



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA ESPECTROSCÓPICA E
COLORIMÉTRICA DO CRISTAL DE $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ E DOS VIDROS
DE ALUMINOSILICATO COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE
SÍLICA CO-DOPADOS COM $\text{Ti}^{3+}/\text{Eu}^{2+3+}$ E $\text{Ti}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ PARA
OBTENÇÃO DE LUZ BRANCA**

Rogério Ventura da Silva

DOURADOS – MS
FEVEREIRO/2014





Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA ESPECTROSCÓPICA E
COLORIMÉTRICA DO CRISTAL DE $KCl:Eu^{2+}/KCN$ E DOS VIDROS
DE ALUMINOSILICATO COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE
SÍLICA CO-DOPADOS COM Ti^{3+}/Eu^{2+3+} E Ti^{3+}/Ce^{3+} PARA
OBTENÇÃO DE LUZ BRANCA**

Acadêmico: Rogério Ventura da Silva
Orientador: Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais.”

DOURADOS – MS
FEVEREIRO/2014



FICHA CATALOGRÁFICA

S583c Silva, Rogério Ventura da

Caracterização óptica espectroscópica e colorimétrica do cristal de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ e dos vidros de aluminossilicato com baixa concentração de sílica co-dopados com $\text{Ti}^{3+}/\text{Eu}^{2+3+}$ e $\text{Ti}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ para obtenção de luz branca/ Rogério Ventura da Silva. Dourados, MS; UEMS, 2014.

61 p. ; 30cm.

Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Recursos Naturais – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2014.
Orientador: Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade.

1. Luz branca 2. Cristal de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ 3. Propriedades ópticas 4. Propriedades Termo-ópticas 5. Propriedades colorimétricas 6. Vidros LSCAS. I. Título.

CDD 20.ed. 666.156



“Se você quer transformar o mundo, tente primeiro promover o seu aperfeiçoamento pessoal e realizar inovações no seu próprio interior.”

Dalai Lama

“O eterno mistério do mundo é a possibilidade de o compreendermos... O fato de que ele seja compreensível é um milagre.”

Albert Einstein



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais

DEDICATÓRIA

*Aos meus queridos pais, minha inspiração,
Rubens e Cláudia, exemplos de vida, amor, companheirismo, dedicação e
paciência.*



AGRADECIMENTOS

Muitos seriam os agradecimentos de pessoas importantes que contribuíram diretamente e indiretamente nessa nova etapa da minha vida, porém não devo deixar de citar algumas pessoas que vem me dando forças e foram de grande importância.

Agradeço primeiramente a Deus, pela sabedoria e sempre me guiando para o caminho do bem.

Aos meus pais Claudia e Rubens, pelo cuidado, amor, muita paciência, incentivo e por me apoiar em todas decisões.

A minha noiva Ana Carolina Castelli Reggiani, pela paciência, honestidade, companheirismo e com quem espero contar pelo resto da minha vida, Te Amo.

Minha irmã Maryleide Ventura da Silva, que sem ela não teria chegado aonde estou, desde ao ensino básico me auxiliando e estimulado.

Aos meus amigos do GEOF da velha guarda: Alex, Márcio, Fábio, Francylaine, Junior, Claudio, Prof. Dr. Sandro e em especial meu orientador Prof Dr. Luis Humberto, a jovem guarda: Milleny, Warley, Ana Kely, Ana Paula, Larissa, Rafaela e Thaís, pelo companheirismo, ensinamentos, momentos de descontração com a “hora do café”. Muito obrigado pelas ajudas prestadas nas atividades desenvolvidas no laboratório e acima de tudo pela amizade.

A todos os meus amigos verdadeiros, que sempre acreditaram e torcem por mim, durante a minha carreira acadêmica e profissional.

Ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

Enfim, a todas as pessoas que me ajudaram a enfrentar mais esse obstáculo importante em minha vida, onde fui à busca de conhecimento!

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

Resumo	viii
Abstract	ix
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Considerações Gerais	2
2.1. LEDs	2
2.2. Características dos LEDs	4
2.2.1. Índice de Reprodução de Cores (CRI)	4
2.2.2. Eficiência Energética	5
2.2.3. Qualidade Luminosa	5
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	10
3.1. Cristal de KCl:Eu ²⁺ /KCN	10
3.2. Vidro LSCAS Dopados com Ti ³⁺ e Co-Dopados com Eu ^{2+,3+} e com Ce ³⁺	10
3.3. Metodologia de Preparação das Amostras e Técnicas de Caracterização utilizadas	12
3.3.1. Preparação das Amostras do Cristal de KCl:Eu ²⁺ /KCN	12
3.3.2. Preparação das Amostras de Vidros LSCAS dopados com Ti ³⁺ e Co-Dopados com Eu ^{2+,3+} e com Ce ³⁺	12
3.3.3. Espectrometria de Absorção Óptica no Infravermelho Médio	13
3.3.4. Espectrometria de Absorção Óptica no UV-Vis	14
3.3.5. Espectrometria de Luminescência	15
3.3.6. Luminescência Resolvida no Tempo	17
3.3.7. Excitação e Emissão via LEDs-violeta e UV	17
3.3.8. Espectrometria de Lente Térmica (LT)	19
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	23



4.1. Cristal de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$	23
4.2. Vidro LSCAS Co-Dopados com $\text{Ti}^{3+}/\text{Eu}^{2+,3+}$ e com $\text{Ti}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$	32
Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas	40
Referências	42
Apêndice	47

RESUMO

Este trabalho traz estudos sobre novos materiais que serão promissores para geração do desenvolvimento de LED (*Light Emitting Diode*) de luz branca, com um propósito de substituir as lâmpadas convencionais. Os materiais que serão foco desse estudo são cristais de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ e vidros aluminosilicatos com baixa concentração de sílica (LSCAS – *Low Sílica Calcium Aluminosilicate*) dopados com íons de $\text{Eu}^{2+,3+}$, Ce^{3+} e Ti^{3+} em diferentes concentrações. O potencial luminífero desses materiais vem sendo avaliado através de técnicas de espectroscopia óptica e fototérmica. Na primeira parte dos estudos explorou-se a potencialidade dos materiais e suas propriedades ópticas e termo-ópticas. Foram determinados os parâmetros colorimétricos destes com as técnicas de excitação e emissão via LEDs UV e violetas e valores de eficiência quântica foram medidos utilizando a técnica de lente térmica (LT). Além disso, foram observadas regiões de absorção que ajudam a diagnosticar as trocas de energia que ocorrem entre os íons da amostra do cristal de KCl. Apesar dos avanços de iluminação, maior parte dos materiais, inclusive os objetos desse estudo, apresentam baixa emissão na região do vermelho, o que acarreta em uma fonte de luz com um baixo índice de reprodutividade de cores. Uma alternativa encontrada para suprir essa carência foi adicionar um material que possui uma ampla emissão na região do vermelho. Um protótipo de WLED (*White Light Emitting Diode*) foi construído empregando um LED UV para excitar o cristal de $\text{KCl:Eu}^{2+}:\text{KCN}$ e uma pequena quantidade de pó de fósforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ utilizados para a compensação de cor vermelha. Os resultados mostraram uma temperatura de cor correlacionada de 3300 K, com coordenadas u' , v' para localização Planckiana ($Du'v'$) de -0,0008 e um índice de reprodução de cor (CRI) perto de 90. Estes resultados dos parâmetros são considerados excelentes para a luz branca a ser utilizada para a iluminação interior. O vidro LSCAS apresentou um CRI mais baixo de ~83, e uma distância $Du'v'$ de 0,00173 com uma temperatura de correlação de cor próxima de 2800 K. Tais resultados, sugerem que os materiais estudados são promissores para geração de luz branca.

Palavras-chave: Luz branca. Cristal de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$. Propriedades ópticas. Propriedades termo-ópticas. Propriedades colorimétricas. Vidros LSCAS.



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais



ABSTRACT

This project tries to find new materials that are promising for generation of the development of white light LEDs (*Light Emitting Diode*), with a purpose to replace the conventional lamps. The materials that will be the focus of this study are crystals of $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ and low-silica calcium aluminosilicate glass (LSCAS doped with $\text{Eu}^{2+,3+}$, Ce^{3+} and Ti^{3+}). The luminiferous potential of these materials has been evaluated by techniques of optical and photothermal spectroscopy. In the first part of the study explored the potential of materials and their optical and thermo-optical properties. Colorimetric parameters were determined with these techniques excitation and emission via UV and violet LEDs and quantum efficiency values were measured using the technique of thermal lens (LT). However, absorption regions that help diagnose energy exchanges that occur between the ions of the crystal sample of KCl were observed. Despite advances lighting, most of the materials, including the objects of this study, has low emission in the red region, which leads to a light source with a low rate of reproducibility of colors. Found an alternative to meet this need was to add a material that has a broad emission in the red region. A prototype of WLED (*White Light Emitting Diode*) was constructed employing an UV LED to excite the $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ crystal and a small amount of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powder used for red color compensation. The results showed a correlated color temperature of 3300 K, u',v' color coordinates distance to Plankian Locus ($\text{Du}'v'$) of -0.0008 and a Color Rendering Index (CRI) close to 90. These parameters results are considered to be excellent for white light intended to be used for indoor illumination. For glass LSCAS had a CRI of ~ 83 and a distance to Plankian Locus $\text{Du}'v'$ from 0.00173 with a correlated color temperature of ~ 2800 K. Therefore, the results of this work suggest that this crystal and glass are promising for white light application.

Keywords: White Light. Crystals of $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$. Optical Properties. Thermo-Optical Properties. LSCAS glass.

CAPÍTULO 1

Introdução

Pensando no estudo de geração de uma luz branca sintonizável por meio de vidros LSCAS:Ti³⁺/Eu^{2+,3+}, LSCAS:Ti³⁺/Ce³⁺ e cristais de KCl:Eu²⁺/KCN, essa dissertação teve como principal objetivo estudar as propriedades ópticas e termo-ópticas desses materiais com intuito de avaliar a viabilidade destes materiais como geradores de luz branca sintonizável. Assim, as técnicas de caracterização empregadas para responder se os materiais propostos são viáveis para tal finalidade foram a espectroscopia no infravermelho médio, espectroscopia de absorção no UV-Vis, fluorescência no UV-Vis e a espectrometria de Lente Térmica (LT) as quais serão detalhadas no decorrer desse trabalho.

ARRUMAR AS DESCRIÇÕES

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma: no Capítulo 2, denominado “Considerações Gerais”, é feito um levantamento bibliográfico sobre os principais assuntos tratados na dissertação, como a iluminação tem nos afetado, novas fontes de luz artificial, bem como dos métodos espectroscópicos utilizados para caracterização dos materiais. O Capítulo 3 mostra o artigo intitulado “*A luz branca emitindo do Cristal de KCl:Eu²⁺/KCN para dispositivos de iluminação de estado sólido*”. O objetivo deste artigo foi o de investigar e propor um novo dispositivo gerador de luz branca através de um cristal de cloreto de potássio dopado com európio e com cianeto de potássio, com técnicas espectroscópicas e termo-ópticas para possíveis caracterizações, em busca de atender os principais parâmetros colorimétricos estabelecidos pela American National Standards Institute (ANSI C-78.377) e pela Japanese Standard Association (JIS C-8152-2). Com isso, identificamos todos os parâmetros para possíveis comparações, encontrando meios para solucionar falhas ou carências nas características colorimétricas da amostra adicionando material fósforo que supre a falta de cor na região desejada.

As considerações finais e perspectivas referentes ao trabalho realizado serão apresentadas no Capítulo 4 da dissertação.

CAPÍTULO 2

Considerações Gerais

Neste Capítulo será apresentada uma breve revisão da literatura sobre LEDs, as características dos LEDs, tais como, o índice de reprodução de cores, a eficiência energética e a qualidade luminosa, ademais, será apresentado um breve comentário dos estudos relacionados sobre os materiais de pesquisa deste trabalho, tais como, o cristal de KCl:Eu:KCN e os vidros LSCAS dopados com Ti e Co-Dopados com $\text{Eu}^{2+, 3+}$ e com Ce^{3+} . Por fim, serão abordadas as metodologias de caracterização utilizadas nessa dissertação.

2.1. Diodos Emissores de Luz (LEDs)

Desde a descoberta da luz artificial, os estudos sobre as lâmpadas vem gerando melhorias em busca do seu melhor aproveitamento desde com o gasto excessivo de energia elétrica, minimizando os impactos ecológicos, melhorando a qualidade de iluminação entre outras. Este tema é amplamente estudado nos dias de hoje, na qual se preza pela conservação do meio ambiente buscando fontes alternativas e limpas.

Os impactos ambientais mais comuns, em relação as lâmpadas convencionais, são causados devido ao descarte inapropriado e o seu alto consumo de energia elétrica dependendo da fonte luminosa. Os dados da International Energy Agency (IEA) apontam que 19% da energia elétrica do mundo é consumida pela iluminação. O Brasil representa 24% do consumo mundial, dentro desse montante, 35% são destinados a aplicações residenciais, 41% comerciais, 19% públicas e 5% industriais. Além disso 95% do impacto ambiental da iluminação ocorre durante a sua utilização, apenas 1% são recicladas e os outros 4% restantes são perdidos pelo processo de fabricação (NOBREGA, 2011). A Figura 2.1 ilustra os dados de consumo da energia elétrica de iluminação no Brasil.

