



# ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> als Persistente Fosfor voor in vivo Beeldvorming



Jarmo FATERMANS

Promotor:

Prof. Dr. Dirk Poelman

Begeleider:

Olivier De Clercq

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van  
Master of Science in de Fysica & Sterrenkunde

Academiejaar 2014 - 2015

Universiteit Gent  
Faculteit Wetenschappen  
Vakgroep Vastestofwetenschappen



## **Toelating tot Bruikleen**

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

Jarmo Fatermans  
Gent, 1 juni 2015

# Samenvatting

Op heden wordt veel onderzoek gedaan naar de zoektocht en ontwikkeling van rode of infrarode persistente luminescente materialen. Deze fosforen zijn uitermate geschikt om toe te passen in in vivo medische beeldvormingstechnieken wegens de lange emissiegolflengte die zeer geschikt is om door dierlijk weefsel te propageren in tegenstelling tot kortere golflengten. Dit luminescent materiaal wordt verwerkt tot de nanoschaal en gekoppeld aan een biologische tracer en dan ingebracht in het lichaam. De werking ervan is in grote lijnen gelijkaardig aan het inbrengen van een radioactieve tracer, zoals dit reeds wordt gedaan in huidige in vivo medische beeldvormingstoepassingen, maar het grote voordeel is dat mogelijke schadelijke radioactieve straling wordt vermeden.

In de thesis zelf wordt nadruk gelegd op het synthetiseren en optimaliseren van een dergelijk rood-infrarood persistent luminescent materiaal. Er wordt meer bepaald gebruik gemaakt van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . De eigenschappen van dit materiaal worden onderzocht en indien mogelijk verbeterd. Op basis hiervan kan dan een conclusie getrokken worden of het materiaal al dan niet geschikt is om te gebruiken in een beeldvormingstoepassing. De voornaamste eigenschappen die gecontroleerd worden zijn het emissie- en excitatiespectrum en de duur van de persistente emissie, zowel als bulkmateriaal als op de nanoschaal. Deze luminescente eigenschappen kunnen evt. nog verbeterd worden door het gebruik van een andere syntheseprocedure, nl. een sol-gel methode, het toevoegen van bepaalde codopanten of het gebruik van een andere dopantconcentratie. Metingen met het oog op toxiciteit van het materiaal in een waterig milieu vallen buiten het bereik van deze masterthesis.

# Voorwoord

Vele mensen verdienen een speciale vermelding voor de hulp en moeite die ze aan mij verleend hebben in het afgelopen jaar. Zonder hen zou dit eindwerk niet mogelijk zijn geweest of er alleszins helemaal anders hebben uitgezien.

In eerste instantie is er het volledige Lumilab-team. Lumilab doet er immers alles aan om hun thesisstudenten zich er thuis te doen voelen. Dit komt ongetwijfeld door de vriendelijke sfeer en leuke mensen die er werken. Ook de gepersonaliseerde tas was mooi meegenomen. Ik kon bij ieder van jullie terecht voor hulp over de verschillende meetinstrumenten en dergelijke. Dus hartelijk bedankt aan prof. dr. Dirk Poelman, prof. dr. Philippe Smet, dr. Jonas Botterman, dr. Katleen Korthout, dr. Koen Van den Eeckhout, Heleen Sijbom, Jonas Joos, Katrien Meert, Lisa Martin, Olivier Declercq en Sofie Abé.

Enkele personen verdienen echter een speciale vermelding. In eerste instantie is dit Olivier Janssens voor het opmeten van vele XRD-spectra. Verder is er ook nog Heleen Sijbom voor haar hulp in het opmeten van de cathodeluminescentie. Ook wil ik dr. Jonas Botterman nog eens extra bedanken voor het uitvoeren van een paar TL-metingen. Ook dank aan mijn promotor, prof. dr. Dirk Poelman, voor het aanbrengen van nieuwe ideeën die interessant leken om onderzocht te worden en voor het nalezen van de thesis. En mocht ik mij niet meer gelukkig gevoeld hebben, dan weet ik zeker dat ik bij u terecht had gekund.

Extra veel dank gaat uit naar mijn begeleider Olivier Declercq. Ik kan met zekerheid zeggen dat zonder jou er absoluut niks van deze thesis zou geworden zijn. Bedankt voor het uitleggen van de werking van de verschillende meetinstrumenten, het antwoorden op mijn vragen, enz. Kortom, het aangeven van hulp waar nodig en om zoveel vertrouwen in mij te stellen. Ik had me geen betere begeleider kunnen voorstellen.

Tot slot bedank ik mijn studiegenoten, vrienden, zus en ouders. Bedankt om zoveel geduld met mij te hebben doorheen de jaren. Er waren soms werkelijk zeer stresserende momenten, die ik dan op jullie moest uitwerken. Jullie bleven mij echter ondanks alles steunen. En tot slot, Barbara, zonder jouw aanmoedigingen af en toe had ik de thesis nooit afgekregen. Het was een life changing jaar voor ons allebei.

Het was op geen enkel moment een opgave om het S1-gebouw binnen te wandelen. Bedankt iedereen!



# Inhoudsopgave

Samenvatting	4
Voorwoord	5
<b>1 Inleiding</b>	<b>9</b>
1.1 Situering	9
1.2 Doel	10
1.3 Opbouw	11
<b>2 Theoretische Achtergrond</b>	<b>13</b>
2.1 Vereisten voor in vivo Medische Beeldvorming	13
2.2 Persistente Luminescentie	14
2.3 Rode Persistente Fosforen	15
2.4 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	18
2.5 Nanodeeltjes	19
<b>3 Experimentele Methodes</b>	<b>23</b>
3.1 Synthese	23
3.2 X-Stralen Diffractie	23
3.3 Emissie- en Excitatiespectrum	24
3.4 Reflectiespectrum	25
3.5 Afterglow	26
3.6 Thermoluminescentie	26
3.7 Nanodeeltjes	27
3.8 Scanning Elektronenmicroscop	28
<b>4 Resultaten</b>	<b>31</b>
4.1 Synthese	31
4.2 Structuur	31
4.2.1 Vastestofreactie	32
4.2.2 Sol-Gel Synthese	36
4.3 Deeltjesgrootte	38
4.3.1 Bulkmetaal	38
4.3.2 Nanomateriaal	39
4.4 Emissie- en Excitatiespectrum	41
4.4.1 Afterglow	43
4.4.2 Codopering	43
4.4.3 Dopantconcentratie	45
4.4.4 Nanodeeltjes	47
4.4.5 Sol-Gel Synthese	50

4.5	Reflectiespectrum . . . . .	50
4.6	Thermoluminescentie . . . . .	53
4.7	Afterglow . . . . .	55
4.7.1	Radiantie vs. Luminantie . . . . .	55
4.7.2	Codopering . . . . .	55
4.7.3	Dopantconcentratie . . . . .	56
4.7.4	Nanodeeltjes . . . . .	57
4.7.5	Sol-Gel Synthèse . . . . .	58
4.8	Cathodeluminescentie . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Conclusie</b>	<b>61</b>
	<b>Bibliografie</b>	<b>63</b>



# Hoofdstuk 1

## Inleiding

### 1.1 Situering

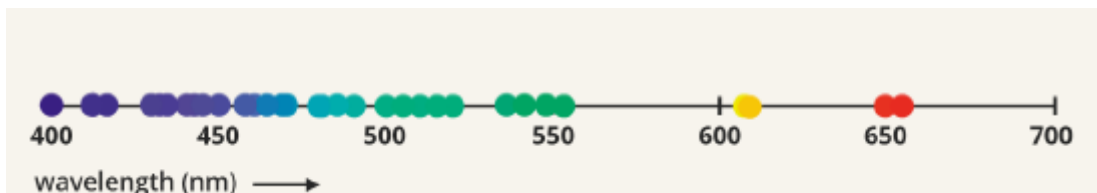
Luminescentie is het fenomeen waarbij lichtemissie ontstaat zonder toedoen van warmte, zoals dit wel het geval is bij bijvoorbeeld een gloeilamp. Hierbij is een zeker excitatiemechanisme nodig. Het kan gaan om een chemische reactie, een mechanische handeling of een excitatie via fotonen. In alle gevallen is er een energietransitie van een elektron vanuit een grondniveau naar een hoger gelegen energieniveau. Wanneer dit elektron terugvalt naar het oorspronkelijke niveau komt een foton vrij met een zekere golflengte. Het menselijk oog is gevoelig voor golflengtes tussen ongeveer 390 nm en 700 nm. Dit is zichtbaar licht (VIS). Golflengtes onder 390 nm bevinden zich in het UV-gebied en boven 700 nm in het nabij-infrarood (NIR). Persistente luminescentie is een vorm van luminescentie waarbij nog lichtemissie kan optreden lang na het stopzetten van de excitatie. In paragraaf 2.2 wordt dieper ingegaan op het exacte mechanisme van persistente luminescentie.

Reeds in 1609 werd persistente luminescentie gerapporteerd bij de zogenaamde Bologna steen [1]. Door BaS aanwezig in de steen gecombineerd met natuurlijke onzuiverheden onstond er een langdurige lichtemissie. In het begin van de 20ste eeuw werd verder onderzoek gedaan op dit fenomeen met de ontwikkeling van ZnS-type fosforen, zoals ZnS:Cu<sup>+</sup> [2]. De volgende generatie waren de zogenaamde Lenard's fosforen CaS en SrS [3]. In de jaren zeventig van de vorige eeuw werden deze sulfides geactiveerd met Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> en Ce<sup>3+</sup> [4]. Vanaf WOII verwaterde echter het onderzoek naar persistente luminescente materialen.

In 1996 publiceerden Matsuzawa et al. hun bevindingen op persistente luminescentie in SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> met een emissiegolflengte van 520 nm [5]. Samen met CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Nd<sup>3+</sup> (450 nm) werden twee materialen gevonden met een langdurige persistente lichtemissie. Sindsdien is de interesse in deze materialen sterk toegenomen. Ondanks vele jaren van onderzoek is het aantal fosforen met een redelijke intensiteit en levensduur nog vrij beperkt. Zo halen de betere groene (bv. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>) en blauwe (bv. SrAl<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>) persistente fosforen een nalichtingstijd van tientallen uren, terwijl de betere rode (bv. CaZnGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Mn<sup>2+</sup>) maximaal slechts enkele uren halen [6] [7]. De excitatiegolflengte is van belang en kan zeer specifiek zijn voor een bepaalde fosfor. Slechts enkele kunnen geëxciteerd worden met zonlicht, wat wenselijk is voor commerciële toepassingen. Persistente luminescentie is terug te vinden in allerlei toepassingen, zoals veiligheidssignalisatie, wijzerplaten van horloges en speelgoed. Een andere mogelijke toepassing is het verwerken van persistente fosforen in emailleringlagen [8].

Tegenover persistente blauwe en groene fosforen is er maar een zeer beperkt aanbod aan per-

sistente rode fosforen. Het aanbod aan persistente fosforen per golflengte wordt schematisch voorgesteld in figuur 1.1 waar elk bolletje staat voor een gekende persistente fosfor die licht uitzendt bij die bepaalde golflengte. Het laat zien dat de meerderheid van de beschikbare fosforen zich bij kortere emissiegolflengten bevinden, terwijl in het rode gebied van het spectrum, 620-750 nm, er duidelijk minder fosforen beschikbaar zijn. De interesse in intense rode fosforen is toegenomen door de mogelijkheid ze te gebruiken in medische beeldvormingstechnieken. Dit houdt in dat een bepaalde tracer aan een biologische component wordt gekoppeld die dan in het lichaam wordt ingebracht. De biologische component beweegt doorheen het lichaam en de tracer stuurt straling uit die kan opgevangen worden door een detector. Op die manier kan een beeld van de patiënt gevormd worden. In huidige toepassingen worden radioactieve isotopen gebruikt als tracer. Een van de meest gebruikte is de gammastraler  $^{99m}\text{Tc}$ . Rood-emitterende persistente nanofosforen vertonen een aantal voordelen t.o.v. de klassieke radioactieve tracers. Zo wordt schade door radioactieve effecten op het omringend weefsel vermeden. Een ander groot voordeel in het gebruik van persistente nanodeeltjes is dat ze reeds kunnen geëxciteerd worden vóór het inbrengen in de patiënt. Excitatie dient te gebeuren met korte golflengten. Het menselijk weefsel is echter weinig transparant voor dergelijke golflengten. Dit heeft als gevolg dat er veel intensiteitsverlies is door absorptie en/of verstrooiing. Verder treedt ook autofluorescentie op. Dit is de natuurlijke lichtemissie door weefsels bij lichtabsorptie. Gewone luminescente materialen kunnen eventueel gebruikt worden voor een beeldvormingstoepassing, maar zijn nadelig met het oog op absorptie en autofluorescentie. Het gebruik van een rode persistente fosfor leidt tot het vermijden van deze problemen. Het is daarom van belang persistente fosforen te vinden die licht uitsturen in het rode tot infrarode golflengtegebied. Le Masne de Chermont et al. stelden als eersten deze nieuwe in vivo beeldvormingstechniek voor op basis van rode tot infrarode persistente nanodeeltjes [9].



Figuur 1.1: Schematische voorstelling van de beschikbaarheid van gekende persistente fosforen.

## 1.2 Doel

In deze masterthesis zal de nadruk worden gelegd op  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$ . In eerste instantie zullen de eigenschappen van de fosfor als bulkmateriaal gecontroleerd worden. Er kan een vergelijking worden gemaakt tussen  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  dat geproduceerd is in een vastestofsynthese en  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  dat geproduceerd is in een sol-gel synthese. In paragraaf 3.1 wordt hier verder op ingegaan. In een vastestofreactie wordt het beoogde reactieproduct bekomen door de reactanten bij elkaar te voegen en te verhitten in een oven. In een sol-gel methode wordt het materiaal bekomen vanuit een colloïdale oplossing (sol). Verder wordt er getracht om de persistente luminescentie nog te verbeteren. Dit kan door parameters te wijzigen in het syntheseproces zoals de temperatuur en duur, door het introduceren van codopanten en door de concentratie van de activators te variëren. Er wordt verder nagegaan in hoeverre de eigenschappen van het bulkmateriaal veranderen na verkleinen tot nanodeeltjes, die nodig zijn om te kunnen gebruiken in een in vivo medische beeldvormingstechniek.

## 1.3 Opbouw

In hoofdstuk 2 wordt uitleg gegeven over enkele theoretische concepten die belangrijk zijn in het gebruik van persistente fosfors in medische beeldvormingstoepassingen. Het is niet de bedoeling hierbij te zeer in detail te treden. Verder wordt er ook wat achtergrond gegeven over  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  en welke stappen reeds zijn ondernomen om dit materiaal nog te verbeteren. Sommige van deze pogingen werden ook getest in deze masterthesis.

In hoofdstuk 3 wordt er dieper ingegaan in de bereidingsmethode die gevolgd werd en het geeft ook een overzicht van de verschillende meetinstrumenten en technieken die gebruikt werden in het opmeten van de materiaaleigenschappen.

Hoofdstuk 4 geeft een overzicht van de bekomen resultaten. In eerste instantie wordt een overzicht gegeven van de eigenschappen van de fosfor als bulkmateriaal, zowel geproduceerd via een vastestofsynthese als een sol-gel synthese. Daarna worden deze resultaten vergeleken met de eigenschappen van de fosfor in nanovorm.

Tot slot worden in hoofdstuk 5 de conclusies geformuleerd over deze masterthesis. Op basis van deze besluiten worden de toekomstperspectieven van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  toegelicht.



# Hoofdstuk 2

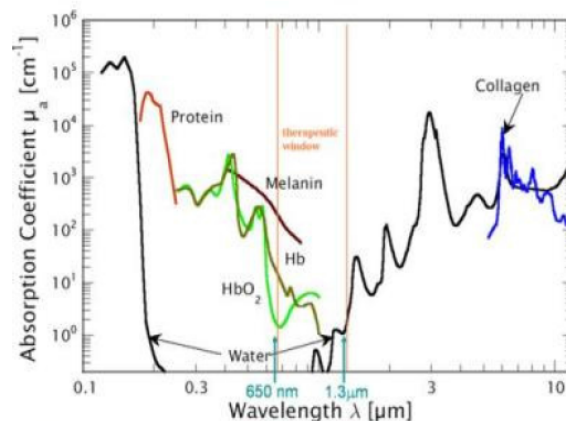
## Theoretische Achtergrond

### 2.1 Vereisten voor in vivo Medische Beeldvorming

Voor in vivo beeldvorming moet aan enkele voorwaarden voldaan zijn. In deze paragraaf wordt getracht een overzicht te geven van de eigenschappen waaraan een persistente fosfor idealiter moet voldoen om deze te kunnen gebruiken in een medische toepassing.

De eerste vereiste is dat er een lange en intense persistente luminescentie is. De probe die in het lichaam wordt gebracht moet lang genoeg gedetecteerd kunnen worden alsook met een voldoende intens signaal. Deze zogenaamde probe bestaat uit het persistent luminescent materiaal in nanovorm dat gekoppeld is aan een biologische component, zodat het op natuurlijke manier doorheen het lichaam kan bewegen. Indien de persistente luminescentie lang genoeg aanhoudt, is er ook geen noodzaak meer om nog te reëxciteren. Vaak dient excitatie te gebeuren in het UV. Dit zijn de golflengtes onder 400 nm. Wanneer de probe zich reeds in het lichaam bevindt, is het moeilijk deze te exciteren met UV-licht omdat weefsels weinig transparant zijn in het UV. Verder is er ook een gezondheidsrisico verbonden bij excitatie met UV-licht voor de patiënt.

Doordat reëxcitatie een wenselijke eigenschap is om de persistente nalichtingstijd te verlengen, is het van belang dat een fosfor kan geëxciteerd worden bij langere golflengten, zoals het zichtbaar gebied en dus niet het UV-gebied. Het zichtbaar gebied bevindt zich ongeveer tussen 400 nm en 700 nm. Daarom wordt er dan ook onderzoek gedaan naar dergelijke fosforen, zoals bijvoorbeeld  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$  [10].



Figuur 2.1: Optisch absorptiespectrum van verschillende weefselcomponenten [11].

Licht dat propageert doorheen weefsels is onderhevig aan attenuatie. Dit betekent dat er een verminderde lichtintensiteit optreedt naarmate het pad gevolgd doorheen het weefsel toeneemt. Deze attenuatie is in sterke mate afhankelijk van het soort weefsel, maar vooral van de golflengte van het licht. Figuur 2.1 toont de absorptiecoëfficiënt van verschillende componenten in menselijk weefsel bij variërende golflengte. Absorptie- en verstrooiingseffecten zijn de voornaamste oorzaken van attenuatie, dus de figuur geeft een duidelijke aanwijzing van in welk golflengtegebied de attenuatie minimaal is. Attenuatie kan niet vermeden worden, maar kan wel tot een minimum beperkt worden indien de persistente fosfor emitteert in dit optimale golflengtegebied. Dit zogenaamde optische venster van het weefsel bevindt zich ongeveer tussen 600 en 1300 nm en is ook aangeduid op de figuur. Dit is m.a.w. in het rode tot infrarode gebied en verklaart waarom het van belang is persistente fosforen te vinden die licht uitsturen in het NIR.

Een vierde vereiste is dat de fosfor chemisch stabiel en niet toxisch is. De gewenste eigenschappen dienen behouden te blijven in waterig milieu en degradatie mag dus niet te snel optreden. Een coating kan worden aangebracht op de deeltjes om de stabiliteit te verbeteren. Een oppervlaktebehandeling kan ook dienen om er voor te zorgen dat de deeltjes niet als lichaamsvreemd worden ervaren zodat een langere circulatietijd in het bloed mogelijk is. Oppervlaktelading en hydrofobiciteit/hydrofiliciteit hebben ook een groot effect op het in werking treden van het immuunsysteem [12]. Samenhangend met de stabiliteit is er de toxiciteit. De fosfor mag in geen geval toxisch zijn voor de patiënt. Toxicologisch onderzoek wordt vaak uitgevoerd door het effect van nanodeeltjes op cellen te onderzoeken. Dit gebeurt in in vitro experimenten. Hierbij kan bijvoorbeeld de hoeveelheid lactaatdehydrogenase (LDH) worden opgemeten in de cel. Dit enzym speelt een rol in celademhaling en wordt snel vrijgegeven door beschadigde cellen. Dit is slechts één van de mogelijke testen die hier kort wordt aangehaald [13].

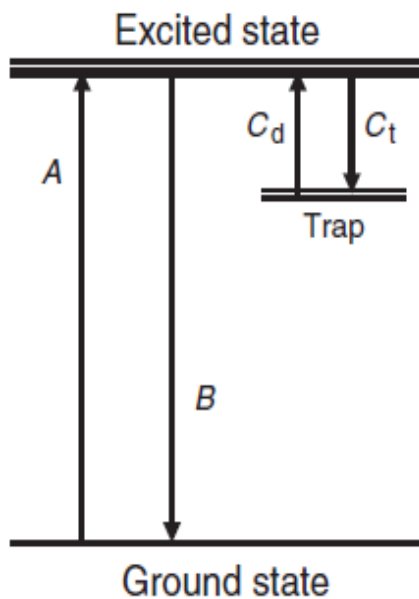
Tot slot is het van uiterst belang is dat de fosfor moet omgevormd worden tot nanodeeltjes. De deeltjes worden immers gekoppeld aan een of andere biologische component die beweegt naar de plaats in het lichaam die men wil onderzoeken. De nanodeeltjes moeten hierbij klein genoeg zijn om door bepaalde natuurlijke barrières te bewegen, zoals bloedvaten, die men voor ogen heeft en om een goede distributie te verkrijgen. Ook deeltjesgrootte speelt een rol in het in werking treden van het immuunsysteem. Het precieze verband tussen deeltjesgrootte en het immuunsysteem is vaak niet duidelijk. De precieze oppervlaktebehandeling is ook belangrijk en zo kan het immuunsysteem totaal anders reageren op deeltjes met dezelfde grootte.

## 2.2 Persistente Luminescentie

Persistente luminescentie is luminescentie met een aanzienlijke lichtemissie na het stopzetten van de excitatie. De levensduur van de emissie is een nogal arbitrair begrip. Vaak wordt een waarde van  $0.30 \text{ mcd/m}^2$  gebruikt als ondergrens voor de intensiteit van de emissie. Dit komt ongeveer overeen met honderd keer de gevoeligheid van het menselijk oog volledig aangepast aan het donker. In tegenstelling tot fluorescentie, waarin enkel een grondtoestand en geëxciteerde toestand een rol spelen, is bij persistente luminescentie ook een val of meerdere vallen van belang. Een val is een extra energieniveau dat niet afkomstig is van het atoom dat de lichtemissie veroorzaakt. Ze kunnen worden veroorzaakt door defecten in het rooster of codopanten. Hierin kunnen elektronen worden opgeslagen die door verscheidene mechanismen pas een aanzienlijke tijd na de excitatie vrijkomen, waarna een recombinatie tussen het geëxciteerde energieniveau en de grondtoestand weer mogelijk is. Persistente levensduren zijn dan ook afhankelijk van de

diepte van de val en van het specifieke mechanisme om de val te vullen of leeg te maken.

Figuur 2.2 laat de meest gebruikelijke situatie zien. Na excitatie (proces A) kunnen de elektronen in de geëxciteerde toestand van de activator op een niet-radiatieve manier gevangen worden in een val (proces  $C_t$ ). Dit kan gebeuren via een transfer via de bandgap of via een directe transfer tussen de verschillende niveaus. Verschillende mechanismen werden reeds voorgesteld, maar het specifieke mechanisme is afhankelijk van materiaal tot materiaal en bovendien is het werkelijke mechanisme in verschillende materialen nog niet gekend. Bij voldoende thermische energie kunnen deze elektronen weer losgelaten worden (proces  $C_d$ ) en opnieuw in de aangeslagen toestand van de activator terecht komen. Op die manier kan een radiatieve recombinatie optreden (proces B) een aanzienlijke tijd na het stopzetten van de excitatie. De werkelijkheid is echter vaak complexer dan dit schema met meerdere activators en vallen op verschillende diepte, een distributie aan vallen, verschillende mogelijke vul-en leegmakingsmechanismen en het fenomeen van het hervullen van de vallen na het leegmaken [10] [14]. Voor meer informatie over persistente luminescentie wordt verwezen naar de daarvoor beschikbare literatuur [15].



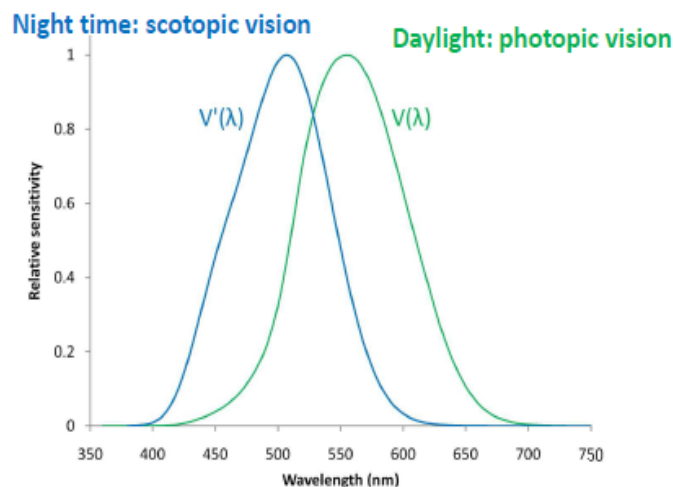
Figuur 2.2: Schematische weergave van het principe van persistente luminescentie [15].

