie het eenvoudigst. Het vervalprofiel kan voor alle temperaturen gefit worden door één exponentiële functie. De vervalconstante die hierbij hoort is constant (± 440 ns) voor temperaturen tot ongeveer 375 K. Als de temperatuur verder stijgt, zakt de luminescente levensduur hevig. Niettemin blijft het mogelijk om één exponentiële functie aan het vervalprofiel te fitten. Deze observatie is een bevestiging van wat gerapporteerd werd in Chartier et al. voor $x = 0.001$ [42].

Voor de poeders met hogere dopantconcentraties is de situatie weer anders. Bij lage tem-



Figuur 8.10 – Vervalprofielen van drie poeders ($x = 0.03, 0.15, 0.30$) bij verschillende temperaturen.

peratuur (75 K) is het mogelijk om ook voor deze poeders de vervalprofielen te beschrijven aan de hand van één exponentiële functie. De vervaltijd die hierbij hoort is ± 440 ns. Als de temperatuur opgevoerd wordt, komt er een tweede component tevoorschijn. De component van ± 440 ns die reeds bij lage temperatuur bestaat, blijft aanwezig en houdt een constante levensduur aan tot de temperatuur 375 K bereikt wordt waarna deze vervaltijd hevig begint te zakken. Deze situatie is identiek aan de enige component bij de laag-gedopeerde poeders. De tweede component, die opduikt bij temperaturen hoger dan 75 K en die niet gevonden wordt bij de laag-gedopeerde poeders kent een ander gedrag in functie van de temperatuur. De levensduur hiervan blijft namelijk niet constant tot op een zekere temperatuur, maar neemt geleidelijk af als de temperatuur toeneemt. Dit doet denken aan de vervalgedinamica in $ZnGa_2S_4:Eu^{2+}$. De fractie van deze niet-constante component, gedefinieerd zoals in (8.11) neemt toe met x en dus met de dopantconcentratie. Een analoge vervalgedinamica werd vastgesteld in $EuGa_2S_4$ [47].

De resultaten van de verval- en thermische quenchingmetingen vormen een aanwijzing dat er in $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ twee soorten omgevingen voorkomen. Bij lage dopantconcentraties zijn alle Eu^{2+} -ionen homogeen verdeeld in het $SrGa_2S_4$ -kristalrooster en gedragen zich als geïsoleerde centra. Er is slechts zeer weinig of geen interactie tussen de verschillende optische centra. De geïsoleerde centra kenmerken zich door een efficiënte fotoluminescentie en een exponentieel vervalprofiel met een tijdsconstante van ± 440 ns indien de temperatuur lager blijft dan 375 K. Bij een hogere dopantconcentratie treedt er bijkomend een ander type omgeving op. Hierbij is er wel interactie (energietransfer) tussen verschillende Eu^{2+} -ionen en lijkt de situatie lokaal op die van $EuGa_2S_4$. De luminescentie van dit tweede type centra is minder efficiënt en herkenbaar aan een snelle vervalcomponent die traag varieert met de temperatuur. In deze situatie zal een niet-radiatief verval aan roosterdefecten waarschijnlijker worden door de toegenomen energietransfer tussen nabijgelegen europiumionen.

Uit bovenstaande conclusie blijkt dat bij hogere dopantconcentraties niet alle Eu^{2+} -ionen homogeen verdeeld zijn, maar lokaal zeer geconcentreerd aanwezig kunnen zijn. Wegens de zeer gelijkaardige radii van de Sr^{2+} - en Eu^{2+} -ionen is dit zeker niet onmogelijk. Er zijn verschillende structuuranalytische technieken om dit vermoeden te bevestigen. Een krachtige mogelijkheid is X-stralenabsorptiespectroscopie (XAS) waarbij het mogelijk is om zowel de omringing als de valentie van de verschillende ionen te bepalen. Met XAS is het dus ook mogelijk om te bepalen in welke mate het ingebrachte europium gereduceerd is van de trivalente naar divalente toestand [60].

8.7 Chemische stabiliteit

Sulfides zijn berucht om hun geur. Deze geur is het gevolg van het feit dat ze meestal niet stabiel zijn in de (vochtige) omgevingslucht en is een indicator voor de stabiliteit van deze materialen. Vermits chemische stabiliteit één van de zes voorwaarden is opdat een fosfor toegepast kan worden, moet deze ook uitvoerig getest worden voor $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$. Dit kan door de fosfor versneld te laten *verouderen* in een klimaatkamer waar deze over een langer tijdsbestek (typisch enkele dagen) blootgesteld wordt aan hoge temperatuur en vochtigheid. Voor deze testen werd een temperatuur van 80°C en een relatieve vochtigheid van 80% gekozen. De PL-intensiteit van de fosfor wordt gevolgd terwijl deze zich in de klimaatkamer bevindt. De fosfor blijkt niet chemische stabiel te zijn. Na 100 uur in de klimaatkamer was de PL-intensiteit teruggevallen tot op 81% van zijn initiële waarde. Tijdens het eerste uur in deze omstandigheden ondergaat de fosfor de grootste afname, dan zakt de PL-intensiteit tot op 95%. Daarna verloopt de afname trager.

Hoewel deze fosfor veel minder stabiel is dan bijvoorbeeld (oxy)nitride- of oxidefosforen, doet hij het een stuk beter dan sommige andere sulfides. Zo verliest de rood-oranje fosfor $CaS:Eu^{2+}$ reeds de helft van zijn initiële intensiteit na ongeveer 20 uur toeven in dezelfde omstandigheden. Men is er in geslaagd om de stabiliteit van $CaS:Eu^{2+}$ te verbeteren tot een voor toepassingen aanvaardbaar niveau door een beschermingslaag aan te brengen rondom de poederdeeltjes [48]. In hoofdstuk 9 zal gepoogd worden een vergelijkbaar resultaat te bekomen voor $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ door verschillende technieken aan te wenden.

8.8 Fotostabiliteit

Een fosfor die geschikt is voor gebruik in toepassingen zal niet modificeren onder de invloed van het excitatielicht. Om na te gaan of dit inderdaad het geval is, wordt het materiaal gedurende 100 uur belicht door de argonlaser, geïntroduceerd in §4.9. In deze experimentele constellatie kon geen significante afname van de emissie-intensiteit van de fosfor worden opgetekend. Er is dus geen aanwijzing dat $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ fotodegradeert bij kamertemperatuur.

8.9 Samenvatting

De structurele en luminescente eigenschappen van strontiumthiogallaatfosfors, $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$, werden grondig onderzocht voor dopantconcentraties in het gebied van $x = 0.01$ tot $x = 0.30$ met als doel te bepalen in welke mate zij geschikt zijn om gebruikt te worden in veeleisende beeldschermtoepassingen. Samenvattend werd bestudeerd of zij voldoen aan de zes voorwaarden uit §1.3:

1. Voor alle bestudeerde dopantconcentraties is de emissiekleur verzadigd groen. De poeders laten het groene punt van de EBU-standaard achter zich zonder gebruik te maken van kleurenfilters (figuur 8.9).
2. De poeders zijn zeer goed te exciteren met zowel blauwe, violette als ultraviolette golflengten waardoor ze geëxciteerd kunnen worden door zowel leds als lasers waarbij er een grote keuzevrijheid is voor de excitatiegolflengte (figuur 8.5).
3. Zowel de emissiekleur als -intensiteit van de poeders zijn thermisch stabiel tot minstens 100°C hetgeen voldoende is voor de meeste toepassingen (figuren 8.8 en 8.9).

4. Door de dopantconcentratie te variëren werd een interne kwantumefficiëntie van 71% gehaald. Vermits het volledige emissiespectrum van de fosfor gebruikt kan worden, is deze efficiëntie voldoende voor de meeste toepassingen (figuur 8.6).
5. Vermits de vervaltijd van de fosfor 440 à 450 ns of sneller is, zal er geen verzadiging optreden bij hoge excitatiefluxen (figuren 8.7 en 8.10).
6. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ is niet chemisch stabiel. Dit werd aangetoond in een klimaatkamer. Binnen de experimentele mogelijkheden werd aangetoond dat $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ geen chemische afbraak ondergaat onder invloed van excitatielicht.

De groene $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ -fosforen voldoen dus aan vijf van de zes voorwaarden (5/6). In hoofdstuk 9 zal op verschillende manieren getracht worden om dit materiaal te beschermen tegen de kwalijke omgeving die voor de chemische degradatie zorgt. Als hierin geslaagd wordt, voldoet $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ aan alle zes de voorwaarden en kan het gebruikt worden als groene conversiefosfor voor verlichtings- of beeldschermtoepassingen.



9

Chemische stabiliteit van sulfides

Zoals in paragraaf 8.7 te lezen valt, presteert $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ onvoldoende op vlak van chemische stabiliteit vermits het hygroscopisch is. Dit probleem is ruimer dan $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ daar dit bij verschillende sulfidofosforen voorkomt.

Vermits $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ aan alle andere voorwaarden voldoet opdat het kan toegepast worden als verzadigd groene conversiefosfor kan het verdienstelijk zijn om een beschermingslaag aan te brengen rondom de poederdeeltjes. Er zijn verschillende manieren om dit aan te pakken. Er werd in dit werk gekozen voor een aluminiumoxide- of aluminabeschermingslaag (Al_2O_3) omdat dit oxide zelf chemisch inert en thermisch stabiel is en bovendien transparant is vanaf het mid-IR tot golflengten ver in het UV (de verboden zone van $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund) bedraagt 7 – 9.5 eV [51]). Voor alle onderstaande experimenten werd gebruik gemaakt van het geoptimaliseerde $\text{Sr}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{Ga}_2\text{S}_4$ -poeder. De testen in de klimaatkamer vonden telkens plaats bij een temperatuur van 80 °C en een relatieve vochtigheid van 80%.