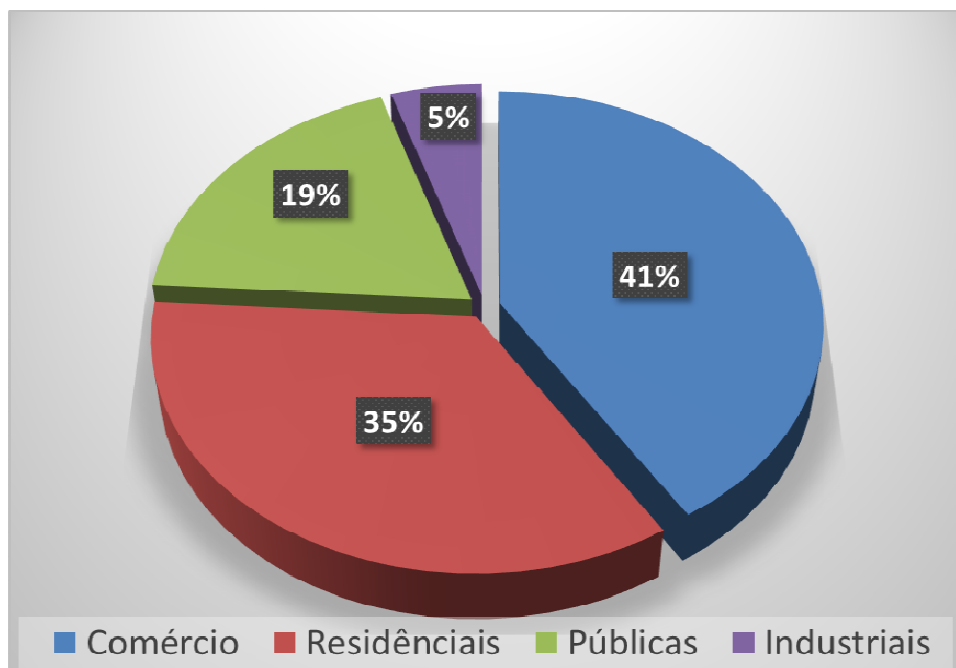


Figura 2.1: Gráfico do consumo de energia elétrica da iluminação do Brasil.

Uma forma para reverter esse cenário, que só tende a aumentar, seria substituir as atuais fontes de iluminação por fontes oriundas de LEDs, principalmente nos setores comerciais e residenciais onde aparecem com maior proporção, devido ao fato de que os LEDs apresentam baixo consumo e propõe uma iluminação mais adequada. Com isso irá diminuir também a produção de resíduos que fundamental para a preservação do meio ambiente, considerando que esse tipo de dispositivo é isento de elementos nocivos em sua composição, além de possuir diversas aplicações nas arquiteturas modernas em busca do melhor para o conforto humano.

A construção de dispositivos LEDs de luz branca que combinam o uso de LEDs azuis ou UV com materiais luminescentes tem mostrado ser de fácil fabricação e de baixo custo, além de apresentar elevado brilho. Há diferentes maneiras de se obter dispositivos de luz branca (LB) através de LED: uma delas pode ser obtida somando LEDs de cores diferentes ou utilizando LEDs UV ou azul excitando um material que tenha uma luminescência na região do amarelo (SCHUBERT, 2006), uma vez que encontra-se a facilidade de se obter materiais luminescentes devido à fácil fabricação, relativo baixo custo, e possibilidade de alcançar alta intensidade luminosa.

Eles têm sido utilizados para obtenção de bandas largas de emissão que cobrem uma vasta região espectral. No entanto, o principal problema deste tipo de dispositivo é que muitas vezes apresentam baixo índice de reprodução de cor (CRI), baixa

reprodutibilidade de cor e baixa eficiência luminosa, principalmente por causa das dificuldades para obter fósforos com emissão vermelha.

2.2. Características dos LEDs

2.2.1. Índice de Reprodução de Cores (CRI)

Uma quantidade que deve ser analisada em uma fonte luminosa é o CRI, que é a sigla para *Color Rendering Index* ou no português Índice de Reprodução de Cores. Esta característica da fonte de luz refere-se à habilidade desta fonte em mostrar de maneira fiel a verdadeira cor de um determinado objeto (BLEY, 2012). Cada fonte de luz possui um CRI específico que é determinada através de luz refletida, oriunda da fonte de luz testada, por diferentes padrões de cores. A média distância euclidiana das coordenadas u^*v^* da fonte de luz a ser testada são medidos em relação as coordenadas dos padrões das cores de Munsell. Estes valores são normalizados em uma escala que deve ir de 0 a 100. Assim quanto maior a escala CRI da fonte de luz testada, mais fiel esta será em termos de reproduzir as cores de um determinado objeto.

Os iluminantes padrão do CIE-*Comission Internationale de l'eclairage*, foram especificados em 1931, quando surgiram os primeiros modelos matemáticos de especificação numérica das cores. Para ajudar a indicar como as cores vão aparecer em diferentes fontes de luz, um sistema foi concebido para comparar matematicamente como uma fonte de luz muda à localização de oito cores especificado em uma versão do CIE espaço de cores, em comparação com as mesmas cores iluminada por uma fonte de referência da mesma temperatura de cor. A formula padrão para cálculo do CRI utiliza as coordenadas colorimétricas do sistema CIE 1976. Ele toma como base o corpo negro de Planck como sendo o emissor perfeito, e que possui um CRI de 100.

A metodologia de cálculo do CRI é baseada na comparação de 8 amostras com a fonte de luz a ser testada e o respectivo resultado com o iluminante padrão CIE (referência) (PASCALE, 2003). Para a medição prática do CRI utilizam um espectrofotômetro, o mesmo possui todos os iluminantes CIE cadastrados para a obtenção rápida e precisa do CRI de qualquer fonte luminosa citados na Tabela 2.1.

2.2.2. Eficiência Energética

Quando comparamos com fontes convencionais as quais possuem um baixo fluxo luminoso e um alto consumo de energia isso implica em uma baixa eficiência energética (lúmens/watt), os LEDs apresentam como suas principais características: baixo consumo e um fluxo luminoso apreciável, consequência de uma grande eficiência energética. As lâmpadas incandescentes convencionais não contêm um bom aproveitamento da energia elétrica pois a maior perda dessa energia é devido a sua dissipação de calor. Porém em se tratando da eficiência luminosa de LEDs é necessário analisar a eficiência do sistema como um todo, ou seja, não levando em consideração apenas a conversão da energia elétrica em luz mas a fração da luz que pode ser notada pela visão humana. Portanto, é necessário o emprego de fósforos que convertam a radiação oriunda do LED ou parte desta em radiação visível.

Em relação ao quesito eficiência energética é que além de conter as qualidades já mencionadas esses dispositivos possuam também uma maior durabilidade, alguns chegando a durar até 80.000 horas (NOBREGA, 2011), evitando o descarte prematuro desses dispositivos.

2.2.3. Qualidade Luminosa

A sensação de que uma fonte de luz seja excelente se deve a sensibilidade de percepção dos nossos olhos. Para compreender corretamente a ideia de sensação de maior luminosidade, é necessário saber o que acontece a visão quando os níveis de iluminação são baixos.

Analisando a retina do olho, onde, ela é formada por sensores as quais é composta por cones e bastonetes. Os cones permitem determinar as cores, a sensibilidade dos nossos cones atinge o máximo de 555 nm (verde-amarelo do espectro de iluminação), e diminui a sensibilidade na região inferior a 460nm (azul-violeta do espectro de iluminação), já os bastonetes nos permitem ver quando está escuro e compõem a maior parte da visão periférica atingindo o máximo em 507 nm (azul-verde do espectro de iluminação), diminuindo na região inferior a 400 nm (região do violeta do espectro de iluminação). Isso significa que se uma fonte de iluminação tiver níveis mais altos de emissão de luz na região do azul serão mais facilmente detectados pelos bastonetes, pois são mais ativos com condições de fraca iluminação, porém, se atingir níveis de iluminação na região do amarelo-vermelho serão mais facilmente detectados pelos cones por serem mais sensíveis

nessa faixa espectral, logo, a fonte de iluminação não está necessariamente a fornecer mais luz no geral, mas emite altos níveis de uma frequência de luz que pode ser detectada pelos olhos (PHILIPS, 2008).

Tendo em vista a sensibilidade do olho a Comissão Internacional de Iluminação (CIE), introduziu a função de sensibilidade fotópica do olho relacionada à visão com alta intensidade luminosa, medida pelos cones, chamada de CIE1931. Modificada em 1978 (CIE 1978), com a inserção da região abaixo de 460 nm (VOS, 1978). A função da sensibilidade escotópica do olho, relacionada à visão com baixa intensidade luminosa, medida principalmente pelos bastonetes, produzida pela CIE em 1951 (WYSZECKI & STILES, 1982). A Figura 2.2 ilustra as funções de sensibilidade em seus determinados comprimentos de onda.

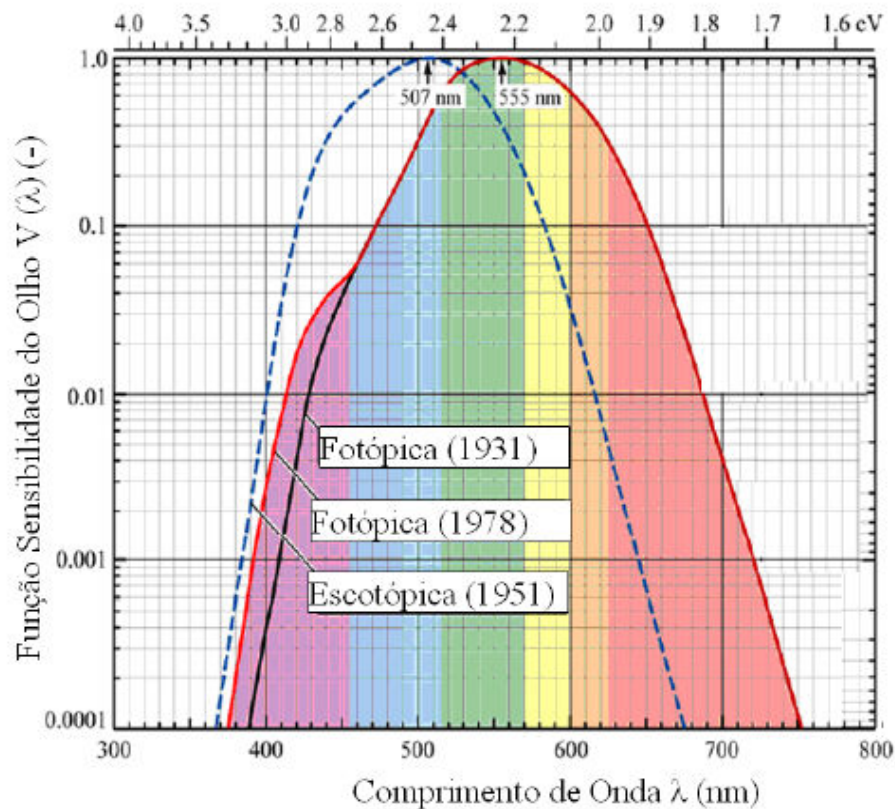


Figura 2.2: Espectro da sensibilidade do olho humano em função de seu comprimento de onda (SCHUBERT, 2006).

A radiação ultravioleta (UV) e infravermelha (IV) não são visíveis a olho nu, mas a IV nos dá a percepção através de calor e a UV gera o desbotamento de pigmentos, além de ser prejudiciais aos seres humanos (BLEY, 2012). A vantagem dos LEDs não possuírem essas radiações o torna uma das melhores formas de iluminação artificial.

Devido a limitação de nossos olhos em diferenciar dois objetos de cores semelhantes, logo ele não serve como um detector para análise, assim o CIE padronizou as medidas de cores por meio de combinações, chamado de diagrama de cromaticidade. A Figura 2.3 ilustra um diagrama de cromaticidade do CIE 1931 de coordenadas (x, y).

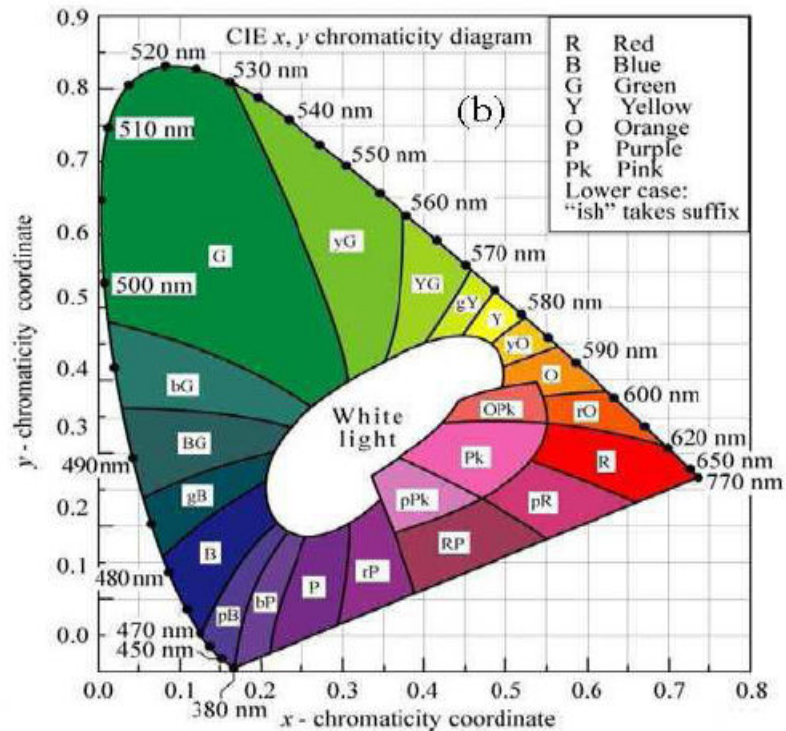


Figura 2.3: Diagrama de Cromaticidade CIE 1931 (x,y) (SCHUBERT, 2006).