## 2.3 Rode Persistente Fosforen

Een van de hoofdredenen waarom er een gebrek is aan heldere rode persistente fosforen is het Purkinje effect [16]. Kort gezegd houdt dit fenomeen in dat de gevoeligheid van het menselijk oog bij donkere omstandigheden verschuift naar kortere golflengten waardoor rood licht moeilijker waargenomen wordt. Figuur 2.3 toont de efficaciteit van het menselijk oog in goed verlichte omstandigheden, fotopisch, en in donkere omstandigheden, scotopisch. Hierin ligt de grondslag van het Purkinje-effect. Bij scotopisch zicht verschuift de gevoeligheid van het menselijk oog naar kortere golflengten. Dit komt doordat het menselijk oog twee soorten receptoren bezit die zich bevinden achter het netvlies, nl. staafjes en kegeltjes. De kegeltjes zijn kleurgevoelig en worden gebruikt in fotopische omstandigheden. Zoals op figuur 2.3 te zien, bevindt de piek zich bij geel licht (bij 555 nm). De staafjes echter zijn meer lichtgevoelig en

worden gebruikt in scotopische omstandigheden. Het scotopisch spectrum bereikt een piek bij groen-blauw licht (bij 504 nm). Het Purkinje-effect treedt op bij schemering, of m.a.w. in het overgangsbereik tussen fotopisch en scotopisch zicht. Dit betekent dat rode persistente fosforen in donkere omstandigheden meer intens moeten zijn dan hun blauwe en groene tegenhangers om dezelfde waargenomen helderheid te bereiken. Voor rode fosforen die emitteren op de rand van het zichtbare gebied, namelijk rond 700 nm, is dit zelfs niet meer van belang, omdat die golflengtes niet door het oog kunnen waargenomen worden. Om de prestatie van persistente fosforen op een meer arbitraire manier met elkaar te kunnen vergelijken, rekening houdend met het Purkinje-effect, werd de zogenaamde geünificeerde luminantie geïntroduceerd [17]. Een meer realistische eenheid is de zogenaamde Visibility Index (VI) [18]. Deze houdt rekening met zowel het intensiteitsverval van de fosfor als de aanpassing van het menselijk oog naar kortere golflengtes in donkere omstandigheden wat tijdsafhankelijk is. Er wordt dus rekening gehouden met de tijd die het oog nodig heeft om zich aan te passen aan donkere omstandigheden. De VI is van belang in optische toepassingen waar er een directe waarneming gebeurt door het menselijk oog, bijvoorbeeld in het geval van de waarneming van veiligheidssignalisatie bij een plotse stroomonderbreking. In andere toepassingen is het Purkinje-effect een gunstig fenomeen. Zo wordt in onderzeeërs, laboratoria of amateurastronomie rood licht gebruikt om de benodigde instrumenten nog goed te kunnen hanteren zonder daarbij het nachtzicht te verliezen.

Een persistente fosfor in een medische beeldvormingstoepassing wordt echter niet rechtstreeks waargenomen door het menselijk oog. Daarom wordt een andere arbitraire kwantificatiemethode voorgesteld. De helderheid van rode of infrarode persistente fosforen wordt niet langer quantificeerd in luminantie (in  $\text{mcd m}^{-2}$ ), maar in radiantie (in  $\text{mW sr}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) [19]. Radiantie is immers een zuiver fysische grootheid, terwijl luminantie gerelateerd is aan de ooggevoeligheid. Wegens het Purkinje-effect hebben rode fosforen dus altijd een lagere intensiteit op basis van luminantie. Dit probleem wordt vermeden door te werken in radiantie. Deze laat immers een betere vergelijking toe tussen rode en groene en blauwe persistente luminescente materialen.



Figuur 2.3: Efficaciteit van het menselijk oog in fotopisch ( $V(\lambda)$ ) en scotopisch zicht ( $V'(\lambda)$ ) [20].





Figuur 2.4: Voorbeeld waarin het fenomeen van persistente luminescentie wordt gebruikt in noodsignalisatie.

Een andere reden voor het gebrek aan rode persistente fosforen is de moeilijkheid om rode persistente luminescentie te verkrijgen via  $\text{Eu}^{2+}$ -dopering.  $\text{Eu}^{2+}$  als activator is echter succesvol gebleken in groene en blauwe persistente fosforen. Zoals reeds vermeld ligt één van de toepassingsgebieden van persistente luminescentie in het gebied van veiligheidssignalisatie. In een noodsituatie of stroomonderbreking kan deze noodsignalisatie op een zeer energie-efficiënte manier worden aangewend. Het idee is dat het persistent luminescent signalmateriaal door het omgevingslicht wordt geëxciteerd en in geval van nood gedurende aanzienlijke tijd licht emitteert. De meest gekende noodsignalisatie waarin een persistente fosfor wordt gebruikt, is bij de aanduiding voor een nooduitgang in de typisch groene kleur (figuur 2.4). Het is hierbij nuttig om ook over een rode persistente noodsignalisatie te beschikken omdat de rode kleur op natuurlijke wijze aanduidt dat een bepaalde zone niet toegankelijk is. Rood wordt bijvoorbeeld in het verkeer immers gerelateerd aan stoppen. De breedbandige emissie van  $\text{Eu}^{2+}$  is sterk afhankelijk van het gastmateriaal. Er ontstaat immers een roodverschuiving (red shift) door een zogenaamde centroid shift en door de sterkte van het kristalveld dat werkt op het ion [21]. De mate van roodverschuiving hangt af van de precieze samenstelling van het gastmateriaal en van de coördinatie van  $\text{Eu}^{2+}$  in het rooster. De mate van roodverschuiving bij  $\text{Eu}^{2+}$  als activator is onvoldoende om een rode persistente fosfor te bekomen. Om langdurige rode persistentie te bekomen worden vaak andere luminescente dopanten gebruikt, zoals bv.  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$  [22] of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$  [23]. Het onderzoek naar niet- $\text{Eu}^{2+}$  gedopeerde componenten wordt dan ook voornamelijk gedreven door de zoektocht naar intense rode persistente fosforen. Nog andere rood of infrarood emitterende materialen zijn  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$  [24],  $\text{Ca}_2\text{Si}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$  [25],  $\text{MgSiO}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  [26] en  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$  [13] [27]. Eventueel kunnen ook op andere manieren blauwe of groene persistente fosforen aangewend worden om rode persistente luminescentie te verkrijgen.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , een intense groene persistente fosfor, werd in deze gecombineerd met silica nanodeeltjes om via een kleurconversieproces rood licht te verkrijgen [28] en  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  werd hier toe gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  [29]. Deze opsomming geeft een idee van welke rode persistente fosforen beschikbaar zijn.

Bepaalde fosforen werden echter specifiek gesynthetiseerd met het oog op een eventuele beeldvormingstoepassing. Een eerste poging om een persistent luminescent materiaal te gebruiken in een levend organisme vond plaats in 2007 [9].  $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,9}\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  nanodeeltjes werden hierbij geïnjecteerd in muizen. Deze fosfor emitteert bij 690 nm, maar de persistente eigenschappen zijn onvoldoende om een langdurige meting mogelijk te maken. Een betere persistentie werd bekomen in 2012 met  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+},\text{Pr}^{3+}$ . Deze fosfor emitteert bij 685 nm en werd voorgesteld als nieuw materiaal voor in vivo medische beeldvorming. De nanodeeltjes geven meer lichtoutput dan de voorgaande fosfor [30]. In datzelfde jaar werd nog een ander materiaal voorgesteld voor in vivo medische beeldvorming:  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ .

Deze fosfor heeft een minder gunstige emissiegolflengte, namelijk 620 nm, en dus een verhoogde weefselattenuatie, maar heeft een gunstige langdurige nalichtingstijd [31]. Recent is de interesse voornamelijk verschoven naar persistente fosforen met transitie-metaal activators, zoals  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Cr}^{3+}$ .  $\text{Mn}^{2+}$  als activator is uiterst interessant om luminescentie met lange golflengte te verkrijgen. In octahedrische sites vertoont  $\text{Mn}^{2+}$  immers gele tot rode lichtemissie [15]. In de volgende paragraaf wordt dieper ingegaan op  $\text{Cr}^{3+}$  als activator.  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$  is een voorbeeld van een dergelijke fosfor. Deze emitteert bij 716 nm en kan gestimuleerd worden door zichtbaar of nabij-infrarood licht [32]. Dit is een gunstige eigenschap voor medische beeldvormingstoepassingen. In deze masterthesis zal echter  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  van naderbij worden bekeken, waarover voor het eerst door Bessière et al. werd gerapporteerd [33]. Deze fosfor emitteert tussen 650 en 730 nm en er werden reeds verschillende succesvolle pogingen ondernomen om deze fosfor te verbeteren. Dit materiaal zal dan ook een uitstekend startmateriaal zijn voor deze masterthesis.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  werd ook reeds succesvol in muizen ingebracht [34]. Voor andere rood-infrarood persistente fosforen geactiveerd met transitie-metaal elementen wordt verwezen naar de literatuur [19].

## 2.4 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

Recent is er een tendens om transitie-metaal elementen ( $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$ ) te gebruiken als activator i.p.v. zeldzame aarde elementen in rode fosforen [19]. Door de in 2007 voorgestelde in vivo beeldvormingstechniek nam het belang van rode persistente fosforen toe. Alternatieve dopanten moesten gevonden worden doordat de meest gebruikte dopant, namelijk  $\text{Eu}^{2+}$ , ontoereikend bleek om rode fosforen te bekomen. De meeste  $\text{Cr}^{3+}$  geactiveerde gastmaterialen zijn gallaten. Deze materialen vertonen immers genoeg valniveaus met gepaste diepte om persistente luminescentie op kamertemperatuur mogelijk te maken. Gastmaterialen met gelijkaardige kristalstructuur, zoals  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  met  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , bezitten veel diepere valniveaus en zijn niet geschikt voor persistente luminescentie [35].  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  en verwante gastmaterialen met de spinelstructuur zijn het populairst [33].

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  heeft de spinelstructuur met ruimtengroep  $O_h^7$  (Fd3m). Hierbij bevinden de  $\text{Zn}^{2+}$  ionen zich in de tetrahedrische sites ( $T_d$ ) en  $\text{Ga}^{3+}$  in de octahedrische sites ( $D_{3d}$ ) [36].  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  heeft grotendeels een normale spinelstructuur, zoals hierboven beschreven. Het is echter ook mogelijk dat het deels een inverse spinelstructuur bezit waarbij er een gedeeltelijke uitwisseling plaatsvindt tussen  $\text{Zn}^{2+}$ -ionen in de tetrahedrische sites en  $\text{Ga}^{3+}$ -ionen in de octahedrische sites [37].  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  is in het bijzonder zeer geschikt om gedopeerd te worden met  $\text{Cr}^{3+}$ .  $\text{Cr}^{3+}$  heeft immers dezelfde ionaire straal als  $\text{Ga}^{3+}$  in de octahedrische coördinatie ( $0.62\text{Å}$ ) [38]. Verwerkt in zinkgallaat emitteert  $\text{Cr}^{3+}$  na excitatie bij 695 nm via de  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  overgang [39]. Dit ligt in het gebied van minimale weefselabsorptie en dat maakt van deze samenstelling een geschikte kandidaat voor in vivo medische beeldvorming. De emissie golflengte ligt m.a.w. binnen het zogenaamde optische venster van weefsels. Ook wat betreft excitatie heeft  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  interessante eigenschappen.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  heeft immers excitatiebanden tussen 300 en 580 nm en kan dus in een groot deel van het optische gebied geëxciteerd worden. De meest efficiënte excitatie bevindt zich wel in het UV-gebied.

Verschiedende pogingen werden reeds ondernomen om de persistente luminescentie te verbeteren. In een medische beeldvormingstechniek moet de fosfor die ingebracht wordt immers langdurig kunnen gedetecteerd worden. Zonder verdere aanpassingen heeft  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  een nalichtingstijd van meer dan een uur [7]. Een mogelijkheid is door  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Ge}^{4+}$  te sub-

stitueren in de plaats van  $\text{Ga}^{3+}$  door  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$  te produceren [40]. De persistente luminescentie wordt hierbij aanzienlijk verbeterd doordat Ge-ionen bijkomende defecten geven die functioneren als efficiënte vallen. Een andere manier is om  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  te codoperen met  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  waardoor de persistente luminescentie ook hier verbeterd wordt. Er is een belangrijk verschil tussen legeringen en codopering. Dit verschil ligt in de aard van de valniveaus. Waar door het construeren van een legering nieuwe valniveaus gecreëerd worden, daar blijven de vallen ongewijzigd bij codopering. Het mechanisme van de lichtemissie verloopt echter anders. In hoofdstuk 3 wordt hier dieper op ingegaan.

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  werd reeds succesvol als nanomateriaal in muizen ingebracht [34]. Hierbij werd geen significante cellulaire toxiciteit aangetroffen. Ook vertoonde  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nog steeds persistente luminescentie in nanovorm. Gepaste oppervlaktepassivatie m.b.v. functionele groepen van de nanodeeltjes kan leiden tot een verbetering in bepaalde biomedische toepassingen, zoals tumoropsporing. Verder blijkt ook dat cellen de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ -nanodeeltjes kunnen opnemen, zodat hun distributie in vivo kan gevolgd worden. Ook werd bijvoorbeeld aangetoond dat  $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Pr}^{3+}$  nanodeeltjes een gunstige biocompatibiliteit hebben [41].

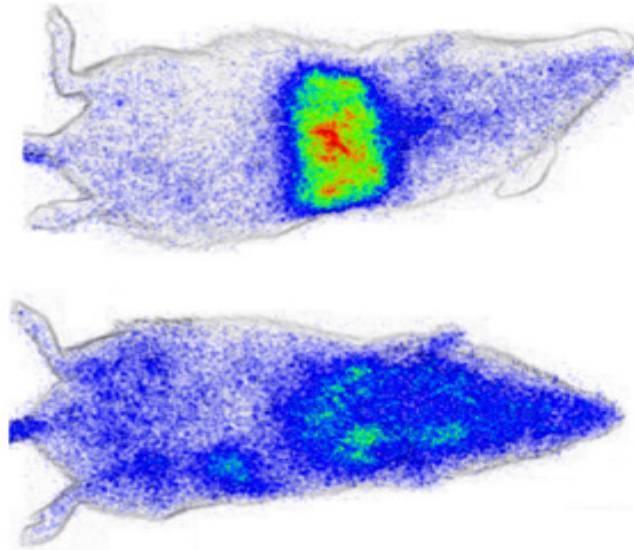
Het voorgaande maakt duidelijk waarom het onderzoek naar  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  recent in interesse is gestegen en uitgebreid getest wordt als fosfor voor een medische beeldvormingstechniek. Het vertoont immers een lange persistente luminescentie, die reeds succesvol verlengd kon worden. Daarbovenop heeft  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  de mogelijkheid om geëxciteerd te worden bij golflengten in het optische gebied. Verder emitteert het ook licht in het juiste golflengtegebied om door dierlijk weefsel te propageren. De fosfor is ook chemisch stabiel en niet toxisch.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  werd immers reeds succesvol ingebracht in levende muizen als nanomateriaal waarbij het diens luminescente eigenschappen behield. Al deze zaken zorgen ervoor dat  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  voldoet aan de vereisten van een fosfor voor in vivo medische beeldvorming, zoals uiteengezet in paragraaf 2.1. Voor het achterhalen van de interessante eigenschappen voor een medische beeldvormingstoepassing was  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  wegens de uitstekende chemische en thermische stabiliteit het uitgelezen gastmateriaal voor plasma en field emission displays (FED) [42].

## 2.5 Nanodeeltjes

Op heden vindt er veel onderzoek plaats naar toepassingen in nanotechnologie. Door de kleine afmetingen van de gebruikte structuren ontstaan immers nieuwe fenomenen die kunnen leiden tot nieuwe gebruiksmogelijkheden. Een groot toepassingsdomein is de gezondheidszorg, maar er zijn ook toepassingsmogelijkheden in informatie- en communicatietechnologie, chemie, energie en milieu. Binnen de gezondheidszorg kan nanotechnologie gebruikt worden voor in vitro diagnostica, als afgiftesysteem voor medicijnen of als artificieel weefsel. Nog andere toepassingen zijn mogelijk [43].

Met het oog op in vivo medische beeldvormingstoepassingen zijn deeltjes met submicron afmetingen noodzakelijk om een goede distributie in het lichaam te krijgen [44]. Afhankelijk van het beoogde doel zijn deeltjes met een andere diameter vereist. Deeltjes groter dan 100 nm zijn geschikt om de lever of de milt te bereiken. Deeltjes rond de 10 nm dienen daarentegen eerder om de nieren te bereiken. Grotere nanodeeltjes, tot boven 400 nm, kunnen dan weer worden gebruikt om tumorweefsel te bereiken. Om cellen binnen te dringen zijn deeltjes van 25-30 nm het meest geschikt [45]. Naast deeltjesgrootte is ook oppervlaktelading van groot belang om op een efficiënte manier de beoogde bestemming in het lichaam te bereiken

[46]. Nanodeeltjes kunnen ook gefunctionaliseerd worden met andere moleculen. Dit om hun oppervlakte-eigenschappen te wijzigen. Dit kan zijn om de wateroplosbaarheid te verbeteren of om een specifieke target efficiënter te bereiken of om er makkelijker mee te koppelen. Een voorbeeld van een dergelijke oppervlakte functionaliteit wordt gegeven in figuur 2.5. De figuur toont de biodistributie van  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$  met verschillende oppervlaktefunctionalizatie vijftien minuten na injectie. PEG verwijst naar polyethyleenglycol en is gekend voor zijn hydrofiel karakter en lange circulatietijd [47]. In dit geval vertoont de PEG-functionalizatie een betere biodistributie dan de OH-functionalizatie.



Figuur 2.5: Distributie nanodeeltjes met andere oppervlakte functionaliteit. Boven: met OH-oppervlaktefunctionalizatie. Onder: met PEG-oppervlakte functionalizatie [31].

Er bestaan verschillende soorten nanodeeltjes die kunnen gebruikt worden in medische beeldvorming. In wat volgt wordt een kort overzicht gegeven van enkele soorten nanodeeltjes die kunnen toegepast worden in medische beeldvormingstechnieken. Het is enkel de bedoeling een klein overzicht te geven van welke types nanodeeltjes tegenwoordig onderzocht worden. Voor meer informatie wordt verwezen naar de literatuur [48].

Goud nanodeeltjes kunnen, door hun hoog atoomgetal en hoge x-stralen absorptiecoëfficiënt, gebruikt worden als contrastmiddel in CT-scans om tumoren te detecteren [49]. Er zijn robuuste en gemakkelijke methoden beschikbaar om goud nanodeeltjes te produceren met daarbij goede controle over de deeltjesgrootte. Ook persistente luminescente nanodeeltjes kunnen gebruikt worden in detectie van tumoren. Het grote voordeel hierbij is dat er geen ioniserende straling vereist is, wat wel het geval is bij een CT-scan. Een nadeel kan zijn dat de resolutie die gehaald kan worden met een techniek m.b.v. een persistente fosfor niet vergelijkbaar is met die bij een CT-scan. Computertomografie (CT) heeft immers al vele jaren van onderzoek ondergaan. De eerste klinische CT-scanner dateert al van 1973 en sindsdien werd door de toenemende rekenkracht van computers veel vooruitgang geboekt. Een beeldvormingstechniek op basis van een persistente luminescente fosfor staat nog in haar kinderschoenen.

Quantum dots (QD's) zijn fluorescente halfgeleider nanokristallen met een brede absorptieband en een fijne emissielijn. Het emissiemaximum kan daarbovenop nog verschoven worden doordat de grootte van de bandgap varieert bij veranderende afmeting van het kristal. QD's

zijn het meest gelijkend op het materiaal dat onderzocht wordt in deze masterthesis. Het grote verschil is dat QD's halfgeleiders zijn die niet hoeven gedopeerd te worden om luminescent te worden. Hun bandgap is immers van die aard dat emissie van zichtbaar licht mogelijk is. Verder vertonen zij geen persistente luminescentie. Een voordeel van een QD is dat de golflengte van het geëmitteerde licht gevarieerd kan worden met de afmeting van de QD. Dit maakt van QD's een veelzijdig materiaal voor verschillende soorten toepassingen. Ook kunnen ze geëxciteerd worden in het zichtbare deel van het spectrum. Dit is voordelig met het oog op eventuele excitatie wanneer de fosfor reeds in het lichaam is ingebracht. Het afwezig zijn van persistente luminescentie maakt hen echter ongeschikt voor een langdurige in vivo detectie van de lichtemissie, wat wel mogelijk is bij een persistent materiaal.

Op een soortgelijke manier worden ijzeroxide nanodeeltjes gebruikt in MRI (Magnetic Resonance Imaging) als goud nanodeeltjes in CT, namelijk als contrastmiddel. MRI is gebaseerd op het gedrag en de interactie van protonen in een magnetisch veld. Het laat in tegenstelling tot CT een beter contrast toe tussen zachte weefsels en maakt geen gebruik van ioniserende straling waardoor het ook een niet-invasieve beeldvormingstechniek is. T.o.v. een beeldvormingstechniek op basis van een persistent luminescent nanomateriaal heeft MRI, net zoals CT, reeds een lange geschiedenis van verdere optimalisatie achter de rug. Reeds in 1977 werd een prototype ontwikkeld.

Indien een medische in vivo beeldvormingstechniek op basis van een persistente fosfor volledig kan uitgewerkt worden en werkelijk kan toegepast worden in de medische sector komt het terecht binnen een gamma van andere reeds bestaande technieken. Binnen een medische wereld die steeds meer op maat van de patiënt begint te werken, is er zeker plaats voor een dergelijke nieuwe techniek. Op basis van wat men wil onderzoeken en met welke resolutie dit nodig geacht wordt, kan gekozen worden voor deze nieuwe techniek. Ook kostprijs, tijd, gebruiksgemak en wensen van de patiënt kunnen hierbij een rol spelen.



# Hoofdstuk 3

## Experimentele Methoden

### 3.1 Synthese

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  werd gesynthetiseerd d.m.v. een vastestofreactie. Een vastestofreactie verloopt via een diffusiereactie. In de meest algemene methode worden stoichiometrische hoeveelheden van de reactanten gemengd in een agaat vijzel. Dit mengsel in poedervorm wordt daarna geplaatst in een oven waardoor de chemische reactie tussen de reactanten kan plaatsvinden en het gewenste reactieproduct kan bekomen worden. De reactanten om  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  te vormen zijn  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar 99.99 %),  $\text{ZnO}$  (Alfa Aesar 99.0 %) en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar 99.975 %). Het poeder wordt verhit gedurende 6 u bij 1300 °C.

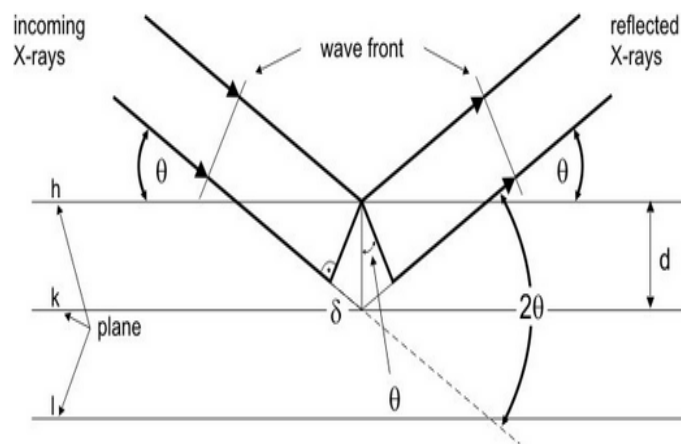
Een andere mogelijke synthesemethode is een sol-gel synthese. Transitiemetaalzouten (precursoren), meer bepaald nitraten, worden in oplossing gemengd. Een chemische reactie tussen de precursoren vindt plaats door een complexeringsmiddel, wat in dit geval citroenzuur is, toe te voegen. Na reactie in de vloeistoffase wordt een zogenaamde sol bekomen. De gewenste structuur wordt bekomen door het oplosmiddel te laten verdampen. Het oplosmiddel is in dit geval water. Door de gevormde gel tot slot op te warmen in een oven worden de restanten afkomstig van het complexeringsmiddel in de vorm van  $\text{CO}_2$  verwijderd. Dit is een calcinatiestap. Wat overblijft is dan de gewenste structuur. De eigenschappen van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  gevormd via deze methode worden vergeleken met een vastestofsynthese.

Naast een vastestofreactie of een sol-gel synthese zijn nog andere synthesemogelijkheden beschikbaar. Een hydrothermale synthese bijvoorbeeld werd reeds toegepast om  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  op nanoschaal te bekomen [50]. Hierbij worden zinksulfaat, galliumsulfaat en chroomsulfaat gebruikt als startmaterialen. Gepaste hoeveelheden hiervan worden opgelost in gedestilleerd water en met een waterige oplossing van ammonium samengevoegd. De oplossing wordt afgesloten en verhit. De precipaten gevormd onder deze hydrothermale omstandigheden worden snel gekoeld en uitgewassen met gedestilleerd water en daarna uitgedroogd. Dit beschrijft een andere methode om  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  te bekomen, maar werd niet toegepast in deze masterthesis.

### 3.2 X-Stralen Diffractie

Kristalstructuren kunnen onderzocht worden via X-stralen diffractie (XRD). Het is immers belangrijk na te gaan of het gevormde  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  de verwachte structuur heeft. Er wordt gewerkt via een  $\theta - 2\theta$  diffractometer, meer bepaald een D5000 diffractometer (Siemens). De werking van een dergelijke diffractometer staat schematisch weergegeven in figuur 3.1. Met

behulp van de Bragg diffractievoorwaarde,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , kan hiermee dan informatie worden bekomen over de structuur van het sample, wat in dit geval een poeder is. In de formule staat  $n$  voor een geheel getal dat de orde van de diffractie weergeeft,  $\lambda$  voor de golflengte van de inkomende x-stralen,  $d$  voor de afstand tussen de vlakken in het kristalrooster en  $\theta$  voor de diffractiehoek, de hoek tussen de inkomende x-stralen en de vlakken. X-stralen worden gediffracteerd op het rooster en via het opmeten van deze diffractiehoeken en intensiteiten kan de periodiciteit van het rooster bepaald worden en kunnen de diffractiepieken geïndiceerd worden. Deze experimentele data worden vergeleken met referentiegegevens afkomstig van de ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) in samenwerking met het NIST (National Institute of Standards and Technology) in het softwarepakket FindIt.



Figuur 3.1: Werking van een  $\theta - 2\theta$  diffractometer.

