



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## **Ln(III) complexes as potential phosphors for white LEDs**

Akerboom, S.

### **Citation**

Akerboom, S. (2013, October 29). *Ln(III) complexes as potential phosphors for white LEDs*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/22054>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/22054>

**Note:** To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/22054> holds various files of this Leiden University dissertation.

**Author:** Akerboom, Sebastiaan

**Title:** Ln(III) complexes as potential phosphors for white LEDs

**Issue Date:** 2013-10-29

# Samenvatting

## *Inleiding*

In het eerste hoofdstuk van dit proefschrift wordt een algemene inleiding tot de energiebehoefte van kunstverlichting gegeven, evenals een beschrijving van de werkingsprincipes van lampen en kleurenzicht. Er kan een substantiële hoeveelheid energie bespaard worden wanneer de huidige lampen worden vervangen door meer energie-efficiënte lichtbronnen. Er worden verschillende benaderingen besproken voor zeer efficiënte, op licht-emitterende diodes (LEDs) gebaseerde vastestof lichtbronnen (*Solid State Light sources*, SSLs). Ofschoon SSLs die wit licht uitstralen al bestaan, kunnen eigenschappen zoals de efficiëntie en het emissiespectrum aanzienlijk verbeterd worden. De benadering waarbij gebruik wordt gemaakt van een in het nabij-UV (nUV) emitterende LED gecombineerd met een laag van verbindingen die deze hoog energetische straling naar zichtbaar licht kunnen omzetten, zogenaamde fosforen, is veelbelovend. Echter, de hiervoor vereiste fosforen die efficiënt kunnen worden geëxciteerd middels nUV straling ontbreken vooralsnog. Vanuit dit oogpunt bezien zijn complexen van driewaardige lanthanoïde-ionen interessante verbindingen. Bij dergelijke verbindingen kan de lijnemissie van het lanthanoïde-ion efficiënt aangeslagen worden *via* ligandgecentreerde absorptiebanden. De liganden op hun beurt kunnen op de excitatiebron, in dit geval de LED, worden afgestemd, bijvoorbeeld door het aanbrengen van substituenten. Naast details van de energieoverdrachtsmechanismen en de fotofysische eigenschappen van de driewaardige lanthanoïde-ionen, wordt de coördinatiechemie van de lanthanoiden beschreven. Het laatste onderdeel van dit hoofdstuk behelst een overzicht van de verschillende benaderingen tot het verkrijgen van hoogefficiënte fotoluminescente complexen die in dit proefschrift staan beschreven.

## *Gesubstitueerde fenantrolines als antennes*

Het is reeds bekend dat 1,10-fenantroline in staat is om als antenne voor luminescentie door het Eu(III) ion te dienen. Helaas bevindt het excitatiemaximum van een dergelijke verbinding zich bij 355 nm. Om deze reden kan 1,10-fenantroline niet aangewend worden om Eu(III) emissie aan te slaan met een In:GaN gebaseerde LED emitterend in het nabij-UV. Teneinde te onderzoeken of het mogelijk is om dit excitatiemaximum te verschuiven naar grotere golflengtes is een serie van acht nieuwe Eu(III) coördinatieverbindingen gesynthetiseerd met 1,10-fenantroline beschikkend over een chloro-, methoxy-, ethoxy-, cyano-, carboxylzuur, methylcarboxylaat-, ethylcarboxylaat, en een amino-substituent op de 2-positie. Dit werk is beschreven in hoofdstuk 2. Er is vastgesteld dat alle verbindingen behalve  $[\text{Eu}(2\text{-amino-1,10-fenantroline})_2(\text{NO}_3)_3]$  de voor het Eu(III) ion karakteristieke fotoluminescentie vertonen bij excitatie met nabij-UV straling. Er is geconstateerd dat in de genoemde verbinding de luminescentie wordt gedoofd door een laag energetische ligand-

naar-metaal ladingsoverdracht. Een hoog kwantumrendement van 78% is gevonden voor  $[\text{Eu}(\text{2-chloro-1,10-fenantroline})_2(\text{NO}_3)_3]$ , maar het excitatiemaximum van deze verbinding is incompatibel met de emissie van een nabij-UV LED. Het excitatiemaximum van de verbindingen  $[\text{Eu}(\text{2-(ethylcarboxylaat)-1,10-fenantroline})_2(\text{NO}_3)_3]$  en  $[\text{Eu}(\text{2-methoxy-1,10-fenantroline})_2(\text{NO}_3)_3]$  ligt bij 370 nm, maar het lage kwantumrendement (resp. 11% en 24%) beperkt de toepassing hiervan als fosformateriaal. In alle gevallen wordt het totale kwantumrendement van de verbindingen beperkt door het lage intrinsieke kwantumrendement van het Eu(III) ion (17-52%). Tevens wordt in hoofdstuk 2 de allereerste toepassing van 1-methyl-1,10-fenantroline-2(1*H*)-on, een synthetisch intermediair, als een ligand beschreven, gebruikmakend van Eu(III) als centraal ion. Met behulp van röntgenkristallografie is vastgesteld dat het ligand het metaal bindt *via* de carbonylzuurstof, wat resulteert in een verbinding die gematigd efficiënte fotoluminescentie vertoont met een kwantumrendement van 22% bij aanslaan op 355 nm.