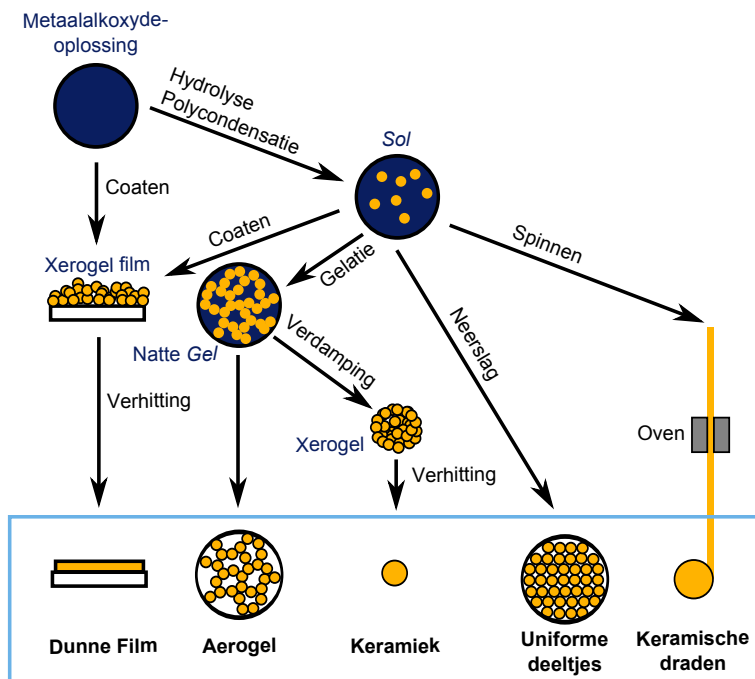
9.1 Sol-gel

Sol-gel is een synthesesetechiek waarmee anorganische vaste stoffen (typisch metaaloxiden) worden aangemaakt door chemische reacties in een oplossing, meestal op basis van een moleculaire precursor, maar soms ook op basis van een metaalzout. Deze oplossing kan zowel op waterbasis (*aqueous sol-gel*) als op basis van een organisch solvent (*non-aqueous sol-gel*) zijn [19]. In deze context is het de bedoeling om via sol-gelsynthese een Al_2O_3 -beschermingslaag af te zetten op de vochtgevoelige $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ -deeltjes waardoor gekozen wordt voor het synthesepad waarbij zo min mogelijk water aan te pas komt. Sol-gel is een veelzijdige techniek waarmee het doelmateriaal in een verschillend aantal verschijningsvormen kan voortgebracht worden, een samenvatting is te zien in figuur 9.1.

9.1.1 Synthese

Aanmaak van de *sol*

De *sol* is het basismengsel waarmee de verschillende routes kunnen gevolgd worden (figuur 9.1). De *sol* ontstaat uit de beginoplossing na een chemische modificatie (hydrolyse en polycondensatie) waarin metaal-zuurstofketens worden gemaakt. Er is dus een duidelijk onderscheid tussen de (begin)oplossing en de *sol*. De *sol* is een colloïdale oplossing van



Figuur 9.1 – Schematisch overzicht van de mogelijkheden van het sol-gelproces [76].

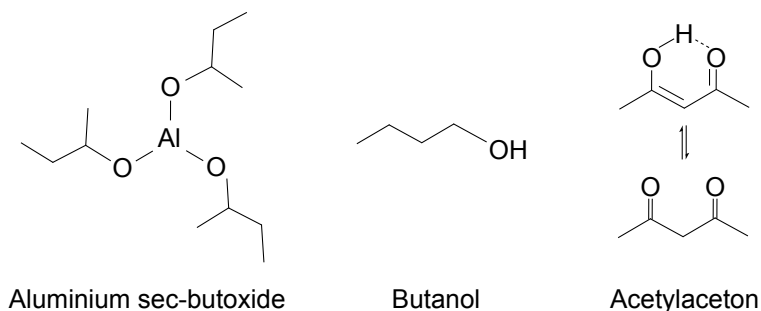
vaste deeltjes in een vloeistof¹. Voor de Al_2O_3 -beschermingslagen wordt een oplossing gemaakt zoals beschreven in [48]. Hieronder worden de ingrediënten overlopen. Hun skeletstructuren zijn weergegeven in figuur 9.2.

- Aluminiumtriseebutoxide ($\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5]_3$, verder afgekort tot ATSB, Alfa Aesar, 95%). Dit alkoxyde² doet dienst als precursor en voorziet de oplossing van aluminiumatomen.
- n-Butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, verder afgekort als n-BuOH, Alfa Aesar, 99.4%) wordt gebruikt als oplosmiddel.
- Acetylaceton ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2(\text{H})$, verder afgekort als AcAc(H), Alfa Aesar, 99%) doet dienst als zogenaamd chelerend middel met als doel de reactiviteit van de precursor te verminderen en daardoor ongewenste neerslag te voorkomen. Acetylaceton komt tegelijkertijd voor in de enol- (AcAcH) en ketovorm (AcAc), respectievelijk bovenaan en onderaan weergegeven in figuur 9.2. Dit is een voorbeeld van wat een tautomerie genoemd wordt, een structuurisomerie waarbij een chemische reactie de verschillende vormen verbindt [61, 91].

Er werd een oplossing gemaakt van 0.5 M met molaire verhouding $\text{ASB}:\text{AcAc} = 1:1$. Nadat het AcAc en n-BuOH gemengd waren, werd al roerende de juiste hoeveelheid ASB toegevoegd. Dit mengsel werd gedurende 6 uur geroerd op een constante temperatuur van 30°C . Het is tijdens deze stap dat de chemische processen de oplossing omvormen tot de colloïdale sol. Deze is stabiel en transparant.

¹Bij een colloïde zijn de vaste deeltjes zodanig klein (1 – 1000 nm) dat zwaartekracht verwaarloosbaar wordt t.o.v. korte-drachtinteracties zoals vanderwaalsattractie en interacties t.g.v. oppervlaktlading van de vaste deeltjes [11].

²Alkoxy is een ligand, gevormd door het proton weg te nemen van de hydroxylgroep (OH^-) op het overeenkomstige alcohol.



Figuur 9.2 – Skeletweergave van de moleculaire structuren van de ingrediënten van de sol-gelsynthese.

Depositie

Opdat de fosfordeeltjes met een beschermingslaag bedekt kunnen worden, dienen ze vooreerst aangebracht te worden op een substraat. In analogie met vorig werk werd gekozen voor silicium [19, 48]. De deeltjes werden gedispergeerd in ethanol. Vervolgens werd de dispersie op het voorverwarmde (40 °C) substraat aangebracht. De fosfordeeltjes blijven op het substraat achter als het ethanol verdampt. Deze stap werd herhaald tot er voldoende fosfor op het substraat lag.

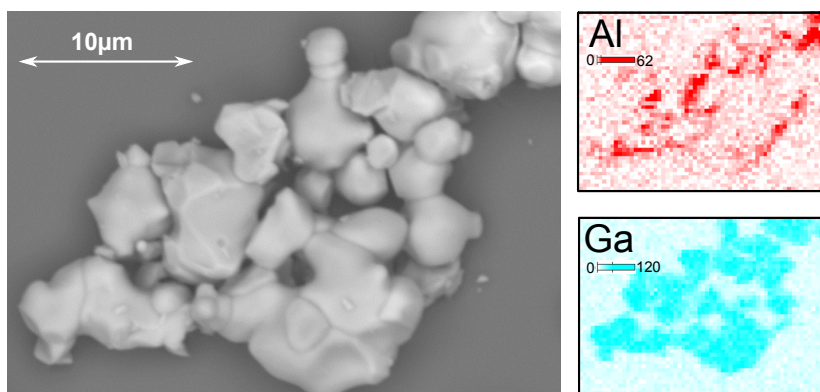
Vervolgens wordt de sol aangebracht via spin-coating. Bij deze depositietechniek wordt in de eerste stap een druppel sol gedeponerd op het substraat. Door vervolgens het substraat te laten roteren, zorgt de middelpuntsvliedende kracht ervoor dat de sol uitgespreid wordt en een homogene film op het substraat gevormd wordt. Het spin-coaten duurt 20 s aan een hoeksnelheid van 800 RPM.

Ten slotte ondergaat het specimen een thermische nabehandeling van 50' op 500 °C (30' opwarmen) in lucht. Tijdens deze behandeling worden de organische groepen losgemaakt uit de deklaag waardoor uiteindelijk zuiver Al_2O_3 overblijft.

9.1.2 Laagstructuur

Met de rasterlektronenmicroscop, gecombineerd met EDX is het mogelijk om de kwaliteit van de afgezette Al_2O_3 -lagen te achterhalen. In figuur 9.3 is een SEM beeld met EDX -kaart te zien. Hieruit blijkt dat er overal op het specimen Al_2O_3 is afgezet. De variaties in de intensiteit van het EDX -signaal doen vermoeden dat de laag niet zeer homogeen is. Een mogelijk reden hiervoor is dat de aanwezigheid van de fosfordeeltjes een homogene verdeling van de sol beletten tijdens het spin-coaten. De dikte van de film is hoedanook moeilijk af te lezen.

Met ellipsometrie kan de dikte van de laag exacter bepaald worden [62]. Hiervoor dient een substraat zonder fosfordeeltjes op dezelfde manier bedekt te worden met een Al_2O_3 -deklaag. Dit werd gedaan met spin-coating, bij verschillende hoeksnelheden. Met een gepaste fit (Cauchy) konden de laagdiktes bepaald worden. Interpolatie leert dat de laagdikte bij coating aan 800 RPM (20 s) ± 100 nm is. Uiteraard geldt deze waarde enkel voor een vlak substraat. De aanwezigheid van de fosfordeeltjes zal ongetwijfeld zorgen voor lokale afwijkingen van dit gemiddelde. Dit wordt bevestigd door de EDX -meting.



Figuur 9.3 – Rasterelektronenmicroscopie op het met Al_2O_3 sol-gel-gecoate $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ -poeder. Links: SEM -beeld, opgemeten met terugverstrooide elektronen. Rechts: EDX -kaarten voor Al en Ga, opgemeten bij een elektronenergie van 6 keV.

9.1.3 Fotoluminescentie

Er werden PL -spectra opgemeten voor en na het coaten. Dit laat toe om het intensiteitsverlies ten gevolge van het aanbrengen van de laag te bepalen. Hieruit blijkt dat na het aanbrengen van de beschermingslaag slechts 2/3 van de initiële emissie-intensiteit overblijft. Dit verschil is waarschijnlijk toe te dragen aan de thermische nabehandeling. Wellicht ondergaat een deel van de fosfor degradatie tijdens dit proces. Ook een kleine hoeveelheid water in de sol kan voor degradatie zorgen tijdens het aanbrengen van de laag.

9.1.4 Chemische stabiliteit

De gecoate fosforlagen werden op hun chemische stabiliteit getest in de klimaatkamer. Echter, wegens problemen met de beschikbaarheid van het toestel, kon de stabiliteit slechts gedurende 23 h gemeten worden. Ook was het wegens de beschikbaarheid onmogelijk om de degradatie van het ongecoate fosfordeeltjes-op-siliciumspecimen op te meten. Aangezien de deeltjes langs één kant beschermd zijn door het substraat, wordt verwacht dat de degradatie van deze configuratie minder ernstig is dan in poedervorm.