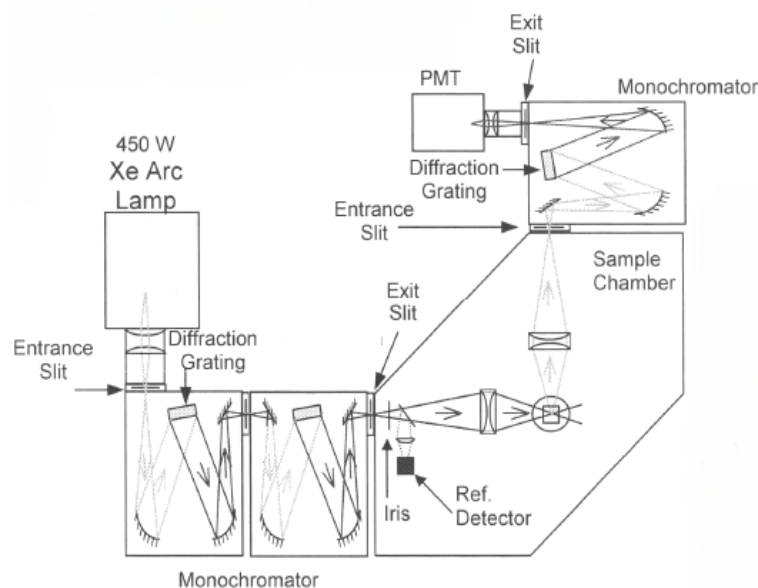
### 3.3 Emissie- en Excitatiespectrum

Het emissie- en excitatiespectrum zijn de standaard zaken die opgemeten worden bij een luminescent materiaal. Het is immers belangrijk om zowel het emissiespectrum als het excitatiespectrum te kennen omdat ze de belangrijkste rollen spelen in de uiteindelijke toepassing. Daarom moet goed geweten zijn bij welke golflengten  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  kan geëxciteerd worden en bij welke ze emitteert. Via een Edinburgh Instruments FS920 fluorescentie spectrometer kunnen emissie- en excitatiespectra opgemeten worden. Combinatie van een xenonboog en monochromators laten excitatie toe tussen 250 en 900 nm. Twee detectoren zijn beschikbaar voor detectie van lichtemissie tussen 300 en 1650 nm. Een emissiespectrum wordt bekomen door te exciteren bij een welbepaalde golflengte en de emissie op te meten bij variërende emissiegolflengte. Een excitatiespectrum wordt op een gelijkaardige manier opgemeten. In dit geval wordt de emissie vastgezet bij een welbepaalde golflengte en wordt de excitatiegolflengte gevarieerd. Wat in feite opgemeten wordt in dergelijke metingen is het fluorescente spectrum en niet het persistente spectrum. Deze kunnen immers verschillend zijn. Een persistent emissiespectrum kan worden opgemeten door langdurig te exciteren bij een bepaalde golflengte en de meting pas te starten wanneer de excitatie wordt verwijderd. Indien de afterglow langdurig is en dus niet te snel afneemt in intensiteit kan er toch een betrouwbaar persistent emissiespectrum worden verkregen. Figuur 3.2 toont een schematische voorstelling van de werking van een Edinburgh Instruments FS920 fluorescentie spectrometer. Het licht van de xenonboog propageert doorheen twee monochromators om de juiste golflengte te selecteren die het sample exciteert. Het licht



afkomstig van het sample propageert op zijn beurt ook doorheen een monochromator. Verder kan via een combinatie van spleten (slits) een maximale resolutie bereikt worden.

Om intensiteiten kwantitatief met elkaar te kunnen vergelijken wordt een integrerende sfeer-opstelling gekoppeld aan een Princeton Instruments ProEM1600 detector. Dit instrument laat in tegenstelling tot de FS920 fluorescentie spectrometer een meer gestandaardiseerde meting toe. Het opmeten van een excitatiespectrum is echter niet mogelijk, maar emissiespectra van verschillende samples kunnen wel met elkaar vergeleken worden. De integrerende sfeer zorgt immers voor een uniform verstrooiingseffect. Door de diffuse witte reflecterende coating, die binnenin is aangebracht, worden lichtstralen die een punt raken van het oppervlak gelijk verdeeld over alle andere punten. Effecten van de richtingsafhankelijkheid van het licht worden hierdoor geminimaliseerd. In principe wordt dus al het uitgestuurde licht gecollecteerd en zo gedetecteerd. Een dergelijke opstelling laat toe om de quantumefficiëntie van luminescentie te bepalen, gedefinieerd als de verhouding van het aantal uitgestuurde fotonen t.o.v. het aantal ingestuurde fotonen (externe quantumefficiëntie) of het aantal geabsorbeerde fotonen (interne quantumefficiëntie). Deze berekening werd echter niet uitgevoerd.



Figuur 3.2: Schematische voorstelling van de werking van een Edinburgh Instruments FS920 fluorescentie spectrometer.

### 3.4 Reflectiespectrum

Er kunnen ook reflectiespectra opgemeten worden van de samples. Hiervoor is een UV-VIS-NIR spectrofotometer Varian Cary 500 beschikbaar. Om de reflectie te meten wordt een integrerende sfeer gebruikt met een bereik van 200 - 2000 nm. Een reflectiespectrum kan informatie geven over de ligging van de bandgap en andere absorptiebanden. De pieken in het excitatiespectrum komen in goede mate overeen met de ligging van de absorptiebanden in een reflectiespectrum. Een zwakke lichtemissie kan veroorzaakt worden door een lage mate van absorptie of door een hoog aandeel aan niet-radiatieve vervalkanalen. Een reflectiespectrum kan hier, meer dan een excitatiespectrum, informatie over geven.

## 3.5 Afterglow

De nalichtingstijd is een belangrijke waarde met het oog op een toekomstige beeldvormingstoepassing. Het is immers van belang dat deze zo groot mogelijk is om de hoeveelheid reëxcitatie te vermijden. Om de nalichtingstijd op te meten wordt een ILT1700 gekalibreerde fotometer gebruikt. Het sample wordt gedurende 5 minuten belicht met een ongefilterde xenonboog bij 1000 lux. De afterglow van de samples kan gemeten worden in radiantie of in luminantie. Er wordt opgemeten in luminantie indien gebruik wordt gemaakt van een fotopische of scotopische filter die de gemeten lichtoutput corrigeert voor de gevoeligheid van het menselijk oog. De samples worden echter opgemeten in radiantie, wat een meer fysische grootheid is dan luminantie. Rekening houdend met de industriële standaard, nl. een samplegrootte van 1 bij 1 inch, wordt een resultaat in  $\text{W sr}^{-1} \text{m}^{-2}$  bekomen. De nalichtingstijd is een nogal arbitrair begrip. Zoals reeds vermeld in paragraaf 2.2 wordt meestal een onderlimiet genomen van  $0.30 \text{ mcd/m}^2$ , als het resultaat wordt uitgedrukt in luminantie, zoals vaak gebruikt in de industrie. Een uitdrukking in luminantie is nuttig om een bepaalde persistente fosfor te kunnen vergelijken met andere fosforen.

Het persistente verval kan verder ook gekarakteriseerd worden door een exponentiële functie, een combinatie van exponentiële functies of een machtswet. Om een uitspraak te kunnen doen over het persistente verval, en de snelheid ervan, is het zinvoller om de helling van het verval in een log-log plot te bepalen. De meest eenvoudige methode is via een exponentiële vervalcurve. Dit is eerste orde kinetiek [51]. Indien de temperatuur  $T$  constant blijft, wordt deze gegeven door  $I(t) = I_0 \exp(-tp)$  met  $p$  de waarschijnlijkheid dat een val kan leeggemaakt worden. Dit wordt gegeven door  $p = s \cdot \exp(-E_T/(kT))$ , hierbij is  $s$  de frequentiefactor, namelijk het aantal keren dat een elektron probeert te ontsnappen, en  $E_T$  het energieniveau van de val. De frequentiefactor heeft een waarde van de orde  $10^{10}/\text{s} - 10^{12}/\text{s}$ . Hogere orde kinetiek is ook mogelijk. Tweede orde kinetiek heeft als bijkomende aanname dat een elektron dat reeds uit een val ontsnapt is terug ingevangen kan worden [52]. Staarten van vervalcurves vertonen vaak een dergelijk  $t^2$  gedrag. Sommige vervalcurves zijn niet onder te brengen onder eerste of tweede orde kinetiek. Voor dergelijke curves bestaat er zoiets als algemene orde kinetiek [53]. Dit komt bijvoorbeeld voor wanneer twee elektronen zich in dezelfde val bevinden. Het is gebleken dat  $I(t) = I_0/(1+t/\tau)^b$  een goede beschrijving van de vervalcurve geeft [54]. Hierin is  $\tau$  de tijd nodig om een valniveau leeg te maken.  $\tau$  is gerelateerd aan de waarschijnlijkheid  $p$  om een val leeg te maken via  $\tau = 1/p$ , en m.a.w. dus aan de valdiepte. Dit energieniveau kan worden afgeleid uit een TL-spectrum. Deze formule laat immers toe de vervalcurve te karakteriseren met een enkele parameter  $b$  en geeft een goede fit in een log-log plot. Hoe groter  $b$ , hoe steiler de curve en hoe sneller het intensiteitsverval.

## 3.6 Thermoluminescentie

Bij thermoluminescentie (TL) wordt de afterglow opgemeten bij steeds stijgende temperaturen. Alvorens de meting te starten wordt het sample geëxciteerd bij een bepaalde golflengte. Hierdoor worden de valniveaus gevuld. Afhankelijk van de energieniveaus van de vallen is een hogere temperatuur vereist om deze te ledigen. Het ledigen van een val uit zich in het TL-spectrum als een piek in de intensiteit van de afterglow. Hierdoor kunnen de energieniveaus van de vallen worden bepaald. Een meting van de thermoluminescentie (TL) kan interessant zijn om na te gaan wat het energieniveau is van de vallen, of alleszins toch om hiervan een schatting te maken. Belangrijker is om na te gaan of aanpassingen in het gastrooster, onder

de vorm van het introduceren van nieuwe dopanten, het gebruiken van een andere dopantconcentratie of het reduceren tot de submicronschaal een effect heeft op de ligging van de TL-piek(en) en dus of nieuwe defecten, met bijhorende energieniveaus die kunnen fungeren als vallen, worden geïntroduceerd in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . Een dergelijke vergelijking werd echter niet uitgevoerd. De TL-meting is beperkt gebleven tot  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  met een dopantconcentratie van 1 %. Hiervoor wordt een schatting van de energie van het valniveau opgegeven. Om deze meting uit te voeren wordt het sample geplaatst in een hiervoor voorziene opstelling die een meting toelaat bij steeds stijgende temperaturen. Het licht wordt gedetecteerd via een Princeton Instruments ProEM1600 detector die aan de opstelling gekoppeld is. Verschillende LEDs zijn beschikbaar om het TL-gedrag te onderzoeken bij een variërende golflengte.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  wordt geëxciteerd bij 370 nm en bij 415 nm en opgemeten bij een temperatuur tussen 0 °C en 100 °C met een opwarmingssnelheid van 12 °C/min.

Om het valniveau  $E_T$  te bepalen bestaan er verschillende methoden. Het is echter niet de bedoeling een zeer uitgebreide analyse te doen van de TL-spectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . Vandaar wordt er gekozen om een methode te gebruiken gebaseerd op de temperatuur bij het maximum om  $E_T$  te bepalen. Deze gaat uit van eerste orde kinetiek, dat uiteengezet werd in paragraaf 3.5, nl. dat  $p = s \cdot \exp(-E_T/(kT))$ . Bij de piektemperatuur in het TL-spectrum,  $T_m$ , wordt aangenomen dat de waarschijnlijkheid  $p = 1$  om uit de val te ontsnappen. M.a.w. wordt bekomen dat  $E = kT_m \ln(s)$ . Uitgaande van een constante  $s$  van ongeveer  $10^{10}/\text{s}$  resulteert dit in  $E = 23kT_m$  of  $E = T_m/500$  [55]. De frequentiefactor  $s$  is echter geen zuiver constante waarde en ook met de opwarmingssnelheid  $\beta$  wordt hier geen rekening gehouden. Een hogere opwarmingssnelheid zorgt voor een hogere ontvolkingssnelheid van de vallen en dus tot een lagere piekintensiteit, maar ook tot een verschuiving van de piek naar een wat hogere temperatuur. Dit heeft effect op het bepalen van het valniveau. Voor andere, meer geavanceerde, methoden wordt verwezen naar een thermoluminescentie handboek [56].

### 3.7 Nanodeeltjes

Via een vastestofreactie worden typisch deeltjes bekomen van een gemiddelde grootte van enkele micron. Het bulkmateriaal moet omgevormd worden tot submicron afmetingen. Dit is van belang met het oog op een eventuele toekomstige medische toepassing, zoals reeds vermeld in paragraaf 2.1. Er zijn verschillende manieren om dit te doen. Een mogelijkheid is om te werken via gepulste laser ablatie in oplossing. Dit houdt in dat nanodeeltjes m.b.v. een laser als het ware uit het bulkmateriaal geschoten worden. In deze masterthesis wordt een methode gebruikt waarbij op een kortere periode meer nanomateriaal verkregen wordt, dit is via malen in oplossing. Hierbij wordt het bulkmateriaal in oplossing (wet grinding) ingebracht in een planetaire ballenmolen met maalballen. Het oplosmiddel is gedestilleerd water. Ook andere solventen, zoals alcohol, zouden eventueel gebruikt kunnen worden op voorwaarde dat dit de structuur van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  niet wijzigt. Deze maalpot bevindt zich eccentricch op het draaiwiel van de planetaire ballenmolen. De richting van de beweging van het draaiwiel is tegengesteld aan dat van de draaipot. De maalballen in de maalpot zijn alsgevolg onderhevig aan een rotationele beweging en hebben een verschillende snelheid t.o.v. de maalpot. Dit verschil in snelheid zorgt voor grote wrijvingskrachten op het bulkmateriaal wat een hoge en effectieve graad van groottereductie met zich mee brengt. Het instrument hiervoor gebruikt is een Retsch PM100 planetaire ballenmolen. In figuur 3.3 is deze weergegeven. De ultieme fijnheid, die volgens het bedrijf zelf, hiermee bereikt kan worden, ligt onder 0.1  $\mu\text{m}$ . Vermits het uiteindelijke poeder een verzameling is van grote en kleinere deeltjes kan een centrifugering toegepast worden om

de kleine van de grote te scheiden. Hierdoor kan de gemiddelde deeltjesgrootte gereduceerd worden. Hierbij wordt  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  toegevoegd aan een 0.01 M NaOH-oplossing. Om het oplosproces te versnellen wordt deze oplossing geplaatst in een ultrasoonbad. Daarna wordt gedurende 2 min bij 2000 toeren per minuut (tpm) gecentrifugeerd om de grote deeltjes af te scheiden. Daarna wordt gecentrifugeerd gedurende 5 min bij 4300 tpm om de kleinste deeltjes te onttrekken uit het gevormde supernatans, de vloeistof gevormd boven de neergeslagen grotere deeltjes.

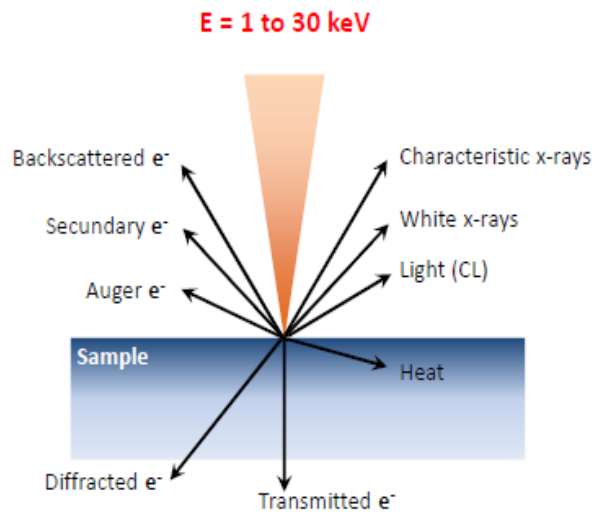


Figuur 3.3: Een Retsch PM100 planetaire ballenmolen.

### 3.8 Scanning Elektronenmicroscop

Via een scanning electronenmicroscop (SEM) kan een beeld gevormd worden door een gefocuseerde bundel elektronen te scannen over het oppervlak van een sample. Hiervoor wordt een Hitachi S3400N SEM gebruikt. De resolutie die bereikt kan worden is hoger dan die van een lichtmicroscop, doordat elektronen een kleinere karakteristieke golflengte hebben dan fotonen in het zichtbare gebied (VIS-fotonen). Een schematische voorstelling van de werking van een SEM staat weergegeven in figuur 3.4. De elektronenbundel interageert met het materiaal waarbij voornamelijk secundaire elektronen en teruggestrooide (backscattered) elektronen vrijkomen, alsook karakteristieke X-stralen en licht door cathodeluminescentie.

Cathodeluminescentie is het vrijkomen van fotonen met een golflengte in het zichtbare gebied door de initiële impact van elektronen op het materiaal. Op basis van cathodeluminescentie (CL) kan informatie bekomen worden over de precieze locatie van de lichtemissie. Dit kan bijvoorbeeld van belang zijn in zogenaamde core-shell deeltjes waarbij zowel de emissie van de kern als het oppervlak errond bijdraagt tot het spectrum [57]. Ook kan cathodeluminescentie gebruikt worden om het thermisch gedrag van het materiaal te onderzoeken. Secundaire elektronen worden gebruikt om een beeld te vormen van de topografie van het oppervlak van het sample. Ook teruggestrooide elektronen kunnen hiertoe aangewend worden, maar vermits ze het gevolg zijn van elastische verstrooiing is hun aantal sterk afhankelijk van het atoomgetal van de componenten in het sample. Om deze reden kan op basis hiervan een beeld worden gevormd. De vrijgekomen karakteristieke X-stralen dienen om de distributie van verschillende elementen in een sample in kaart te brengen. Deze techniek heet Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX).



Figuur 3.4: Voorstelling van de werking van een scanning elektronenmicroscop.



# Hoofdstuk 4

## Resultaten

### 4.1 Synthese

Stoichiometrische hoeveelheden van  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  worden met elkaar gemengd in een agaat vijzel. Verder is het ook wenselijk om structurele defecten in te bouwen in het rooster, vermits die aanleiding kunnen geven tot valniveaus. Dit is voordelig met het oog op de persistente luminescentie. Het creëren van een tekort aan  $\text{Zn}^{2+}$  veroorzaakt  $\text{Zn}^{2+}$ -vacatures. Dit zijn structurele defecten die verwacht worden de nalichtingstijd te verlengen [33]. Binnen de eigen onderzoeksgroep werd dergelijk fenomeen echter niet waargenomen. Het kan zijn dat het effect van een dergelijke deficiëntie sterk afhankelijk is van het syntheseproces. Verder is het ook moeilijk om dit op de correcte manier af te wegen wegens de kleine hoeveelheden  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  die telkens geproduceerd wordt. Typisch gaat dit om 0.5 - 1 g. Toch werd er bij elk productieproces, via een vastestofreactie, een tekort aan  $\text{Zn}^{2+}$  van 2 mol% ingebouwd. Er is dus een kleine afwijking van de stoichiometrische hoeveelheden. Het gevormde poeder wordt fijn gestampt en gedeponneerd in een alumina bootje dat in een oven wordt geplaatst. Het poeder wordt verhit gedurende 6 u op 1300 °C onder een atmosfeer van lucht. Het voorgestelde mechanisme voor lichtemissie bij  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  houdt immers in dat de voornaamste emissie afkomstig is van  $\text{Cr}^{3+}$  in een verstoorde omgeving. Deze verstoring bevindt zich in de dichtste naburen onder de vorm van een antisite defect [58]. Dit aangrenzend defect, rond  $\text{Cr}^{3+}$ , is afkomstig van een  $\text{Ga}^{3+}$ -ion dat zich bevindt in een  $\text{Zn}^{2+}$ -site. Dit verklaart waarom het inbouwen van een tekort aan  $\text{Zn}^{2+}$  interessant is, omdat dit meer antisite defecten kan creëren rondom een  $\text{Cr}^{3+}$ -centrum. Bij excitatie komen elektronen, vanuit het grondniveau van de activator, terecht in de valniveaus die gecreëerd zijn door de antisite defecten. Na enige tijd kunnen deze elektronen weer losgelaten worden, waarna ze terechtkomen in het aangeslagen niveau van de activator, waarbij een radiatieve recombinatie kan plaatsvinden. Dit mechanisme werd reeds toegelicht in paragraaf 2.2.

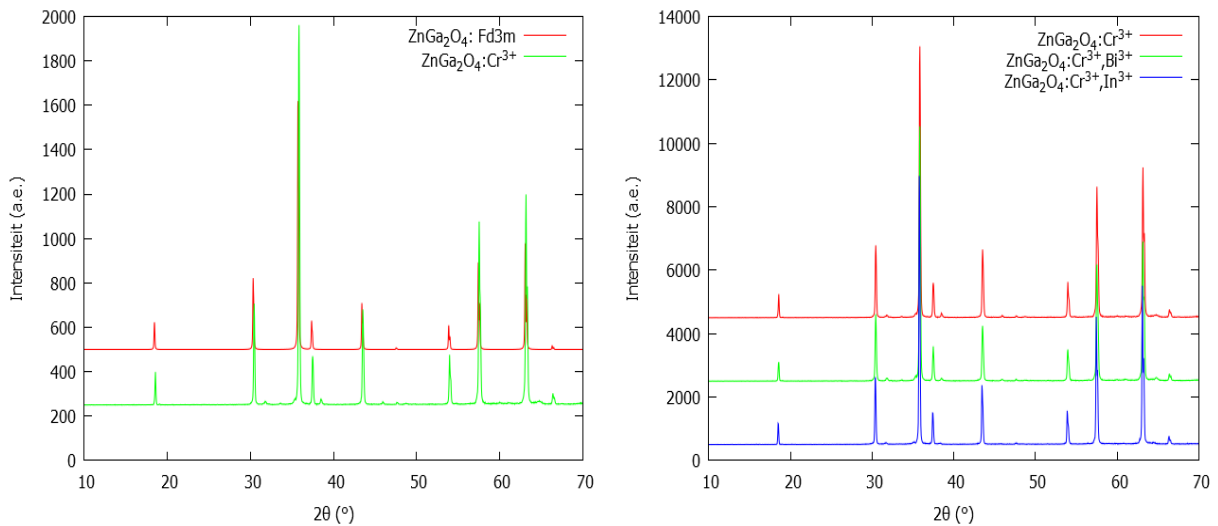
### 4.2 Structuur

Het is belangrijk na te gaan of de syntheseprocedure van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  die gevolgd wordt de verwachte roosterstructuur oplevert, zijnde een spinelstructuur met ruimtengroep  $O^7_h$  ( $\text{Fd}3m$ ), en of het toevoegen van een dopant enig merkbaar effect heeft op het rooster. Verschillende dopanten en codopanten worden getest, namelijk  $\text{Cr}^{3+}$  als luminescent center, met een concentratie van typisch 0.5 of 1 %, en  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$  als mogelijke codopant, met concentraties van 1 %. Deze worden toegevoegd, als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en  $\text{In}_2\text{O}_3$  in poedervorm, aan de vastestofreactie om het effect op de persistente luminescentie te onderzoeken. Verder kan ook de verhittings-

temperatuur worden gevarieerd om het effect daarvan te bekijken. De standaardtemperatuur is 1300 °C en er worden ook samples gesynthetiseerd bij 1200 °C en 1400 °C. Ook wordt er nagegaan of de roosterstructuur gewijzigd is door het omvormen van het bulkmateriaal tot de submicrongrootte. Al deze verschillende samples zijn bereid via een vastestofreactie. Tot slot wordt ook de vergelijking gemaakt tussen deze vastestofsynthese en een sol-gel methode die reeds kort werd toegelicht in paragraaf 3.1.

#### 4.2.1 Vastestofreactie

Op figuur 4.1 is te zien dat de structuur van het sample zeer goed overeenkomt met de referentiestructuur die ook opgemeten werd via x-stralen diffractie en is afkomstig uit de ICS Database [37]. Zowel de positie van de pieken als de intensiteit t.o.v. elkaar zijn zeer gelijkaardig. In het XRD-spectrum van het sample zijn echter nog kleine pieken zichtbaar. Deze piekjes kunnen afkomstig zijn van restmateriaal dat onvolledig aan de reactie kon deelnemen en daardoor achterbleef of van materiaal waarmee het poeder in contact is gekomen. De piekjes bij 31.8 ° en 33.6 ° kunnen om die reden afkomstig zijn van respectievelijk ZnO en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Het piekje bij 38.5 ° zou afkomstig kunnen zijn van aluminium dat afkomstig is van het Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bootje waarin het sample opgewarmd is en die bij 45.9 ° van SiO<sub>2</sub>. Dit is afkomstig van het agaat vijzel dat gebruikt werd om de poeders te vermengen voor de reactie. De piek bij 64.8 ° lijkt dan weer afkomstig van of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De XRD-spectra van de reactanten, ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en SiO<sub>2</sub> werden vergeleken met de restpieken in het spectrum van ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, maar zijn niet expliciet weergegeven [59] [60] [61] [62] [63].

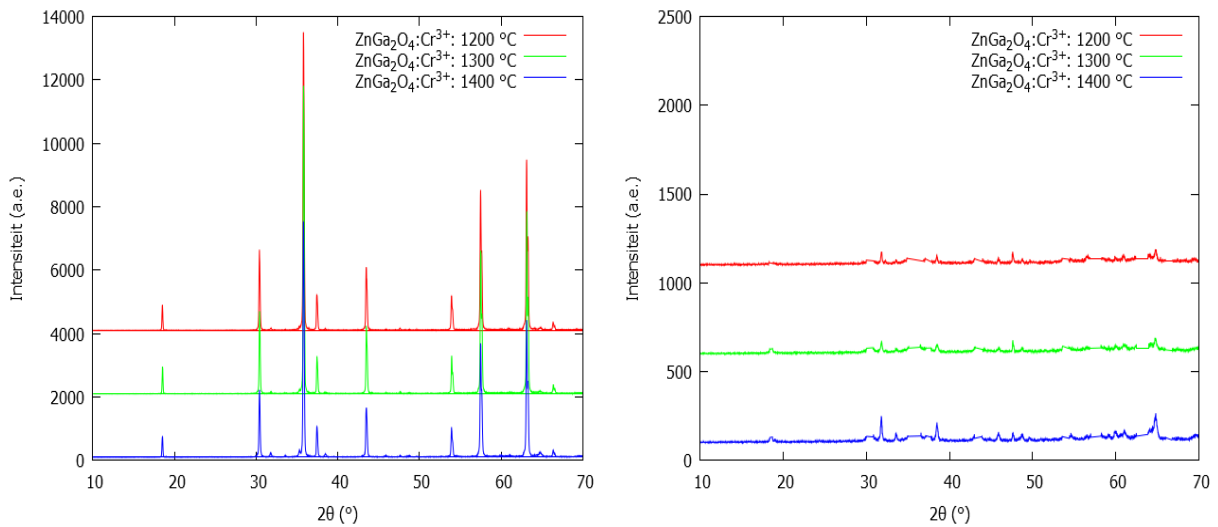


Figuur 4.1: XRD-spectrum van ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> t.o.v. referentiestructuur (links) en ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup> en ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>,In<sup>3+</sup> (rechts) verhit bij 1300 °C.