As funções de combinação de cores são obtidas levando em conta três cores primárias: vermelho, verde e azul, conhecidas como RGB (R de red-vermelho, G de green-verde e B de blue-azul). O conjunto de funções de combinação de cor será transformado matematicamente de tal forma que a função de combinação do componente verde $G(\lambda)$ seja idêntica a função de sensibilidade do olho $V(\lambda)$. As funções revelam que a cor de qualquer fonte de luz pode ser descrita por um ajuste das três variáveis de RGB sendo os valores de triestímulos descrita na Equação 2.1:

$$\begin{aligned}
 R &= \int_{\lambda} R(\lambda) P(\lambda) d\lambda, \\
 G &= \int_{\lambda} G(\lambda) P(\lambda) d\lambda,
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

$$B = \int_{\lambda} R(\lambda) P(\lambda) d\lambda.$$

Lembrando que são valores adimensionais e não são únicas, além do mais há diferentes versões das funções de combinação de cor, assim como diagrama de cromaticidade. Eles fornecem o valor de potência a qual cada uma das três cores primária assume para que combinadas uma cor $P(\lambda)$ seja criada. Pelo fato da função de sensibilidade dos cones da retina e a função de combinação de cor apresentem cada uma três intensidades, assim as coordenadas da cromaticidade (x, y) podem ser calculadas em função dos valores de RGB, sendo:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad (2.2)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}. \quad (2.3)$$

Deste modo, o valor para cada coordenada de RGB é a excitação de cada tipo de cone da retina dividido pela soma de cada excitação. Portanto a coordenada z pode ser descrita em função de x e y :

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y. \quad (2.4)$$

No entanto esses valores pode ser observado na Figura 2.3, que as cores verde e vermelha estão localizadas para valores elevados de x e y , enquanto que as cores azul violeta se encontram nos valores mais baixos.

No CIE 1931, ou em outros, é comum fazer associações de padrões de iluminação com as temperaturas de cores correspondentes, além de coletar os dados colorimétricos, as informações de iluminação usadas para as medições sempre tem que ser dado, a fim de compreender e processar os dados. A Tabela 2.1 mostra esses padrões de iluminação para o CIE 1931.

Tabela 2.1: Coordenadas dos principais padrões de iluminação do CIE1931 com suas respectivas temperaturas de correlação de cor (CCT).

Iluminação	Descrição	X	Y	Z	CCT
A	Tungstênio ou incandescente	0,4476	0,4074	0,1449	2856K
B	Luz solar direta ao meio-dia, (obsoleto)	0,3484	0,3516	0,3000	4874K
C	Luz do dia no céu do norte	0,3101	0,3162	0,3738	6774K
D50	Luz do dia, usado para reprodução de cores	0,3457	0,3525	0,2958	5000K
D55	Luz do dia, usado para fotografia	0,3324	0,3474	0,3202	5500K
D65	Nova versão da luz do dia do céu do norte	0,3127	0,3290	0,3582	6504K
D75	Luz do dia	0,2990	0,3148	0,3861	7500K
9300K	Alto efeito de monitores de fósforo azul	0,2848	0,2932	0,4220	9300K
E	Iluminação uniforme de energia	0,3333	0,3333	0,3333	5400K
F2	Fluorescente branca fria	0,3721	0,3751	0,2528	4200K
F7	Banda larga fluorescente da luz do dia	0,3292	0,3292	0,3580	6500K
F11	Banda estreita fluorescente branca	0,3721	0,3769	0,2425	4000K

Fonte: CIE book.

Essas temperaturas são correspondentes à temperatura da radiação do corpo negro ou espectro da localização Planckiana.

A temperatura de cor de uma fonte de luz está definida quando um objeto teórico chamado corpo negro é aquecido, sua cor muda de preto para vermelho, amarelo, branco até o azul. No extremo inferior da escala a fonte é considerada "mais quente" de cor (azul), enquanto no ponto mais alto a sua cor (vermelha) é considerada "fria". No final deste a escala de uma vela seria de aproximadamente 1.800 graus K, enquanto no ponto mais alto do céu do Norte é tão elevado como 28 mil graus K (SILVA, C. L., 2010). Em um sentido mais prático que geralmente consideram as cores de fontes de luz artificial acerca de estar entre os 2.000 K a 10.000 K que denominamos de curva Planckiana ou localização Planckiana.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1. Cristal de KCl:Eu²⁺/KCN

Propriedades ópticas e colorimétricas de um cristal de KCl:Eu²⁺/KCN serão analisados neste trabalho e o desenvolvimento de dispositivos diodos emissores de luz branca (WLEDs).

Estudos anteriores mostraram uma emissão visível intensa como um resultado de um acoplamento entre o íon cianeto de substituição (CN⁻) com um radical como defeitos de centros de cor F (GELLERMANN et al., 1986). Mais tarde, o comportamento de emissão semelhante foi observado por meio de mecanismos de transferência de energia entre o metal ou íons de terras raras e moléculas de CN⁻ ou OCN⁻, tais como Yb²⁺/CN⁻ (MULLER et al., 1994). Outro par de defeito que apresentou emissão visível ampla e intensa incomum foi relatado no sistema KCl:Eu²⁺/KCN (YASUOKA et al., 1991). Neste caso, a banda de emissão Eu²⁺ foi considerado para algumas aplicações como: laser sintonizável na região do azul, dosímetro termo-luminescente e conversão da radiação UV em luz azul, conforme descrito na literatura

O sistema KCl:KCN apresentou propriedades interessantes para o uso em meio ativo para laser na região do infravermelho médio (YASUOKA et al., 1991) já no sistema KCl:Eu²⁺/KCN e KCl:Yb²⁺/KCN apresenta banda larga de emissão na região do visível do espectro. Apesar das tentativas de se obter emissão laser neste material na região do visível não terem sido sem êxito, esta emissão de banda larga pode ser útil para outras aplicações como conversão de radiação UV-visível, já mencionado, ou para LEDs de luz branca.

Um modelo será apresentado a fim de explicar a sua banda de emissão larga e intensa, bem como suas propriedades colorimétricas.

3.2. Vidros LSCAS Dopados com Ti³⁺ e Co-Dopados com Eu^{2+,3+} e com Ce³⁺

Um material que vem sendo muito estudado, os vidros LSCAS nos sistemas dopados e co-dopados com íons terras-raras, apresentam qualidades ópticas promissoras, pois estes materiais possuem uma banda larga de emissão na região do verde-amarelo quando excitados com uma fonte na região do ultravioleta ou violeta, sendo assim, capaz

de produzir LB (OLIVEIRA et al., 2004; STEIMACHER et al., 2006; NOVATSKI et al., 2008; SAMPAIO et al., 2005).

Assim como nos cristais, novos materiais ainda estão sendo estudados como por exemplo os vidros aluminosilicatos dopados com Európio ou Cério. As propriedades térmicas e ópticas desse vidro dopado com estes íons já apontam indícios de que ele também pode ser mais um material propício para geração de luz branca, pois é um material que apresenta banda larga na região do visível e alta eficiência quântica quando excitado com uma fonte UV adequada (SILVA, 2009; ROCHA et al., 2012).

Os íons $\text{Eu}^{2+,3+}$, vêm atraído atenção como material para dispositivo fósforo, devido à forte dependência de emissão por volta da região do azul, verde e amarelo dependendo da excitação (ZHANG et al., 2010; NOGAMI et al., 1998; LI et al., 2008), assim as pesquisas atuais apontam que as propriedades estruturais, térmicas e ópticas indicam que estes são favoráveis para uma fonte de luz branca, se combinado com um comprimento de onda de excitação adequado.

O vidro LSCAS dopado com Cério apresenta uma banda larga e intensa na região do amarelo, porem sofre de uma deficiência de cores na região do vermelho. De maneira análoga ocorre para o vidro LSCAS dopado com Eu a co-dopagem com titânio pode vir a ser uma combinação interessante para compensação de cores vermelha para o vidro LSCAS dopado com Cério (ANDRADE et al., 2012).

Considerando a alta capacidade de brilho destes materiais e o grande interesse em novos fósforos para aplicação de iluminação branca, o objetivo deste trabalho é avaliar a banda larga de emissão deste material quando é excitado pela radiação violeta, que prevê aplicação WLEDs. Um modelo é apresentado a fim de explicar a origem da banda de emissão larga e intensa entrando na região do amarelo, bem como suas propriedades colorimétricas. O estudo envolvendo a espectroscopia dos materiais $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ e $\text{LSCAS:Ti}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ e $\text{LSCAS:Ti}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ será mostrado nos tópicos seguintes dessa dissertação.

3.3. Metodologia de Preparação das Amostras e Técnicas de Caracterização Utilizadas

3.3.1. Preparação das Amostras do Cristal de KCl:Eu²⁺/KCN

No presente trabalho, as amostras do cristal de KCl foram preparadas pelo método convencional de Czochralski, sob atmosfera inerte de argônio. Este método consiste em um forno por indução, é adicionado dentro de um cadinho os dopantes e uma amostra de cristal de KCl puro é tocado na superfície fazendo com que a estrutura cristal dopado cresça de forma organizada.

A taxa de crescimento foi de cerca de 5 mm/h, com uma velocidade de rotação de 25 rpm. A co-dopagem foi realizada com uma concentração nominal de 1% EuCl₃ e 1% KCN. Os cristais obtidos foram cortados manualmente com uma lâmina continua ao longo do plano cristalino.

A fim de executar a compensação da cor do vermelho, o cristal de Y₂O₃:Eu³⁺ em pó, comercial, foi misturado com pó de cristal de KCl:Eu²⁺/KCN.

3.3.2. Preparação das Amostras de Vidros LSCAS codopagens com Ti³⁺/Eu²⁺,³⁺ e com Ti³⁺/Ce³⁺

As amostras de vidros LSCAS foram obtidas, utilizando um forno a vácuo operando em 1600°C. Este forno, foi utilizado em razão da sua possibilidade de controlar a pressão e a temperatura em seu interior. Devido ao fato deste forno ser a vácuo, as amostras ficam livres dos radicais OH⁻, alcançando a transparência na região do infravermelho médio. Materiais hospedeiros de íons terras-raras devem apresentar baixa energia de fônons para minimizar a taxa de relaxação multifônons que compete com a relaxação radioativa, ou seja, se tem OH⁻ em sua composição isso irá aumentar a sua energia de fônons, conseqüentemente, diminui a eficiência radioativa.

O forno possui dois compartimentos, parte inferior e parte superior (tampa). Na parte inferior encontram-se a resistência e a blindagem térmica, a qual é feita de grafite e a blindagem é formada por dois cilindros concêntricos de grafite. As paredes dos dois compartimentos do forno são revestidas por paredes duplas de aço inox. O sistema de resfriamento é realizado por circulação de água a alta pressão. A resistência é alimentada por uma fonte elétrica de 30 KV.

As amostras de vidros foram feitas utilizando óxidos ultrapuros tendo as seguintes porcentagens de massa: 41,5% de Al₂O₃ (5N), 47,4% de CaO (5N), 7,0% de SiO₂ (5N), 2,1% de MgO (5N), 0,01; 0,1; 0,2 e 0,5% de Eu₂O₃ (4N), 0,1%; 0,5%; 1% e 2% de CeO₂ (4N) e 0,5 e 2,0% de TiO₂ (4N). Após o preparo, as mesmas apresentaram uma coloração homogênea com uma transparência apreciável. Para realizar as medidas, as amostras foram polidas opticamente até atingirem um espessura de aproximadamente 2 mm.

As amostras do vidro LSCAS:Ti³⁺/Eu²⁺, foram preparadas com diferentes concentrações em porcentagem em massa conforme mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Tabela com a concentração dos dopantes em cada amostra.

AMOSTRAS LSCAS	
Concentração de TiO ₂ (% de massa)	Concentração de Eu ₂ O ₃ (% de massa)
2	0,01
	0,1
	0,5

Para as amostras do vidro LSCAS:Ti³⁺/Ce³⁺, foram preparadas com diferentes concentrações em porcentagem em massa conforme mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Tabela com a concentração dos dopantes em cada amostra.

AMOSTRAS LSCAS	
Concentração de TiO ₂ (% de massa)	Concentração de CeO ₂ (% de massa)
0,5	0,1
	0,5
	1,0
	2,0
2	0,1
	0,5
	1

Para a caracterização dos materiais descritos acima, utilizou-se as seguintes técnicas: Espectroscopia de Absorção Óptica no Infravermelho Médio e no UV-Vis, espectroscopia de luminescência, luminescência resolvida no tempo além da técnica de caracterização térmica, como a espectrometria de Lente Térmica.

3.3.3. Espectroscopia de Absorção Óptica no Infravermelho Médio

A absorção óptica na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform by Infrared Spectroscopy*), consiste em uma técnica muito utilizada na caracterização de diversos materiais, sejam eles sólidos, líquidos, pós ou géis

(FIGUEIREDO, 2009; SMITH, 1979; SILVERSTEIN et al., 1991). Esta técnica permite determinar os modos vibracionais da composição química básica do material em estudo, possuindo várias vantagens, como, rapidez na aquisição dos espectros, melhor relação sinal-ruído, alta resolução espectral, não destrutível, além de apresentar boa reprodutibilidade.

