

## Samenvatting

Dit proefschrift gaat over luminescerende materialen, ook wel fosforen genoemd, die in licht emitterende dioden (LEDs) licht van kleur veranderen. In het proefschrift wordt optisch onderzoek aan nieuwe en bekende materialen beschreven. Het doel van het onderzoek was het verklaren van de luminescentiemechanismen en van de processen die tot doven van de emissie leiden. Deze informatie is belangrijk voor de ontwikkeling van betere fosforen voor toepassing in het zich snel ontwikkelende veld van de vaste stof verlichting.

In het proefschrift kunnen twee delen worden onderscheiden. Het eerste deel bestaat uit de hoofdstukken 2, 3 en 4. Deze hoofdstukken gaan over oxonitridosilikaten (sion) en aluminooxonitridosilikaten (sialon), gedoteerd met  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{Yb}^{2+}$ . Het tweede deel omvat de hoofdstukken 5 en 6. Deze gaan over yttrium aluminium granaat (YAG), gedoteerd met  $\text{Ce}^{3+}$  en/of  $\text{Gd}^{3+}$ .

In hoofdstuk 2 worden de optische eigenschappen van  $\text{Sr}_2\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$  gedoteerd met  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{Yb}^{2+}$  onderzocht. Het  $\text{Eu}^{2+}$  gedoteerde materiaal laat efficiënte groene emissie zien met een maximum bij 540 nm. Dit is consistent met een  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  overgang op  $\text{Eu}^{2+}$ . Het quantum rendement en de thermische dooftemperatuur van de luminescentie zijn erg hoog (respectievelijk 90% en  $> 500$  K). Daarom is dit een veelbelovend materiaal voor toepassing in fosforgeconverteerde LEDs. De  $\text{Yb}^{2+}$  emissie verschilt erg van die van  $\text{Eu}^{2+}$  en wordt gekenmerkt door een grotere Stokes' shift en een lagere dooftemperatuur. The anomale luminescentie eigenschappen worden toegeschreven aan emissie van een exciton dat aan een onzuiverheid gebonden is. Gebaseerd op temperatuur- en tijdsafhankelijke luminescentiemetingen zijn de energieniveaus voor zowel  $\text{Eu}^{2+}$  als  $\text{Yb}^{2+}$  t.o.v. de valentie- en geleidingsband van het oxonitridosilikaat afgeleid.

In hoofdstuk 3 wordt beschreven hoe de emissiekleur van de LED fosfor  $\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{Ba}_y\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}_z^{2+}$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ;  $0.005 \leq z \leq 0.16$ ) kan worden afgestemd. De emissiekleur kan op twee manieren worden gevarieerd: door het veranderen van de  $\text{Eu}^{2+}$  concentratie en door de substitutie van het moederrooster kation  $\text{Sr}^{2+}$  door of  $\text{Ca}^{2+}$  of  $\text{Ba}^{2+}$ . Het verhogen van de  $\text{Eu}^{2+}$  concentratie resulteert in een roodverschuiving van de emissie voor  $\text{Eu}^{2+}$  concentraties hoger dan 2%. De roodverschuiving wordt verklaard

door energie migratie en energieoverdracht naar  $\text{Eu}^{2+}$  ionen die bij langere golflengten licht uitzenden. Gekoppeld aan de (gewenste) roodverschuiving treedt er ook een (ongewenste) verlaging op van het quantum rendement en de thermische dooftemperatuur. Dit is het gevolg van concentratiedoving. Gedeeltelijke vervanging van  $\text{Sr}^{2+}$  door  $\text{Ca}^{2+}$  of  $\text{Ba}^{2+}$  resulteert eveneens in een roodverschoven  $\text{Eu}^{2+}$  emissie. Voor  $\text{Ca}^{2+}$  is dit in lijn met de verwachting en wordt de roodverschuiving verklaard door een sterkere kristalveldsplitsing voor  $\text{Eu}^{2+}$  op de (kleinere)  $\text{Ca}^{2+}$  kation roosterplaats. Voor  $\text{Ba}^{2+}$  is de roodverschuiving verrassend. Vaak wordt een blauwverschuiving van de d-f emissie waargenomen wanneer  $\text{Sr}^{2+}$  door het grotere  $\text{Ba}^{2+}$  vervangen wordt. Temperatuur afhankelijke luminescentiemetingen laten zien dat de dooftemperatuur lager wordt wanneer Sr door Ca wordt vervangen, terwijl bij Ba substitutie de dooftemperatuur hoog blijft. Het afstemmen van de kleur door gedeeltelijke vervanging van  $\text{Sr}^{2+}$  door  $\text{Ba}^{2+}$  is daarom een veelbelovende weg om het kleurpunt van LEDs te verschuiven met behoud van het hoge quantumrendement en de hoge thermische dooftemperatuur.