Het is reeds duidelijk dat opwarmen bij 1300 °C de structuur oplevert die verwacht wordt, maar er zijn toch enkele restpieken. Het kan nuttig zijn om na te gaan of deze restpieken kunnen gereduceerd worden door te verhitten bij een andere temperatuur. Figuur 4.2 toont de XRD-spectra van ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gedopeerd met Cr<sup>3+</sup> verhit bij verschillende temperaturen. Het linkerpaneel toont dat verhitten bij een iets hogere of lagere temperatuur geen enkel effect heeft op de belangrijkste pieken in het spectrum. Het heeft echter wel effect op de restpieken. Het rechterpaneel van de figuur is in feite het linkerpaneel waarbij de restpieken zijn uitvergroot en de hoofdpieken zijn weggelaten. Verhitten bij een hogere temperatuur dan 1300 °C heeft een



minder gunstig effect op de restpieken. Dezelfde pieken zijn aanwezig als in het standaardgeval van 1300 °C, maar ze zijn meer uitgesproken. Verhitten bij een lagere temperatuur dan 1300 °C toont echter weinig verbetering. De restpieken zijn nog steeds aanwezig en van gelijkaardige grootte als bij 1300 °. In een vastestofreactie is de temperatuur van belang. Deze is immers de drijfveer van de chemische reactie, wat in dit geval een diffusiereactie is. Een te lage temperatuur kan ervoor zorgen dat de verschillende reactanten onvoldoende met elkaar kunnen reageren. Een te hoge temperatuur daarentegen kan ervoor zorgen dat het gevormde product weer uit elkaar valt. In beide gevallen is er een gedeelte waarbij restmateriaal achterblijft. Dit geeft een intuïtieve verklaring van het waarnemen van de verschillen in restpieken bij de synthese van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  bij verschillende temperaturen. Een temperatuur rond de 1200-1300 °C lijkt ideaal voor het synthetiseren van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  vermits de restpieken dan tot een minimum beperkt worden. In tabel 4.1 staan de verhoudingen weergegeven van de restpieken bij de verschillende verhittingstemperaturen. Het verhittingsproces, zijnde 6 u bakken op 1300 °C, is dus reeds vrij geoptimaliseerd. Opwarmen bij 1200 °C kan te verkiezen zijn uit bijvoorbeeld energie overwegingen, maar toch wordt er voor gekozen om bij het standaard verhittingsproces te blijven. Wanneer het verhittingsproces niet expliciet vermeld wordt, is er opgewarmd bij 1300 °C gedurende 6 u. De aanwezigheid van restpieken zal zich in een vastestofsynthese altijd wat voordoen, omdat er weinig controle is tijdens de synthese zelf. Het is echter belangrijk om ze toch tot een minimum te beperken om onverwachte effecten in de luminescentie te vermijden.



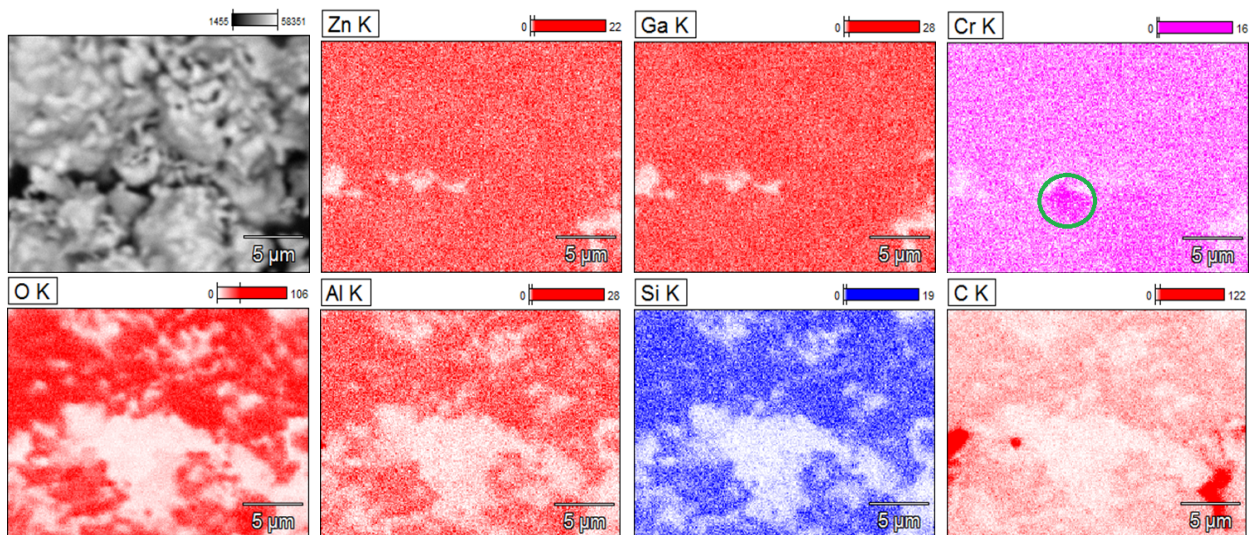
Figuur 4.2: XRD-spectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd bij verschillende verhittingstemperaturen.

Restpiek (°)	1200 ° (a.e.)	1300 ° (a.e.)	1400 ° (a.e.)	1200 °/1300 ° (a.e.)	1400 °/1300 ° (a.e.)
31.8	76	74	150	1.03	2.03
33.6	25	35	58	0.71	1.66
38.5	61	55	114	1.11	2.07
45.9	43	42	60	1.02	1.43
64.8	89	91	166	0.98	1.82

Tabel 4.1: Weergave verhouding restpieken bij verschillende verhittingstemperaturen.

Naast x-stralen diffractie (XRD) werd nog een andere methode gebruikt om na te gaan welke

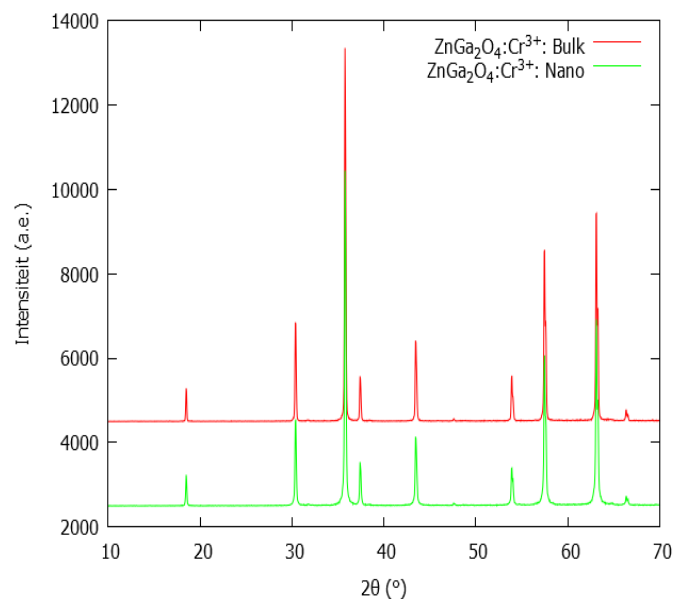
elementen zich in het materiaal bevinden. Deze methode is energie-dispersieve x-stralen spectroscopie (EDX). EDX is een techniek gekoppeld aan een elektronenmicroscop die gebruik maakt van de vrijgekomen karakteristieke x-stralen uit het sample om te bepalen welke elementen er zich in bevinden en waar precies. EDX geeft m.a.w. additionele informatie als een XRD-spectrum. XRD geeft weer welke specifieke kristalstructuur gevormd is, terwijl EDX meer focust op het aanwezig zijn van agglomeraten of op het goed inbouwen van de dopant. In het geval van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  is het dan voornamelijk van belang om gebieden op te sporen met een verhoogde concentratie van een bepaald element. Dit is immers niet ondenkbaar in een vastestofsynthese door bijvoorbeeld slechte diffusie tijdens het verhittingsproces. Figuur 4.3 toont de EDX-mappings van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal.  $\text{Zn}^{2+}$  en  $\text{Ga}^{3+}$  zijn vrij homogeen verdeeld. De plaatsen waar er een verminderde hoeveelheid wordt waargenomen, komen overeen met plaatsen waar er zich minder  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  bevindt. Verder wordt ook een hoeveelheid  $\text{Al}^{3+}$  waargenomen. Dit is in overeenstemming met de XRD-resultaten. Daar konden bepaalde pieken toegewezen worden aan aluminium afkomstig van het  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -bootje waarin het poeder verhit wordt. Wat verder ook opvalt in figuur 4.3 is het voorkomen van silicium. Dit is in overeenstemming met de restpiek bij  $45.9^\circ$  in het XRD-spectrum die toegewezen werd aan  $\text{SiO}_2$ , afkomstig van het agaat vijzel. Het is echter ook zo dat de mapping van zuurstof zeer goed lijkt op die van aluminium en silicium. Dit is een extra element om aan te geven dat de aanwezigheid van aluminium en silicium inderdaad te wijten is aan het  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -bootje en aan de agate ( $\text{SiO}_2$ ) mortier. Nog in figuur 4.3 is te zien dat de dopant  $\text{Cr}^{3+}$  vrij homogeen is verdeeld. Er is echter wel een lokale ophoping zichtbaar, die is aangeduid. In andere EDX-beelden, die niet zijn vermeld, is er dan weer geen lokale verhoging van de  $\text{Cr}^{3+}$ -concentratie zichtbaar. Tot slot wordt er ook nog koolstof teruggevonden in het sample. Dit komt voor op plaatsen waar er minder materiaal aanwezig is. De aanwezigheid van koolstof is dan ook afkomstig van de dubbelzijdige tape, waarop het sample werd aangebracht.



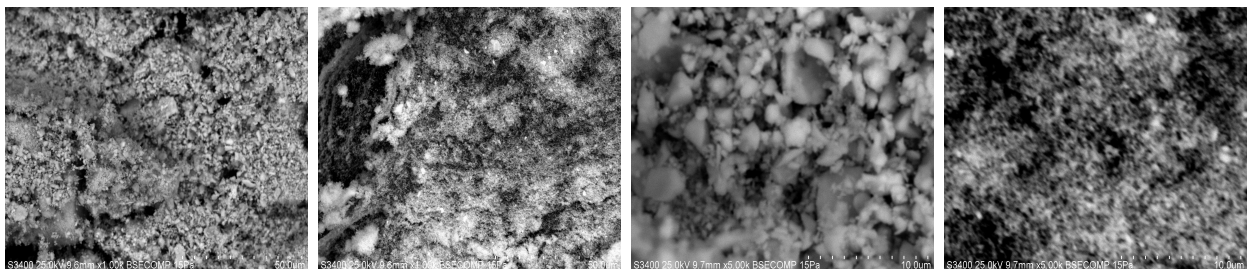
Figuur 4.3: EDX-mapping van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal.

Tot slot wordt het effect van het reduceren van het bulkmateriaal naar de submicronschaal onderzocht. Dit wordt weergegeven in figuur 4.4. Er is te zien dat er geen verschil tussen beide XRD-spectra. Tijdens het malen van het bulkmateriaal is de structuur van het rooster dus niet gewijzigd. Enige wijziging in de luminescentie van de submicrondeeltjes kan dus niet worden teruggebracht naar een grootschalige beschadiging van het rooster. Verder bestaat er een verband tussen de breedte van de pieken en de grootte van de deeltjes in een poeder. Deze is gekend als

de Scherrer vergelijking [64]. Deze formule is echter niet toepasbaar voor deeltjes groter dan  $0.1 - 0.2 \mu\text{m}$ . In de volgende paragraaf wordt dieper ingegaan op de deeltjesgrootte. Dit is een mogelijke reden waarom de pieken na malen niet breder zijn geworden. Ook kan het zijn dat er een vrij inhomogene verdeling van de deeltjesgrootte is na reduceren tot de submicronschaal. Dit betekent dat de voornaamste bijdrage tot de pieken in het spectrum afkomstig is van de overgebleven grote deeltjes in het poeder, waardoor er geen verbreding van de pieken te zien is. Deze inhomogeniteit kan weggewerkt worden d.m.v. een centrifugeproces. Figuur 4.5 toont een SEM-beeld van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  bij verschillende stappen van het centrifugeproces. De figuur toont aan dat een dergelijke centrifugering een effect heeft op de deeltjesagglomeratie. Het beeld bij 4300 tpm toont een verminderde hoeveelheid grotere deeltjes dan bij 2000 tpm. M.b.v. een centrifuge kan de gemiddelde deeltjesgrootte dus effectief verder worden gereduceerd. Een analyse van de gemiddelde deeltjesgrootte volgt in de volgende paragraaf.



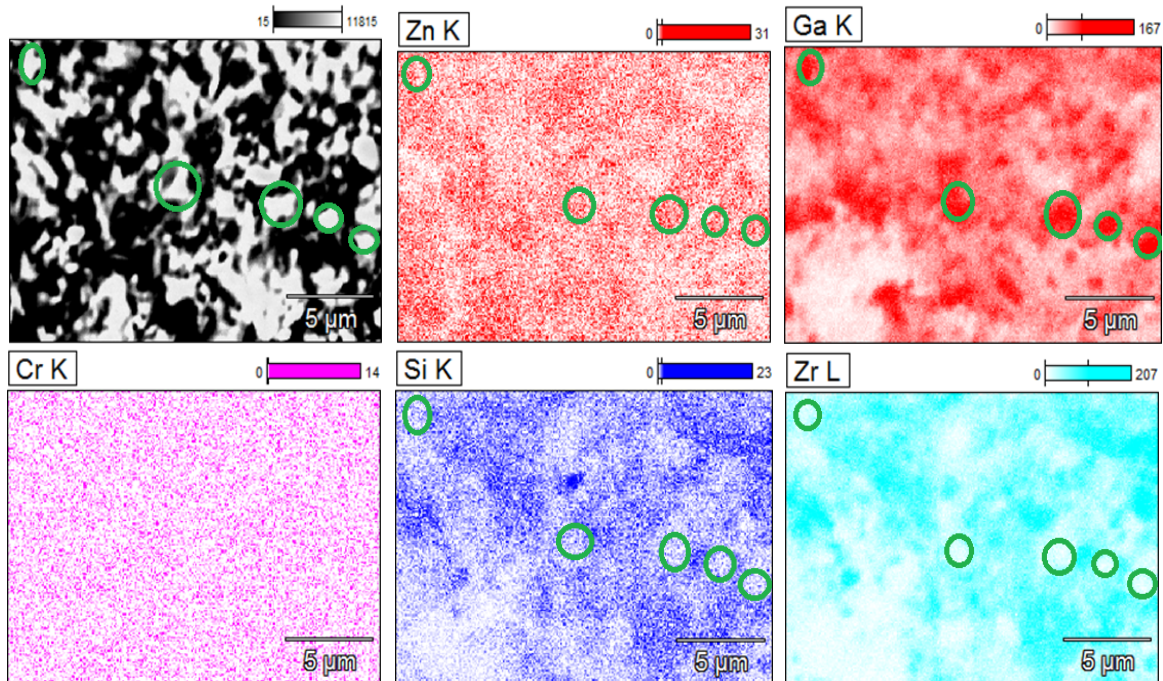
Figuur 4.4: XRD-spectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal en na malen tot de submicronschaal.



Figuur 4.5: SEM-beelden van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  na centrifugering op 2000 tpm gedurende 2 min (foto 1 en foto 3) en op 4300 tpm gedurende 5 min (foto 2 en foto 4), met een schaal van  $50 \mu\text{m}$  (foto 1 en foto 2) en  $10 \mu\text{m}$  (foto 3 en foto 4).

Ook voor  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als nanomateriaal kan EDX opgemeten worden. In principe worden er geen verschillen verwacht t.o.v. het bulkmateriaal. De enige wijziging die gebeurt is een verandering in de grootte van de deeltjes. Figuur 4.6 toont de mappings van het nanomateriaal. De beelden van zink en gallium zijn opgesteld met een andere kleurgevoeligheid en vertonen op

het eerste gezicht op die manier meer verschillen t.o.v. elkaar in vergelijking met de analoge beelden van het bulkmateriaal in figuur 4.3. De aandachtige lezer kan zien dat een verhoogde concentratie van zink overeenkomt met een verhoogde concentratie van gallium, wat erop wijst dat ze samen voorkomen, in dit geval dus als  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Enkele gebieden hiervan staan aangeduid op de figuur. In de linkerbeneden hoek is er echter een verminderde concentratie gallium terwijl dit bij zink niet het geval is. Dit is te wijten aan de eigenheid van een vastestofreactie waarbij sommige delen niet homogeen worden verspreid. Verder wordt hier nogmaals bevestigd dat  $\text{Cr}^{3+}$  homogeen werd verspreid over het sample. Het is dus m.a.w. op de correcte manier geïntroduceerd als dopantmateriaal. Silicium is ook na reduceren tot de submicronschaal nog steeds aanwezig. Er is zelfs nog een extra materiaal geïntroduceerd, namelijk zirkonium. De maalballetjes die gebruikt worden in de planetaire ballenmolen die gebruikt wordt om de deeltjesgrootte te reduceren, zijn immers van  $\text{ZrO}_2$ . Blijkbaar is er dus genoeg slijtage van dit materiaal om waargenomen te kunnen worden in de EDX-mapping. Het valt op dat zowel silicium als zirkonium terug te vinden zijn in de gebieden waar een verminderde zink en gallium concentratie is. De elementen die in principe niet gewenst zijn, namelijk Si en Zr, storen de eigenlijke structuur van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  niet.

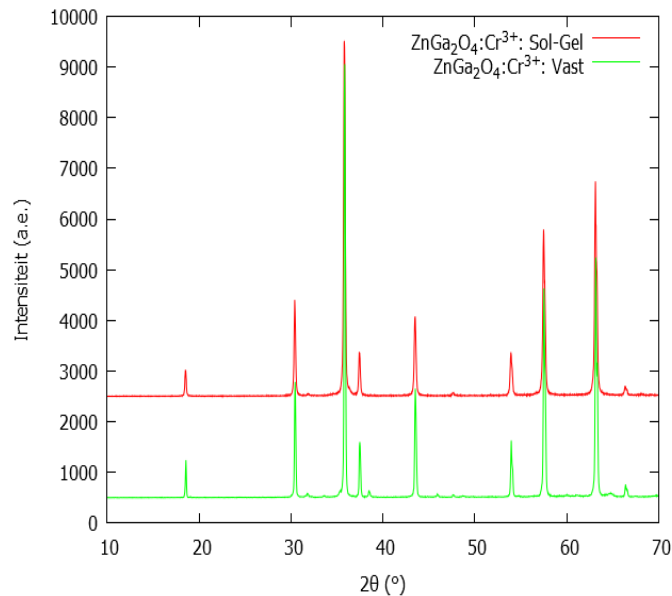


Figuur 4.6: EDX-mapping van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als nanomateriaal.

## 4.2.2 Sol-Gel Synthese

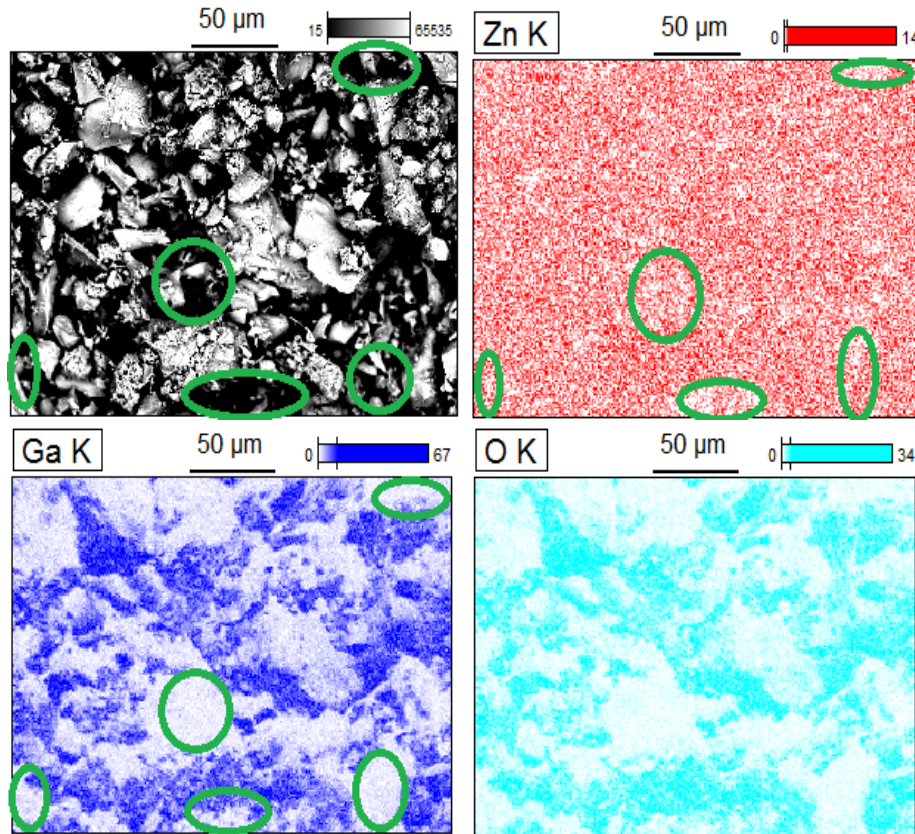
Of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  gesynthetiseerd wordt via een vastestofreactie of een sol-gel synthese zou geen invloed mogen hebben op de structuur ervan. Op basis van andere factoren zou een bepaalde methode te verkiezen t.o.v. de andere. Bij een sol-gel synthese worden minder restpieken verwacht wegens een homogener chemische reactie tussen de precursoren in de oplossing dan in vergelijking met een vastestofreactie. In figuur 4.7 wordt het XRD-spectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via beide methoden met elkaar vergeleken. Hierbij vertoont  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  gesynthetiseerd via een sol-gel methode minder restpieken dan wat het geval is bij de vastestofreactie. Enerzijds komt dit doordat het gevormde poeder niet in contact komt met externe elementen, wat wel het geval is bij de vastestofsynthese. Die restpieken bij 38.5

$^{\circ}$  en  $45.9^{\circ}$  konden immers respectievelijk toegewezen worden aan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{SiO}_2$ , afkomstig van het alumina-verwarmingsbootje en het agaat vijzel. Deze restpieken zijn logischerwijs niet aanwezig in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  gevormd via de sol-gel synthese. Anderzijds wordt de structuur in een sol-gel synthese geproduceerd vanuit oplossing. Deze verlaagt de kans op een onvolledige reactie van een deel van de precursoren. Als gevolg wordt er minder restmateriaal gevormd dan bij een vastestofreactie, omdat er een homogener verdeling is van het startmateriaal. Verder is ook te zien in figuur 4.7 dat de diffractiepieken lichtjes breder zijn in een sol-gel methode t.o.v. van een vastestofsynthese. Dit kan erop wijzen dat de gemiddelde deeltjesgrootte in een sol-gel methode kleiner is dan in een vastestofreactie. Ook dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat vertrokken wordt vanuit een oplossing waarbij de structuur wordt opgebouwd door precipitatie.



Figuur 4.7: XRD-spectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via een sol-gel methode en een vastestofreactie.

Ook van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  gesynthetiseerd via een sol-gel methode werden EDX-beelden opgenomen. Naar verwachting zouden deze beelden, in overeenstemming met de XRD-spectra, geen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{SiO}_2$  mogen bevatten. Dit is ook het geval. De EDX-software detecteerde geen van beide elementen. Verder zou er ook een betere overeenkomst moeten zijn tussen de plaatsen waar zink zich bevindt en waar gallium zich bevindt. Dit werd ook al waargenomen in het XRD-spectrum in figuur 4.7. De restpieken afkomstig van  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  werden immers gereduceerd. Figuur 4.8 toont de EDX-beelden van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via een sol-gel methode. De beelden van zink en gallium kunnen een vertekend beeld geven, vermits ze niet dezelfde kleurintensiteit hanteren. Op de figuur zijn enkele gebieden aangeduid waarbij een verminderde gallium hoeveelheid ook overeenkomt met een verminderde zink hoeveelheid. Dit wijst erop dat zink en gallium voorkomen in dezelfde gebieden onder de vorm van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Op basis van de EDX-beelden is moeilijk uit te maken of bij een sol-gel synthese er effectief minder gebieden zijn t.o.v. een vastestofsynthese waarbij de hoeveelheid zink en gallium niet overeenkomen. Op basis van het XRD-spectra kan dit echter wel gesteld worden, vermits er minder restpieken zijn. Er is echter nog wel één restpiek die duidelijk zichtbaar is in figuur 4.7. Dat is die bij  $31.8^{\circ}$  die overeenkomt met  $\text{ZnO}$ . Op de EDX-beelden vertoont zink ook effectief een meer homogeen karakter dan gallium. Deze meer homogene verspreiding kan een verklaring zijn waarom de restpiek bij  $31.8^{\circ}$  ook aanwezig is in een sol-gel synthese van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ .



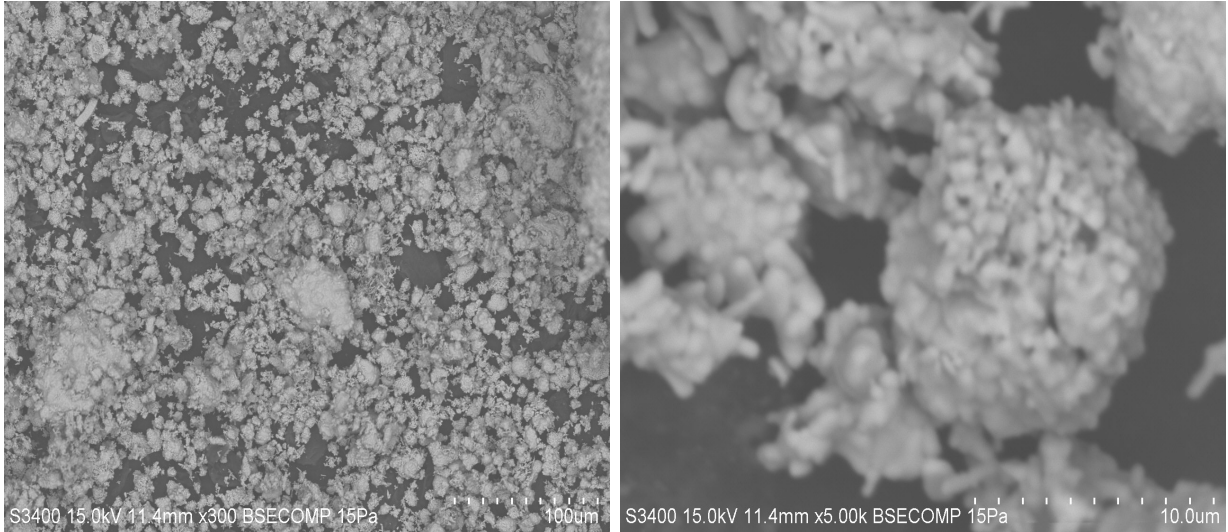
Figuur 4.8: EDX-mapping van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via een sol-gel methode.