A espectroscopia no infravermelho compreende o estudo da interação da radiação com a matéria, sendo que a fonte de radiação emite na faixa do espectro eletromagnético com longos comprimentos de ondas, de 2500 a 25000 nm (4000 a 400 cm^{-1}). Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula (chamados de *níveis vibracionais*). Tais frequências, dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Vale ressaltar que, nessa região do espectro a energia dos fótons não é suficiente para excitar os elétrons, porém, induzem movimentos vibracionais de átomos e grupos ligados por meio de ligações covalentes (BARBOSA, 2007; HOLLER et al., 2009; SMITH et al., 1999). As posições relativas dos átomos em uma molécula variam continuamente como conseqüências de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula.

O aparato experimental utilizado para a caracterização dos vidros, foi um espectrômetro Nicolet Magna-850, na região espectral de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.4. Espectroscopia de Absorção Óptica no UV-Vis

A espectroscopia de absorção molecular nas regiões espectrais do ultravioleta (200 - 400 nm) e do visível (400 - 800 nm) é largamente utilizada para a determinação quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas (HOLLER et al., 2009). Nesta região espectral, os fótons (luz) possuem uma alta energia, sendo suficiente para provocar transições eletrônicas. Isso possibilita a técnica ser utilizada para identificar e determinar diversos materiais, caracterizando quantitativamente a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação nesta região do espectro.

De maneira geral, quando as moléculas absorvem radiação, passam de um estado de energia fundamental para um estado de energia excitado, quando retornam ao seu estado fundamental emitem parte da energia em forma de radiação, e, outra parte é convertida em forma de calor.

Para realizar o experimento de absorção óptica na região espectral do ultravioleta visível (UV-Vis), foi utilizado uma lâmpada com alta abrangência espectral na região de 200 a 800 nm (lâmpada de deutério-tungstênio), uma lente convergente, suporte para colocar a amostra, e uma fibra óptica a qual captou o sinal, percorrendo ao espectrofotômetro da “Ocean Optics” HR4000 acoplado a uma detector tipo CCD, onde foi detectado e transmitido o sinal para um microcomputador, para que os dados fossem analisados. A Figura 2.4 ilustra um o esquema do aparato experimental utilizado nas medidas.

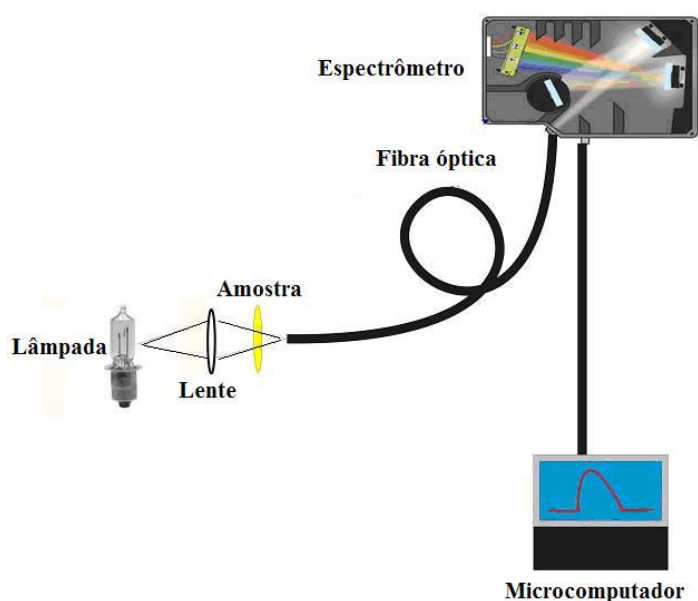


Figura 2.4: Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de absorção no UV-Vis.

3.3.5. Espectroscopia de Luminescência

A luminescência consiste na emissão de radiação eletromagnética proveniente de moléculas ou íons que foram excitadas. A excitação feita pela absorção de fótons, faz com que o material passe de um estado de energia fundamental para um estado de energia excitado. O material permanece neste estado excitado durante um determinado intervalo de tempo (tempo de vida) e retorna a seu estado fundamental emitindo um fóton de radiação. Este processo é denominado de fotoluminescência. Assim, a fotoluminescência é dividida em *fluorescência* e *fosforescência*, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. A fluorescência é intrinsecamente o fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência, competindo eficientemente com processos de desativação não radiativos

do estado excitado. Por este fato, é possível observar facilmente a fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução (HOLLER et al., 2009).

Um dos aspectos mais atraentes dos métodos de luminescência é a sua inerente sensibilidade, com limites de detecção frequentemente de uma a três ordens de grandeza melhores que os encontrados em espectroscopia de absorção óptica. Este aumento de sensibilidade é devido principalmente à seletividade da técnica, já que, na luminescência, a luz de excitação que incide na amostra seleciona a espécie que será excitada de acordo com os níveis de energia disponíveis no material (HOLLER et al., 2009).

Vale ressaltar que, a fluorescência ocorre em sistemas químicos gasosos, líquidos e sólidos que podem ser simples ou complexos, permitindo a determinação de uma variedade de espécies orgânicas e inorgânicas, em quantidades-traços (HOLLER et al., 2009).

A figura mostra uma representação de um esquema para o experimento de luminescência. Foi realizado utilizando uma lâmpada de xenônio como fonte de excitação, um monocromador que selecionou um determinado comprimento de onda de excitação, a qual incidiu no material analisado e uma fibra óptica que coletou a emissão da amostra. No sistema, teve-se um outro monocromador acoplado a uma CCD – (*Charge Coupled Device*) que consiste em um dispositivo de detecção de carga acoplada, a qual analisou a emissão amostral, transmitindo o sinal à um microcomputador, a fim de analisar o espectro de emissão. A Figura 2.5 ilustra o esquema do arranjo experimental de luminescência.

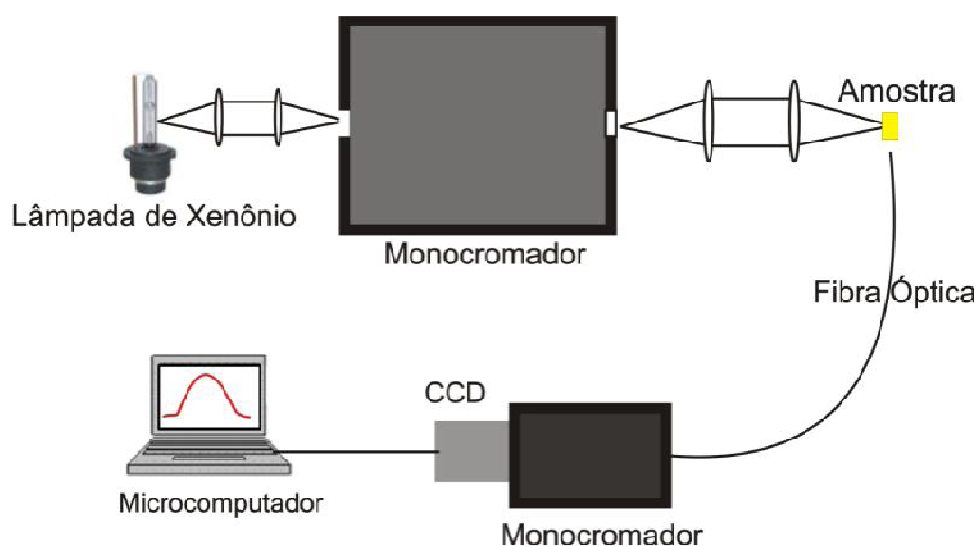


Figura 2.5: Arranjo experimental de luminescência.

3.3.6. Luminescência Resolvida no Tempo

O experimento de luminescência resolvida no tempo, foi realizado utilizando um laser de OPO (*Oscilador Paramétrico Óptico*) sintonizável para excitar as amostras. O sinal de emissão da amostra foi coletada e focalizada em um monocromador Thermo Jarrell-Ash com uma rede de difração de 1800 l/mm e chama para a resposta máxima em 500 nm, e este a uma ICCD (*Induced Charge Coupled Device*) detector de carga acoplada intensificados, que tem características de sensibilidade, velocidade de resposta e capacidade de amostrar sinais em janelas temporais da ordem de nano a microssegundos (FLOREK et al., 2001; DETALLE et al., 2001). O sinal coletado é codificado por um microcomputador gerando o espectro. Um gerador de atraso é utilizado no experimento, de maneira que a emissão seja monitorada ao longo do tempo. Este gerador de atraso informa quando a ICCD precisa iniciar a leitura, a duração da leitura e de quanto em quanto tempo uma nova leitura deve ser. A detecção foi feita por uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. A Figura 2.6 ilustra o aparato experimental para a realização das medidas.

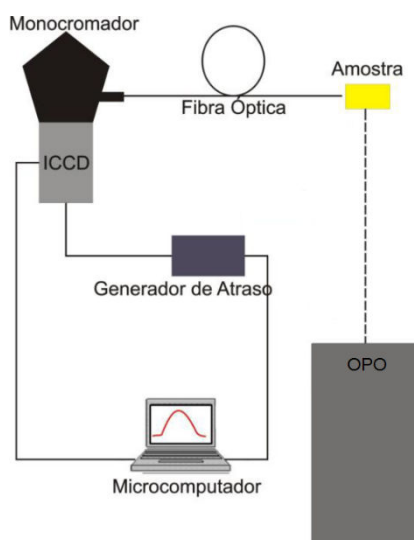


Figura 2.6: Arranjo experimental de luminescência resolvida no tempo.

3.3.7. Excitação e Emissão via LEDs-Violeta e UV

Este experimento foi realizado com intuito de verificar o comportamento do material em estudo quando excitado com LED violeta comercial em diferentes espessuras (L), a fim de coletar dados dos parâmetros colorimétricos. As modificações que ocorreram do CIE 1931 para o CIE 1978 foram somente para valores abaixo de 380 nm e mais sensíveis abaixo de 460 nm, portanto quando analisamos pelo CIE 1931 não irá interferir

nos dados analisados, por isso optou-se utilizar o CIE 1931 para calcular os parâmetros colorimétricos.

O experimento consiste em um circuito alimentado com uma tensão fixa de 5 V o qual permite variar sua corrente elétrica que percorre um circuito, podendo assim controlar a luz emitida do LED, esta luz excita o material onde ele absorvera a radiação e reemitirá em um novo comprimento de onda. Modelos de LEDs para luz branca foram construídos colocando pós de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$, $\text{LSCAS:Ti}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ e $\text{LSCAS:Ti}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ em um LED violeta em 405 nm e um LED-UV em 370 nm. Uma fibra óptica foi utilizada para transportar as emissões combinadas em LED com o pó a um espectrômetro Ocean Optics HR 4000. A resolução espectral foi de 1 nm. Distâncias Du'v' apropriadas foram medidas continuamente, enquanto que o fósforo de cristal na forma de pó foi sendo adicionada na junção do LED, como representado na Figura 2.7.

A combinação do dispositivo LED com materiais apresentados tem intuito de mostrar as qualidades para uma possível construção de um protótipo de um LED de luz branca.

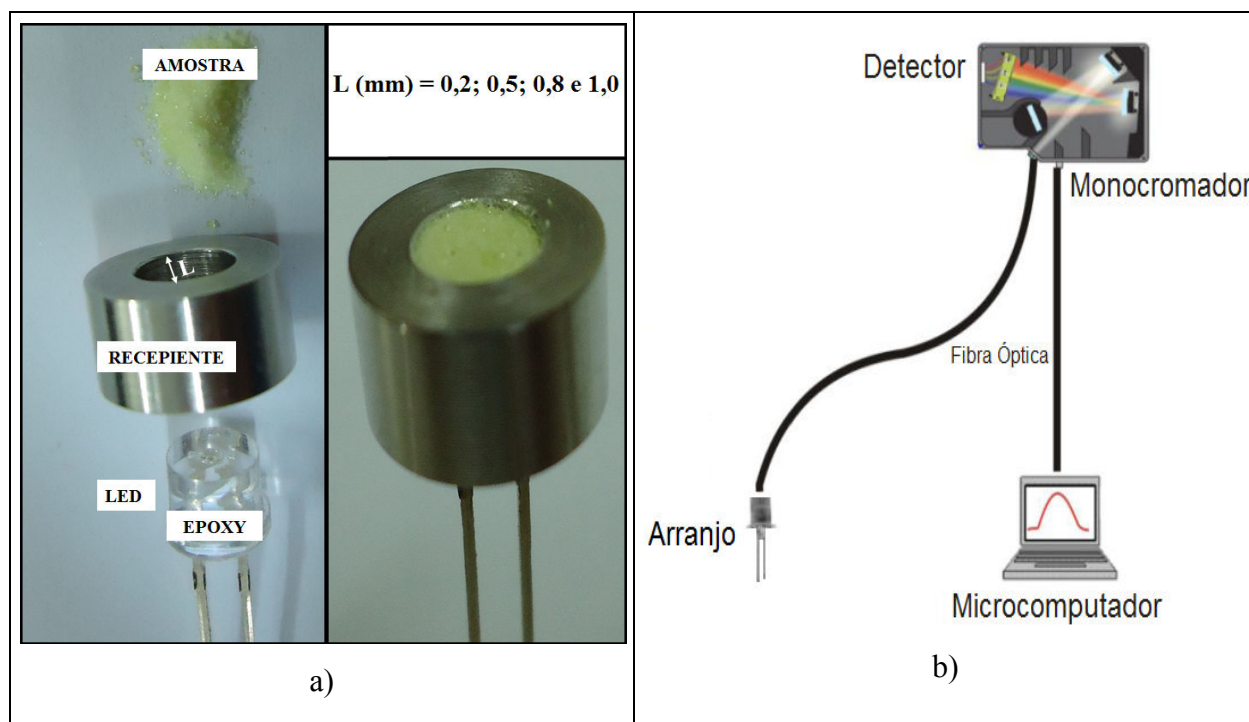


Figura 2.7: a) Arranjo experimental do LED, b) Aparato do experimento de luminescência com LED.