Tot slot van het eerste gedeelte van het proefschrift beschrijft hoofdstuk 4 de optische eigenschappen van  $\text{SrSi}_2\text{AlO}_2\text{N}_3$ , gedoteerd met  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Yb}^{2+}$ , voor mogelijke toepassing in LEDs. Het materiaal, gedoteerd met  $\text{Eu}^{2+}$ , laat groene emissie met een maximum rond de 500 nm zien. De emissie wordt toegeschreven aan de  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  overgang op  $\text{Eu}^{2+}$ . In verband met het te lage quantumrendement bij de high power LED bedrijfstemperatuur en de te lage dooftemperatuur is deze fosfor minder geschikt voor toepassing in fosforgeconverteerde LEDs. The  $\text{Yb}^{2+}$  emissie laat dezelfde anomalie zien als die van  $\text{Eu}^{2+}$  zoals beschreven in hoofdstuk 2: een roodverschoven emissie, een grotere breedte van de emissieband, een grote Stokes' shift en ook een lagere dooftemperatuur. De emissie wordt toegeschreven aan een self-trapped exciton emissie. De  $\text{Yb}^{2+}$  geactiveerde fosfor is niet geschikt voor toepassing in fosforgeconverteerde LEDs.

Het tweede deel van dit proefschrift gaat over YAG gedoteerd met gadolinium en/of cerium. In hoofdstuk 5 wordt de thermische doving van de luminescentie van YAG:Ce beschreven. De temperatuurafhankelijkheid van de emissie intensiteit en de luminescentie vervaltijden in een breed Ce-concentratie gebied (tussen 0.033% en 3.3%) worden gerapporteerd. Er wordt aangetoond dat de intrinsieke dooftemperatuur van de Ce-emissie erg hoog is

---

(> 680 K). De lagere dooftemperaturen die in de literatuur worden vermeld, worden verklaard m.b.v. thermisch geactiveerde concentratiedoving (voor hoog gedoteerde systemen) en een temperatuurafhankelijke oscillatorsterkte (voor laag gedoteerde systemen). Bovendien worden hoge resolutie spectra getoond waaruit de positie van de zero-phonon lijn ( $20450\text{ cm}^{-1}$ ), de Stokes' shift ( $2400\text{ cm}^{-1}$ ), de energie van de dominante vibratie ( $200\text{ cm}^{-1}$ ) en de Huang-Rhys parameter ( $S=6$ ) bepaald zijn. Deze parameters kunnen als basis dienen voor de vergelijking van deze resultaten met die van *ab initio* berekeningen van de positie en de relaxatie van de aangeslagen 5d toestand van  $\text{Ce}^{3+}$  in YAG.

Tenslotte wordt in het laatste hoofdstuk (hoofdstuk 6) van dit proefschrift de invloed beschreven van gedeeltelijke vervanging van Y door Gd in de veelvuldig toegepaste fosfor  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (YAG:Ce) op de  $\text{Ce}^{3+}$  luminescentie en de thermische doving daarvan. Lage Ce concentraties (0.03% en 0.3%) werden gebruikt om concentratiedoving of reabsorptie te vermijden. De emissie laat een grote roodverschuiving zien van 536 nm (voor YAG:Ce) naar 579 nm (voor  $\text{Y}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ), waarbij de thermische dooftemperatuur lager wordt. De resultaten worden verklaard door een toename van de kristalveldsplitsing en de Stokes' shift wanneer  $\text{Y}^{3+}$  door  $\text{Gd}^{3+}$  wordt vervangen in het YAG grondrooster. Ondanks de lagere thermische dooftemperatuur is (Y,Gd)AG:Ce een veelbelovende fosfor om witte LEDs met een lagere kleurtemperatuur te realiseren.

---