## 4.3 Deeltjesgrootte

### 4.3.1 Bulkmetaal

In de vorige paragraaf werd reeds een vergelijking gemaakt tussen bulkmetaal en nanometaal. Er werd echter nog niet vermeld welke afmetingen deze deeltjes hebben. Het is belangrijk om na te gaan in hoeverre de gebruikte methode, via de Retsch PM100 planetaire ballenmolen, de deeltjesgrootte bereikt die wenselijk is. Figuur 4.9 toont foto's, genomen met een scanning elektronen microscoop (SEM) van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmetaal. Op basis van dergelijke beelden wordt de deeltjesgrootte afgeleid. Verschillende foto's, met verschillende vergrotingsfactor, worden hiervoor gebruikt. Het bepalen van de deeltjesgrootte is niet zo gemakkelijk. De grindmethode die gebruikt wordt, is immers een ruwe methode. D.w.z. dat er uiteindelijk deeltjes worden bekomen van verscheidene afmetingen. Dit maakt het moeilijk om op een eenduidige manier de deeltjesgrootte te bepalen. Bovendien zijn de deeltjes aanzienlijk samengeklit, voornamelijk als bulkmetaal. Dit maakt het moeilijker om individuele deeltjes te onderscheiden en de meetfout wordt als dusdanig groter. Er wordt voor gekozen om op basis van verschillende deeltjes op verschillende foto's de pixelintensiteit uit te meten. Op basis hiervan kan een schatting gegeven worden van de diameter van het bestudeerde deeltje. Uiteindelijk wordt het gemiddelde genomen van de verschillende deeltjes om een uitspraak te kunnen doen over de specifieke afmeting van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . Tabel 4.2 toont de metingen van verschillende deeltjes in verschillende foto's, die niet expliciet zijn weergegeven. Een foto met een lagere magnificatiefactor vertoont een grotere meetfout. Bovendien valt op in tabel 4.2 dat de diameter van de deeltjes kleiner wordt opgemeten dan bij foto's met een grotere vergrotingsfactor. Dit heeft te maken met het samenklitten van de deeltjes als bulkmetaal waardoor de grenzen van

het partikel minder duidelijk te bepalen zijn en waardoor de grootte wordt onderschat. Een gewogen gemiddelde berekening leert dat de gemiddelde deeltjesgrootte van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal  $1.028 \pm 0.037 \mu\text{m}$  bedraagt. Hierbij moet rekening gehouden worden dat in de analyse vooral gefocust is op de kleinere deeltjes in het bulkmateriaal. Zoals het linkergeedeelte van figuur 4.9 reeds liet zien, zijn de groottes van de deeltjes zeer inhomogeen. Een diameter van ruwweg 1 tot  $5 \mu\text{m}$  is wel wat verwacht wordt op basis van een vastestofreactie methode. De opgegeven waarde van  $1.028 \pm 0.037 \mu\text{m}$  is verre van representatief voor het volledige bulkmateriaal, maar het is wel nuttig om in een volgende stap een vergelijking te maken met het zogenaamde nanomateriaal waarbij de deeltjesgrootte op dezelfde manier geanalyseerd wordt.



Figuur 4.9: SEM-beelden van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal.

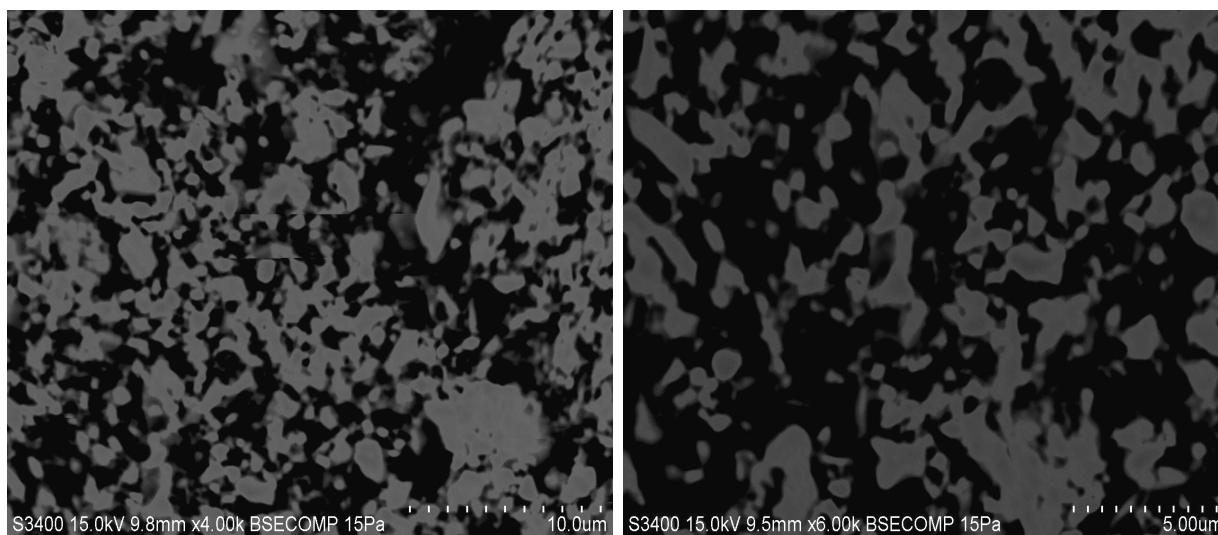
Deeltje	Diameter D ( $\mu\text{m}$ )	AF(D) ( $\mu\text{m}$ )
1	0.820	0.152
2	0.686	0.152
3	0.919	0.152
1	1.066	0.099
2	1.206	0.099
3	0.787	0.099
1	1.182	0.099
2	1.033	0.099
3	1.171	0.099

Tabel 4.2: Schatting diameter van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ -deeltjes als bulkmateriaal.

### 4.3.2 Nanomateriaal

Op analoge wijze als bij het bulkmateriaal wordt de gemiddelde deeltjesgrootte van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als nanomateriaal geanalyseerd. Ook hier wordt a.d.h.v. verschillende foto's de diameter van de kleinere deeltjes geschat. Figuur 4.10 toont aan dat de methode die gebruikt wordt om de deeltjesgrootte te reduceren een ruwe methode is. D.w.z. dat ook nog grotere deeltjes achterblijven. Dit zijn deeltjes afkomstig van het bulkmateriaal die tijdens het maalproces niet gereduceerd werden. Het bekomen nanomateriaal bevat dan ook deeltjes van zeer verscheidene afmetingen.

Net zoals bij het bulkmateriaal werd voor het bepalen van de gemiddelde diameter vooral gefocust op de kleinere deeltjes. Tabel 4.3 geeft deze resultaten weer, gebaseerd op verschillende foto's die hier niet vermeld zijn. Ook hier valt op dat bij een beeld met lagere vergrotingsfactor, en dus grotere meetfout, de opgemeten diameter van de deeltjes kleiner is dan bij een beeld bij een hogere magnificatiefactor. Dit komt doordat de deeltjes dan dichter bij elkaar weergegeven worden en het daardoor moeilijker wordt om de precieze grens van het partikel te bepalen. Een berekening van het gewogen gemiddelde geeft dat de gemiddelde diameter van de deeltjes in het nanomateriaal  $0.582 \pm 0.012 \mu\text{m}$ . Dit verklaart waarom eigenlijk niet kan gesproken worden van een nanomateriaal, maar eerder van een materiaal met submicron afmetingen. Op basis van de gebruikte methode zijn de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  deeltjes d.m.v. de planetaire ballenmolen ongeveer de helft in grootte gereduceerd. Met het oog op bepaalde gebieden in het lichaam die willen bereikt worden voor een medische beeldvormingstoepassing is verdere deeltjesreductie echter noodzakelijk. Dit kan eventueel gebeuren door de intensiteit en duur van de planetaire ballenmolen te verhogen en te verlengen. Een andere manier kan zijn om het centrifuge proces te gebruiken dat vermeld werd in paragraaf 4.2.1. Figuur 4.5 toonde immers dat grote deeltjes effectief van de kleintjes gescheiden worden. De techniek om de deeltjesgrootte te reduceren via de planetaire ballenmolen is echter een vrij ruwe methode en is niet in staat zeer fijn materiaal te verkrijgen. Hiervoor zijn andere synthese technieken noodzakelijk, bijvoorbeeld op basis van een waterige fase chemische synthese [65]. Het is belangrijk op te merken dat een sluitende analyse van de deeltjesgrootte door de beperkte resolutie die gehaald kan worden door de gebruikte Hitachi S3400N scanning elektronen microscoop moeilijk is. Desondanks geven de bekomen resultaten wel reeds een idee van de deeltjesgrootte in een vastestofreactie en na reduceren via de planetaire ballenmolen. Er bestaan nog andere methoden om deeltjesgroottes te bepalen, zoals bijvoorbeeld dynamic light scattering (DLS), maar deze zijn vooral bruikbaar om niet-geagglomererde deeltjes op te meten. DLS is dus geschikt om de gemiddelde diameter te bepalen van deeltjes in suspensie. De nanodeeltjes zorgen voor verstrooiing van het laserlicht. Uit de snelheid waarmee de intensiteit varieert, gelinkt aan de Brownse beweging van de deeltjes, kan een schatting gemaakt worden van de gemiddelde deeltjesgrootte [13].



Figuur 4.10: SEM-beelden van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als nanomateriaal.



Deeltje	Diameter D ( $\mu\text{m}$ )	AF(D) ( $\mu\text{m}$ )
1	0.487	0.024
2	0.709	0.024
1	0.692	0.024
2	0.467	0.024
1	0.384	0.124
2	0.285	0.124
3	0.361	0.124

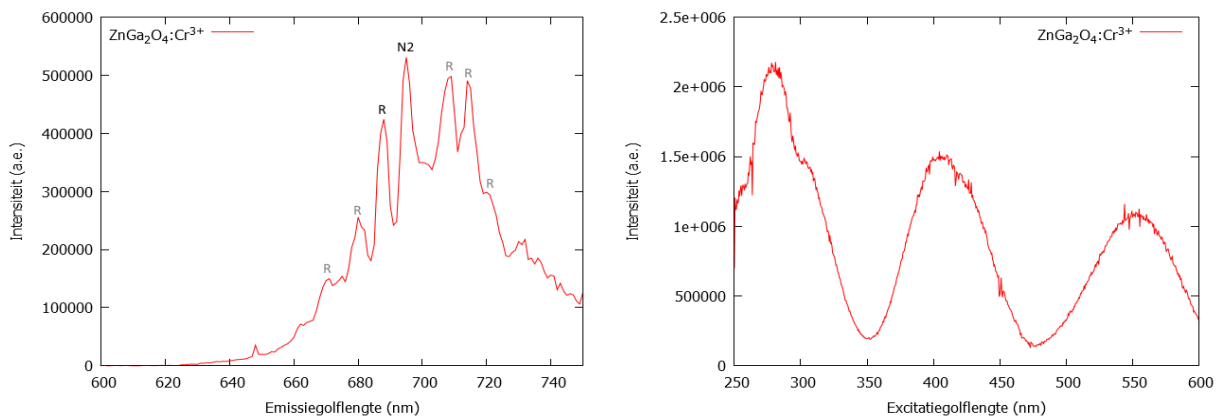
Tabel 4.3: Schatting diameter van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ -deeltjes als nanomateriaal.

## 4.4 Emissie-en Excitatiespectrum

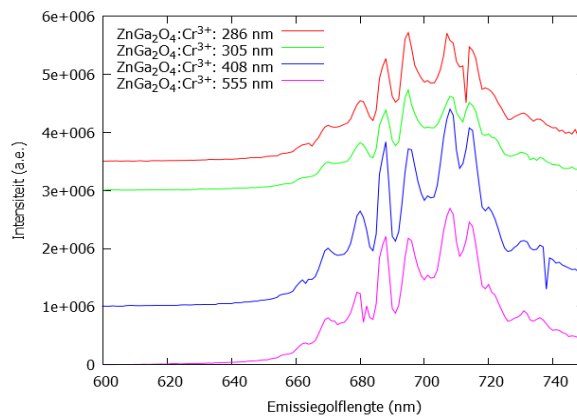
Het emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  vertoont zes pieken tussen 650 en 730 nm bij kamertemperatuur. Vijf daarvan komen overeen met wat verwacht wordt van  $\text{Cr}^{3+}$  in een octahedrische coördinatie [66]. In het proces van excitatie en relaxatie van energieniveaus spelen ook fononen een rol. Een fonon kan opgevat worden als een quasideeltje en stelt het kwantum voor van vibrationele modes in een rooster. Deze trillingen afkomstig van het rooster kunnen dus een niet-radiatieve energietransitie veroorzaken. De energie waarbij een excitatie of relaxatie plaatsvindt tussen een grondniveau en een geëxciteerde toestand en waarbij geen fononen bij te pas komen, is de zogenaamde zero phonon (ZP) lijn. Figuur 4.11 toont het emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  bij kamertemperatuur in het linkerpaneel. Hierbij verwijst R naar de ZP. Een zwakke trigonale verstoring rond  $\text{Cr}^{3+}$  splitst het  ${}^2\text{E}$ -energieniveau echter in een R1-en R2-lijn, gescheiden door  $40\text{ cm}^{-1}$ . In de eigen metingen wordt deze opsplitsing niet waargenomen door onvoldoende resolutie om deze apart te kunnen waarnemen. Aan weersijden van deze lijn bevinden zich allerlei pieken waarbij fononen wel een rol speelden. Dit zijn de zogenaamde phonon side bands (PSBs) [67]. Die staan op de figuur aangeduid met een R in een grijstint. Men spreekt van een Stokes verschuiving indien het uitgezonden foton minder energie heeft dan het geabsorbeerde. Een fonon heeft hierbij een deel van de energie op een niet-radiatieve manier weggedragen. Een anti-Stokes verschuiving is net het omgekeerde proces. Het uitgezonden foton heeft meer energie dan het geabsorbeerde doordat een fonon werd opgenomen. De meest opvallende piek bij 695 nm heeft echter een andere oorsprong. Deze lijn, die op het emissiespectrum van figuur 4.11 aangeduid is met N2, is afkomstig van  $\text{Cr}^{3+}$  in een verstoorde omgeving, namelijk een antisitedefect [58]. Deze verstoring bevindt zich in de dichtste naburen. Dit aangrenzend defect, rond  $\text{Cr}^{3+}$ , is afkomstig van een  $\text{Ga}^{3+}$ -ion dat zich bevindt in een  $\text{Zn}^{2+}$ -site. Deze lijn is m.a.w. afhankelijk van de structuur van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .

In een emissiespectrum wordt typisch geëxciteerd bij een van de pieken in het excitatiespectrum. Zoals op figuur 4.11 weergegeven is in het rechterpaneel zijn er drie opvallende excitatiepieken. Een snel onderzoek leert dat het exciteren bij een van deze pieken weinig verandert aan de vorm van het emissiespectrum alsook aan de intensiteit ervan. De resultaten hiervan staan weergegeven in figuur 4.12. Het emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geëxciteerd bij verschillende golflengten staat weergegeven, namelijk bij 286 nm, 305 nm, 408 nm en 555 nm. Deze golflengten komen respectievelijk overeen met het bandgap niveau en de drie excitatiepieken die weergegeven zijn in het rechterpaneel van figuur 4.11. De algemene tendens is dat door excitatie bij langere golflengten de N2-lijn, bij 695 nm, minder opvallend wordt. De piek die

het meest intens wordt is die rond de 708 nm. Het verschuiven van de voornaamste emissiepiek naar langere golflengten door excitatie bij langere golflengten is op zich een gunstig effect met het oog op in vivo medische beeldvorming, zoals staat vermeld in paragraaf 2.1. Op het eerste gezicht lijkt  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  dus een zeer gunstig materiaal te zijn voor in vivo medische beeldvorming omdat het zowel emitteert bij lange golflengten, namelijk het rood-infrarood licht, als geëxciteerd kan worden bij golflengten in het zichtbare gebied i.p.v. het UV-gebied wat positief is voor een eventuele reëxcitatie die nodig kan zijn om de levensduur van de lichtemissie te verlengen. Een directe verklaring voor deze verschuiving kan echter niet gegeven worden. Hiervoor is een diepgaande analyse vereist van de energieniveaus in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  en is een goed begrip nodig van de niet-radiatieve mechanismen die meespelen tussen deze verschillende niveaus. Er wordt toch gekozen om te exciteren bij de golflengte van de piek met de kortste golflengte. Deze ligt rond de 305 nm. Er immers voor gekozen om te exciteren bij een korte golflengte om een vlotte vergelijking te kunnen maken met de beschikbare literatuur waarbij ook wordt geëxciteerd bij een dergelijke golflengte [68]. Daarbovenop is exciteren bij deze golflengte ook efficiënter dan bij langere golflengten. Voor een excitatiespectrum wordt gekeken bij een emissiegolflengte van 695 nm, dit overeenkomstig met de N2-piek die afkomstig is van een antisite defect in een dichtste nabuur van  $\text{Cr}^{3+}$  en die afhankelijk is van de structuur van het gastrooster.



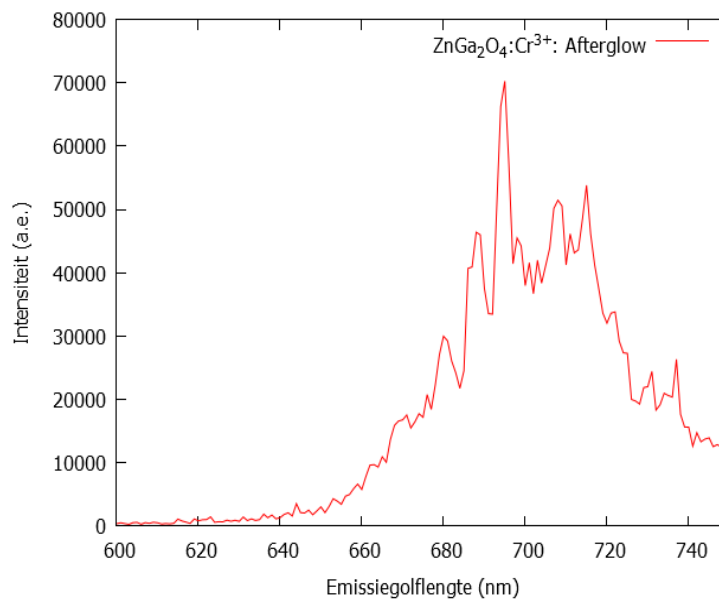
Figuur 4.11: Emissie- en excitatiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . Voor het emissiespectrum (links) werd geëxciteerd bij 305 nm en het excitatiespectrum (rechts) werd uitgelezen bij 695 nm.



Figuur 4.12: Emissiespectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geëxciteerd bij 286 nm, 305 nm, 408 nm en 555 nm, weergegeven met een offset.

### 4.4.1 Afterglow

Indien een afterglowspectrum wordt opgemeten i.p.v. een steady-state spectrum, dan draagt de N2-piek rond 695 nm het meest bij tot de persistente luminescentie. Deze emissie is afkomstig van  $\text{Cr}^{3+}$  in de buurt van antisite defecten, zoals eerder vermeld. Figuur 4.13 toont het afterglowspectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 1 %  $\text{Cr}^{3+}$ . Dit spectrum wordt opgemeten door de meting pas te starten een tijdje na het stopzetten van de belichting. De excitatie vond plaats bij 305 nm, maar ook door excitatie bij langere golflengten wordt hetzelfde fenomeen waargenomen. Deze metingen zijn echter niet expliciet vermeld. Een afterglowspectrum kan in belangrijke mate verschillen van een gewoon emissiespectrum. Er kunnen immers valniveaus zijn die hun elektronen pas na enige tijd loslaten zodat bepaalde pieken in het emissiespectrum pas na enige tijd duidelijk tot uiting komen. En dit is ook wat het geval is bij  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . De N2-lijn domineert het afterglow spectrum. In figuur 4.12 was te zien dat exciteren bij langere golflengten resulteert in de reductie van de N2-lijn t.o.v. de eerste Stokes verschoven ZP-lijn rond 708 nm. Op de lange termijn is dit effect echter niet meer zichtbaar. Onafhankelijk van de excitatiegolflengte ziet het spectrum er na enkele minuten reeds uit zoals weergegeven in figuur 4.13. De N2-piek is m.a.w. de opvallendste piek in het afterglowspectrum en draagt, t.o.v. de andere pieken, het meest bij tot de lichtemissie op lange termijn.

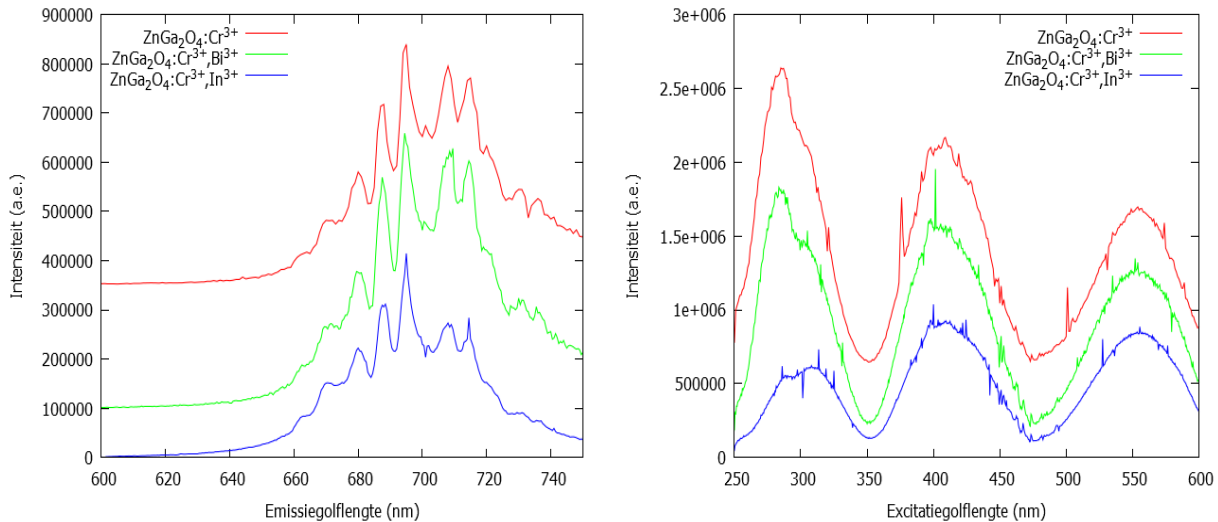


Figuur 4.13: Afterglowspectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 1 %  $\text{Cr}^{3+}$  bij excitatie met 305 nm.

### 4.4.2 Codopering

De reden waarom naast  $\text{Cr}^{3+}$ -dopering ook gedopeerd wordt met een ander element heeft als voornaamste doel de nalichtingstijd te verlengen. Het toevoegen van een codopant kan echter ook effect hebben op het emissie- en excitatiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . De pieken in het spectrum kunnen verschuiven of in intensiteit toe- of afnemen. Als codopant worden  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$  getest. Het toevoegen van  $\text{Bi}^{3+}$  zou een positief effect hebben op de luminescentie. Het mechanisme van lichtemissie van  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  werd reeds toegelicht in paragraaf 4.1. Er kan echter ook een bijkomend onwenselijk zelfreductiemechanisme optreden t.g.v. het inbouwen van een tekort aan  $\text{Zn}^{2+}$ . Hierbij worden de positieve antisite defecten gecompenseerd door elektronen, om de ladingsbalans te behouden, die vervolgens koppelen met dopanten, in

dit geval namelijk  $\text{Cr}^{3+}$ . Deze koppeling zorgt voor een reductie van  $\text{Cr}^{3+}$  naar een lagere valentietoestand. Het voordeel, dat wordt voorgesteld, van het codoperen met  $\text{Bi}^{3+}$  houdt in dat het gemakkelijker te reduceren is dan  $\text{Cr}^{3+}$  [68]. Dit betekent dus dat  $\text{Cr}^{3+}$  als luminescent centrum langer actief kan blijven door de aanwezigheid van  $\text{Bi}^{3+}$  waardoor de luminescentie verbeterd wordt. Het emissie- en excitatiespectrum zou dus intenser zijn bij codoperen met  $\text{Bi}^{3+}$  en er zou geen noemenswaardige verschuiving van de pieken plaatsvinden. Codoperen met  $\text{In}^{3+}$  is echter, voor zo ver geweten, nog niet toegepast bij  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  met het oog op een eventuele medische toepassing.

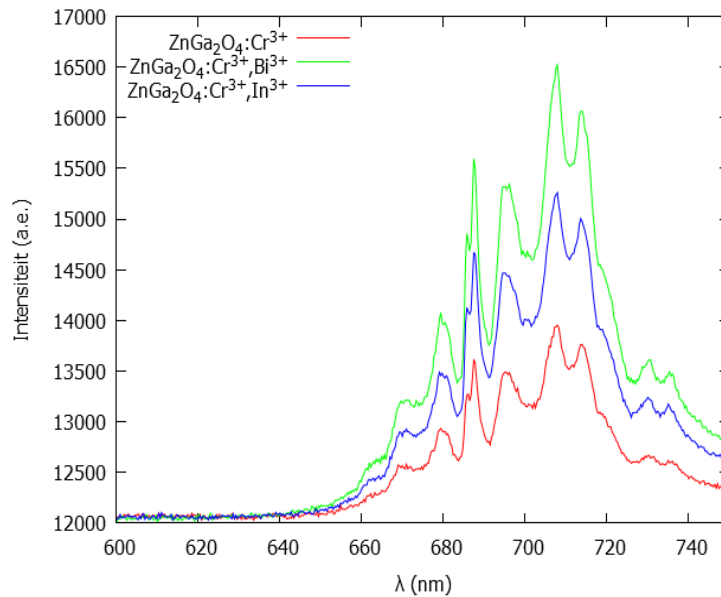


Figuur 4.14: Emissie- en excitatiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  en gecodopeerd met  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$  met een dopantconcentratie van telkens 1 %, weergegeven met een offset. Het emissiespectrum werd geëxciteerd bij 305 nm en het excitatiespectrum werd uitgelezen bij 695 nm.

In figuur 4.14 worden het emissie- en excitatiespectrum weergegeven van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met verschillende dopanten in combinatie met  $\text{Cr}^{3+}$ . Deze figuur geeft geen informatie over de relatieve intensiteit van de verschillende samples en dient enkel om de verschillende spectra met elkaar te kunnen vergelijken. Er werd hier telkens gebruik gemaakt van een dopantconcentratie van 1 %. Zowel het emissie- als excitatiespectrum vertoont geen verschuivingen van de pieken door het toevoegen van een codopant. In het emissiespectrum is telkens de N2-lijn bij 695 nm duidelijk zichtbaar. De PSBs zijn bovendien nog steeds aanwezig in het spectrum. Het toevoegen van een codopant heeft m.a.w. weinig tot geen invloed op de roosterfouten rond  $\text{Cr}^{3+}$  die verantwoordelijk zijn voor de uiteindelijk lichtemissie. In de literatuur zijn de excitatiepieken echter veel intenser bij langere golflengte, terwijl dit in de meetresultaten niet het geval is [68]. De excitatiepieken zijn hier van gelijkaardige grootte. Dit heeft niks te maken met de emissiegolflengte waarbij gekeken werd, vermits dit in beide gevallen 695 nm was, namelijk bij de N2-piek. Het verschil is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat er reeds een gedeeltelijke oplading van  $\text{Cr}^{3+}$  geweest is door omgevingslicht en/of het excitatielicht van de xenonlamp vooraleer het excitatiespectrum definitief werd opgemeten. Afhankelijk van welke energieniveaus van chroom reeds bezet zijn, zijn intensiteitsverschillen mogelijk. Een andere mogelijkheid is dat bij de metingen een concentratie werd gebruikt van telkens 1 %. Terwijl dit in het referentieartikel 0.5 %  $\text{Cr}^{3+}$  en 1 %  $\text{Bi}^{3+}$  bedroeg. De drie excitatiepieken die verwacht worden zijn echter wel duidelijk aanwezig en zijn niet verschoven.