3.3.8. Espectrometria de Lente Térmica (LT)

O princípio básico da Espectrometria de Lente Térmica consiste na observação do calor gerado na amostra quando esta é submetida a um aquecimento provocado por um laser de perfil de intensidade gaussiano. Ao se analisar a resposta temporal do efeito gerado pelo aquecimento local é possível determinar as propriedades termo-ópticas dos materiais a serem analisados (BIALKOWSKI, 1996).

O efeito de LT é gerado quando uma radiação laser, com perfil de distribuição de intensidade do tipo gaussiano, com modo transversal eletromagnético fundamental (TEM_{00}), incide em um material e a fração de energia absorvida produz uma variação de temperatura de forma radial $\Delta T(r)$. Essa variação de temperatura é maior no centro do feixe ($r = 0$) do que na borda ($r > 0$), seguindo o perfil de distribuição de intensidade do laser. A frente de onda plana do laser ao cruzar a região aquecida sofre uma variação de fase dependente do raio, provocando no feixe de laser uma divergência ou convergência, dependendo do material estudado, semelhante ao efeito provocado por uma lente esférica.

Sendo assim, através da espectroscopia de Lente Térmica, determinou-se a Eficiência Quântica de Fluorescência do material estudado, que foi o cristal de $KCl:Eu^{2+}/KCN$. Vale ressaltar que para os vidros LSCAS codopados com $Ti^{3+}/Eu^{2+, 3+}$ e com Ti^{3+}/Ce^{3+} não foi realizada as medidas de LT, pois, os resultados de luminescência e tempo de vida radiativo não evidenciam qualquer mecanismo de transferência de energia, entre os íons Ti/Eu e Ti/Ce . Dessa forma, os mesmos são estudados de forma separada, a qual encontra-se descrito na literatura e será abordado no tópico seguinte, de Resultados e Discussão.

Na montagem da técnica de LT é necessário determinar alguns parâmetros ópticos geométricos, os quais estão expostos na Figura 2.8. Os parâmetros são: raio da cintura do laser de excitação (w_e), raio da cintura do laser de prova (w_{0p}), raio de laser de prova na posição da amostra (w_{1p}), distância focal (Z_{0e}) e distância da lente até a cintura do laser de prova (Z_{0p}). Com estes valores podem-se calcular os parâmetros distância confocal do feixe de prova (Z_c), distância entre a cintura do feixe de prova até a posição da amostra (Z_l), e finalmente m e V , os quais são parâmetros constantes na Equação 2.5 usada para ajustar os dados experimentais. Os parâmetros da técnica de LT, modelo destacado proposto Shen são amplamente conhecidos (SHEN et. al 1992), maiores detalhes sobre a descrição de cada um dos parâmetros da Equação 2.5 pode ser encontrada por Silva (SILVA, 2009).

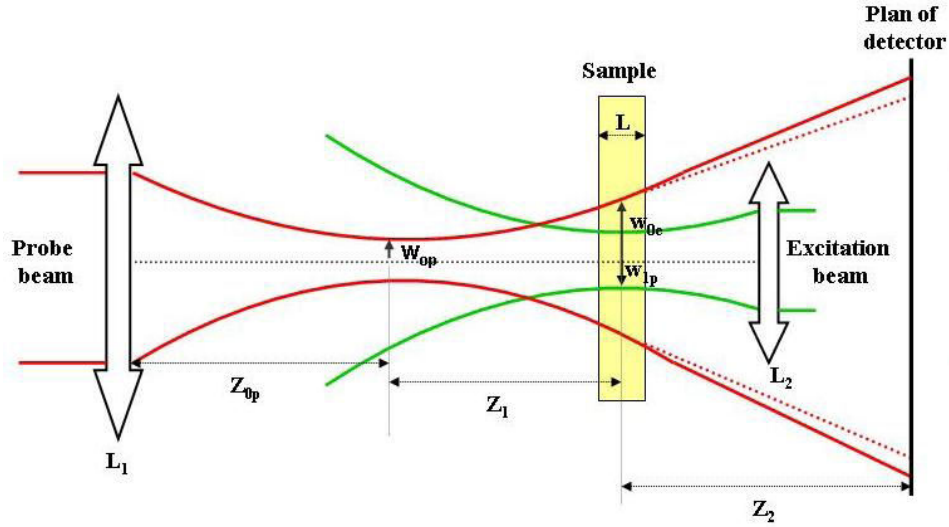


Figura 2.8: Esquema das posições geométricas próximas à amostra do experimento de LT em feixe duplo no modo descasado.

No modelo desenvolvido para a configuração de feixe duplo no modo descasado, a intensidade do laser de prova no centro do detector, em um campo distante, é expressa por (BAESSO et al., 1994; SHEN et al., 1992; LIMA et al., 1999; LIMA et al., 2001):

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2 \right]} \right] \right\}^2, \quad (2.5)$$

com $I(t)$ sendo o sinal transiente, $I(0)$ o sinal transiente quando t ou θ for zero, a constante de tempo característica de formação da LT (t_c), sendo $t_c = w_{oe}^2 / 4D$, onde w_{oe} é o raio mínimo do feixe de excitação (no plano focal), D a difusividade térmica e os parâmetros m e V são variáveis dependentes da montagem da técnica (feixe único e feixe duplo), dados por:

$$m = \left(\frac{w_{1p}}{w_{oe}} \right)^2; V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \quad (Z_{cp} \ll Z_1),$$

com w_{1p} sendo o raio do feixe de prova na posição da amostra, Z_1 a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova (modo descasado), e Z_{cp} o comprimento confocal do feixe de prova, que pode ser escrito como: $Z_{cp} = \frac{\pi w_{op}^2}{\lambda_p}$, com λ_p sendo o

comprimento de onda do laser de prova e w_{op} o raio do feixe de prova no plano focal (FIGUEIREDO, 2009; BIALKOWSKI, 1996).

O parâmetro θ corresponde à amplitude do efeito, relacionado com a diferença de fase induzida na frente de onda plana do laser, após este passar pela região aquecida da amostra. Assim, quanto maior for a absorção da radiação, maior será o calor gerado na amostra e conseqüentemente, maior θ . Isto fica claro analisando a dependência de θ (SHEN et al, 1992):

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{K\lambda} \varphi \frac{ds}{dT}, \quad (2.6)$$

na qual $P_{abs} = P_oAL$ é a potência absorvida pela amostra, P_o é a potência incidente, A é o coeficiente de absorção, L é a espessura da amostra, K é a condutividade térmica, λ é comprimento de onda do laser, ds/dT é a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura e φ é a fração de energia absorvida e convertida em calor pela amostra (LIMA et al., 2009; FIGUEIREDO, 2009; OLIVEIRA, 2009). A configuração experimental de LT de feixe duplo modo descasado pode ser observado na Figura 2.9.

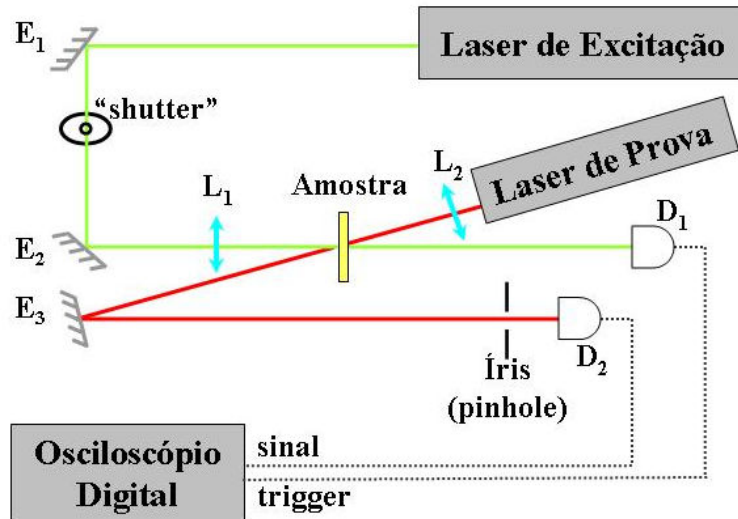


Figura 2.9: Esquema do arranjo experimental de Lente Térmica na configuração de feixe duplo no modo descasado utilizado nas medidas.

Com isso, foi possível medir a fração da energia absorvida pela amostra que foi transformada em calor (φ). Sabendo o comprimento de onda médio de emissão ($\langle\lambda_{em}\rangle$), foi possível calcular a eficiência quântica (η), que é dada pela relação $\varphi = 1 - \eta(\lambda_{exc} / \langle\lambda_{em}\rangle)$, em que, λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação.

Este experimento, foi realizado com a finalidade de obter um valor estimado da eficiência quântica de fluorescência da amostra de cristal KCl:Eu²⁺/KCN. Para a amostra do cristal KCl utilizou uma excitação $\lambda_{exc} = 457$ nm, para excitar o Eu²⁺, cujo $\langle\lambda_{em}\rangle$ foi de ~522 nm.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1. Cristal de KCl:Eu²⁺/KCN

A Figura 2.10 ilustra a absorção óptica a temperatura ambiente e emissão dos espectros do cristal KCl:Eu²⁺/KCN. Pode-se observar duas bandas largas de absorbância a 250 e 350 nm das transições $4f^4 \rightarrow 4f^6 E_g$ e $4f^7 \rightarrow 4f^6 5T_{2g}$, respectivamente. O alto coeficiente de absorção destas bandas é uma característica que só é permitida devido ao dipolo elétrico que são acompanhadas pela relaxação da rede com a emissão de fônons. Com isso é observado o deslocamento entre as bandas de absorção e emissão (deslocamento Stokes), resultado da interação entre os elétrons e a rede cristalina. As redes dos orbitais de Eu²⁺ em KCl apresentam simetria C_{2v} , devido a associação das vacâncias-cátions. Assim, o nível eletrônico T_{2g} deve ser dividido em outros três níveis. Devido a radiação desses experimentos à temperatura ambiente, estas bandas de absorção óptica não estão bem resolvidas espectralmente (indicado pelas setas). De acordo com a estrutura de simetria deste cristal, o nível eletrônico E_g das bandas d também são divididas em dois níveis. No entanto, devido à forte interação entre orbitais $5d$ e a estrutura, especialmente na região do UV, e a energia térmica do sistema destas bandas não podem ser resolvidas. É importante lembrar que há sempre impurezas além das impurezas de CN⁻ introduzidas propositalmente nos cristais como de OCN⁻ no cristal, que não poderia ser evitado durante a preparação da amostra. Assim, a interação desses íons moleculares com íons Eu²⁺ também devem ser levando em consideração para esta análise. Ao comparar o espectro de absorção óptica de KCl dopados apenas com Eu²⁺, relatado na literatura (AGUIRRE et al., 1988; HERNANDEZ et al., 1980; YASUOKA et al., 1991) com este cristal co-dopado com CN⁻, pode-se notar que a interação da molécula sobre os íons CN⁻-Eu²⁺ não afeta significativamente a absorção do íon bivalente (MUÑOZ et al., 1998). Este comportamento também foi observado em KCl:Yb²⁺/KCN (YASUOKA et al., 1991).

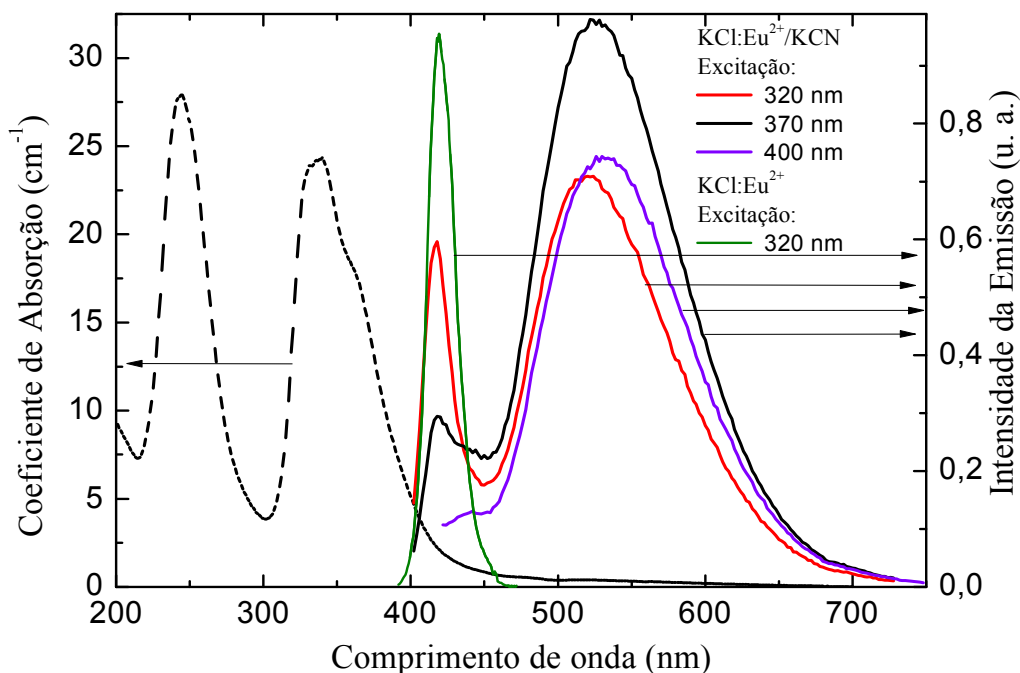


Figura 2.10: Espectro de absorção e emissão do sistema KCl:Eu²⁺/KCN.