Voor de gecoate fosforlagen kon geen afname in emissie-intensiteit worden waargenomen binnen de foutenmarge. Hieruit wordt besloten dat, binnen het tijdsbestek van de uitgevoerde meting, de fosforlagen met de door sol-gel afgezette Al_2O_3 -beschermingslaag chemisch stabiel zijn.

9.2 ALD

Atomaire laag depositie (ALD) is een techniek die toelaat om gecontroleerd zeer uniforme, ultradunne lagen af te zetten op driedimensionale objecten. De techniek, die ontwikkeld werd in de jaren 1970, wordt tegenwoordig vooral toegepast in de nano-elektronica, bijvoorbeeld om het oxide dat dient als poortisolatie bij veldeffecttransistoren af te zetten [50].

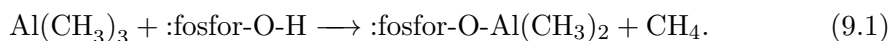
Aluminadepositie is in de ALD -gemeenschap onderhand geëvolueerd tot een modelsysteem. Vandaar dat ook vanuit het standpunt van de laagafzetting Al_2O_3 een evidente

keuze is als beschermende film voor de sulfidefosforen [50].

9.2.1 Synthese

Bij ALD bevindt het specimen, in dit geval een poeder, zich in een vacuümkamer op een basisdruk van 10^{-4} Pa. Door achtereenvolgens verschillende gassen met het specimenoppervlak te laten reageren, zal een ultradunne laag van het gewenste materiaal afgezet worden. Dit proces wordt herhaald tot een laag van de gewenste dikte bekomen wordt. Vandaar dat verschillende gastoevoeren via automatisch aangestuurde kleppen verbonden zijn met de vacuümkamer. De zogenaamde TMA -cyclus, waarbij Al_2O_3 wordt afgezet, gebeurt in vier stappen [22, 50]:

1. De precursor, trimethylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, verder afgekort tot TMA) wordt in de vacuümkamer gelaten. Deze organometallische moleculen gaan een chemische reactie aan met de hydroxylgroepen die zich aan het specimenoppervlak bevinden. Deze liganden worden spontaan geadsorbeerd door het contact met lucht en zijn zodoende automatisch aanwezig. De chemische reactie gaat als volgt:



Er wordt dus methaan gevormd. Na de reactie zal de gecreëerde verbinding niet verder reageren met de aanwezige TMA- en methaanmoleculen. Deze reacties blijven doorgaan tot alle hydroxylgroepen verdwenen zijn. Deze puls duurt 2 s en de druk van het TMA is 0.1 Pa.

2. Het gevormde methaan en het resterende TMA worden gedurende 5 s uit de kamer weggepompt.
3. Het reactieve gas, water (H_2O) wordt in dampvorm in de kamer gebracht. De watermoleculen reageren met de methylgroepen en vormen zowel aluminium-zuurstofbruggen als nieuwe hydroxylgroepen aan het aluminiumatoom:

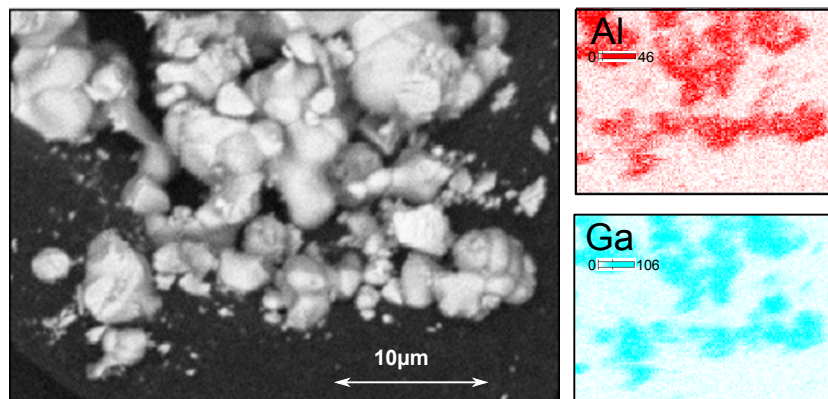


Deze reactie vindt plaats tot alle methylgroepen vervangen zijn door hydroxylgroepen. De waterpuls duurt 5 s en de waterdamp heeft een druk van 0.3 Pa.

4. Ten slotte worden het methaan en resterende water uit de kamer gepompt gedurende 10 s.

Na deze vier stappen éénmalig doorlopen te hebben, werd er maximaal één monolaag Al_2O_3 afgezet en is het specimenoppervlak terug bedekt met hydroxylgroepen zoals in de beginconfiguratie. Door deze vier stappen cyclisch te herhalen wordt dus een Al_2O_3 -laag afgezet waarvan de dikte rechtstreeks bepaald wordt door het aantal cycli die doorlopen worden. Vermits beide reacties zelflimiterend zijn, kunnen de gasmoleculen in de nanoscopische poriën van het materiaal diffunderen en het specimen ook op deze moeilijk bereikbare plaatsen van een coating voorzien. Deze eigenschap, die conformaliteit wordt genoemd, is één van de voornaamste voordelen van ALD en laat in het huidige geval toe om de fosforpoeders van een deklaag te voorzien die zich volledig rondom de verschillende kristallieten bevindt.

Tijdens de depositie wordt de temperatuur van de gassen op 95°C gehouden en het specimen op 200°C . Voor de experimenten m.b.t. de chemische stabiliteit van sulfidefosforen onderging een $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ -poeder 300 TMA -cycli, overeenkomstig met een aluminalaag van maximum ± 30 nm dik.



Figuur 9.4 – Rasterelektronenmicroscopie op het met Al_2O_3 ALD -gecoate $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ -poeder. Links: SEM -beeld, opgemeten met terugverstrooide elektronen. Rechts: EDX -kaarten voor Al en Ga, opgemeten bij een elektronenergie van 6 keV.

9.2.2 Laagstructuur

De structuur van de laag werd onderzocht met SEM en EDX. Het SEM -beeld en de EDX -kaarten zijn te zien in figuur 9.4. Op de EDX -kaart van aluminium kan afgelezen worden dat de beschermingslaag homogeen is aangebracht op het poeder. De gebruikte depositietechniek indachtig is dit niet verwonderlijk.

9.2.3 Fotoluminescentie

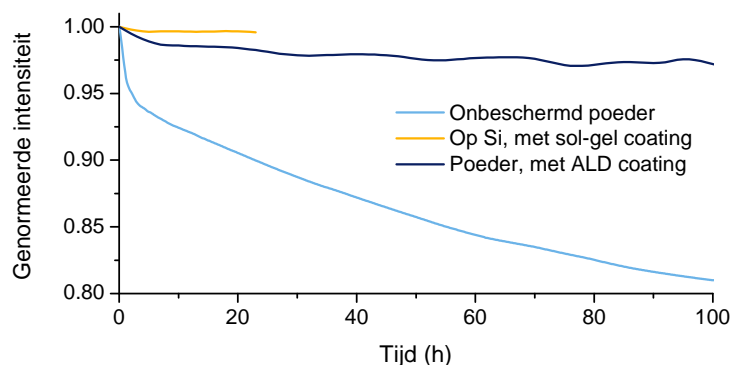
Om de invloed van het coaten op de intensiteit van de fluorescentie te kennen, werden voor en na het coaten PL -spectra opgemeten. Hieruit is gebleken dat de ALD -techniek weinig verandert aan de luminescente eigenschappen van de fosfordeeltjes. Zo bleef er nog 95% van de initiële lichtintensiteit over na 300 TMA -cycli.

9.2.4 Chemische stabiliteit

De chemische stabiliteit van de met ALD gecoate poeders werd op de gebruikelijke manier onderzocht. Net als bij het onbehandelde poeder blijkt het materiaal een kortdurige initiële degradatie te ondergaan. Na deze zeer beperkte initiële afname, die vermoedelijk gerelateerd kan worden aan een kleine fractie gedeeltelijk onbedekte poederdeeltjes, blijft de emissie-intensiteit nagenoeg constant. Na 100 h bedraagt deze nog 97% van de beginwaarde. Hieruit wordt besloten dat de Al_2O_3 -lagen, die aangebracht werden met ALD, de sulfidepoeders beschermen tegen de vochtige omgeving.

9.3 Samenvatting

In figuur 9.5 staan de verschillende degradatiecurves weergegeven. De curves voor de gecoate specimen, zowel met sol-gel als ALD zijn rechtstreekse metingen. De curve voor het onbehandelde poeder werd artificeel opgetekend uit verschillende meetpunten. Problemen met de beschikbaarheid van de klimaatkast hebben belet om een bruikbare continue meting van het onbehandelde poeder uit te voeren, alsook een langdurige meting (100 h) van het met sol-gel gecoate specimen.



Figuur 9.5 – Intensiteit van de fluorescentie van SrGa_2S_4 , zowel onbehandeld als met een Al_2O_3 -beschermingslaag, afgezet via sol-gel en ALD.

Uit deze figuur blijkt dat een Al_2O_3 -beschermingslaag met vrucht de test in de klimaatkamer doorstaat. Zowel de specimen die gecoat werden via de sol-gel of ALD -techniek vertonen chemische stabiliteit op een verwaarloosbare initiële afname van de emissie-intensiteit na.

Er moet bij het bovenstaande evenwel opgetekend worden dat de sol-geltechniek een aanzienlijke afname van de emissie-intensiteit tot gevolg heeft ($\pm 1/3$). Dit is het gevolg van de thermische nabehandeling en de eventuele aanwezigheid van (kleine hoeveelheden) water in de sol. Vermits er bij de ALD -techniek waterdamp gebruikt wordt, zijn de fosfordeeltjes ook gevoelig voor degradatie tijdens het coaten. Als de eerste lagen echter voldoende snel aangebracht worden, heeft dit geen invloed op de intensiteit van de fotoluminescentie.

In dit hoofdstuk werd er in geslaagd om de hygroscopische fosfor $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ van deze kwalijke eigenschap af te helpen door een Al_2O_3 -beschermingslaag aan te brengen rondom de poederdeeltjes. Uit hoofdstuk 8 is reeds geweten dat deze fosfor aan alle andere voorwaarden voldoet om gebruikt te worden als verzadigd groene conversiefosfor. Met deze extra ingreep is het dus mogelijk om $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ aan 6/6 van de voorwaarden uit §1.3 te laten voldoen.