Figuur 4.15 toont de absolute intensiteiten van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  en gecodopeerd

met  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$ . De samples werden dan ook opgemeten onder dezelfde omstandigheden m.b.v een integrerende sfeer en in dit geval geëxciteerd bij 400 nm. Wat opvalt is dat het toevoegen van  $\text{Bi}^{3+}$  of  $\text{In}^{3+}$  als codopant een positief effect heeft op de intensiteit van het spectrum. Waarschijnlijk heeft dit te maken met het voorgestelde reductie-effect dat optreedt door het toevoegen van een extra dopant, meer bepaald  $\text{Bi}^{3+}$  waarbij dit effect het sterkst is, en waardoor  $\text{Cr}^{3+}$  beter gestabiliseerd wordt. Ook indium heeft een hogere elektronegativiteit dan chroom, maar een lagere dan bismuth. De verhoogde intensiteit bij codopering met  $\text{In}^{3+}$  kan dus ook het gevolg zijn van het voorgestelde reductie-effect. Wat verder ook opvalt in figuur 4.15 is dat de voornaamste piek niet langer de N2-piek is bij 695 nm, maar een van de PSB's bij langere golflengte doordat geëxciteerd werd bij 400 nm net zoals te zien was in figuur 4.12.



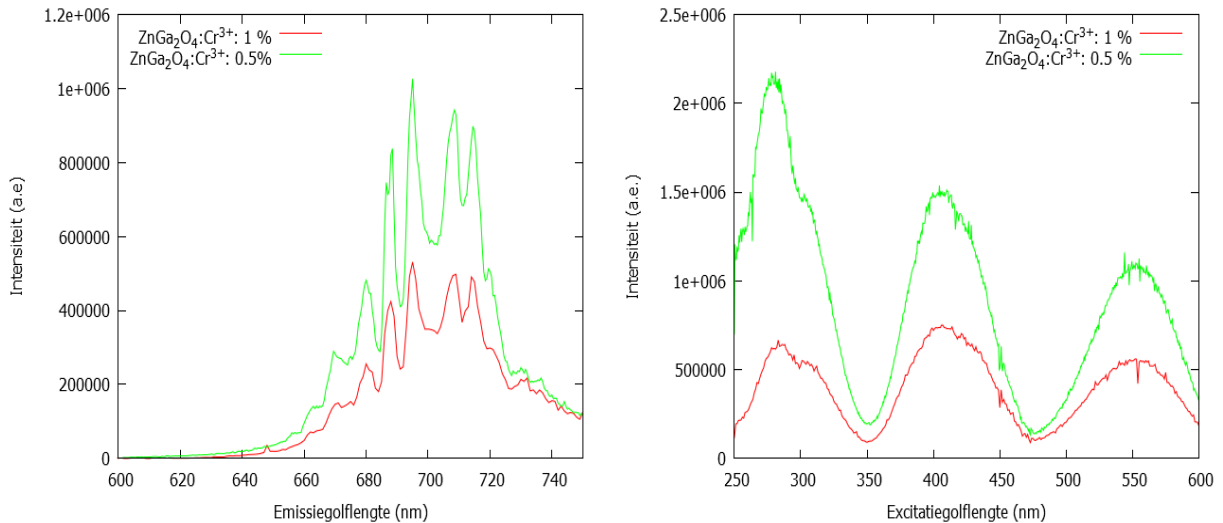
Figuur 4.15: Vergelijking lichtintensiteit tussen  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  en codgeeerd met  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$  geëxciteerd bij 400 nm in absolute waarden.

### 4.4.3 Dopantconcentratie

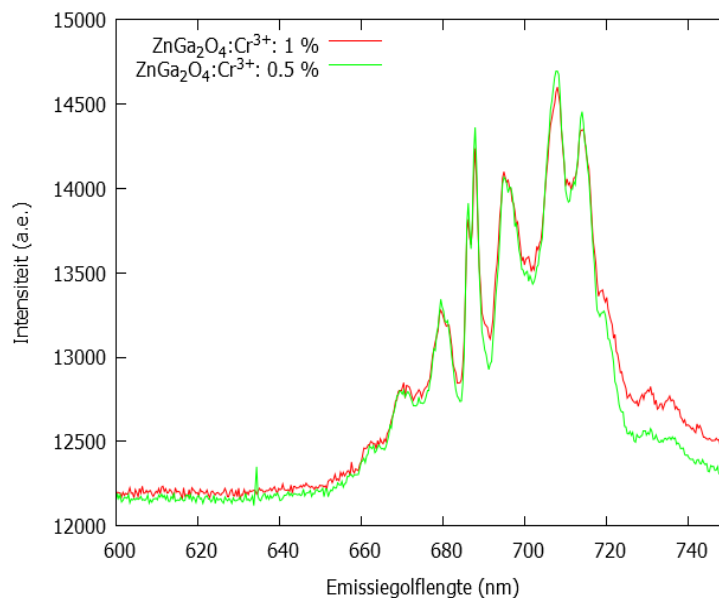
Het veranderen van de dopantconcentratie heeft een effect op de lichtemissie. Bij  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  wordt een optimale dopantconcentratie van 0.5 % voorgesteld [69]. Bij deze concentratie ontstaat immers de meest intense persistente luminescentie. Bij hogere dopantconcentratie ontstaan er meer niet-radiatieve recombinaties. Deze gewenste defecten zijn de antisite defecten waarbij  $\text{Ga}^{3+}$  zich bevindt op  $\text{Zn}^{2+}$ -sites. Er wordt verwacht dat het verhogen van de dopantconcentratie ook de persistente luminescentie verbetert. Dit is echter niet het geval. Bij hogere concentraties is er een te groot aantal defecten lokaal geconcentreerd rondom de  $\text{Cr}^{3+}$ -centra wat de persistente luminescentie ondermijnt. Dit wordt veroorzaakt door nieuwe niet-radiatieve recombinaties [69]. Dit versneld verval van de persistente luminescentie komt voor bij centra in de buurt van gebieden met een verhoogd aantal defecten of dus bij een hoge concentratie van dergelijke defecten [70]. In deze paragraaf wordt het effect op het emissie-en excitatiespectrum van de dopantconcentratie besproken.

Figuur 4.16 toont het emissie-en excitatiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 0.5 %  $\text{Cr}^{3+}$  in vergelijking met 1 %  $\text{Cr}^{3+}$ . In het emissiespectrum zijn geen opvallende verschillen merkbaar op kwalitatief gebied. De N2-lijn bij 695 nm is bij beiden de meest opvallende piek. Deze is

van belang in de duur van de lichtemissie. De andere pieken, die afkomstig zijn van overgangen waarbij ook een fonon een rol speelt zijn (PSBs), zijn nog steeds duidelijk aanwezig en zijn niet verschoven. Ook het excitatiespectrum verandert niet significant. De drie excitatiebanden zijn niet verschoven en vertonen geen significant andere intensiteit relatief t.o.v. elkaar. Een kleine verandering van de dopantconcentratie heeft geen effect op de vorm van het emissie-en excitatiespectrum.



Figuur 4.16: Emissie-en excitatiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  met 1 % en 0.5 % concentratie, weergegeven met een offset. Het emissiespectrum werd geëxciteerd bij 305 nm en het excitatiespectrum werd uitgelezen bij 695 nm.



Figuur 4.17: Emissiespectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 1 %  $\text{Cr}^{3+}$  en 0.5 %  $\text{Cr}^{3+}$  geëxciteerd bij 400 nm in absolute waarden.

Wat betreft de absolute intensiteit, die opgemeten werd m.b.v. van de integrerende sfeer, zou er wel een opvallend verschil kunnen optreden tussen  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 1 %  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 0.5 %  $\text{Cr}^{3+}$ . De dopantconcentratie is in het tweede geval immers

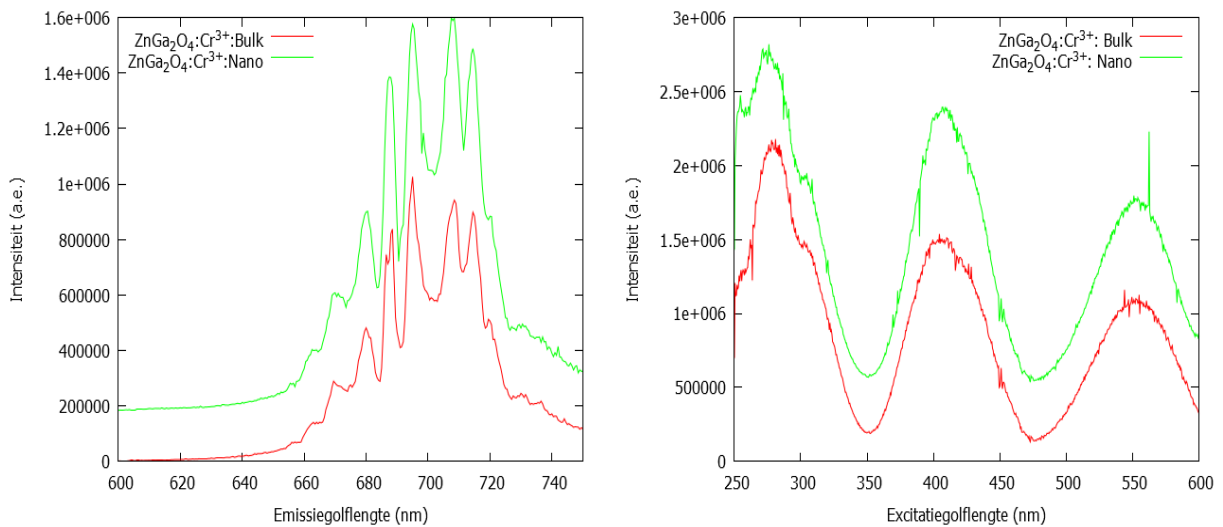
gehalveerd en dit kan zeker een effect hebben op de hoeveelheid lichtemissie. Figuur 4.17 laat echter zien dat dit niet zo is. Beide spectra overlappen eerder en er is geen duidelijk verschil merkbaar. Dit kan te maken met het eerder vermelde mechanisme waarbij een hogere dopantconcentratie een hoger aantal defecten creëert rond het luminescent center waardoor meer niet-radiatieve vervalkanalen mogelijk zijn en waardoor de lighthoeveelheid gereduceerd wordt. Dit lijkt echter in tegenspraak met de grootte van een  $\text{Cr}^{3+}$ -ion t.o.v.  $\text{Ga}^{3+}$ -ion.  $\text{Cr}^{3+}$  wordt immers ingebouwd op de  $\text{Ga}^{3+}$ -sites. Zoals vermeld in paragraaf 2.4 hebben deze immers een gelijkaardige straal van  $0.62 \text{ \AA}$ . Dit is een extra reden waarom  $\text{Cr}^{3+}$  wordt ingebouwd in gallaten. Een ander mogelijk mechanisme is het principe van concentratie quenching. Bij hoge dopantconcentraties kunnen immers energietransfers optreden tussen de ionen. Hierdoor ontstaat een migratie van de excitatie-energie naar zogenaamde killerionen. Deze ionen ontvangen m.a.w. de excitatie energie van andere ionen die hierdoor zelf geen licht meer kunnen emitteren. Dit mechanisme lijkt aannemelijk vermits op de EDX-beelden in paragraaf 4.2.1, en meer bepaald op figuur 4.3, te zien is dat lokaal een verhoogde concentratie aan  $\text{Cr}^{3+}$  kan optreden. Hierdoor is ook concentratie quenching mogelijk. Het resultaat is hetzelfde als in het andere voorgestelde mechanisme, nl. minder lichtemissie door een verhoogd aantal niet-radiatieve vervalmogelijkheden. Hierdoor wordt het verschil tussen de intensiteit van de emissiespectra van 0.5 % en 1 %  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  kleiner en in dit geval zelfs bijna nihil. De vraag is ook of de hoeveelheid  $\text{Cr}^{3+}$ , bij een concentratie van 1 %, die werd toegevoegd aan de vastestofsynthese ook volledig werd ingebouwd in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Er kunnen immers verliezen optreden tijdens het verhittingsproces door bijvoorbeeld verdamping of een onvolledige reactie van een deel van het materiaal. Vermits  $\text{Cr}^{3+}$  het luminescent centrum is, heeft dit effect op de hoeveelheid lichtoutput.

#### 4.4.4 Nanodeeltjes

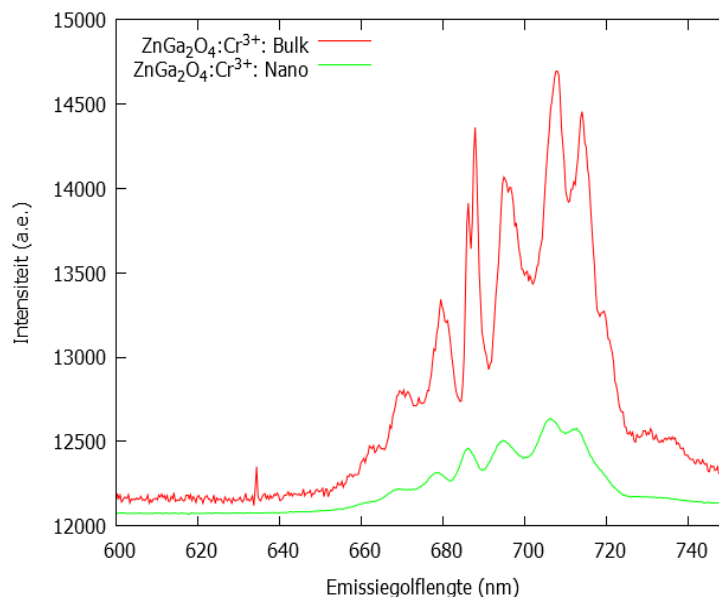
Tot slot wordt in deze paragraaf nagegaan hoe het emissie- en excitatiespectrum eruit ziet van in grootte gereduceerde deeltjes t.o.v. bulkmateriaal. Door het reduceringsproces naar de submicronschaal kan het rooster immers beschadigd worden waardoor de eigenschappen van de luminescentie kunnen gewijzigd worden. Uit de XRD-resultaten uit paragraaf 4.2 blijkt echter dat het rooster na reductie van de grootte van de deeltjes ongewijzigd is. De voornaamste bron van lichtreductie op de submicronschaal, die waargenomen verwacht te worden, is dan afkomstig van het toenemen van niet-radiatieve vervalkanalen door een verhoogde oppervlakte-volume verhouding en de introductie van defecten. Op de nanoschaal is het echter mogelijk dat de grootte van de bandgap van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  toeneemt wegens kwantumvernavuwing (quantum confinement). In formulevorm kan dit weergegeven worden via  $\Delta E(a) = E_{gap} + h^2/8a^2(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h})$  met  $h$  de constante van Planck,  $a$  de deeltjesgrootte,  $m_e$  de effectieve massa van een elektron en  $m_h$  de effectieve massa van een gat [71]. Deze formule is vooral belangrijk voor het tunen van quantumdots. Een snelle berekening leert dat voor deeltjes van de grootte 250 nm dit slechts een bandgapverschuiving oplevert van de orde  $10^{-5}$  eV. Met de methode om de deeltjesgrootte te reduceren die gebruikt wordt, gaat geen vergroting van de bandgap gepaard. Daarbovenop is er geen bandgapemissie. Indien het rooster intact blijft, wat het geval is, worden er geen wijzigingen verwacht in de vorm van het emissie- en excitatiespectrum.

Figuur 4.18 toont het emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal en na reduceren van de deeltjesgrootte. Er zijn geen noemenswaardige verschillen te zien. In het emissiespectrum zijn alle pieken nog steeds aanwezig met dezelfde intensiteit t.o.v. elkaar. Dit zijn zowel de N2-piek bij 695 nm als de pieken afkomstig van overgangen waarbij fononen betrokken zijn (PSBs). Ook in het excitatiespectrum zijn de verschillende absorptiebanden niet verschoven of gewijzigd. Deze bevinden zich, net zoals in het bulkmateriaal, bij 305 nm, 408 nm en 555 nm.

$\text{Cr}^{3+}$  gedraagt zich m.a.w. nog steeds op dezelfde manier in het submicronmateriaal zoals dit het geval was in het bulkmateriaal, zowel wat betreft lichtabsorptie als bij lichtemissie. Figuur 4.19 toont het absolute verschil in lichtoutput tussen  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  met een concentratie van 0.5 % in bulkvorm en op de submicronschaal. Hierbij vertoont het materiaal na reductie van de deeltjesgrootte minder emissie dan in bulkvorm. Dit bevestigt het eerder geopperde idee dat, doordat de oppervlakte-volume verhouding vergroot is bij groottereductie, er meer niet-radiatieve vervalkanalen beschikbaar zijn door oppervlaktedefecten die ontstonden tijdens het maalproces. Deze defecten kunnen nieuwe energieniveaus introduceren die een elektron of gat kunnen invangen waardoor dat niet meer beschikbaar wordt voor een radiatieve recombinatie.



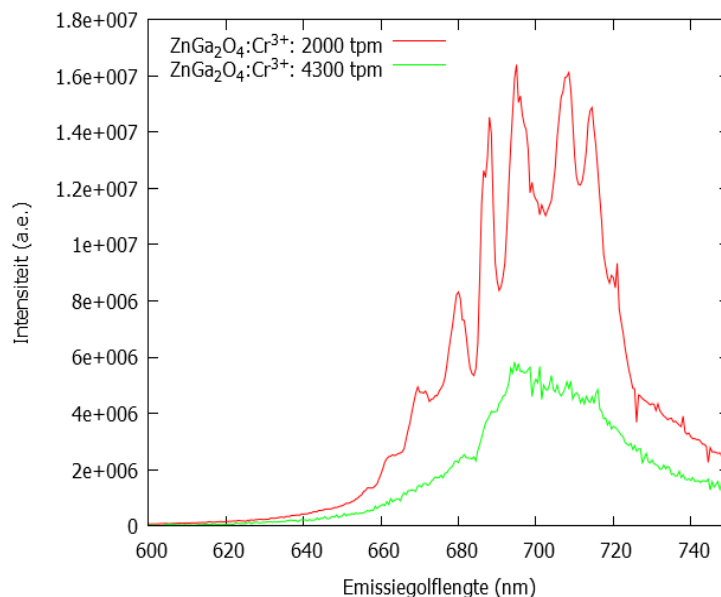
Figuur 4.18: Emissie- en excitatiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  met concentratie 0.5 % zowel als bulkmateriaal als op submicronschaal, weergegeven met een offset. Het emissiespectrum werd geëxciteerd bij 305 nm en het excitatiespectrum werd uitgelezen bij 695 nm.



Figuur 4.19: Emissiespectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  met een concentratie van 0.5 % als bulk- en submicronmateriaal geëxciteerd bij 400 nm in absolute waarden.



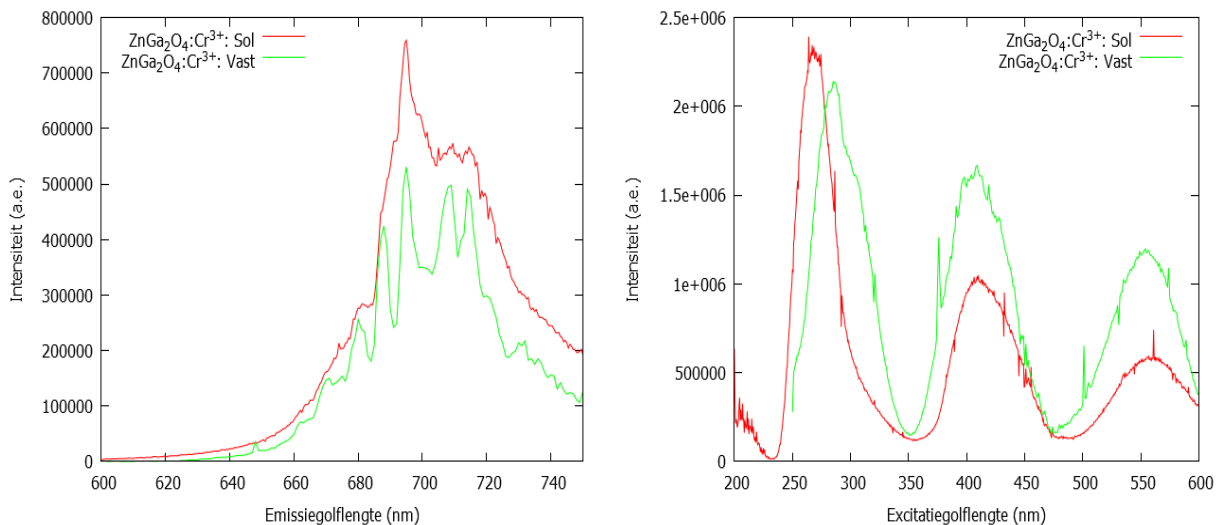
Figuur 4.19 toont dus aan dat de lichtemissie na de reductie van de grootte van de deeltjes in de ballenmolen gereduceerd werd. In paragraaf 3.7 werd reeds een centrifugeringsprocedure uiteengezet waarbij de grotere deeltjes, die na het malen nog overbleven, gescheiden worden van de kleine deeltjes. Figuur 4.20 toont de emissiespectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  voor en na de afscheiding van de grotere deeltjes in het sample. Hierbij verwijst de aanduiding 2000 tpm naar de grotere deeltjes en 4300 tpm naar de kleinere deeltjes. Dit waren immers de rotatiesnelheden waarmee ze van elkaar gescheiden werden. De figuur laat zien dat de voornaamste bron van lichtemissie afkomstig is van de grotere deeltjes, en dus niet van de kleinere deeltjes. Met het oog op een medische in vivo beeldvormingstoepassing is dit geen gunstig resultaat.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  moet immers op de nanoschaal nog voldoende luminescent zijn om waargenomen te kunnen worden vanuit het lichaam. Er kan dus gesteld worden dat een deeltjesreductiemethode op basis van een ballenmolen geen geschikte techniek is om luminescent  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanomateriaal te verkrijgen. Een te groot aantal niet-radiatieve recombinatiekanalen worden hierdoor geïntroduceerd. Een bottom-up techniek, op basis van een chemische reactie, waarbij controle is over de grootte van het materiaal dat geproduceerd wordt, lijkt hierdoor een betere optie [65]. Bij figuur 4.20 dient nog opgemerkt te worden dat deze is opgemeten m.b.v. een Edinburgh Instruments FS920 fluorescentie spectrometer. Deze laat geen vergelijking toe tussen spectra in absolute eenheden, maar het kan wel een idee geven indien beide samples opgemeten worden onder dezelfde omstandigheden, wat hier het geval is. Het emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  op nanoschaal werd bovendien vermenigvuldigd met een factor tien om het beter te kunnen weergeven. Het spectrum bevat veel meer ruis dat van de grotere deeltjes. Bovendien zijn ook de verschillende emissiepieken niet meer zichtbaar. Dit bevestigt de bovenstaande conclusie dat de deeltjes op de submicronschaal veel minder luminescent zijn dan de grotere restdeeltjes afkomstig van het bulkmateriaal. De vraag is echter of ze nog luminescent genoeg zijn om te kunnen gebruiken in medische beeldvorming. Nanomateriaal zal immers altijd minder luminescent zijn dan het overeenkomstige bulkmateriaal.



Figuur 4.20: Emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als restbulkmetaal (2000 tpm) en als nanomateriaal (4300 tpm). Deze laatste werd vermenigvuldigd met een factor tien.

### 4.4.5 Sol-Gel Synthese

Tot slot wordt een vergelijking gemaakt tussen de emissie- en excitatiespectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via een vastestofsynthese of een sol-gel synthese. Figuur 4.21 toont deze spectra. Het emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  vertoont slechts één lijn, nl. de N2-lijn bij 695 nm. De andere lijnen, die wel aanwezig zijn in het emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via een vastestofsynthese, zijn de PSBs. De PSBs zijn echter wel aanwezig in het emissiespectrum van een sol-gel synthese, maar ze kunnen niet geresolveerd worden. Ze zijn breder geworden en vloeien in elkaar over. De reden hiervoor is onduidelijk, maar kan te maken hebben met geïnduceerde onzuiverheden, aan bijvoorbeeld het oppervlak, door het solvent. De N2-lijn is echter in beide synthese procedures steeds prominent aanwezig. Ook het excitatiespectrum toont een klein verschil tussen een vastestofsynthese en een sol-gel synthese. De bandgap bij een sol-gel synthese is verschoven naar een hoger energieniveau. M.a.w. de bandgap van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  in een sol-gel synthese is groter dan in een vastestofsynthese. Uit experimentele waarden heeft  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  een bandgap van 4.4-5.0 eV [72]. Omgerekend in golflengte komt dit overeen met 248-282 nm. Dit is de echter de elektronische bandgap en die kan afwijken van de optische bandgap. Deze laatste wordt in een excitatiespectrum in feite indirect opgemeten. De waargenomen verschuiving van de optische bandgap kan te wijten zijn aan wijzigingen in de morfologie en het aantal geïnduceerde defectniveaus tijdens de synthese. De andere excitatiebanden zijn echter niet verschoven.

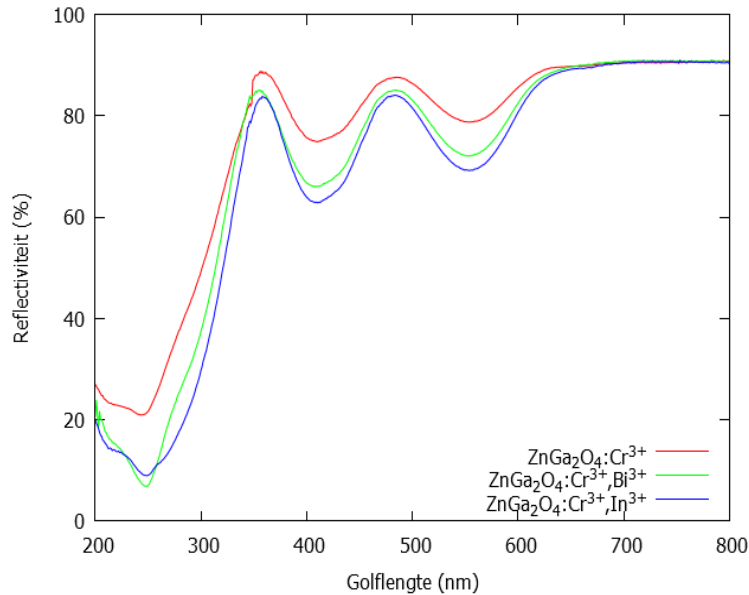


Figuur 4.21: Emissie- en excitatiespectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  met een concentratie van 1 % geproduceerd via een vastestofreactie enerzijds en een sol-gel synthese anderzijds.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via de vastestofreactie werd geëxciteerd bij 305 nm en dat geproduceerd via de sol-gel synthese bij 270 nm. Het excitatiespectrum werd telkens uitgelezen bij 695 nm.