A banda de emissão abrange uma ampla faixa espectral de 480 a 620 nm, com um máximo em 530 nm. Ao alterar o espectro de excitação de 320 a 400 nm, esta ampla emissão verde não muda significativamente em termos de posição e largura. No entanto, sob excitação UV existe também uma banda de emissão na região espectral de 420 nm, com concentração e a largura à meia altura da reflexão (FWHM) de 1211 cm⁻¹. Esta emissão é atribuída aos íons individuais de Eu²⁺ não acoplado ao CN⁻ no cristal. Podemos observar, também na Figura 2.10, o espectro de emissão das amostras sob diferentes comprimentos de onda de excitação UV. A banda larga de emissão no verde-amarelo é atribuída aos pares de Eu²⁺ com CN⁻ ou OCN⁻ no cristal, e não é observada para esta amostra, quando dopado apenas com Eu²⁺, conforme pode ser observado na Figura 2.11.

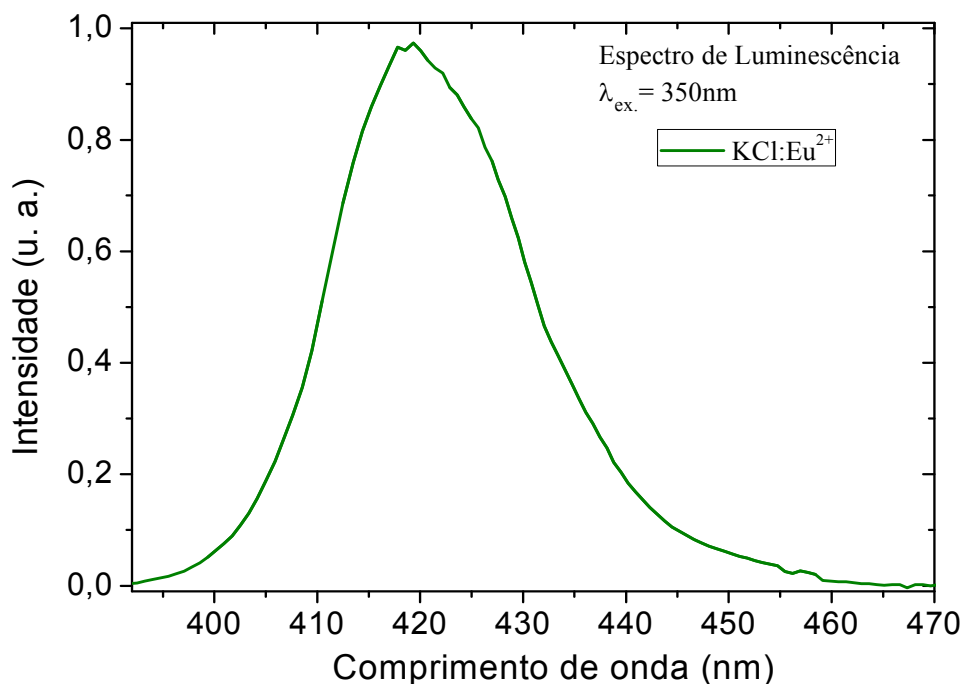


Figura 2.11: Espectro de luminescência da amostra de KCl:Eu^{2+} sob excitação UV.

Observou-se também nesta amostra que submetendo o cristal $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ para o tratamento de temperatura em $830\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 30 minutos, e rapidamente resfriando-o à temperatura ambiente, os centros dos pares de íons CN^- , OCN^- e Eu^{2+} permanecem desacoplados e a banda larga de emissão verde desaparece, restando apenas a de 420 nm oriunda do Eu^{2+} . Assim, a banda larga de emissão no visível observado na Figura 2.10 tem a sua origem a partir de transferência de energia a partir de Eu^{2+} para CN^- ou OCN^- . Nota-se que excitando o cristal na região UV fora da região de absorção do CN^- no cristal, ainda é observada a emissão do CN^- indicando que terá transferência de energia do íon de Eu^{2+} excitado para o CN^- .

A Figura 2.12(a) mostra o espectro de absorção do infravermelho e 2.12(b) de emissão do cristal $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ medidos a 300 K . Pode-se observar que o espectro de absorção exibe picos a $2181,8$ e $2170,0\text{ cm}^{-1}$ que são atribuídos aos modos de alongamento simétricos e antissimétricos, respectivamente, do íon molecular OCN^- presente no cristal (MAYO et al., 2003). Os picos em 2084 e 2079 cm^{-1} são observados devido ao modo de vibração do íon CN^- . Estes picos são sobrepostos com uma banda larga centrada em 2075 cm^{-1} originados do acoplamento entre os modos de vibração de CN^- com impurezas. No presente caso, essa banda se torna ampla, devido à interação de CN^- com íons Eu^{2+} ,

indicando que o mecanismo de transferência de energia mais provável vem da interação entre CN^- e Eu^{2+} .

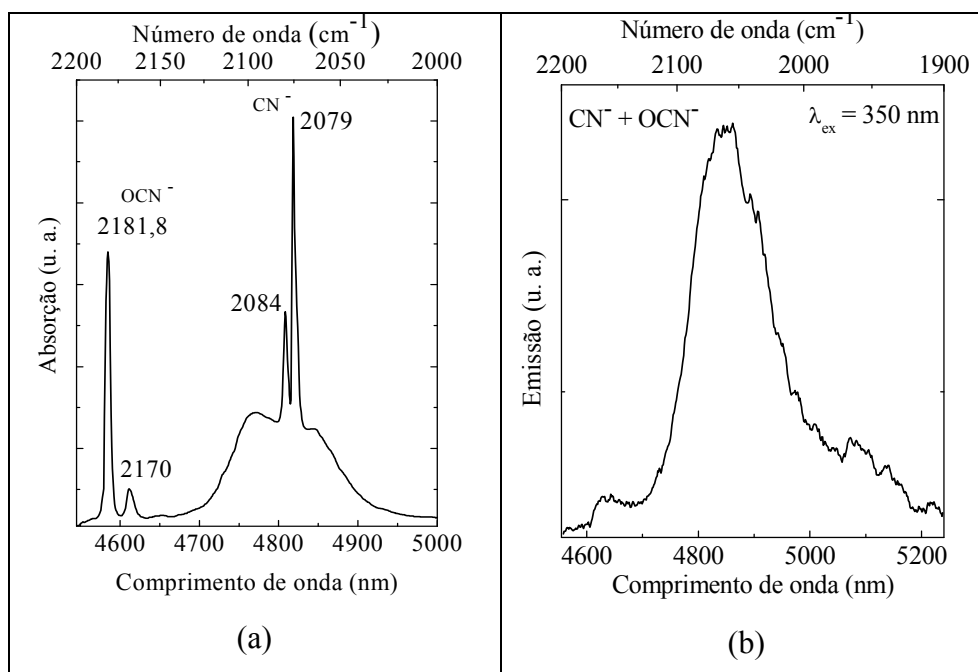


Figura 2.12: a) Absorção no infravermelho e b) emissão do cristal de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ medidos a 300 K. A emissão foi induzida por excitação em 355 nm no cristal.

A Figura 2.13 mostra o esquema proposto para a transferência de energia de Eu^{2+} para os íons CN^- ou OCN^- que explica a banda larga de emissão em 570 nm e na região do IV, induzidas por excitação UV. O mecanismo proposto prevê uma excitação UV que promove os íons Eu^{2+} a partir do nível do fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ ($4f^4$) ao estado excitado $4\text{F}^6_5\text{T}_{2g}$. Nesta fase, o relaxamento de volta pode ocorrer de duas formas: o decaimento dos elétrons diretamente do nível excitado para o estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$, emitindo um fóton azul em 420 nm, isso é a emissão conhecida do íon de Eu^{2+} no cristal KCl, ou o relaxamento ocorre através de níveis vibracionais de CN^- ou OCN^- , resultando em uma emissão em 520 nm, completada pela geração de uma ampla emissão do infravermelho em 4808 cm^{-1} .

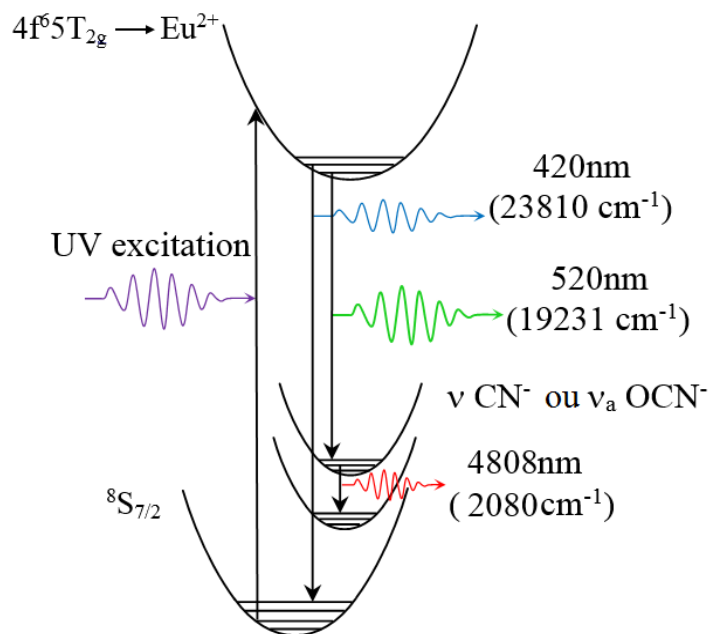


Figura 2.13: Esquema para a transferência de energia a partir do Eu^{2+} para os íons CN^- ou OCN^- .

A Figura 2.10 mostra que os diferentes comprimentos de onda de excitação provoca um pequeno deslocamento no espectro de emissão. Além disso, o defeito óptico, responsável por esta ampla emissão no visível, está localizada em uma região específica dentro do diagrama de energia. Esta característica representa uma vantagem em empregar a utilização deste material pela fonte de luz amarela em excitação de LED UV-azul, em que uma pequena mudança no comprimento de onda de excitação em função da mudança de temperatura na junção do LED não irá afetar significativamente o perfil do espectro de emissão. A banda larga de absorção que abrange o UV-violeta é interessante para aplicação de luz branca, porque as fontes de excitação na região espectral são facilmente obtidos a partir de LEDs comerciais à base de GaN.

O deslocamento observado na emissão pode ser melhor visualizado em termos das coordenadas de cores. Dessa forma, a Figura 2.14 (a) mostra coordenadas (x, y) plotados em um diagrama de cor do CIE 1931. Pode-se observar que, alterando o comprimento de onda de excitação de 360 a 400 nm, há um deslocamento das coordenadas (x, y) no sentido da borda do diagrama de cores. Este deslocamento sob diferentes excitações pode ser previsto a partir do comportamento da espectros de emissão e absorção mostrado na Figura 2.10 excitando a amostra em diferentes posições da banda de absorção centrada em 350 nm, haverá uma emissão azul do único íons molecular de Eu^{2+} não acoplados com os íons moleculares CN^- ou OCN^- . Por exemplo, isto não é observado para a excitação a 400 nm.

Esta emissão de azul contribui para o deslocamento na coordenada de cor no sentido da posição central do diagrama de cores CIE 1931, e como consequência, aumento da temperatura de correlação de cor (CCT). Esta é uma característica interessante deste material, a própria emissão oriunda dos íons de Eu^{2+} não acoplados pode aumentar a temperatura de cores, que evita a necessidade de usar uma compensação de cores através da transmissão da radiação violeta do LED de excitação pela amostra. Isso permite que possamos utilizar um material de maior espessura, de forma a absorver grande parte da radiação de excitação, o que pode gerar um LED com maior intensidade de emissão. Figura 2.14 (b) que mostra os valores de CCT para as excitações de 250 a 400 nm. A Tabela 2.4 mostra os diferentes parâmetros colorimétricos avaliadas do cristal de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ sob diferentes excitações.

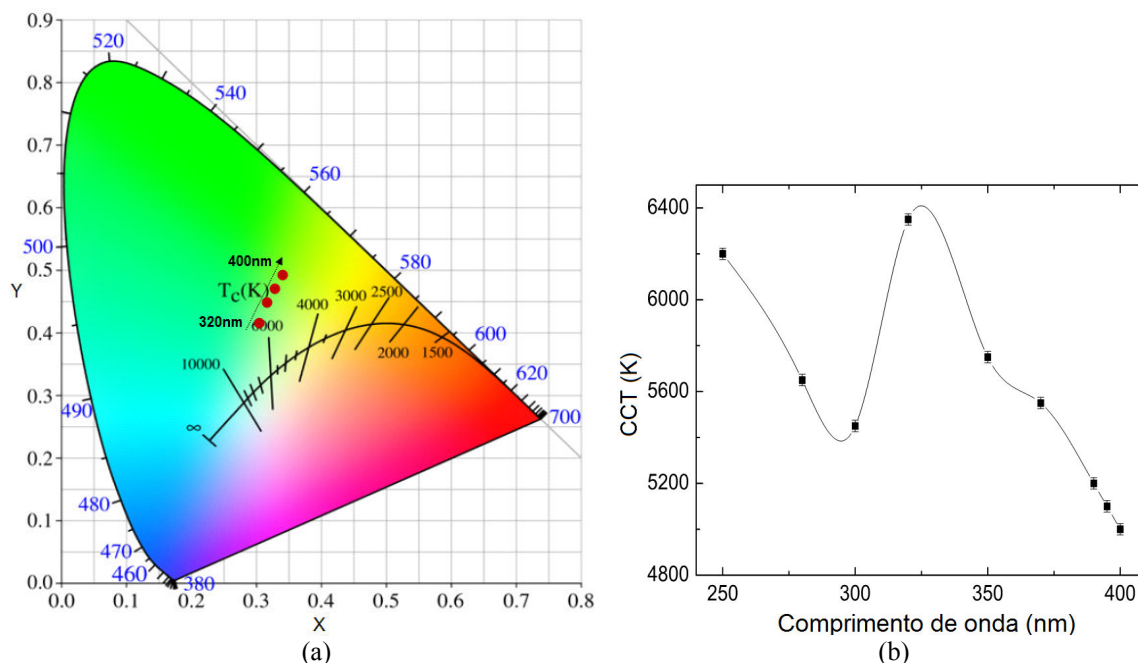


Figura 2.14: a) Diagrama de cores do CIE 1931 e b) a dependência do comprimento de onda com a temperatura de correlação de cores (CCT), correspondente a temperatura de cor do corpo negro.