10

Benchmark

In dit werk werden vier materialen, die op het eerste zicht beloftevolle, verzadigd groene fosforen leken, gesynthetiseerd, gekarakteriseerd en geoptimaliseerd. Om deze studie af te ronden, is het daarom wenselijk om de karakteristieken van enkele commerciële luminescente materialen te evalueren en te vergelijken met de vier gesynthetiseerde materialen. Bij de keuze van de commerciële poeders werd erop gelet dat deze aan dezelfde criteria voldoen die werden gebruikt bij de literatuurstudie waarvan de vier kandidaat-materialen het resultaat waren. Een overzicht van de geselecteerde poeders is te zien in tabel 10.1. Deze tabel omvat ook de samenstelling van de poeders. Deze werd met XRD achterhaald.

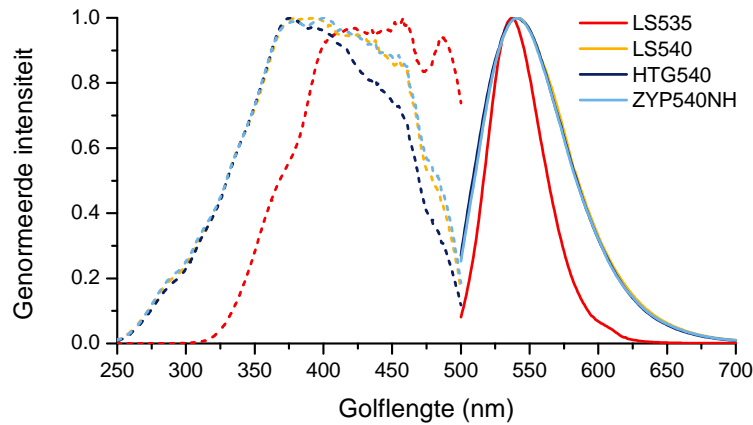
Tabel 10.1 – Commerciële groene ledfosfors.

Firma	Naam	Samenstelling
Lightscape materials, inc. [81]	LS535	SrGa_2S_4
Lightscape materials, inc. [81]	LS540	$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$
PhosphorTech Corporation [82]	HTG540	$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$
Beijing Yuji Science & Technology Co.,Ltd. [83]	ZYP540NH	$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$

Ter herhaling worden de belangrijkste eigenschappen van de materialen, bestudeerd in de vorige hoofdstukken, opgelijst in tabel 10.2.

Tabel 10.2 – Samenvatting van de luminescente eigenschappen van de vier materialen die in dit werk werden gesynthetiseerd en bestudeerd. λ_{max} en FWHM zijn respectievelijk de piekgolflengte en breedte van de emissieband, bij 400/445 nm wordt geëvalueerd of de fosforen heel goed (++), goed (-), niet goed of slecht (0), slecht (-) of heel slecht (- -) te exciteren zijn bij de aangegeven golflengte, Q_i en Q_e zijn de interne en externe kwantumefficiënties en $T_{1/2}$ is de temperatuur waarbij de emissie-intensiteit gehalveerd is t.o.v. lage temperatuur.

Fosfor	λ_{max} (nm)	FWHM (nm)	400nm	445nm	Q_i	Q_e	$T_{1/2}$ (K)
$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	541	74	++	+	0.62	0.53	450
$\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	524	75	+	-	0.39	0.26	435
$\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$	542	50	+	++	0.14	0.11	242
$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$	534	49	++	++	0.71	0.50	460



Figuur 10.1 – Fotoluminescentie emissie (450 nm excitatie) en excitatiespectra (emissie bij 535 en 540 nm) voor de vier commerciële fosforen.

10.1 Fotoluminescentie

De emissie- en excitatiespectra van de poeders uit tabel 10.1 werden opgemeten. De spectra zijn weergegeven in figuur 10.1.

Het is duidelijk dat LS540, HTR540 en ZYP540NH dezelfde samenstelling hebben ($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$) aangezien de spectra bijna niet te onderscheiden zijn. Bovendien is de kleur van LS535 veel verzadigder groen. Dit verwondert natuurlijk niet aangezien het uit $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ bestaat.

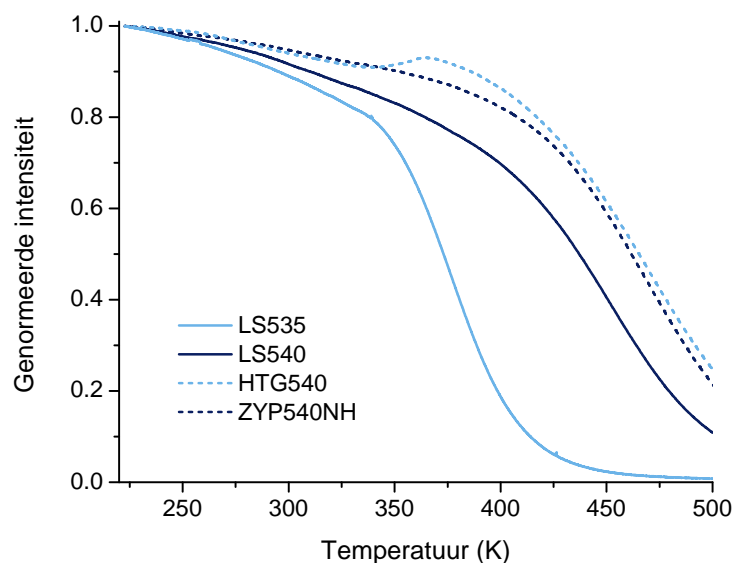
Samenvattend komen de spectrale vormen goed overeen met die van de bestudeerde materialen in hoofdstukken 5 en 8 en kunnen dezelfde conclusies overgenomen worden.

10.2 Kwantumefficiëntie

Vervolgens werden de kwantumefficiënties van de commerciële poeders opgemeten. Het resultaat is samengevat in tabel 10.3. De commerciële poeders hebben duidelijk een hogere kwantumefficiëntie dan de overeenkomstige materialen waarvan de synthese en karakterisatie werd besproken in hoofdstukken 5 en 8. Zo is $Q_i = 0.82$ voor LS535, terwijl 0.71 voor $\text{Sr}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{Ga}_2\text{S}_4$ en $Q_i = 0.85, 0.92, 0.88$ voor respectievelijk LS540, HTG540 en ZYP540NH, terwijl 0.62 voor $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$, gesinterd met 10 mol% NH_4Cl .

De reden voor het verschil in kwantumefficiënties moet wellicht in de syntheseprocedure gezocht worden. In hoofdstukken 5 en 6 werd reeds vernoemd dat hoogstwaarschijnlijk efficiëntere $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ en $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ -fosforen gemaakt kunnen worden door een hogere sintertemperatuur te gebruiken. Nitride- en oxynitridefosforen vergen doorgaans een hoge sintertemperatuur omdat de nitrides in de basismengsels (Si_3N_4) typisch een lage chemische reactiviteit hebben ten gevolge van hun lage diffusiecoëfficiënt [27].

Voor $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ kan de kwantumefficiëntie vermoedelijk geoptimaliseerd worden door bijkomend fluxmateriaal te gebruiken bij de lage europiumconcentraties waar de fluxwerking van EuF_3 slechts klein is.



Figuur 10.2 – Intensiteit van de fluorescentie in functie van de temperatuur voor de verschillende commerciële groene fosforen.

10.3 Thermische quenching

Ook van de commerciële fosforen werd de emissie-intensiteit bij 400 nm -excitatie gevolgd in functie van de temperatuur. De metingen werden uitgevoerd met de experimentele opstelling, beschreven in §4.7. Dit geeft aanleiding tot de thermische quenchingprofielen, weergegeven in figuur 10.2.

De quenchingtemperaturen voor de commerciële $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ -fosforen komen overeen met die van de zelfgemaakte poeders. Deze waarde ligt ook in de lijn van $T_{1/2}$ voor $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$. Opvallend is dat $T_{1/2}$ van LS535 ongeveer 90 K lager ligt dan die van de $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ -poeders uit hoofdstuk 8.

10.4 Samenvatting

In tabel 10.3 staan de luminescente eigenschappen van de commerciële groene fosforen nogmaals opgelijst. Aangezien het voor alle vier om materialen gaat die reeds bestudeerd werden in voorgaande hoofdstukken, zijn de verschillen klein. Enkel op vlak van kwantum-efficiëntie presteren de commerciële poeders beter. Een hoge kwantumefficiëntie is het resultaat van veel iteraties waarbij telkens één van de vele parameters in het syntheseproces aangepast wordt tot een fosfor met optimale efficiëntie bekomen wordt.

Tabel 10.3 – Samenvatting van de luminescente eigenschappen van de vier commerciële fosforen. λ_{\max} en FWHM zijn respectievelijk de piekgolflengte en breedte van de emissieband, bij 400/445 nm wordt geëvalueerd of de fosforen heel goed (++), goed (-), niet goed of slecht (0), slecht (-) of heel slecht (- -) te exciteren zijn bij de aangegeven golflengte, Q_i en Q_e zijn de interne en externe kwantumefficiënties en $T_{1/2}$ is de temperatuur waarbij de emissie-intensiteit gehalveerd is t.o.v. lage temperatuur.

Fosfor	λ_{\max} (nm)	FWHM (nm)	400nm exc	445nm exc	Q_i	Q_e	$T_{1/2}$ (K)
LS535	537.5	48	++	++	0.82	0.70	373.00
LS540	542.3	75	++	+	0.85	0.75	437.03
HTG540	541.8	75	+	0	0.92	0.69	465.14
ZYP540NH	541.9	74	++	+	0.88	0.78	461.57

11

Conclusies en perspectief

Deze studie omvatte een zoektocht naar efficiënte conversiefosforen met een verzadigd groene kleur. Er werden vier veelbelovende materialen geselecteerd tijdens een literatuurstudie, namelijk $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ en $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. Deze studie heeft uitgewezen dat er slechts weinig materialen bestaan die aan deze karakteristieken voldoen. Nochtans zijn luminescente materialen met een verzadigd groene kleur zeer gewenst in zowel de beeldvormings- als verlichtingstechnologie. De vier geselecteerde materialen werden gesynthetiseerd en geoptimaliseerd. Grondige studie van hun structurele en luminescente eigenschappen, alsook van hun chemische stabiliteit liet toe om te evalueren of deze materialen geschikt zijn voor applicatie. De zes criteria uit [25] dienden hierbij als leidraad.

Aangezien alle vier de kandidaten gebaseerd zijn op $d \rightarrow f$ -transities in Eu^{2+} , heeft de luminescentie voor alle fosforen een korte levensduur, typische enkele honderden nanoseconden. Dit is een gewenste eigenschap die verzadiging bij hoge excitatiefluxen vermijdt.