## 4.5 Reflectiespectrum

Een reflectiespectrum geeft de procentuele reflectiviteit weer van een sample. Reflectiviteit is gelinkt met absorptie via  $f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ , gebaseerd op Kubelka-Munk theorie, met  $f(R) = k/s$ . Hierbij staat  $f(R)$  voor het verband tussen de reflectiviteit en de absorptie,  $R$  is de reflectiviteit in absolute eenheden,  $k$  is de molaire absorptiecoëfficiënt en  $s$  is de verstrooiingscoëfficiënt [73]. Een dal in het reflectiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  komt overeen met een hogere ab-

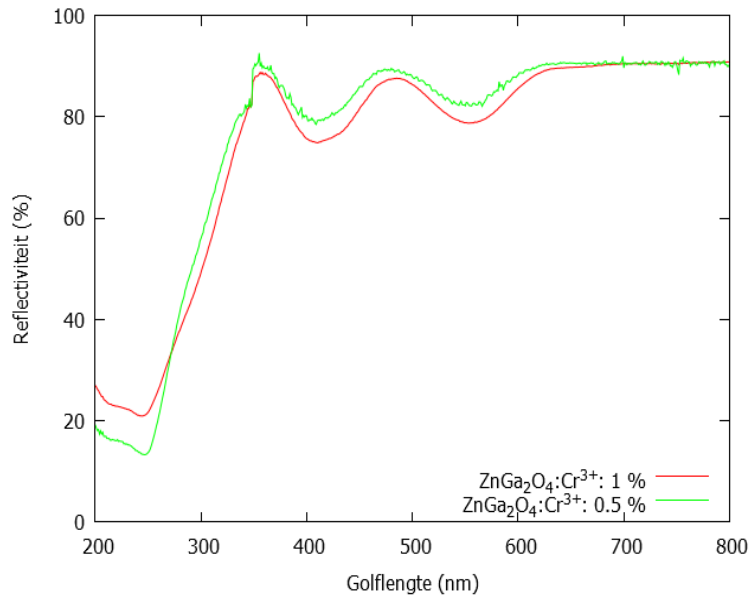
sorptie.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  is immers niet transparant. Deze punten van hogere absorptie zijn in overeenstemming met de excitatiepieken in een excitatiespectrum. Een vergelijking tussen het rechterpaneel van figuur 4.11 in paragraaf 4.4 en figuur 4.22 leert dat de dalen in het reflectiespectrum overeenkomen met pieken in het excitatiespectrum voor  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ , zoals dit verwacht wordt.



Figuur 4.22: Reflectiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 1 %  $\text{Cr}^{3+}$  en gecodopeerd met 1 %  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$ .

Figuur 4.22 toont het reflectiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met verschillende dopanten, namelijk  $\text{Cr}^{3+}$  en gecodopeerd met  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$ . Het reflectiespectrum bevat soortgelijke informatie als het emissie- en excitatiespectrum. De punten van minimale reflectiviteit liggen in de drie gevallen bij dezelfde golflengtes. Deze minima komen overeen met de pieken in het excitatiespectrum, namelijk 305 nm, 408 nm en 555 nm. Rond 286 nm kan de bandgap worden teruggevonden. Ook is het dal bij 555 nm minder uitgediept dan bij 408 nm. Dit zou betekenen dat de excitatiepiek bij 555 nm ook kleiner zou moeten zijn dan die bij 408 nm in het excitatiespectrum. Figuur 4.14 toont dat dit ook het geval is. De  $\text{Bi}^{3+}$ - en  $\text{In}^{3+}$ -gecodopeerde samples vertonen een meer uitgediept reflectiespectrum dan het  $\text{Cr}^{3+}$ -gedopeerd sample. Dit is in overeenstemming met figuur 4.15. Op deze figuur is te zien dat codoperen met  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$  in meer emissie resulteert bij excitatie van 400 nm. Deze samples vertonen immers minder reflectiviteit bij deze golflengte in figuur 4.22 en dus meer absorptie. Hetzelfde fenomeen is ook waarneembaar bij andere golflengtes, dus exciteren bij andere golflengtes dan 400 nm zou ook moeten leiden tot een minder intens  $\text{Cr}^{3+}$  gedopeerd emissiespectrum in vergelijking met de andere samples. Naast het voorgestelde reductiemechanisme in paragraaf 4.4.2 heeft het verschil in intensiteit in het emissiespectrum ook te maken met een verschil in absorptie. De mate van absorptie neemt immers toe bij toevoegen van  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$  als codopant. In vergelijking met de literatuur is het verschil in procentuele reflectie tussen  $\text{Cr}^{3+}$  gedopeerd en  $\text{Bi}^{3+}$  gecodopeerd  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  minder groot. Dit heeft te maken met het feit dat het verschil tussen de emissiespectra met verschillende codopering ook minder groot is tegenover wat het geval is bij de voorgestelde emissiespectra uit de literatuur [68]. Zoals reeds vermeld in paragraaf 4.4.2 zou deze verhoging in intensiteit, die in de eigen metingen dus minder groot is, te maken kunnen hebben met een verschil in dopantconcentratie tussen de eigen samples en de literatuur, alsook met een blootstelling aan omgevingslicht, waardoor reeds voor de meting een gedeelte van  $\text{Cr}^{3+}$

geëxciteerd werd. Het opgemeten reflectiespectrum ligt m.a.w. in de lijn van de verwachting op basis van het emissiespectrum. Codoperen met  $\text{Bi}^{3+}$  of  $\text{In}^{3+}$  van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  heeft een gunstig effect op de emissie. Dit enerzijds door het voorgestelde reductiemechanisme, dat reeds werd uitgelegd in paragraaf 4.4.2, maar ook door een verhoging van de mate van absorptie bij de golflengten die overeenkomen met de excitatiebanden.

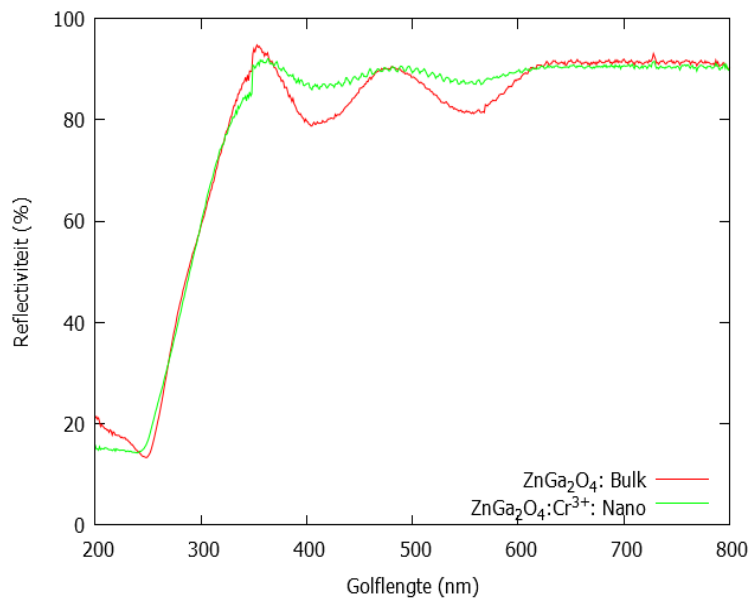


Figuur 4.23: Reflectiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 1 %  $\text{Cr}^{3+}$  en 0.5 %  $\text{Cr}^{3+}$ .

Op dezelfde manier als hierboven kan worden onderzocht of het variëren van de dopantconcentratie een effect heeft op het reflectiespectrum. In paragraaf 4.4.3 werd reeds getoond in figuur 4.17 dat de intensiteit van lichtemissie tussen  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 1 %  $\text{Cr}^{3+}$  en 0.5 %  $\text{Cr}^{3+}$  nagenoeg dezelfde was. De reden, die hiervoor geopperd werd, was dat de potentiële toename in lichtemissie afkomstig van 1 %  $\text{Cr}^{3+}$  deels teniet wordt gedaan door niet-radiatieve recombinaties die ontstaan doordat bij deze hogere dopantconcentratie meer roosterdefecten worden geïntroduceerd. In het reflectiespectrum wordt dus een lagere procentuele reflectie verwacht voor  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 1 %  $\text{Cr}^{3+}$ . Figuur 4.23 toont de reflectiespectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  bij verschillende dopantconcentratie. Het sample met een dopantconcentratie van 1 % vertoont, zoals verwacht, een lagere reflectiviteit in de dalen. Hierbij wordt bevestigd dat een hogere dopantconcentratie een hogere mate van absorptie levert, waardoor ook de lichtemissie kan toenemen. De reden dat een verhoogde lichtintensiteit niet wordt waargenomen, komt dan weer doordat de verhoogde dopantconcentratie een verhoogde energietransfer naar roosterfouten met zich meebrengt waardoor extra niet-radiatieve vervalkanalen ontstaan. Deze zorgen op hun beurt voor een verlaging van de lichtemissie.

Tot slot worden ook de reflectiespectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal en als submicronmateriaal onderzocht. In paragraaf 4.4.4 werd reeds weergegeven dat het reduceren tot de submicronschaal een vermindering in lichtintensiteit tot gevolg had. Dit werd getoond in figuur 4.19. De reden die hiervoor werd aangegeven is dat door het reduceren van de deeltjesgrootte er meer oppervlakte-defecten worden gecreëerd die de lichtoutput ondermijnen door nieuwe niet-radiatieve vervalkansmogelijkheden. M.a.w. de mate van lichtabsorptie zou dezelfde moeten blijven op de submicronschaal in vergelijking met het bulkmateriaal. Figuur 4.24 toont echter dat dit niet het geval is. De procentuele reflectie van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  is na deeltjesgrootte reductie aanzienlijk toegenomen. Er is dus ook minder lichtabsorptie. De daling in

lichtemissie die te zien was in figuur 4.19 vindt dus haar oorsprong in voornamelijk een daling van de lichtabsorptie. Het is echter zo dat met de gebruikte UV-VIS-NIR spectrofotometer Varian Cary 500 het moeilijk is om kwantitatieve uitspraken te doen. Het is niet zo dat de metingen onbetrouwbaar zijn, maar ze zijn wel erg afhankelijk van bijvoorbeeld de plaatsing van het poeder en de blootstelling ervan aan licht voor de meting. Dit kan er immers voor zorgen dat  $\text{Cr}^{3+}$  reeds geactiveerd werd in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  en als dusdanig kan het sample een hogere mate van reflectie vertonen in het opgemeten reflectiespectrum. Kwantitatieve vergelijkingen tussen samples, zoals in deze paragraaf werd uitgevoerd, dienen dus met enige voorzichtigheid geïnterpreteerd te worden.

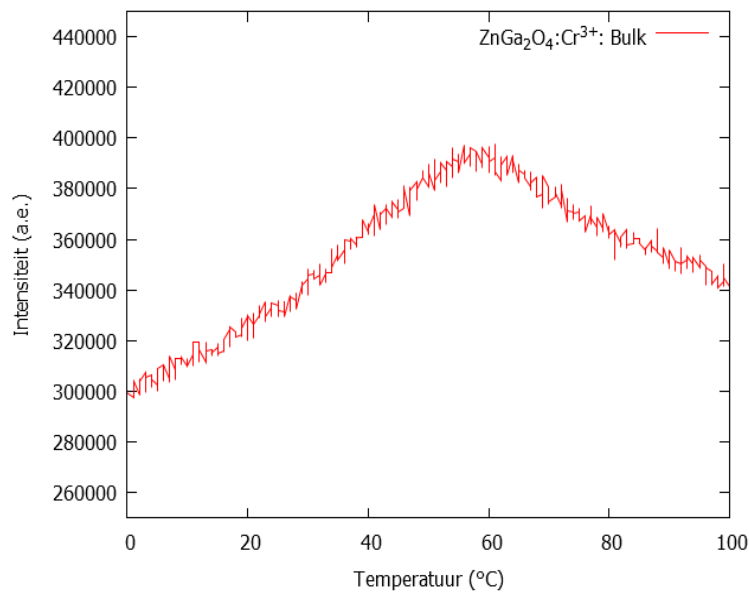


Figuur 4.24: Reflectiespectra van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 0.5 %  $\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal en na reductie van de grootte van de deeltjes.

## 4.6 Thermoluminescentie

Het opmeten van een TL-spectrum is nuttig om de energie van het valniveau te bepalen. Figuur 4.25 toont een dergelijke meting van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  bij een toenemende temperatuur van 0 °C tot 100 °C geëxciteerd bij 370 nm m.b.v. een LED. Exciteren bij 300 nm of zelfs bij een kortere golflengte is echter meer efficiënt, maar dit soort LEDs zijn niet beschikbaar. Hierbij werd het  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  poeder samengeperst in pelletvorm. Bij elke temperatuur werd de geïntegreerde lichtintensiteit bepaald tussen 600 en 750 nm. Dit is het golflengtebereik waarbij  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  licht emitteert. De figuur laat zien dat het signaal veel ruis bevat. Dit maakt een goede bepaling van het valniveau moeilijk. Er kan enkel een ruwe schatting worden gegeven. De reden voor dit zwakke lichtsignaal is niet erg duidelijk. De meest voor de handliggende reden ligt bij de excitatie bij 370 nm. Deze golflengte bevindt zich tussen twee excitatiepieken van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ , zoals te zien op figuur 4.11 in paragraaf 3.3. Een lage lichtemissie is dus niet onlogisch. Het TL-spectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  werd ook opgemeten met een excitatiegolflengte van 415 nm. Dit is overeenkomstig met de tweede excitatiepiek in het excitatiespectrum en zou moeten resulteren in een betere signaal-ruis verhouding. Dit is echter niet het geval. Het spectrum dat geëxciteerd werd bij 415 nm vertoont nog meer ruis dan dat bij 370 nm, ondermeer ook doordat deze meting, uit tijdsoverwegingen, minder lang werd uitgevoerd. De meting hiervan is niet erg bruikbaar en om die reden is ze hier niet

expliciet weergegeven. Deze lage lichtemissie is verrassend, vermits dit probleem in bijvoorbeeld het opmeten van het emissiespectrum in poedervorm via de Edinburgh Instruments FS920 fluorescentie spectrometer zich niet voordeed. Waarschijnlijk heeft de lage lichtemissie hier te maken met het persen van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  in pelletvorm. Door het samengedrukte oppervlak kunnen meer niet-radiatieve recombinaties ontstaan die de lichtoutput belemmeren. Dit in combinatie met reeds blootstelling aan omgevingslicht voor de meting zelf kan verklaren waarom bij het opmeten van de TL-spectra zo'n lage signaal-ruis verhouding wordt waargenomen.



Figuur 4.25: TL-spectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geëxciteerd bij 370 nm bij een toenemende temperatuur tussen 0 °C en 100 °C.

Via de voorgestelde methode uit paragraaf 3.6 kan op basis van de temperatuur bij het maximum een schatting worden gemaakt van het energieniveau van de val via  $E_T = T_m/500$ . Meer geavanceerde methoden gaan uit van een duidelijke TL-piek die aanwezig is in het spectrum. Dit is echter hier niet het geval. Het lijkt dan ook weinig zinvol om een dergelijke methode toe te passen op het TL-spectrum in figuur 4.25. De piek bevindt zich bij 58.50 °C of 331.65 K. Dit betekent een  $E_T = 0.66$  eV. Dit lijkt een aannemelijke schatting te zijn als energieniveau, vermits ook andere persistente luminescente materialen soortgelijke valniveaus vertonen, bijvoorbeeld  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  [74]. De foutenmarge is echter groot door enerzijds het gebruik van een ruwe schattingsmethode en anderzijds door de hoge signaal-ruis verhouding in het TL-spectrum wegens de redenen hierboven reeds vermeld. Om een meer betrouwbare waarde te verkrijgen, zou een diepgaandere meting en bijhorende analyse van het TL-spectrum moeten uitgevoerd worden. Dit door een verschillende excitatieduur te gebruiken en te exciteren bij verschillende temperaturen. Ook zou het TL-spectrum kunnen opgemeten worden over een breder temperatuursbereik. Verder kan ook de opwarmingssnelheid gevarieerd worden. Tot slot zou een meer betrouwbare methode gebruikt moeten worden om het energieniveau van de vallen te bepalen. De waarde van 0.66 eV als energieniveau van de val kan hierbij als vertrekpunt genomen worden.

## 4.7 Afterglow

### 4.7.1 Radiantie vs. Luminantie

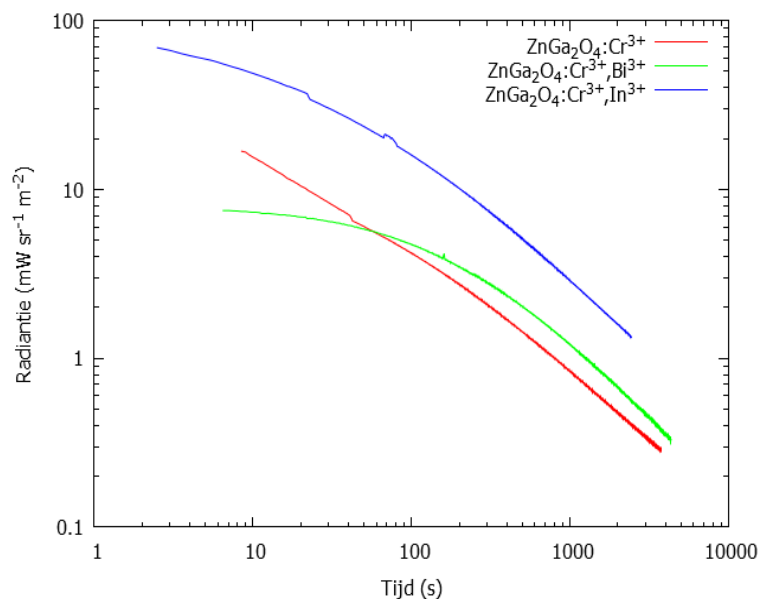
Het is nuttig na te gaan wanneer  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  de ondergrens van  $0.30 \text{ mcd m}^{-2}$  bereikt. Dit is, zoals vermeld in paragraaf 2.2, een vaak gebruikte ondergrens voor het bepalen van de duur van de nalichtingstijd. De afterglowspectra werden echter opgemeten in radiantie (uitgedrukt in  $\text{mW sr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) en niet in luminantie ( $\text{mcd m}^{-2}$ ). Een omrekening van luminantie naar radiantie dient dus nog te gebeuren. Dit is echter niet zo voor de hand liggend. Er dient immers nog rekening gehouden te worden met de ooggevoeligheid (luminosity function), die in paragraaf 2.3 staat aangeduid als  $V(\lambda)$ , nl. het fotonisch zicht. Deze functie wordt nog herschaald, rekening houdend met de definitie van de candela. Deze stelt dat de candela de lichtsterkte (luminous intensity) is, in een gegeven richting, van een bron die monochromatische straling emitteert met een golflengte van 555 nm en die een stralingssterkte (radiant intensity) heeft in die richting van  $1/683 \text{ W sr}^{-1}$ . M.a.w.  $1 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$  komt overeen met  $683 \text{ cd m}^{-2}$  bij 555 nm. De ooggevoeligheid is immers maximaal bij 555 nm en  $V(\lambda)$  bereikt daar een maximum. Bij andere golflengten is de ooggevoeligheid echter anders. Dit betekent dat licht met dezelfde radiantie bij andere golflengten, dan 555 nm, een lagere luminantie heeft. Om de berekening uit te voeren, wordt data gebruikt van de CIE(1924)  $V(\lambda)$ . Deze functie werd bekomen door een combinatie van luminositeitsdata van verschillende bronnen en opgemeten via verschillende methoden [75] [76]. De voornaamste lichtemissie van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  bevindt zich tussen 650 en 750 nm. Voor deze golflengten wordt de overeenkomstige waarde van  $V(\lambda)$  in rekening gebracht, daarbij ook rekening houdend met de relatieve bijdrage van de golflengten in het emissiespectrum, zoals weergegeven in figuur 4.11 in paragraaf 4.4. Deze procedure volgend wordt bekomen dat  $0.30 \text{ mcd m}^{-2}$  overeenkomt met  $0.057 \text{ mW sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Er dient nog opgemerkt te worden dat de relatieve bijdrage van de golflengten die hier in rekening gebracht gebaseerd is op het steady-state spectrum. In paragraaf 4.4.1 werd immers aangetoond dat de N2-piek bij 695 nm domineert in het afterglowspectrum. Indien enkel wordt rekening gehouden met emissie bij deze golflengte, wordt een waarde van  $0.077 \text{ mW sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$  bekomen als onderlimiet.

In wat volgt zal een schatting worden gegeven van de totale nalichtingstijd van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  met een dopantconcentratie van 1 %. Deze waarde die bepaald wordt, moet echter enigszins voorzichtig benaderd worden. Ten eerste doordat nooit expliciet tot de onderlimiet van  $0.077 \text{ mW sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$  gemeten werd. Hiervoor is dus een extrapolatie vereist. Deze is gebaseerd op  $I(t) = I_0/(1+t/\tau)^b$  die werd vermeld in paragraaf 3.5.  $\tau$  werd gebaseerd op het geschatte energieniveau van 0.66 eV van de vallen in paragraaf 4.6. Ten tweede is de gebruikte ILT1700 gekalibreerde fotometer niet zeer gevoelig voor fotonen in het golflengtebereik van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . Dit kan een onderschatting opleveren van de helling van de afterglowcurve. Tot slot werd de meting uitgevoerd in poedervorm en niet in pelletvorm. Dit maakt het moeilijker om exact de beoogde diameter te bereiken waarvoor de correctiefactor gebruikt wordt. Kleine afwijkingen zijn hierdoor mogelijk in het afterglowspectrum. Dit uit zich in een over- of onderschatting van de beginintensiteit van het sample en dit kan effect hebben op de bepaling van de nalichtingstijd.

### 4.7.2 Codopering

Het codoperen bij  $\text{Cr}^{3+}$  heeft als doel de duur van de persistente luminescentie te verlengen. Codoperen met  $\text{Bi}^{3+}$  werd reeds toegepast en vertoonde hierin reeds verbetering [68]. Het mechanisme dat hierbij wordt voorgesteld is dat het toevoegen van  $\text{Bi}^{3+}$  ervoor zorgt dat  $\text{Cr}^{3+}$  langer actief kan blijven als luminescent centrum. Dit doordat  $\text{Bi}^{3+}$  elektronegatiever

is dan  $\text{Cr}^{3+}$ , waardoor de valentietoestand van  $\text{Bi}^{3+}$  sneller gereduceerd wordt dan die van  $\text{Cr}^{3+}$ .  $\text{In}^{3+}$  daarentegen werd nog niet gebruikt in een toepassing zoals deze. Het is wel al onderzocht met het oog op een field emission display (FED) toepassing. Hieruit blijkt dat  $\text{In}^{3+}$  O-vacatures creëert die de geleidbaarheid verhogen [77]. M.a.w. de persistente luminescentie zou door het codoperen van  $\text{In}^{3+}$  de nalichtingstijd ondermijnen, wat niet gunstig is in een medische beeldvormingstechniek toepassing. Figuur 4.26 toont de nalichtingsintensiteiten van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  en met  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$  als codopant. Wat opvalt is dat in de staarten de vervalcurves zo goed als evenwijdig worden. Het effect van het toevoegen van een codopant is hierbij niet meer aanwezig en de geïntroduceerde valniveaus door de codopant zijn leeggemaakt. Het voornaamste verschil bevindt zich echter in het begin van de vervalcurve. Het sample van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  gecodopeerd met  $\text{Bi}^{3+}$  vertoont een minder steile helling dan de andere samples. Dit wijst op een verbeterde persistente luminescentie dat verklaard kan worden door het voorgestelde reductiemechanisme uit paragraaf 4.4.2. Via extrapolatie wordt een nalichtingstijd voor  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  met een dopantconcentratie van 1 % van iets minder dan 2 u bekomen. En indien rekening zou gehouden worden met emissie tussen 650 en 750 nm 2.1 u. Deze waarde is onderhevig aan enkele onzekerheden, die reeds werden toegelicht op het eind van paragraaf luminantie. Enige voorzichtigheid is dus aan de orde. Een waarde van 2 u lijkt echter wel aannemelijk.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  wordt immers gerapporteerd een nalichtingstijd te hebben van meer dan 1 u [7].



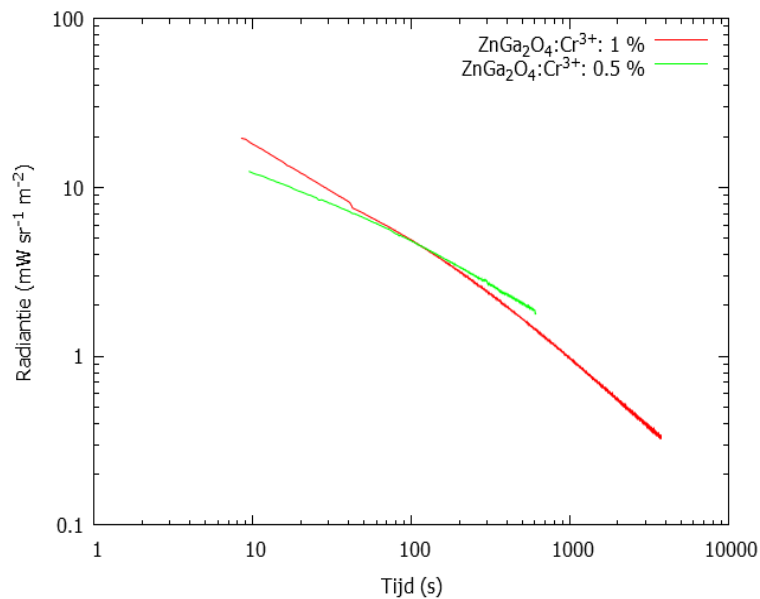
Figuur 4.26: Nalichtingscurves van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  en gecodopeerd met  $\text{Bi}^{3+}$  en  $\text{In}^{3+}$ .