Tabela 2.4: Dados dos parâmetros colorimétricos do $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ em diferentes excitações.

$\lambda_{exc}(\text{nm})$	x	y	u'	v'	Du'v'	CCT
250	0,30	0,43	0,16	0,51	0,061	6200
280	0,32	0,44	0,17	0,52	0,056	5650
300	0,33	0,46	0,17	0,53	0,061	5450
320	0,30	0,43	0,16	0,51	0,060	6350
350	0,31	0,46	0,16	0,52	0,066	5750
370	0,32	0,47	0,16	0,53	0,067	5550
390	0,34	0,48	0,17	0,53	0,068	5200
395	0,34	0,49	0,17	0,54	0,069	5100
400	0,3	0,49	0,17	0,54	0,070	5050

Uma importante magnitude útil para avaliar a característica de uma substância fosforescente para aplicação da luz branca é a distância a partir da posição de coordenadas de cor CIE de 1976 (u' , v') diagrama de cores para a posição mais próxima da localização Planckiana, rotulado como $Du'v'$ (ANDRADE et al., 2012). Pode-se observar que a mudança do comprimento de onda de excitação de UV para violeta, aumenta ligeiramente o valor de $Du'v'$. Comparando estes valores com os de outros materiais estudados para aplicação luz branca, como YAG:Ce³⁺ (PAN et al., 2004), Sr₃SiO₅:Ce³⁺, Li⁺ (G & JEON, 2007), vidros LSCAS:Ce³⁺/Eu²⁺³⁺ (ROCHA et al., 2012) e nitritos (XIE et al., 2010), este cristal apresenta valor intermediário de $Du'v'$, não alterando significativamente para um grande alcance de excitação. No entanto, os valores de CCT deslocam mais de 1300 K, quando as excitações variam de 320 a 400 nm, como se observa na Figura 2.14 (b).

A eficiência quântica de luminescência do cristal de KCl:Eu²⁺/KCN foram determinadas usando a espectroscopia de lente térmica conhecida LT já apresentada na seção 2.5.8. Uma fração de energia convertida em calor de $\varphi \sim 0,17$ foi medido o que permitiu obter um valor de eficiência quântica de foi determinado $\eta = (95 \pm 5)\%$. Este valor é similar ao que foi obtido para os materiais de KCl:Eu²⁺ e SrCl₂:Eu²⁺ (KOBAYASI et al., 1980). Este alto resultado é esperado, uma vez que o sistema pode ser considerado como um de três níveis, de modo que o estado fundamental pode ser preenchida termicamente à temperatura ambiente. Embora a baixa concentração de KCN responsável pela emissão infravermelha, não deve interferir nos resultados de eficiência quântica de luminescência do Eu²⁺. Isto ocorre porque a eficiência quântica da luminescência é dependente do nível 4f⁶5T_{2g} dos íons Eu²⁺, e as moléculas de KCN apenas alteram a energia de emissão para valores mais baixos.

A Figura 2.15 (a) mostra o espectro obtido por diferentes camadas de pó de KCl:Eu²⁺/KCN (L= 0,2; 0,5; 0,8 e 1,0 mm colocados sob a junção de um LED violeta). A corrente elétrica utilizada foi de 25 mA. Pode observar que o espectro de emissão violeta de KCl: Eu²⁺/KCN é sobreposto com a excitação do LED. Ao aumentar a espessura da camada, a intensidade de transmissão de violeta e LED tornou-se menos intensa devido ao aumento da conversão (down conversion) para de cor amarela. O aparecimento de cor é representada em termos de posição (x , y) no diagrama de cores CIE 1931, ilustrado na Figura 2.15 (b).

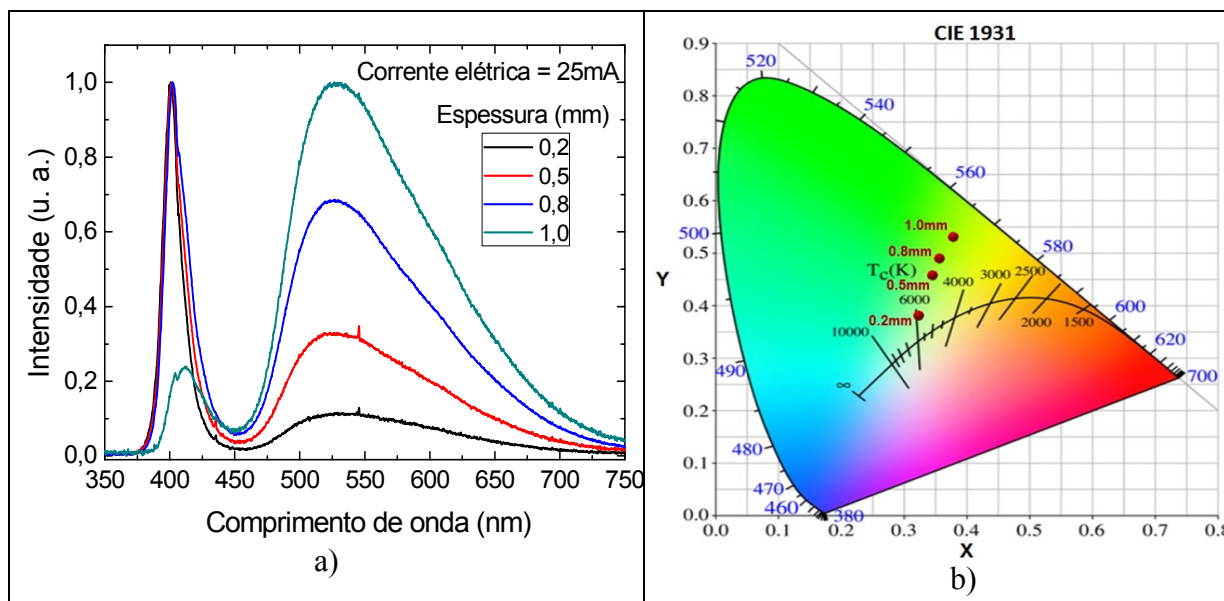


Figura 2.15: (a) Plotagem da emissão do cristal de KCl:Eu²⁺/KCN em função de diferentes espessuras de fósforo (0,2; 0,5; 0,8 e 1,0 mm) com excitação em 405nm e (b) diagrama de cores do CIE 1931 em diferentes espessuras de fósforo.

Aumentando as camadas de fósforos pode-se observar um deslocamento de cor, resultando em valores superiores $Du'v'$ e consequentes números CCT inferiores, como dada na Tabela 2.5. Pode-se observar que os valores de $Du'v'$ são maiores do que 0,006, que é o máximo aceito pela American National Standards Institute (ANSI C-78,377). No entanto, o LED preparado com uma camada de fósforo de 0,2 milímetros proporcionado um CCT de 5950 K e um $Du'v'$ de 0,019, que são valores aceitáveis por outras normas, como a associação padrão JIS (Japanese C-8152-2), que definem o limite de $|Du'v'|$ sendo $<0,02$, ou seja, quanto menor a distância $Du'v'$ melhor, mais próximo será a sua localização Planckiana obtendo uma maior combinação de cores para aplicação de LB.

Tabela 2.5: Dados dos parâmetros colorimétricos do cristal de KCl:Eu²⁺/KCN em diferentes espessuras e com uma corrente elétrica de 25mA.

L(mm)	x	y	u'	v'	Du'v'	CCT (K)
0,2	0,33	0,37	0,20	0,49	0,019	5950
0,5	0,35	0,44	0,19	0,52	0,044	5000
0,8	0,36	0,47	0,18	0,53	0,054	4750
1,0	0,38	0,50	0,18	0,55	0,063	4400

O protótipo do LED de luz branca construído como descrito na Figura 2.7 apresenta um aumento paralelo da intensidade de transmissão da banda de 405 nm a partir do LED

de excitação, tal como mostrado na Figura 2.16. Indica que, para esta faixa de corrente, os parâmetros mencionados como $Du'v'$, CCT e coordenadas colorimétricas mantem inalterado por diferentes intensidades de LED. Apesar destas características atrativas para aplicação de LED de luz branca, os resultados apontam que este fósforo apresenta uma falta de emissão vermelha, resultando em um valor elevado para CCT e um valor menor de $Du'v'$. Figura 15(b) mostra que, se as cores vermelhas dos espectros de emissão forem aumentadas, os valores da CCT e da $Du'v'$ iria diminuir e os CRI iria aumentar.

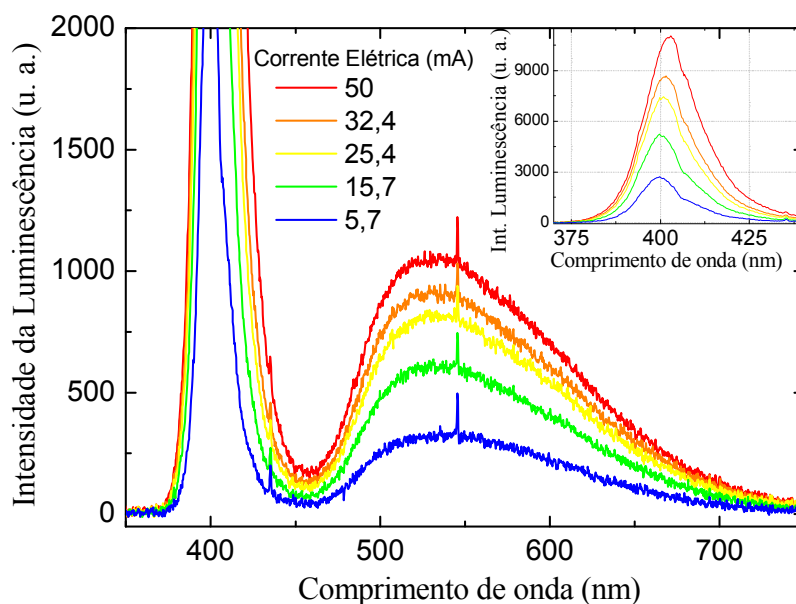


Figura 2.16: Espectro visível da luminescência do $KCl:Eu^{2+}/KCN^-$ com excitação em 405nm.

Uma alternativa para alcançar este propósito é adicionar um fósforo que seja eficiente em emissor no vermelho, como o cristal $Y_2O_3:Eu^{3+}$, que é um material de fósforo interessante que têm sido amplamente utilizados para este fim, em vários dispositivos, como em monitores e lâmpadas fluorescentes. Apresenta uma forte luminescência vermelho com alta eficiência quântica.

Figura 2.17(a) mostra o espectro de emissão do cristal de $KCl:Eu^{2+}/KCN^-$ com uma quantidade apropriada de pó de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, obtido sob excitação de 405 nm do LED violeta. O $Y_2O_3:Eu^{3+}$ apresenta várias linhas de emissão estreitas de 580 a 711 nm, com o mais forte em 611 nm. As coordenadas de cor correspondente à emissão da Localização Planckiana são mostrados no diagrama de cores CIE 1976 $u' v'$ na Figura 2.17(b). Pode ser observado que a mistura de ambos os fósforos que é possível obter um ótimo deslocamento para a Localização Planckiana como mostrado no diagrama de cores. Todas estas

coordenadas de cor gerados a partir dos espectros, mostrado na Figura 2.17(a), apresentam uma distância da Localização Plankiana inferior a 0,004. Os valores de CCT pode mudar, dependendo da camada de fósforo e a quantidade de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ misturado com o cristal de $KCl:Eu^{2+}/KCN$, como mostrado na Tabela 2.6, conjuntamente com a fonte iluminante normalizado mais próximo e os valores de CRI. Em geral, o ANSI considera uma fonte aceitável para a iluminação interior, se o CRI ~ 70 , enquanto que valores próximos de 80 são considerados bons e 90 excelentes.

O presente caso ilustra que um CRI apropriado para a iluminação interior pode ser obtido misturando cristal de $KCl:Eu^{2+}/KCN$ com $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Estes valores são semelhantes a algumas lâmpadas fluorescentes eficientes e a luz branca pode ser obtida por três ou até quatro cores de dispositivos LEDs.