Het oxynitride $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ werd gesynthetiseerd via een vastestofreactie. Deze fosfor, die het potentieel heeft om zeer hoge kwantumefficiënties te bereiken is zeer beloftevol. Hoewel het intrinsiek geen verzadigd groene fosfor is, kan het gebruik van een kleurenfilter, die de gele staart van de emissieband wegfiltert, geen probleem zijn omdat de conversie zodanig efficiënt is. De fosfor is thermisch stabiel tot ± 450 K en optimaal exciteerbaar met blauwe en violette golflengtes. De kwantumefficiëntie van de zelfgemaakte poeders liggen opmerkelijk lager dan gerapporteerde waarden of die van commercieel $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (rond $Q_i = 90\%$) hetgeen vermoedelijk het gevolg is van een te lage sintertemperatuur. Dit verandert uiteraard niks aan de beoordeling van dit materiaal.

$\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, een recent ontdekt oxynitride, werd gesynthetiseerd en onderzocht. De synthese was echter niet optimaal aangezien het bij hoge sintertemperatuur onmogelijk was het materiaal te recupereren uit de keramische bootjes. De emissieband van deze fosfor, die optimaal wordt geëxciteerd door UVA en violette golflengtes, is te breed en te blauw opdat $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ een verzadigd groene fosfor genoemd kan worden. Strontiumtoevoeging doet de emissiepiek roodverschuiven. De kwantumefficiëntie van de gesynthetiseerde poeders is te laag, van de orde $Q_i = 30\%$ en bovendien zakt de emissieintensiteit te snel bij het opwarmen. Vandaar dat $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, met de gebruikte syntheseparameters, ongeschikt is voor de beoogde toepassingen.

Vervolgens werd het thiogallaat $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ onderzocht. Deze fosfor, die het beste presteert bij blauwe excitatie, is zonder ingreep verzadigd groen. Helaas is de kwantumefficiëntie ondermaats (rond $Q_i = 15\%$) en het thermisch gedrag erbarmelijk. De reden

hiervoor is een zeer toegankelijk niet-radiatief vervalpad. De dynamica van het verval werd onderzocht. Hoewel verzadigd groen is dit materiaal dus onbruikbaar in toepassingen.

Ten slotte werd het thiogallaat $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ onderzocht voor een brede waaier aan dopantconcentraties. De kleur van deze fosfor is het gezochte verzadigd groen. De groene emissie is optimaal te exciteren met zowel blauwe, violette als UVA -golflengtes. Bovendien blijft de emissiekleur en -intensiteit onveranderd bij opwarming tot 450 K. De kwantum-efficiëntie van deze fosfor is hoog, tot $Q_i = 71\%$. Daarnaast werd de verval dynamica van deze fosfor grondig bestudeerd in functie van de dopantconcentratie. Dit resulteerde in een beter begrip van de microscopische structuur van de vaste stof die in de toekomst nader zal onderzocht worden met X-stralen absorptiespectroscopie. Het enige dat de toepassing van dit materiaal verhindert, is zijn hygroscopische eigenschap, de fosfor is m.a.w. niet chemisch stabiel in vochtige lucht.

Bijkomend werd onderzocht hoe de chemische stabiliteit van $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ kan worden verbeterd. Dit is immers de enige gevonden fosfor die zowel verzadigd groen als efficiënt is. Er werd op twee manieren, met sol-gel en atomaire laag depositie, een alumina coating rondom de fosfordeeltjes gebracht. Deze beschermingslaag slaagt erin de degradatie te voorkomen. ALD blijkt de meest geschikte techniek aangezien deze geen invloed heeft op de emissie-intensiteit van de fluorescentie.

Bij deze studie is er slechts één verzadigd groene fosfor gevonden die ook, mits beschermingslaag, geschikt is om toegepast te worden. Vandaar dat de zoektocht naar verzadigd groene fosforen in de toekomst verdergezet moet worden. Nitrides en oxynitrides zijn relatief nieuwe materiaalklassen in het fosforonderzoek. Het is niet ondenkbaar dat in deze systemen nog nieuwe fosforen aangeboord zullen worden, eventueel verzadigd groene. Bovendien opent de mogelijkheid tot het effectief beschermen van onstabiele materialen nieuwe deuren. Veel sulfidefosforen met verzadigde kleuren konden tot op heden niet toegepast worden door hun chemische instabiliteit. Deze studie heeft aangetoond dat deze materialen hierdoor niet afgeschreven hoeven te worden. Ook is het zinvol om de effectiviteit van andere depositietechnieken (bijvoorbeeld CVD, sputteren, ...) en andere laagstapelingen (TiO_2 , SiO_2 , ...) voor het stabiliseren van fosforen te bestuderen.


 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$
 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$



Fotometrie

In de verlichtingsleer en bijgevolg ook in deze tekst wordt veelvuldig gebruik gemaakt van zogenaamde fotometrische grootheden en eenheden. In tegenstelling tot de meer courante energetische grootheden en eenheden zijn de fotometerische varianten gedefinieerd aan de hand van de spectrale ooggevoeligheid van de (gemiddelde) mens.

De energetische grootheden (eenheden) kunnen algemeen gebruikt worden voor alle stralingsverschijnselen, dit zijn de gangbare stralingsgrootheden. Het totale, geïntegreerde vermogen dat door een bron wordt uitgezonden, wordt het stralingsvermogen (Φ_E [W]) genoemd. Het vermogen uitgestraald door een puntbron in een bepaalde richting per eenheid van ruimtehoek noemt men de stralingssterkte (I_E [W/sr]). Voor een uitgestrekte bron wordt het vermogen, uitgezonden door een oppervlakte-element per eenheid van stralende oppervlakte de stralingsexitantie genoemd (M_E [W/m²]). Het vermogen, uitgezonden door een elementaire oppervlakte van een uitgestrekte bron in een bepaalde richting per eenheid van schijnbare oppervlakte en per eenheid van ruimtehoek wordt de radiantie of stralendheid (L_E [W/m²/sr]) genoemd.

Alle bovenstaande grootheden hebben betrekking op stralingsbronnen. Voor een observator van straling wordt het invallend vermogen per eenheid van oppervlakte als de bestralingssterkte (E_E [W/m²]) gedefinieerd.

Voor alle genoemde grootheden kan ook een overeenkomstige spectrale dichtheid ingevoerd worden. Bijvoorbeeld de spectrale stralingsvermogendichtheid ($\Phi_{E,\lambda}$ [W/nm]):

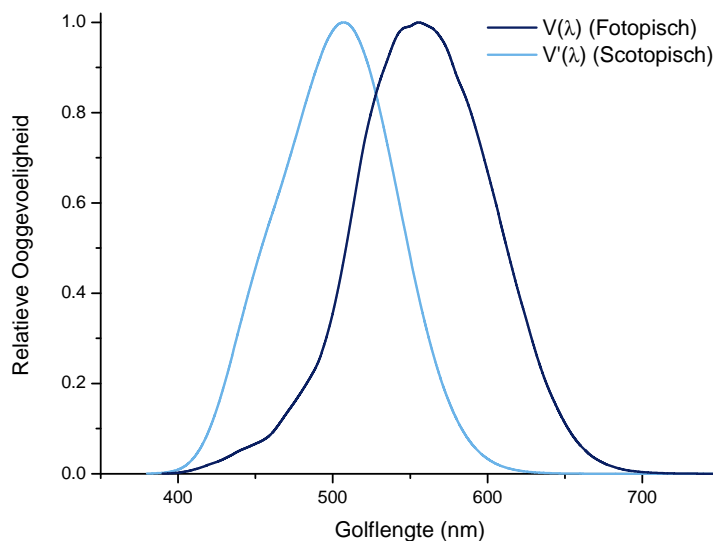
$$\Phi_E = \int \Phi_{E,\lambda} d\lambda, \quad (\text{A.1})$$

waarbij λ de golflengte van het licht is. Met iedere energetische grootheid wordt ook een fotometrische grootheid geassocieerd. Deze fotometrische grootheden zijn enkel relevant in het zichtbaar gedeelte van het elektromagnetisch spectrum ($\pm 380 - 780$ nm). Om een fotometrische grootheid te bekomen, dient men een gewogen integratie uit te voeren van de spectrale dichtheid van een energetische grootheid met de gewichtsfunctie, $K(\lambda)$, die het spectraal fotometrisch stralingsequivalent genoemd wordt. De gewichtsfunctie ziet eruit als:

$$K(\lambda) = K_m V(\lambda) \quad (\text{A.2})$$

met $V(\lambda)$ de spectrale ooggevoeligheid (eng. *luminosity function*), genormeerd op zijn maximum en K_m een evenredigheidsfactor. De fotometrische grootheid X_P wordt dus uit de energetische spectrale dichtheid $X_{E,\lambda}$ berekend als volgt:

$$X_P = K_m \int V(\lambda) X_{E,\lambda} d\lambda. \quad (\text{A.3})$$



Figuur A.1 – Ooggevoeligheidsfuncties voor fotopisch ($V(\lambda)$) en scotopisch ($V'(\lambda)$) zicht.

Tot dusver werd er zwiĳgend van fotopisch zicht (dagzicht) uitgegaan. In dit geval piekt $V(\lambda)$ rond 550 nm en is $K_m = 683 \text{ lm/W}$ met de lumen (lm) als eenheid voor lichtvermogen, het fotometrische analogon van stralingsvermogen. Bij scotopisch zicht (nachtzicht) is de ooggevoeligheid anders en gebruikt men de notaties $K'(\lambda)$, $V'(\lambda)$ en K'_m . De ooggevoeligheidscurve $V'(\lambda)$ piekt bij ongeveer 505 nm en $K'_m = 1754 \text{ lm/W}$ ¹. De functies $V(\lambda)$ en $V'(\lambda)$ zijn weergegeven in figuur A.1. De energetische en fotometrische groot- en eenheden zijn samengevat in tabel A.1.

In spectra, die voorkomen in allerhande wetenschappelijke literatuur, inclusief dit werk, wordt doorgaans (verwarrend) de term intensiteit gebruikt voor de grootheid op de verticale as. Meestal is dit een genormeerd aantal gedetecteerde fotonen. Aangezien het aantal fotonen in een lichtbundel evenredig is met het vermogen van die bundel, is de vernoemde intensiteit meestal evenredig met de (spectrale) radiantie [7].

Een zogenaamde Lambertstraler is een stralend oppervlak met een luminantie (of radiantie) die onafhankelijk is van de richting. De lichtexitantie (stralingsexitantie) is dan gegeven door:

$$M = \pi L. \quad (\text{A.4})$$

Voor de volledigheid worden ook nog enkele alternatieve eenheden vernoemd in tabellen (A.2) en (A.3).