### 4.7.3 Dopantconcentratie

Verder kan ook onderzocht worden wat het effect van een andere dopantconcentratie is op de nalichtingstijd. Het introduceren van een hogere concentratie introduceert meer defecten rondom het  $\text{Cr}^{3+}$ -centrum en ondermijnt hierdoor de lichtemissie door extra niet-radiatieve recombinaties. De extra defecten die ontstaan zijn geen defecten die wenselijk zijn, namelijk de antisite defecten. Een andere mogelijke verklaring werd ook voorgesteld in paragraaf 4.4.3. Namelijk dat er een verhoogde energietransfer plaatsvindt tussen de  $\text{Cr}^{3+}$ -ionen door de verhoogde concentratie via zogenaamde killerionen. Figuur 4.27 toont de afterglowcurve van



$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  met een dopantconcentratie van 0.5 % en 1 %. Net zoals in de curves in figuur 4.26 zijn de staarten nagenoeg evenwijdig aan elkaar. Het verschil zit voornamelijk in de eerste momenten na het stopzetten van de excitatie. Zoals verwacht wordt, vertoont het sample met een dopantconcentratie van 0.5 % een verbeterde persistente luminescentie t.o.v. dat van 1 % [69]. Hiermee wordt bedoeld dat het sample met een dopantconcentratie van 0.5 % een minder steile helling vertoont in de afterglowcurve. Het variëren van de dopantconcentratie heeft dus wel degelijk een effect op de nalichtingstijd. Zowel het toevoegen van  $\text{Bi}^{3+}$ , in dit geval met een dopantconcentratie van 1 %, als het reduceren van de concentratie van  $\text{Cr}^{3+}$  naar 0.5 % hebben een positief effect op de persistente luminescentie. Een combinatie van beiden, nl.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met 0.5 %  $\text{Cr}^{3+}$  en gecodopeerd met 1 %  $\text{Bi}^{3+}$  zou een optimaal resultaat moeten geven.

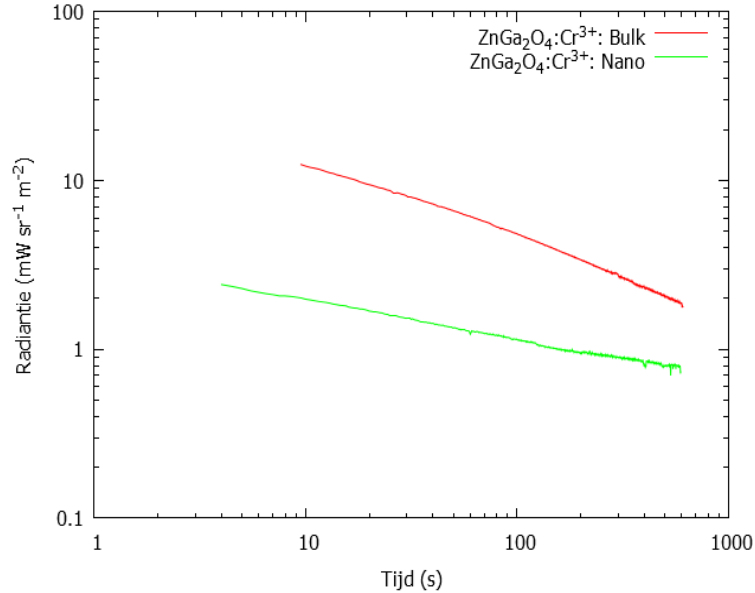


Figuur 4.27: Nalichtingscurves van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  met een dopantconcentratie van 0.5 % en 1 %.

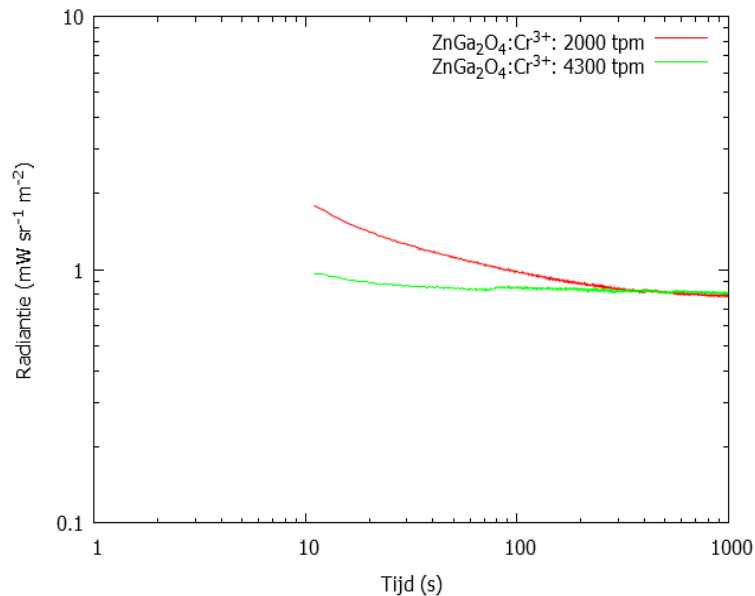
#### 4.7.4 Nanodeeltjes

Tot slot wordt ook een vergelijking gemaakt tussen  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal en na deeltjesgrootte reductie. Het reduceren tot nanogrootte toonde reeds aan dat hiermee een intensiteitsverlies gepaard gaat. Dit werd verklaard door een toegenomen oppervlakte-volume verhouding, waardoor meer niet-radiatieve vervalkanalen beschikbaar worden. Ditzelfde fenomeen kan ook invloed hebben op de afterglow en dus de persistente luminescentie ondermijnen. Figuur 4.28 toont deze meting. Het submicronmateriaal vertoont een minder steile helling in het afterglowspectrum, dan het bulkmateriaal. Het zou dus kunnen zijn dat de extra defecten die ontstaan zijn dienen als extra valniveaus, die de persistente levensduur verlengen. Om hierover verder uitsluitsel te geven, zijn echter thermoluminescente metingen noodzakelijk om na te gaan of er effectief nieuwe, diepere, valniveaus worden gecreëerd. De figuur laat verder ook zien dat het submicronmateriaal minder luminescent is dan het bulkmateriaal. De gebruikte ILT1700 gekalibreerde fotometer is niet geheel geschikt om licht te detecteren met een golflengte van 695 nm. Dit maakt dat door de verminderde lichtintensiteit in het nanomateriaal al snel de fysische limiet van de detector bereikt wordt bij deze golflengte. Dit kan ook een verklaring voor de waargenomen minder steile helling van de nalichtingcurve bij het submicronmateriaal

t.o.v. het bulkmateriaal. Dit is ook te zien in figuur 4.29 waarbij de kleinere deeltjes, aangeduid met 4300 tpm, een verminderde intensiteit vertonen alsook een minder steile helling in hun nalichtingscurve.



Figuur 4.28: Nalichtingscurves van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal en na reductie van de grootte van de deeltjes.

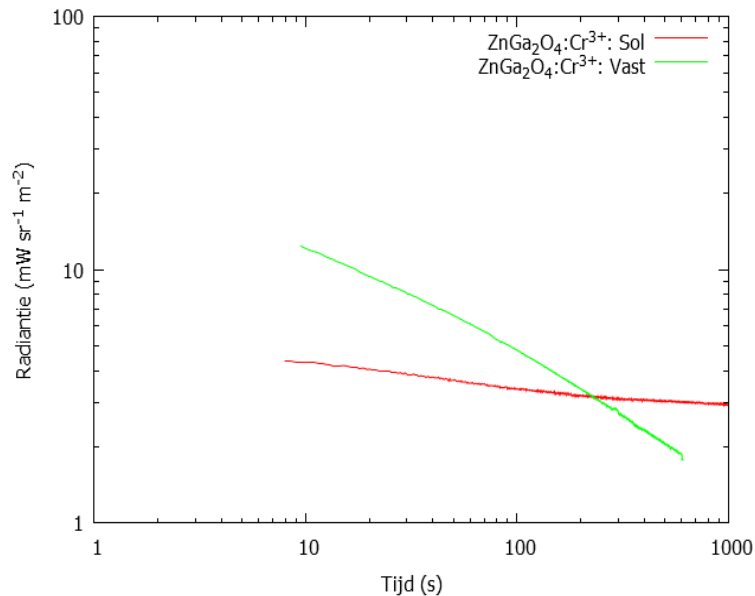


Figuur 4.29: Nalichtingscurves van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  met de kleine deeltjes gescheiden van de grote (4300 tpm) en samen (2000 tpm) opgemeten.

#### 4.7.5 Sol-Gel Synthese

Tot slot kan ook een vergelijking worden gemaakt tussen de afterglow van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via een vastestofreactie en een sol-gel synthese. Zoals reeds uiteengezet werd in

paragraaf 4.4.5 konden de PSB-pieken aanwezig in het emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via een sol-gel methode niet geresolveerd worden. Figuur 4.30 toont de nalichtingscurves van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  gesynthetiseerd via een vastestofreactie en via een sol-gel methode. Het valt op dat  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via een vastestofreactie een hogere intensiteit bevat dan die geproduceerd bij een sol-gel methode. De PSB-pieken zijn immers duidelijk aanwezig in het emissiespectrum ervan. Al deze pieken dragen bij tot de totale intensiteit. Op die manier ligt de intensiteit bij aanvang van de nalichtingscurve ook hoger bij  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd in een vastestofreactie dan bij  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  via een sol-gel methode, die enkel een bijdrage heeft van de N2-lijn bij 695 nm. De reden dat de afterglowcurve van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd via een sol-gel synthese minder steil is dan bij een vastestofsynthese is niet zo duidelijk. Waarschijnlijk kan dit verklaard worden door de reeds vermelde lage gevoeligheid van de detector in dit golflengtegebied bij lage intensiteiten. Hierdoor wordt de afterglowcurve meer uitgevlakt.

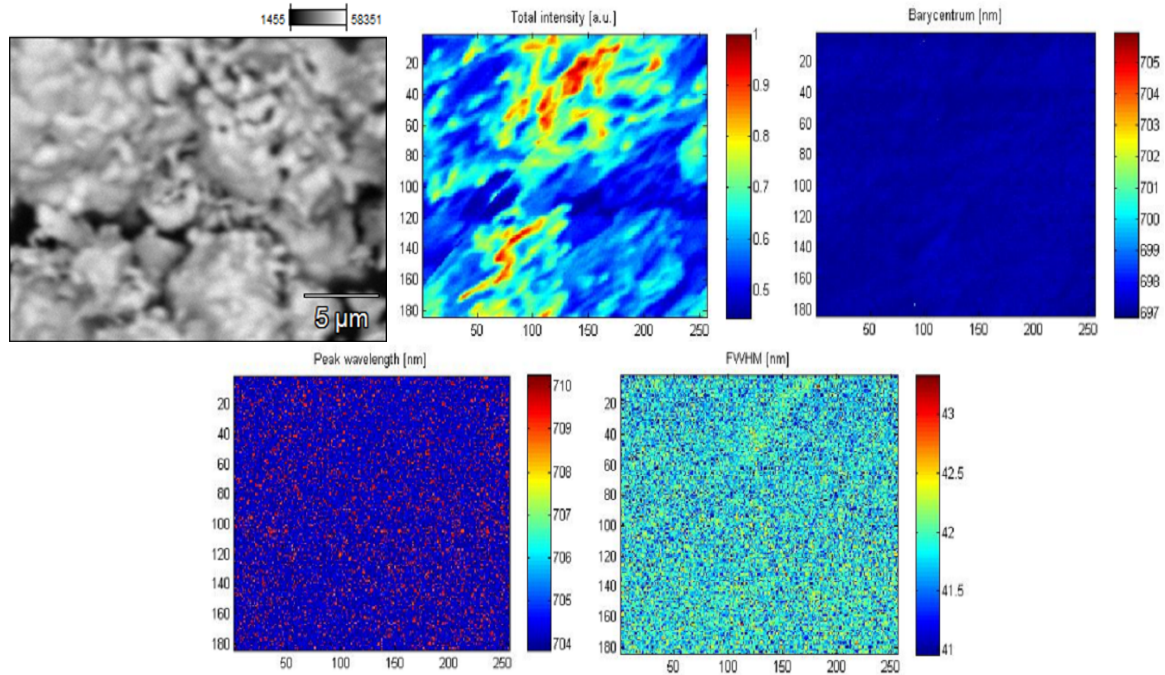


Figuur 4.30: Nalichtingscurves van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  gedopeerd met  $\text{Cr}^{3+}$  geproduceerd in een vastestofreactie en via een sol-gel methode.

## 4.8 Cathodeluminescentie

Verder kan ook met de scanning elektronen microscoop (SEM) het licht worden gedetecteerd dat vrijkomt door excitatie van het sample door de elektronenbundel. Dit is interessant om na te gaan of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  ook luminescent is onder een andere vorm van excitatie dan licht. Het is ook nuttig om na te gaan of de lichtemissie afkomstig is van bepaalde specifieke plaatsen in het poeder. De EDX-mappings uit paragraaf 4.2 doen echter vermoeden dat dit niet het geval zal zijn, vermits de luminescente centra, nl.  $\text{Cr}^{3+}$ , op een homogene manier verspreid zijn doorheen het poeder. Figuur 4.31 toont de cathodeluminescentie afkomstig van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal. De totale intensiteit op een bepaalde plaats is afhankelijk van de hoeveelheid materiaal dat zich bevindt op die plaats. De twee gebieden die een hoge lichtemissie vertonen komen overeen met een hogere dichtheid aan deeltjes. De gebieden met lagere dichtheid vertonen minder lichtemissie. De andere figuren in figuur 4.31 zijn veel homogener. Het beeld van de barycentrum golflengte vertoont een eenduidige donkere kleur. Een barycentrum golflengte beeld is een beeld waarbij het gewogen gemiddelde genomen is van de golflengten in het

spectrum. De eenduidige blauwe kleur wijst erop dat er slechts één golflengte waargenomen wordt, of alleszins een klein golflengtebereik. Naar verwachting is dit de piekgolflengte bij 695 nm. Het barycentrum golflengtebeeld wijst echter op een golflengte van 697-698 nm. De reden dat deze waarde iets hoger is dan de waarde die verwacht wordt, is te zien in het beeld van de piekgolflengte. Dit toont dat er, homogeen verspreid over het beeld, piekgolflengten zijn van rond de 704-705 nm met pieken tot zelfs 709-710 nm. Waarschijnlijk is het zo dat door excitatie via elektronen de piekgolflengte in het spectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  niet bij 695 nm ligt, maar bij een PSB-piek met een iets langere golflengte. Dit is naar analogie wat reeds in paragraaf 4.4 vermeld werd. Exciteren met langere golflengte zorgde er immers ook voor dat de grootste piek verschoof naar een langere golflengte. Exciteren m.b.v. elektronen in een SEM heeft waarschijnlijk hetzelfde resultaat. Tot slot staat verder in figuur 4.31 ook een beeld van de FWHM (Full Width at Half Maximum). Dit geeft ook weer een vrij homogeen beeld. De FWHM ligt rond de 41-42 nm, wat ongeveer overeenkomt met de totale breedte van de emissieband bij  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . Er kan dus gesteld worden dat de resultaten die eerder werden geponeerd over  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ , wat betreft de lichtemissie, ook hier bevestigd worden.



Figuur 4.31: Cathodeluminescentie van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  als bulkmateriaal.

# Hoofdstuk 5

## Conclusie

Een recente nieuwe toepassing van persistente luminescente materialen, zijnde in vivo medische beeldvorming, is een extra stimulans in de zoektocht naar dergelijke materialen. Meer bepaald moet een dergelijke persistente fosfor aan enkele vereisten voldoen. Een lange en intense persistente luminescentie is wenselijk. Daarbovenop is de mogelijkheid tot excitatie in het zichtbare gebied van het spectrum ook voordelig. Dit om reëxcitatie toe te laten wanneer de fosfor zich reeds in het lichaam bevindt. Om weefselattenuatie tot een minimum te beperken, dient de persistente fosfor licht te emitteren in het rode-infrarode gebied. Daarnaast moet de fosfor ook voldoende luminescentie behouden op de nanoschaal. Dit is immers nodig om het materiaal te kunnen inbrengen in het lichaam en om het licht ervan nog te kunnen detecteren om een beeld te vormen. Tot slot moet de persistente fosfor chemisch stabiel en niet-toxisch zijn.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  is een reeds gekende rood-infrarood emitterende persistente fosfor. In deze masterthesis worden de verschillende eigenschappen van dit materiaal onderzocht met het oog op een medische beeldvormingstoepassing. Stabiliteits- en toxiciteitstesten werden hier echter niet uitgevoerd.

Synthese van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  werd uitgevoerd via enerzijds een vastestofprocedure en anderzijds een sol-gel methode. Beide procedures leveren de verwachte kristalstructuur op van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  op basis van XRD-metingen. Een nadeel van de vastestofsynthese is dat er meer kans is op een onvolledige reactie van een deel van het startmateriaal, waardoor restmateriaal kan ontstaan. Belangrijker is echter dat in het emissiespectrum van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  geen PSB-pieken geresolveerd worden in tegenstelling tot bij een vastestofsynthese. Dit betekent dat de geïntegreerde intensiteit lager zal liggen bij  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  in een sol-gel synthese. Met het oog op een medische beeldvormingstoepassing is een hogere intensiteit echter interessanter.

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  emitteert in het zogenaamde optische venster van het weefsel, dat zich ongeveer bevindt tussen 600 en 1300 nm. De voornaamste lichtemissie vindt plaats tussen 650 en 750 nm, met een piek bij 695 nm. Deze piek speelt de voornaamste rol in het afterglowspectrum.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  vertoont een nalichtingstijd van om en bij de 2 u. Dit lijkt een goede maat te zijn met het oog op een beeldvormingstoepassing. Daarbovenop is reëxcitatie in het zichtbare gebied mogelijk, vermits twee van de vier excitatiebanden zich in dit gebied bevinden. Hoewel exciteren bij deze golflengtes weinig efficiënt is, is dit toch een positieve eigenschap.

De lichtintensiteit en nalichtingstijd van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  kunnen echter nog verbeterd worden. Het toevoegen van  $\text{Bi}^{3+}$  als codopant heeft effect op beiden. Enerzijds wordt de intensiteit van het emissiespectrum verhoogd en anderzijds vertoont de afterglowcurve een minder steile helling, waardoor ook de nalichtingstijd verlengt wordt. Dit wordt verklaart via het voorge-

stelde reductiemechanisme. De afterglowcurve van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  met een dopantconcentratie van 0.5 % vertoont ook een minder steile helling. Bij hogere dopantconcentratie treedt een versneld verval van de persistente luminescentie op. Dit kon ondermeer verklaard worden doordat er een verhoogde energietransfer plaatsvindt tussen de  $\text{Cr}^{3+}$ -ionen door de verhoogde concentratie via zogenaamde killerionen. Op basis van de metingen kan dus gesteld worden dat  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$  met een  $\text{Cr}^{3+}$ -concentratie van 0.5 % en een  $\text{Bi}^{3+}$ -concentratie van 1 % het meest optimaal is.

Om  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ -nanodeeltjes te bekomen werd gebruik gemaakt van een planetaire balenmolen. De bekomen gemiddelde diameter van de kleinste deeltjes via deze methode is 582 nm. Dit is nog steeds vrij groot. Langer malen of een centrifugeringsmethode kunnen nog toegepast worden om de deeltjesgrootte verder te reduceren. Bij de emissie van de nanodeeltjes gaat ook een aanzienlijke daling gepaard van de lichtemissie. Dit zorgt ook voor een verkorting van de nalichtingstijd. Dit komt door een verhoogde oppervlakte-volume verhouding, waardoor meer niet-radiatieve recombinaties kunnen plaatsvinden. Om  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  te kunnen toepassen in een medische beeldvormingstechniek zijn in vele gevallen kleinere deeltjes noodzakelijk. Andere technieken om nanomateriaal te vormen vanuit een bottom-up benadering, waar een zekere controle is over de geconstrueerde grootte van de deeltjes, i.p.v. een top-down benadering, zoals malen in oplossing, lijken dan ook meer geschikt.

Verdere analyse van de eigenschappen van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  is zeker nuttig. In deze masterthesis werden de verschillende eigenschappen kort aangehaald en werd getracht hier een uitspraak over te doen. Een volgende stap kan zijn om op basis van de hier bekomen resultaten dieper in te gaan op de eigenschappen van  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . In de eerste plaats is een verdere uitwerking nodig van de techniek om  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  op nanoschaal te bekomen en wat de precieze grootte van deze deeltjes is en wat de precieze resterende lichtoutput is. Verder kan ook een meer fundamentele analyse worden gedaan op de bepaling van de energie van het valniveau via thermoluminescentie. Hierbij kan de bekomen waarde van 0.66 eV dienen als richtlijn. Tot slot is een stabiliteits- en toxiciteitsanalyse ook noodzakelijk om  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ -nanodeeltjes te kunnen introduceren als alternatief voor tracers die op dit moment reeds worden gebruikt in medische beeldvormingstoepassingen.

# Bibliografie

- [1] W. M. Yen, M. J. Weber, *Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation, and Optical Properties*, CRC Press, Boca Raton, FL, (2004).
- [2] W. de Groot, *Luminescence decay and related phenomena*, *Physica*, **6**, 275, (1939).
- [3] P. E. A. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, *Phosphoreszenz und Fluoreszenz*, in *Handbuch der Experimentalphysik*, Vol. **23**, Akademie Verlagsgesellschaft, Leipzig, (1928).
- [4] W. Lehmann, *Activators and coactivators in calcium sulfide phosphors*, *J. Lumin.*, **5**, 87, (1972).
- [5] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, *A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>*, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 26702673, (1996).
- [6] K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, D. Poelman, *Persistent Luminescence in Eu<sup>2+</sup>-Doped Compounds: A Review*, *Materials*, **3**, 2536-2566, (2010).
- [7] K. Van den Eeckhout, D. Poelman, P. F. Smet, *Persistent Luminescence in Non-Eu<sup>2+</sup>-Doped Compounds: A Review*, *Materials*, **6**, 2789-2818, (2013).
- [8] J. J. Fatermans, *Luminescentie in Email*, Pemco Brugge, Stage, (2014).
- [9] Q. Chermont, C. Chanac, J. Seguin, F. Pell, S. Matrejean, J.-P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes, D. Scherman, *Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 92669271, (2007).
- [10] P. F. Smet, K. Van den Eeckhout, A. J.J. Bos, E. van der Kolk, P. Dorenbos, *Temperature and wavelength dependent trap filling in M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu (M=Ca, Sr, Ba)*, *Journal of Luminescence* **132**, 682-689, (2012).
- [11] T. B. Shrestha, G. M. Seo, M. T. Basel, M. Kalita, H. Wang, D. Villaneuva, M. Pyle, S. Balivada, R. S. Rachakatla, H. Shinogle, P. S. Thapa, D. Moore, D. L. Troyer, S. H. Bossmann, *Stem Cell Based Photodynamic Therapy*, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **11**, 1251-1258, (2012).
- [12] B. S. Zolnik, A. Gonzalez-Fernandez, N. Sadrieh, M. A. Dobrovolskaia, *Nanoparticles and the Immune System*, *Endocrinology*, **151**(2), 458465, (2010).
- [13] I. Nys, *Persistente Fosforen voor in vivo Beeldvorming*, Masterthesis, (2013).
- [14] K. Van den Eeckhout, *Persistent Luminescence: Kinetics and Compounds*, Doctoraat, (2012-2013).
- [15] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor handbook*, The CRC Press, 793-814, (2007).

- [16] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics; Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, 2nd ed., Cambridge University Press: Cambridge, UK, (2003).
- [17] M. S. Rea, J. D. Bullough, J. P. Freyssinier-Nova, and A. Bierman, *A proposed unified system of photometry*, Light Res. Technol. , **36**, 85-111, (2004).
- [18] D. Poelman, P. F. Smet, *Photometry in the Dark: Time Dependent Visibility of Low Intensity Light Sources*, Optics Express, **18**, 26293-26299, (2010).
- [19] Y. Zhuang, Y. Katayama, J. Ueda, S. Tanabe, *A Brief Review on Red to Near-Infrared Persistent Luminescence in Transition-Metal-Activated Phosphors*, Optical Materials, (2014).
- [20] M. S. Rea, J. D. Bullough, J. P. Freyssinier-Nova, and A. Bierman, *A Proposed Unified System of Photometry*, Light Res. Technol., **36**, 85-111, (2004).
- [21] P. Dorenbos, *Energy of the first  $4f^7-4f^65d$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  in inorganic compounds*, J. Lumines, **104**, 239260, (2003).
- [22] X. Wang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin, *Characterization and properties of a red and orange  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -based long afterglow phosphor*, Mater. Chem. Phys., **80**, 15, (2003).
- [23] S. Ye, J. Zhang, X. Zhang, X. Wang,  *$\text{Mn}^{2+}$  activated red long persistent phosphors in  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$* , J. Lumines., **122-123**, 914916, (2007).
- [24] D. D. Jia, W. Y. Jia, D. R. Evans, W. M. Dennis, H. M. Liu, J. Zhu, and W. M. Yen, *Trapping processes in  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$* , J. Appl. Phys. **88**, 3402-3407, (2000)
- [25] P. F. Smet, N. Avci, D. Poelman, *Red Persistent Luminescence in  $\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{S}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$* , Journal of the Electrochemical Society **156**, 243-248, (2009)
- [26] X. J. Wang, D. D. Jia, and W. M. Yen,  *$\text{Mn}^{2+}$  activated green, yellow, and red long persistent phosphors*, J. Lumin., **102**, 34-37, (2003).
- [27] K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, D. Poelman, *Persistent luminescence in rare-earth codoped  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$* , Journal of Luminescence **129**, 1140-1143, (2009).
- [28] Z. Li, H. Zhang, H. Fu, *Red long-lasting phosphorescence based on color conversion process*, Optical Materials, **35**, 451-455, (2013).
- [29] H. N. Luitel, T. Watari, T. Torikai, M. Yada, *Luminescent properties of  $\text{Cr}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}=\text{Dy}$  blue-green and red phosphor*, Optical Materials, **31**, 1200-1204, (2003).
- [30] T. Maldiney, A. Lecointre, B. Viana, A. Bessière, D. Gourier, M. Bessodes, C. Richard, D. Scherman, *Trap depth optimization to improve optical properties of diopside-based nanophosphors for medical imaging*, Proceedings of SPIE 8263, Oxide-based Materials and Devices III, San Francisco, article id. 826318, (2012).
- [31] T. Maldiney, G. Sraiki, B. Viana, D. Gourier, C. Richard, D. Scherman, M. Bessodes, K. Van den Eeckhout, D. Poelman, P. F. Smet, *In vivo optical imaging with rare earth doped  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  persistent luminescence nanoparticles*, Optical Materials Express **2**, 261-268, (2012).