### *Ln(III)-complexen met kleine aromatische liganden*

Zoals beschreven in het eerste hoofdstuk van dit proefschrift kunnen kleine aromatische liganden gebruikt worden als antennes voor het aanslaan van emissie door lanthanoïde ionen. Zowel mononucleaire complexen als metaal-organische roosters kunnen worden gevormd met dergelijke liganden en de lanthanoïde-ionen. In hoofdstuk 3 wordt de synthese van verbindingen met Eu(III) en Tb(III) en furaan-2,5-dicarboxylzuur ( $\text{H}_2\text{fda}$ ) beschreven alsmede een verbinding van Tb(III) met 2-hydroxytrimesinzuur ( $\text{H}_4\text{tma}$ ). In de eerste instantie werden met  $\text{H}_2\text{fda}$  en  $\text{EuCl}_3$  of  $\text{TbCl}_3$  verbindingen verkregen met de formule  $(\text{H}_2\text{NMe}_2)_6\text{Ln}_4(\text{fda})_7\text{Cl}_4$ . Herkristallisatie van deze verbindingen leidt tot de vorming van een eendimensionaal metaal-organisch polymeer. Alle verbindingen vertonen fotoluminescentie welke karakteristiek is voor het lanthanoïde ion. De intensiteit van de luminescentie is laag voor alle verbindingen, in het bijzonder voor de geherkristalliseerde verbindingen. Dit kan eenvoudig worden verklaard, omdat het *Ln(III)*-ion hierin omringd is door vijf watermoleculen die de luminescentie kunnen uitdoven. Reactie van het  $\text{H}_4\text{tma}$  ligand met  $\text{TbCl}_3$  in water onder hydrothermale condities resulteert in de vorming van een rigide driedimensionaal metaal-organisch rooster met een hoge dichtheid. Deze verbinding vertoont intense fotoluminescentie met een kwantumrendement van 67%. Tezamen met deze hoge efficiëntie maakt het excitatiemaximum bij 378 nm deze verbinding een ideale kandidaat voor een groene fosfor voor toepassing in LEDs.

### *Fenol-type liganden als antennes*

In hoofdstuk 4 is de synthese van tien nieuwe Eu(III) en Tb(III) complexen met 2-(4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)fenol (**HL1**) en het thiazolylderivaat 2-(4,5-dihydro-1,3-thiazol-2-yl)fenol (**HL2**) als liganden beschreven. Er is vastgesteld dat deze fenol-type liganden kunnen worden gebruikt voor het aanslaan van emissie door zowel Eu(III)- als Tb(III)-ionen. De intensiteit van de fotoluminescentie van met name de Eu(III)-

complexen blijkt sterk afhankelijk van de metaal-tot-ligand (M:L) verhouding. De verbindingen met een M:L verhouding van 1:4 vertonen tamelijk heldere luminescentie met kwantumrendementen van 20% (EuL2\_4) en 43% (EuL1\_4). De 1:3 Eu(III)-complexen zijn niet luminescent, hetgeen verklaard kan worden door de aanwezigheid van een laag-energetische ligand-naar-metaal ladingsoverdracht toestand. Een extra band in de absorptiespectra van de Eu(III)-verbindingen in vergelijking met de Tb(III)-analoga bevestigt dit. De intensiteit van de luminescentie van de Tb(III)-complexen lijkt minder sterk af te hangen van de M:L verhouding. De intensiteit van de luminescentie der Tb(III)-complexen met L2 als ligand is betrekkelijk zwak. Zo vertoont de verbinding TbL1\_4 zeer intense fotoluminescentie met een kwantumrendement van maar liefst 79% wanneer deze bij 360 nm wordt aangeslagen, terwijl TbL2\_4 zeer zwakke luminescentie vertoont. Dit kan worden verklaard door een slechte spectrale combinatie van L2 en het Tb(III)-ion. Over het geheel gezien lijkt L1 een betere antenne te zijn dan L2 voor zowel Eu(III)- als Tb(III)-ionen. Een poging tot herkristalliseren van EuL1\_3 en TbL1\_3 leidde tot de vorming van een octanucleair complex waarin de metaalionen nauw bijeen gehouden worden door carbonaationen welke ontstaan zijn uit ingevangen atmosferisch CO<sub>2</sub>. De Eu(III)-verbinding vertoont zwakke fotoluminescentie bij excitatie met nabij-UV straling, terwijl het Tb(III)-complex een tamelijk hoog kwantumrendement van 51% heeft.