¹De standaardwaarden van K_m en K'_m werden vastgelegd op de algemene conferentie voor maten en gewichten in 1979, gebaseerd op de historische defnitive van de candela (cd) die stelt dat de lichtsterkte van een kaarsvlam ongeveer 1 cd is.

Stralingsgrootheid	Engelstalige term	Definitie	Eenheid	Lichtgrootheid	Engelstalige term	Definitie	Eenheid
stralingsvermogen	<i>radiant flux</i>	Φ_E	W	lichtvermogen	<i>luminous flux</i>	Φ_P	lm
stralingsexitantie	<i>radiant exitance</i>	$M_E = \frac{d\Phi_E}{dS}$	W/m ²	lichtexitantie	<i>luminous exitance</i>	$M_P = \frac{d\Phi_P}{dS}$	lm/m ²
stralingssterkte	<i>radiant intensity</i>	$I_E = \frac{d\Phi_E}{d\Omega}$	W/sr	lichtsterkte	<i>luminous intensity</i>	$I_P = \frac{d\Phi_P}{d\Omega}$	lm/sr [cd]
radiantie	<i>radiance</i>	$L_E = \frac{d\Phi_E}{dS \cos \phi}$	W/m ² /sr	luminantie	<i>luminance</i>	$L_P = \frac{d\Phi_P}{dS \cos \phi}$	cd/m ² [nit]
bestralingssterkte	<i>irradiance</i>	$E_E = \frac{d\Phi_E}{dS}$	W/m ²	belichtingssterkte	<i>illuminance</i>	$E_P = \frac{d\Phi_P}{dS}$	lm/m ² [lux]

Tabel A.1 – Overzicht van energetische (links) en fotometrische (rechts) grootheden en eenheden. De engelstalige termen worden ook vermeld. De hoek ϕ is de hoek tussen de normaal op het oppervlak dS en de waarnemingsrichting [59].

Lambert [L]	1 mL = 3.183 cd/m ²
Footlambert [fL]	1 fL = 3.426 cd/m ²

Tabel A.2 – Alternatieve luminantie-eenheden [59].

Footcandle [fc]	1 fc = 10.76 lux
-----------------	------------------

Tabel A.3 – Alternatieve belichtingssterkte-eenheid [59].

B

Kleurentheorie

In deze tekst wordt op verschillende plaatsen gebruik gemaakt van begrippen uit de kleurentheorie. Dit hoofdstuk heeft als bedoeling om kort de basisbegrippen met betrekking tot kleur te overlopen om de context van de gebruikte begrippen te verduidelijken.

B.1 Fysiologische oorsprong van kleur

Het menselijk oog bestaat uit twee soorten receptorcellen die omgevingslicht, een visuele prikkel of stimulus, absorberen en omzetten in een elektrisch signaal, een elektrische prikkel. Het neurale netwerk, gevormd door de oogzenuw en de hersenen zijn verantwoordelijk voor een verdere informatieverwerking. De receptorcellen worden staafjes en kegeltjes genoemd. Staafjes en kegeltjes hebben een sterk verschillende spectrale gevoeligheid en onderscheidend vermogen. Dit fysiologische verschil ligt aan de grondslag van het verschil tussen $V(\lambda)$ en $V'(\lambda)$ in figuur A.1. In het gebied 400 – 500 nm zijn de staafjes ongeveer 100 keer gevoeliger dan de kegeltjes [59]. Bij lage luminanties is het dan ook dankzij de staafjes dat men ziet, dit is het scotopisch zicht (nachtzicht). Bij hogere luminanties zullen de staafjes reeds verzadigd zijn terwijl de kegeltjes optimaal werken, dit wordt het fotopisch zicht (dagzicht) genoemd. Aangezien er drie verschillende kegeltjes voorkomen met een verschillende spectrale gevoeligheid bestaat er informatie over de spectrale verdeling van de stimulus bij fotopisch zicht. Deze informatie noemt men *kleur*.

B.1.1 Scotopisch zicht

Als $\alpha'(\lambda)$ de absorptiekaracteristiek van de staafjes is, wordt de reactie van de staafjes op een stimulus met spectrale radiantie $S(\lambda)$ beschreven door het getal:

$$A' = \int \alpha'(\lambda)S(\lambda) d\lambda. \quad (\text{B.1})$$

In het getal A' , dat het scotopisch zicht beschrijft, is geen golflengte-afhankelijke informatie meer terug te vinden. Scotopisch zicht is dus kleurenblind. A' geeft enkel een maat voor de subjectieve helderheid van de stimulus¹.

De absorptie-eigenschap $\alpha'(\lambda)$ vormt de basis voor de definitie van de fotometrische grootheden uit bijlage A. De standaard ooggevoeligheidsfunctie $K'(\lambda)$ werd opgesteld d.m.v. experimenten waarbij proefpersonen stimuli met verschillende spectrale dichtheid aanpassen tot dezelfde subjectieve helderheid waargenomen werd.

¹De werkelijke waargenomen helderheid zal naast A' ook afhangen van de dataverwerking door het visuele systeem, hetgeen een complex, niet-lineair systeem is.

B.1.2 Fotopisch zicht

Analoog als bij scotopische zicht, kan de reactie van de kegeltjes op een stimulus beschreven worden a.d.h.v. de getallen:

$$A_i = \int \alpha_i(\lambda) S(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.2})$$

waarbij de index $i = 1\dots 3$ duidt op de drie verschillende kegeltjes. Deze drie getallen beschrijven de kleur van de stimulus.

Bij kleurafstemexperimenten regelen proefpersonen de intensiteit van drie verschillende lichtbronnen met spectra $P_j(\lambda)$, de primaire kleuren, zodanig af dat de mengkleur visueel overeenstemt met een willekeurig vierde spectrum $S(\lambda)$. Dit wordt uitgedrukt als volgende relatie:

$$S(\lambda) \leftrightarrow \sum_{j=1}^3 c_j P_j(\lambda) \quad (\text{B.3})$$

met c_j de zogenaamde tristimuluswaarden. Als een coëfficiënt c_j negatief is, wil dit zeggen dat $c_j P_j$ opgeteld dient te worden bij $S(\lambda)$. Twee spectra hebben dezelfde kleur als de A_i -waarden dezelfde zijn. Uitdrukking (B.3) is dus equivalent met:

$$\int \alpha_i(\lambda) S(\lambda) d\lambda = \sum_{j=1}^3 c_j \int \alpha_i(\lambda) P_j(\lambda) d\lambda. \quad (\text{B.4})$$

Dit stelsel van drie vergelijkingen en drie onbekenden (c_i) heeft een unieke oplossing als de primaire kleuren linear onafhankelijk zijn, d.w.z. als de determinant van het stelsel verschillend is van nul. De lineariteit van de afbeelding (B.3) werd experimenteel aangetoond [59].

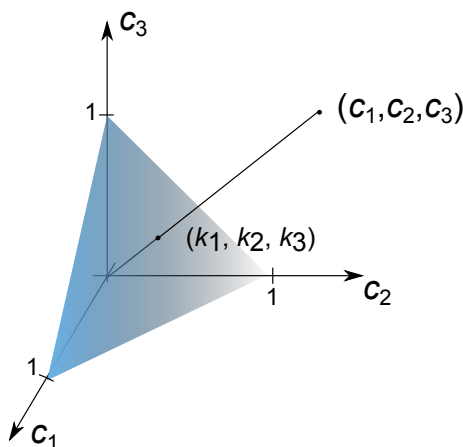
De tristimuluswaarden kunnen dus opgevat worden als de componenten van een vector die de kleur van $S(\lambda)$ beschrijft in een driedimensionale lineaire vectorruimte, de kleurruimte (eng. *colour space*), waarvan de vectoren $P_j(\lambda)$ de basis vormen. Een verandering van primaire kleuren (basisovergang) resulteert automatisch in een verandering van tristimuluswaarden. De nieuwe waarden kunnen berekend worden met de matrix van basisovergang. De onderlinge intensiteit van de primaire kleuren wordt conventioneel zodanig gekozen dat de tristimuluswaarden van een uniform wit spectrum alle drie even groot zijn.

Om de coördinaten van een kleur te bepalen, moet in principe een kleurafstemexperiment uitgevoerd worden. Wegens het lineaire karakter van het gebruikte model volstaat het echter om eenmalig de tristimuluswaarden van de monochromatische² kleuren te bepalen. De tristimuluswaarden van de monochromatische kleuren worden de kleurafstemfuncties $m_j(\lambda)$ genoemd. Hiermee kunnen dan de coördinaten van een willekeurig spectrum $S(\lambda)$ berekend worden:

$$c_j = \int m_j(\lambda) S(\lambda) d\lambda. \quad (\text{B.5})$$

De tristimuluswaarden bevatten ook informatie over de helderheid van de stimulus. Aangezien de helderheid van een stimulus bepaald kan worden m.b.v. de ooggevoeligheidsfunctie

²Een monochromatisch spectrum bestaat ideaal uit licht van slechts één golflengte, in tegenstelling tot polychromatisch licht. Idealiter wordt de spectrale radiantie van een monochromatisch bron met golflengte λ_0 dus beschreven als $I(\lambda) = I_0 \delta(\lambda - \lambda_0)$.



Figuur B.1 – Chromatische ruimte (k_j) als deelruimte van de totale kleurruimte (c_j) .

$K(\lambda)$, worden de tristimuluswaarden genormeerd:

$$k_j = \frac{c_j}{\sum_{j=1}^3 c_j} \quad (\text{B.6})$$

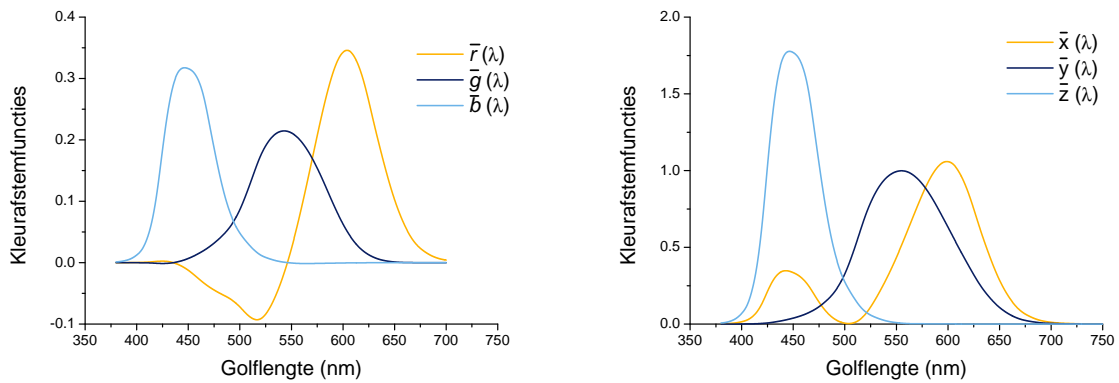
waardoor de kleur met slechts twee onafhankelijke waarden kan beschreven worden. De k_j 's worden de trichromatische coördinaten of kleurcoördinaten genoemd. De luminantie, die een maat geeft voor de helderheid van de stimulus, is de derde onafhankelijke grootte die toelaat de tristimuluswaarden te reproduceren uit de kleurcoördinaten. De driedimensionale vectorruimte valt dus uiteen in een $(2+1)$ -dimensionale (kleur + luminantie)-ruimte. De tweedimensionale deelruimte van de kleurruimte wordt de chromatische ruimte genoemd³. Het verband tussen de driedimensionale kleurruimte en de tweedimensionale chromatische ruimte wordt geïllustreerd in figuur B.1.

B.2 CIE (x, y, Y) (1931)

Om tot een uniek stel kleurcoördinaten te komen is het nodig om zowel primaire kleuren te kiezen als een standaard waarnemer te definiëren. In 1931 werden door het CIE (fr. *Commissi e Internationale de l'Eclairage*) standaard kleurafstemfuncties vastgelegd voor de monochromatische primairen 700 nm (rood), 546.1 nm (groen) en 435.8 nm (blauw). Deze kleurafstemfuncties, $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ en $\bar{b}(\lambda)$ zijn te zien in figuur B.2. De tristimuluswaarden voor een willekeurig spectrum in deze basis worden genoteerd als (R, G, B) , de trichromatische coördinaten als (r, g, b) .

Zoals te zien in de figuur wordt de kleurafstemfunctie \bar{r} negatief in het gebied rond 500 nm. Dit heeft als gevolg dat de tristimuli ook negatieve waarden kunnen aannemen. Om dit te vermijden, heeft men een tweede stel primairen afgeleid uit bovenstaande standaard. De bijhorende afstemfuncties $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ en $\bar{z}(\lambda)$ zijn per constructie positief over hun ganse bereik. De bijhorende tristimulus- en trichromatische coördinaten worden respectievelijk genoteerd als (X, Y, Z) en (x, y, z) en zijn ook positief definitief voor alle fysische kleuren. Bovenstaande constructie heeft als gevolg dat de nieuw gedefinieerde primairen niet fysisch

³Gegeven twee sets van tristimuluswaarden is het zeer eenvoudig de tristimuluswaarden van de mengkleur te berekenen wegens de lineariteit $c_j^{\text{meng}} = c_j^{(1)} + c_j^{(2)}$. Om mengkleuren te berekenen in de chromatische deelruimte kunnen trichromatische coördinaten niet eenvoudigweg opgeteld worden. Wel ligt een mengkleur telkens op de verbindingslijn tussen de twee basiskleuren.



Figuur B.2 – Kleurafstemfuncties voor beide standaarden in de CIE 1931 ruimte.

realiseerbaar zijn. Dit is echter geen probleem aangezien beide standaarden met elkaar in verband staan door een lineaire transformatie. Bijkomend heeft men de nieuwe primairen zodanig gekozen dat de afstemfunctie \bar{y} gelijk is aan de ooggevoeligheidsfunctie $V(\lambda)$. Als enigszins afwijkend van de algemene definitie (B.5) gesteld wordt dat:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \mathcal{K} \int \begin{pmatrix} \bar{x}(\lambda) \\ \bar{y}(\lambda) \\ \bar{z}(\lambda) \end{pmatrix} S(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.7})$$

met $\mathcal{K} = K_m = 683 \text{ lm/W}$ voor een stralend oppervlak is Y de luminantie van dat oppervlak⁴. Tot op de dag van vandaag worden de (x, y, Y) coördinaten veelvuldig gebruikt om kleuren te karakteriseren hoewel er ondertussen betere alternatieven voorhanden zijn, zoals de CIELUV en CIELAB (1976) ruimtes en een veelheid aan RGB -ruimtes.

⁴Voor een reflecterend oppervlak kiest men \mathcal{K} zodanig dat Y de luminantie weergeeft relatief t.o.v. een perfect diffuus, reflecterend, wit oppervlak.

C

Karaktertabelen

In deze bijlage staan de karaktertabelen van de puntgroepen die in deze tekst worden gebruikt. De Schönfliesnotatie werd gebruikt voor de namen van de groepen, Mulliken-symbolen voor de niet-reduceerbare voorstellingen (NRV's).

Voor iedere symmetrie zijn twee tabellen gegeven. In de eerste tabel staat de conventionele karaktertabel zoals die op verschillende plaatsen kan teruggevonden worden. In de tweede tabel staat het relevante gedeelte van de geassocieerde dubbelgroep, d.w.z. de karakters voor de bijkomende NRV's. De overige karakters van de dubbelgroep kunnen afgelezen worden uit de karaktertabel van de enkelvoudige groep. Dubbelgroepen laten toe ook de symmetrie van spingolffuncties te beschrijven.

C.1 C_{3v}

Tabel C.1:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$\mathcal{D}^{(2+)}$	5	-1	1

Tabel C.2:

C_{3v}^*	E	R	$2C_3$	$2RC_3$	$3\sigma_v$	$3R\sigma_v$
$E_{1/2}$	2	-2	1	-1	0	0
$E_{3/2}$	1	-1	-1	1	i	$-i$
	1	-1	-1	1	$-i$	i
$\mathcal{D}^{(1/2)}$	2	-2	1	-1	0	0
$\mathcal{D}^{(7/2)}$	8	-8	1	-1	0	0

C.2 D_{3h}

Tabel C.3:

D_{3h}	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C'_2$	$3\sigma_v$
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	1	1	1	-1	-1
A''_1	1	-1	1	-1	1	-1
A''_2	1	-1	1	-1	-1	1
E'	2	2	-1	-1	0	0
E''	2	-2	-1	1	0	0
$\mathcal{D}^{(2+)}$	5	1	-1	1	1	1

Tabel C.4:

D_{3h}^*	E	R	$\sigma_h + R\sigma_h$	$2C_3$	$2RC_3$	$2S_3$	$2RS_3$	$3C'_2 + 3RC'_2$	$3\sigma_v + 3R\sigma_v$
$E_{1/2}$	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0
$E_{5/2}$	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0
$E_{3/2}$	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0
$\mathcal{D}^{(1/2)}$	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0
$\mathcal{D}^{(7/2)}$	8	-8	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0

C.3 D_{4d}

Tabel C.5:

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C'_2$	$4\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	1
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0
E_2	2	0	-2	0	2	0	0
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0
$\mathcal{D}^{(2+)}$	5	$1 - \sqrt{2}$	-1	$1 + \sqrt{2}$	1	1	1

C.4 T_d

Tabel C.7:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	-1	1
T_2	3	0	-1	1	-1
$\mathcal{D}^{(2+)}$	5	-1	1	1	-1

Tabel C.8:

T_d^*	E	R	$8C_3$	$8RC_3$	$3C_2 + 3RC_2$	$6\sigma_d + 6R\sigma_d$	$6S_4$	$6RS_4$
$E_{1/2}$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$E_{5/2}$	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$G_{3/2}$	4	-4	-1	1	0	0	0	0
$\mathcal{D}^{(1/2)}$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$\mathcal{D}^{(7/2)}$	8	-8	1	-1	0	0	0	0

C.5 O_h

Tabel C.9:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$	i	$8S_6$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3\sigma_h$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
E_g	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0	2
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
E_u	2	-1	0	0	2	-2	1	0	0	-2
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1
$\mathcal{D}^{(2+)}$	5	-1	1	-1	1	5	-1	1	-1	1

Tabel C.10:

O_h^*	E	R	$8C_3$	$8RC_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$6RC_4$	$3C_2$	i	Ri	$8S_6$	$8RS_6$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$6RS_4$	$3\sigma_h$
					$+6RC_2'$			$+3RC_2$					$+6R\sigma_d$			$+3R\sigma_h$
$E_{1/2g}$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$E_{5/2g}$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
G_g	4	-4	-1	1	0	0	0	0	4	-4	-1	1	0	0	0	0
$E_{1/2u}$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	2	-1	1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$E_{5/2u}$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	2	-1	1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
G_u	4	-4	-1	1	0	0	0	0	-4	4	1	-1	0	0	0	0
$\mathcal{D}^{(1/2)}$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\mathcal{D}^{(7/2)}$	8	-8	1	-1	0	0	0	0	8	-8	1	-1	0	0	0	0

Bibliografie

- [1] E.N. Harvey. A History of Luminescence, From the Earliest Times Until 1900. The American Philosophical Society (1957).
- [2] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto. Phosphor Handbook. Taylor & Francis Group, 2nd edition (2007).
- [3] G. Blasse, B.C. Grabmaier. Luminescent Materials. Springer-Verlag (1994).
- [4] B. Henderson, G.F. Imbusch. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Oxford University Press (1989).
- [5] E.F. Schubert. Light-Emitting Diodes. Cambridge University Press (2006).
- [6] W.M. Yen, M.J. Weber. Inorganic Phosphors - Compositions, Preparation and Optical Properties. CRC Press (2004).
- [7] B.H. Bransden, C.J. Joachain. Quantum Mechanics. Pearson Education Limited, 2nd edition (2000).
- [8] P. Atkins, R. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press, 4th edition (2008).
- [9] M.S. Dresselhaus. Applications of Group Theory to the Physics of Solids. Springer-Verlag (2008).
- [10] P. Jacobs. Group Theory with Applications in Chemical Physics. Cambridge University Press (2005).
- [11] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Boston Academic Press (1990).
- [12] W. Greiner. Quantum Mechanics, special chapters. Springer-Verlag (1998).
- [13] J.M.D. Coey. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press (2010).
- [14] R. Xie, Y.Q. Li, N. Hirosaki, H. Yamamoto. Nitride Phosphors and Solid-State Lighting. Taylor and Francis Group, LLC (2011).
- [15] M. Alonso, E.J. Finn. Fundamentele Natuurkunde 3 - Golven. Delta Press BV (1994).
- [16] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons Inc. (1996).
- [17] Y.P. Raize. Gas Discharge Physics. Springer-Verlag (1991).
- [18] Photomultiplier Handbook. Burle Technologies, Inc (1980).
- [19] N. Avci. Sol-gel processes for protection and synthesis of luminescent materials. PhD. thesis Universiteit Gent (2012).