### *Afstemmen van Eu(III)-complexen met dibenzoylmethanaten*

Dibenzoylmethaan (Hdbm) is een molecuul welke met grote efficiëntie de emissie van het Eu(III) ion kan aanslaan. Op dit moment zijn studies waarin de invloed van substituenten op Hdbm op het vermogen om Eu(III)-luminescentie aan te slaan wordt onderzocht erg schaars. Ook over de invloed van de kationen ( $A^+$ ) op de luminescente eigenschappen van anionische complexen zoals  $A^+[Eu(dbm)_4]^-$  is weinig bekend. In hoofdstuk 5 wordt de synthese van zeven europiumcomplexen met halogeengesubstitueerde Hdbm-liganden beschreven. Afhankelijk van de positie van de substituenten op de fenylgroepen ten opzichte van het chelerende 1,3-diketo-fragment, (ortho, meta of para) kunnen de verbindingen in drie groepen worden geclassificeerd. De emissiespectra van de complexen zijn geanalyseerd met de Judd-Ofelt theorie. Verschillen tussen de ligandsubstitutiepatronen komen tot uiting in de intensiteitsparameters  $\Omega_{2,4,6}$ . De liganden met een 4-Br en een 4-F substituent hebben beiden een hoge antenne-efficiëntie van 90%, maar het intrinsieke kwantumrendement van het Eu(III)-ion is zeer laag in de verbindingen met deze liganden. De Eu(III)-verbindingen met de liganden met een 3-F, 3-Cl, 3-Br of 3-I substituent vertonen lagere antenne-efficiënties (54 tot 62%). Het intrinsieke kwantumrendement van het Eu(III)-ion is hoger in deze verbindingen, hetgeen leidt tot fotoluminescentie kwantumrendementen van 22-35%. De verbinding met de 2-Cl substituent op het ligand vertoont veruit de langste experimentele halfwaardetijd (0.89 ms) en de laagste  $\Omega_2$  parameter van de gehele serie. Er wordt in hoofdstuk 5 getoond dat deze eigenschappen ten minste kwalitatief begrepen kunnen worden door beschouwing van de

elektronen-zuigende eigenschappen van de substituenten. De sterke invloed van het tegenion op de luminescente eigenschappen van  $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]^-$  is aangetoond door het vergelijken van de luminescente eigenschappen van de verbindingen met  $\text{HNEt}_3^+$ ,  $\text{Li}^+$  en  $\text{NBu}_4^+$  tegenionen. Bovendien is de kristalstructuur van de twee laatstgenoemde verbindingen bepaald en beschreven.

### *Triboluminescentie*

Een klein aantal verbindingen met driewaardige lanthanoïde-ionen vertoont luminescentie wanneer de kristallieten worden gebroken, een fenomeen dat bekend staat als triboluminescentie (TrL). Hoewel nog niet volledig opgehelderd, lijkt het erop dat het TrL-mechanisme energieoverdracht van een ligandgecentreerde geëxciteerde toestand naar een aangeslagen toestand van het lanthanoïde-ion behelst, wat in overeenstemming is met het mechanisme voor fotoluminescentie van dergelijke verbindingen. Daarbij bestaat er nog onenigheid over de stelling dat slechts verbindingen welke kristalliseren in een niet-centrosymmetrische ruimtgroep triboluminescentie kunnen vertonen. Een van de verbindingen met de meest intense TrL-emissie is de Eu(III)-coördinatieverbinding  $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{dibenzoylmethanaat})_4]$ , welke sterk gerelateerd is aan de verbindingen die besproken worden in hoofdstuk 5. Om deze redenen is er een serie lanthanoïde coördinatieverbindingen gesynthetiseerd met de algemene formule  $\text{HNEt}_3[\text{Ln}(\text{dibenzoylmethanaat})_4]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ). De kristalstructuren van de verbindingen met  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$  en  $\text{Sm}$  worden in hoofdstuk 6 beschreven en foto- en triboluminescentie-metingen wijzen uit dat de enige verbindingen die zichtbare fotoluminescentie vertonen ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ ) tevens de enige zijn die TrL vertonen. Dit is in overeenstemming met het mechanisme waarin het  $\text{Ln}(\text{III})$  ion wordt aangeslagen *via* het ligand. De Sm-verbinding is geïdentificeerd als een nieuwe triboluminescente verbinding; omdat deze kristalliseert in een niet-centrosymmetrische ruimtgroep kan de relatie tussen triboluminescentie en de afwezigheid van centrosymmetrie niet worden weerlegd.