- [20] J. Botterman. Persistente luminescentie in zeldzameaardgedoteerde oxynitrides. Masterthesis Universiteit Gent (2010).
- [21] K. Van den Eeckhout. Persistente luminescentie in zeldzameaardgedoteerd $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$. Masterthesis Universiteit Gent (2009).
- [22] J. Dendooven. Atomaire laag depositie van Al_2O_3 en AlN . Masterthesis Universiteit Gent (2008).
- [23] P. Dorenbos. Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds. *Journal of Luminescence* (2003) 104 239-260.
- [24] P.F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman. Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future. *Materials* (2010) 3 2834-2883.
- [25] P.F. Smet, A.B. Parmentier, D. Poelman. Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Journal of The Electrochemical Society* (2011) 158 (6) R37-R54.
- [26] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering R* (2010) 1-34.
- [27] R. Xie, N. Hirosaki, Y. Li, T. Takeda. Rare-Earth Activated Nitride Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications. *Materials* (2010) 3 3777-3793.
- [28] O. Oeckler, F. Stadler, T. Rosenthal, W. Schnick. Real structure of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$. *Solid State Sciences* (2007) 9 205-212.
- [29] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink. Color Point Tuning for $(\text{Sr,Ca,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ for White Light LED's. *Chem. Mater.* (2009) 21 316-325.
- [30] X. Song, H. He, R. Fu, D. Wang, X. Zhao, Z. Pan. Photoluminescent properties of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ phosphor: concentration related quenching and red shift behaviour. *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2009) 42 065409.
- [31] J. Botterman, K. Van den Eeckhout, A.J.J. Bos, P. Dorenbos, P.F. Smet. Persistent luminescence in $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$ phosphors. *Optical Materials Express* (2012) 2 341-349.
- [32] B. Yun, Y. Miyamoto, H. Yamamoto. Luminescence Properties of $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u)\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$, Yellow or Orange Phosphors for White LEDs, Synthesized with $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u)_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ as a Precursor. *Journal of The Electrochemical Society* (2007) 154 (10) J320-J325.
- [33] C. Braun, M. Seibald, S.L. Börger, O. Oeckler, T.D. Boyko, A. Moewes, G. Miehe, A. Tücks, W. Schnick. Material Properties and Structural Characterization of $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) - A Comprehensive Study on a Promising Green Phosphor for pc-LEDs. *Chem. Eur. J.* (2010) 10 9646-9657.
- [34] Y.X. Pan, G.K. Liu. Enhancement of Eu^{2+} Luminescence in BaO-SiO_2 Compounds Through Composition Modification. *Spectroscopy Letters* (2011) 44:1 1-7.
- [35] M. Mikami, S. Shimooka, K. Uheda, H. Imura, N. Kijima. New Green Phosphor $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{:Eu}$ for White LED: Crystal Structure and Optical Properties. *Key Engineering Materials* (2009) 403 11-14.

- [36] G.B. Carpenter, P. Wu, Y. Gao, A. Wold. Redetermination of crystal structure of zinc thiogallate. *Mat. Res. Bull.* (1989) 24 1077-1082.
- [37] S. Nomura, S. Endo. Bond properties of the chalcopyrite and stannite phases in the Cu-(In,Ga)-Se system. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids* (2003) 64 1891-1894.
- [38] C.K. Lowe-Ma, T.A. Vanderah. Structure of ZnGa_2S_4 , a Defect Sphalerite Derivative. *Acta Cryst.* (1991) C47 919-924.
- [39] A. Eifler, J.D. Hecht, G. Lippold, V. Riede, W. Grill, G. Krauss, V. Krämer. Combined infrared and Raman study of the optical phonons of defect chalcopyrite single crystals. *Physica B* (1999) 263-264 806-808.
- [40] A. Eifler, G. Krauss, V. Riede, V. Krämer, W. Grill. Optical phonon modes and structure of ZnGa_2Se_4 and ZnGa_2S_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2005) 66 2052-2057.
- [41] J.W. Kim, Y.J. Kim. Synthesis and luminescent characterization of zinc thiogallate. *Journal of the European Ceramic Society* (2007) 27 3667-3670.
- [42] C. Chartier, C. Barthou, P. Benalloul, J.M. Frigerio. Photoluminescence of Eu^{2+} in SrGa_2S_4 . *Journal of Luminescence* (2005) 111 147-158.
- [43] C. Hidaka, T. Takizawa. Optical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ mixed compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2008) 69 358-361.
- [44] M. Nazarov. Synthesis and luminescent properties of multiphase green phosphor based on strontium thiogallate. *Moldavian Journal of the Physical Sciences* (2008) 17 N4.
- [45] S. Iida, A. Kato, M. Tanaka, H. Najafov, H. Ikuno. Photoluminescence characterization of rare-earth stoichiometric compounds of EuGa_2S_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2003) 64 1815-1819.
- [46] A. Kato, M. Tanaka, H. Najafov, S. Iida. Phonon spectra of stoichiometric rare-earth compound of EuGa_2S_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2005) 66 2072-2075.
- [47] C. Barthou, P. Benalloul, B.B. Tagiev, O.G. Tagiev, S. Abushov, F.A. Kazimova, A.N. Georgobiani. Energy transfers between Eu^{2+} and Er^{3+} in EuGa_2S_4 . *Journal of Physics: Condensed Matter* (2004) 16 8075-8084.
- [48] N. Avci, I. Cimieri, P.F. Smet, D. Poelman. Stability improvement of moisture sensitive CaS:Eu^{2+} micro-particles by coating with sol-gel alumina. *Optical Materials* (2011) 33 1032-1035.
- [49] Q. Fu, C. Cao, H. Zhu. Preparation of alumina films from a new sol-gel route. *Thin Solid Films* (1999) 348 99-102.
- [50] S.M. George. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.* (2010) 110 111-131.
- [51] J. Choi, R.B. Wehrspohn, R. Hillebrand, J. Schilling, U. Gösele. Perfect two-dimensional porous alumina photonic crystals with duplex oxide layers. *Journal of Applied Physics* (2003) 94 4757-4762.

- [52] H.F. Brito, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, L.C.V. Rodrigues. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Optical Materials Express* (2012) 2 4 371-381.
- [53] M. Dolg, X. Cao. *Computational Methods: Lanthanides and Actinides. Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (2009).
- [54] P.F. Smet, J.E. Van Haecke, D. Poelman. Spatially resolved cathodoluminescence of luminescent materials using an EDX detector. *Journal of Microscopy* (2008) 231 1-8.
- [55] P.F. Smet, N. Avci, B. Loos, J.E. Van Haecke, D. Poelman. Structure and photoluminescence of $(\text{Ca,Eu})_2\text{SiS}_4$. *J. Phys.: Condens. Matter* (2007) 19 246223.
- [56] H.E. Suess. Abundances of the Elements. *Reviews of Modern Physics* (1956) 28 1.
- [57] A. Meijerink. Van Kröger tot Blasse, Luminescentie van tl-buis en kleuren-tv. *KNAW/KNCV* (01/10/2001).
- [58] K. Bradsher. China Consolidates Grip on Rare Earths. *The New York Times*. (15/09/2011).
- [59] Philips CE BCU TV Innovation Lab. *Beeldschermtechnologie. Philips* (2006).
- [60] D. Poelman, F. Callens. *Structuuranalytische technieken in de vastestoffysica. Cursus Universiteit Gent* (2012).
- [61] R. Van Deun. *d and f block coordination chemistry. Cursus Universiteit Gent* (2012).
- [62] D. Poelman, J. Lauwaert. *Optical Spectroscopy of Materials. Cursus Universiteit Gent* (2011).
- [63] V. Van Speybroeck, P. Matthys. *Atomic and Molecular Physics. Cursus Universiteit Gent* (2011).
- [64] F. Callens. *Symmetriegroepen. Cursus Universiteit Gent* (2011).
- [65] C. Detavernier, H. Vrielinck. *Vastestof- en nanofysica. Cursus Universiteit Gent* (2010).
- [66] C. Detavernier, P. Clauws. *Vastestoffysica. Cursus Universiteit Gent* (2010).
- [67] H. Verschelde. *Kwantummechanica 2. Cursus Universiteit Gent* (2009).
- [68] P. Matthys, P. Smet. *Inleiding tot de Atoom- en Molecuulfysica. Cursus Universiteit Gent* (2009).
- [69] D. Dudal. *Elektromagnetisme. Cursus Universiteit Gent* (2009).
- [70] W. Sarlet. *Inleiding tot dynamische systemen. Cursus Universiteit Gent* (2008).
- [71] D. Poelman. *Materiaalfysica. Cursus Universiteit Gent* (2008).
- [72] NIST Atomic Spectra Database. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm/> (2012).
- [73] Prysm Laser Phosphor Displays. <http://www.prysm.com/technology/lpd-benefits/> (2012).

- [74] International Union of Crystallography - Commission on Mathematical and Theoretical Crystallography. <http://www.crystallography.fr/mathcryst/index.php> (2012).
- [75] Mineralogy - Earth & Environmental Sciences 2110, Tulane University. <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/index.html> (2012).
- [76] Sol-gel technology and products. <http://www.chemat.com/> (2012).
- [77] The Sol-Gel Gateway. <http://www.solgel.com/> (2012).
- [78] Hitachi High Technologies America, Inc. <http://www.hitachi-hita.com/> (2012).
- [79] Edinburgh Photonics. <http://www.edinburghphotonics.com/> (2012).
- [80] Andor Technology. <http://www.andor.com/> (2012).
- [81] Lightscape materials, inc. http://lightscapematerials.com/wordpress/?page_id=3 (2012).
- [82] PhosphorTech Corporation. <http://www.phosphortech.com/> (2012).
- [83] Beijing Yuji Science & Technology Co.,Ltd. <http://www.beijingyuji.com/index-english.html> (2012).
- [84] Commission Internationale de l'Eclairage. <http://www.cie.co.at/> (2012).
- [85] F. Neese. ORCA an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package, Version 2.5. University of Bonn (2006).
- [86] Colour & Vision Research Laboratory, Institute of Ophthalmology. London. <http://www.cvrl.org/> (2012).
- [87] Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company. <http://www.alfa.com/en/gh100w.pgm> (2012).
- [88] Goudprijs24. <http://www.goudprijs24.be/> (2012).
- [89] Annalen der Physik. <http://www.annalen-der-physik.org/> (2012).
- [90] Mineral Prices. The Global Source. <http://mineralprices.com/> (2011).
- [91] Wikipedia, the free encyclopedia. <http://en.wikipedia.org/> (2012).
- [92] Living Stone museum Blankenberge. <http://www.livingstone-shop.be/> (2012).