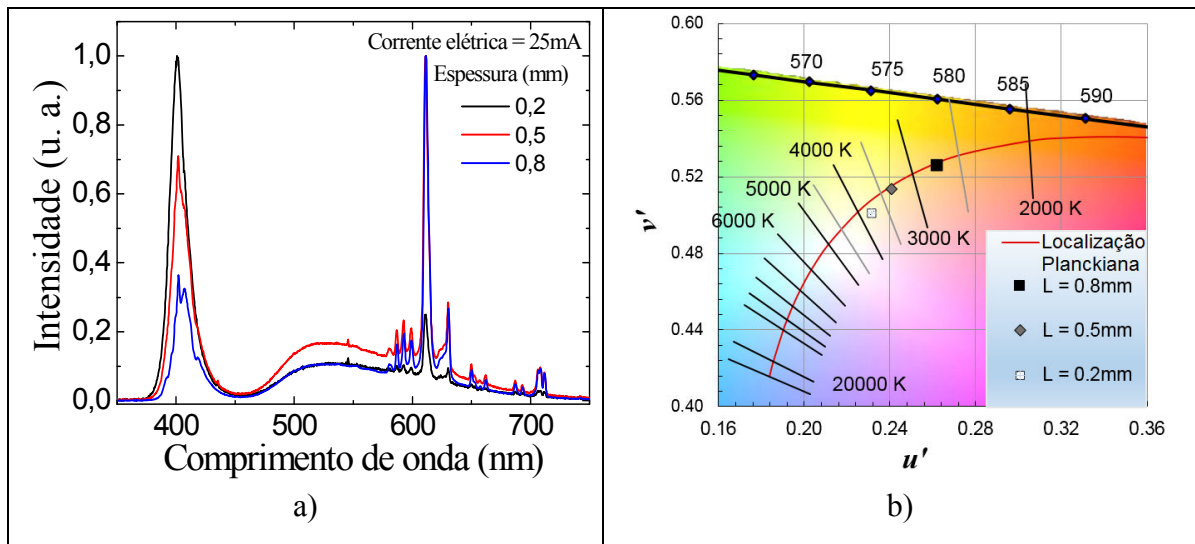


Figura 2.17: Coordenadas (u' , v') do diagrama de cores CIE 1976.

Tabela 2.6: Dados referentes ao diagrama de cores da amostra de $KCl:Eu^{2+}/KCN$ com $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

L (mm)	$xY_2O_3:Er^{3+} + (1-x)KCl:Eu^{2+}/KCN$ $x \%$	$Du'v'$	CRI (Ra)	CCT (K)
0,2	5	-0,0030	88	3770
0,5	10	-0,0008	88	3312
0,8	20	-0,0012	84	2711

4.2. Vidros LSCAS Co-dopados com $Ti^{3+}/Eu^{2+,3+}$ e Ti^{3+}/Ce^{3+}

Analisando os espectros do vidro LSCAS: Eu^{3+} apresentados na Figura 2.18(a), 2.18(b), 2.18(c) e 2.18(d) nos dá um melhor entendimento e resposta do efeito de banda larga na região do visível quando comparados com o espectro de LSCAS: $2Ti^{3+}/0,5Eu^{2+}$.

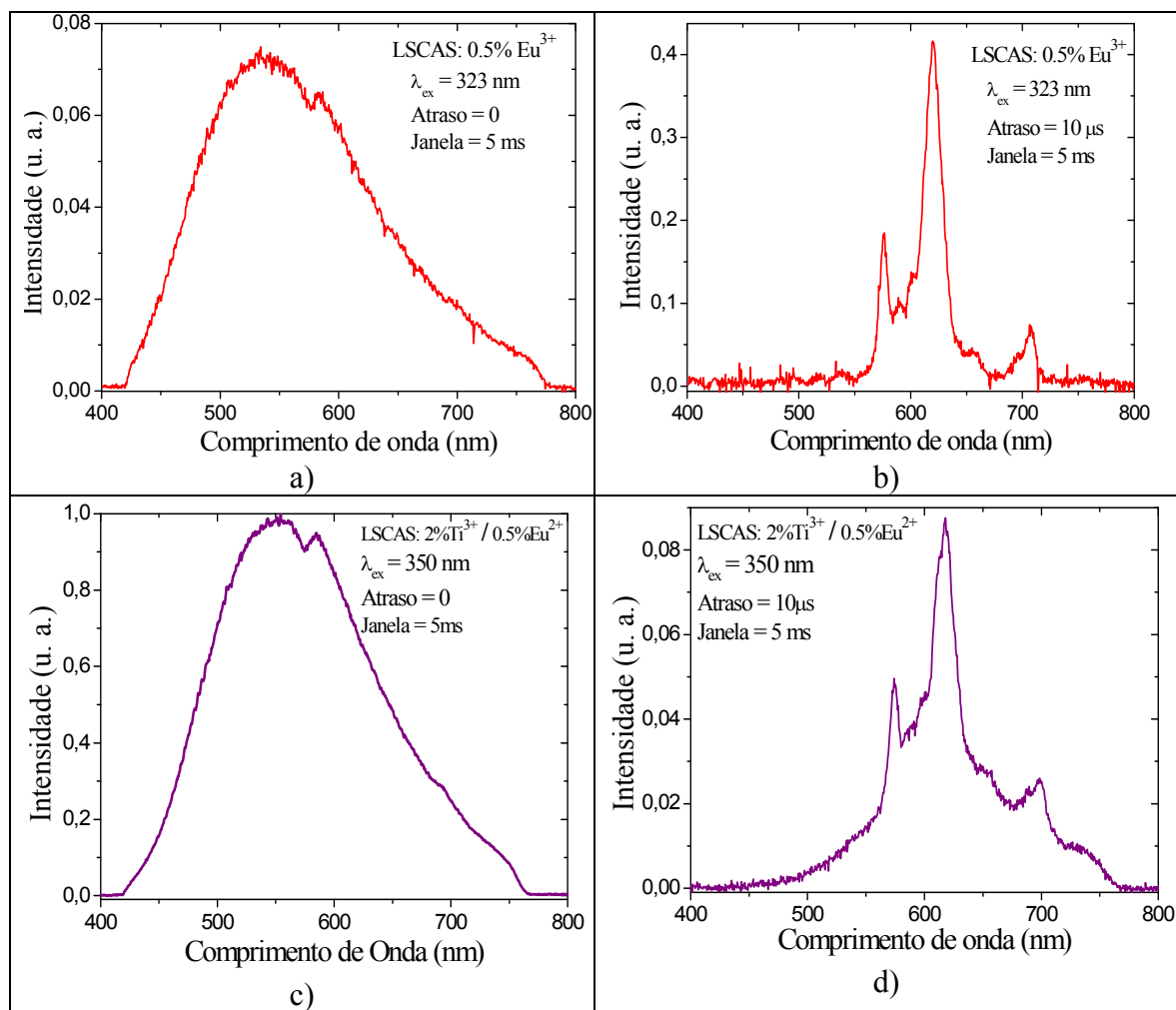


Figura 2.18: a) Espectro de luminescência resolvida no tempo da amostra de vidro LSCAS:Eu³⁺ sem atraso de leitura, b) Espectro de luminescência resolvida no tempo da amostra de vidro LSCAS:Eu³⁺ com atraso de leitura em 10 μs, c) Espectro de luminescência resolvida no tempo da amostra de vidro LSCAS:Ti³⁺/Eu²⁺ sem atraso de leitura e d) Espectro de luminescência resolvida no tempo da amostra de vidro LSCAS:Ti³⁺/Eu²⁺ com atraso de leitura em 10 μs.

Para melhor compreensão é preciso saber como ocorre o processo de interação dos íons, conforme descrito anteriormente sobre as propriedades do vidro LSCAS dopado com TiO₂, (ANDRADE et al., 2008), para melhor compreender o processo de conversão do TiO₂ temos $TiO_2 \rightarrow Ti^{4+} + 2O^-$ e que $2O^- \rightarrow O_2 + 2e^-$, logo temos que $O_2 + 2e^- + 2Ti^{4+} \rightarrow O_2 + 2Ti^{3+}$, em atmosfera à vácuo O₂ se volatiliza restando somente 2Ti³⁺. Isso ocorre somente para o sistema dopado com Ti.

No caso do vidro contendo Eu, o vidro LSCAS com Eu apresenta grande quantidade de Eu^{3+} (LIMA et al., 2012), já no vidro contendo Eu e Ti insere-se Eu^{3+} e Ti^{4+} , sabendo então que, $\text{Eu}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ temos então $2e^-$ que resulta em $\text{Ti}^{3+} + \text{Eu}^{2+}$ é o que obtemos nas amostras, logo para melhor exemplificar fica: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{O}_2 + 2e^-$ para o titânio, acrescentando então o európio $2\text{Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + 3\text{O}_2$, fica $\text{Ti}^{4+} + \text{O}_2 + 3\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 4\text{O}_2 + \text{Eu}^{3+} + \text{Eu}^{2+}$.

Assim como no sistema KCl as técnicas foram aplicadas para o vidro LSCAS, mas a que nos deu maior resposta do potencial desse vidro foi a técnica de luminescência resolvida no tempo, pois a excitação é feita com uma fonte que possui uma maior energia e quanto maior for a variação da energia do material o seu tempo de vida será menor e quando essa variação for pequena o seu tempo de vida irá ser longo.

Estudos de absorção feitos para amostras de titânio revelam que uma absorção intensa e muito larga na região do UV é um resultado de bandas sobrepostas aos íons Ti^{3+} e Ti^{4+} . Existe também uma banda de absorção larga perto de 540 nm, que tem uma cauda que se estende para a região do infravermelho próximo, o que pode estar relacionado a interação dos pares de íons Ti^{3+} e Ti^{4+} (ANDRADE et al., 2008).

Com os espectros de comparação na Figura 2.18(a) com 2.18(c) e 2.18(b) com 2.18(d), fica visível um alargamento da banda de emissão na região entre 500 e 750 nm e um grande aumento da intensidade quando excitados por fontes da região UV, este efeito é causado devido ao íon de Ti^{3+} estar convertendo o íons de Eu^{3+} para Eu^{2+} como mostrado no processo de dopagem e o alargamento da banda no visível se deve também a soma desses íons, pois o processo de dopagem do vidro LSCAS contendo Eu e Ti ocorrem somente uma soma dos espectros dos íons o que implica no efeito do alargamento da banda de emissão do sistema e não foi visualizada nenhuma conversão de energia para essa amostra.

Tendo em conta a emissão de um LED que emite em 405 nm, utilizado para excitar o pó vidro LSCAS: $\text{Ti}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, com $L = 1$ mm de espessura e uma corrente elétrica de 0,01 mA, para compensação de cor para produzir luz branca obteve-se uma posição de (0,4730; 0,4144) no diagrama de cores do CIE 1931, um valor $Du'v'$ de 0,00173 e uma CCT de 2820 K, conforme mostra no espectro de luminescência e no diagrama de cromaticidade CIE 1931 na Figura 2.19(a) e 2.19(b) respectivamente, apresentando um CRI de 82,9.

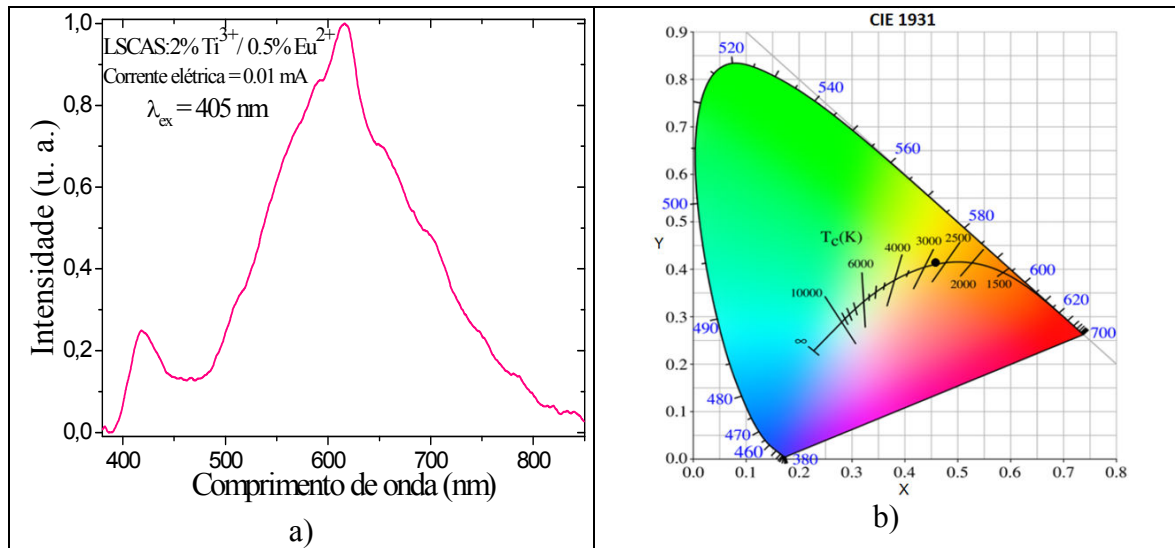


Figura 2.19: a) Espectro de excitação e emissão via LED-violeta da amostra em pó de LSCAS:Ti³⁺/Eu²⁺ com L= 1 mm e b) plotagem da coordenada de cor (x, y) do diagrama de cromaticidade CIE 1931.

A Figura 2.20(a) mostra o espectro obtido para a mesma amostra e parâmetros iguais com diferente espessura, $L = 0,5$ mm, apontam maiores valores de $Du'v'$ de $-0,01093$, cujo sinal negativo se deve ao ponto de referência estar situado abaixo do espectro da curva Planckiana, e CCT de 2960 K com coordenadas $(0,4525; 0,3868)$, conforme apresentada na Figura 2.20(b), mostrando que a emissão do LED está causando uma compensação de cor que afasta o ponto do espectro Planckiano, ou seja, como a espessura da amostra é menor a luz do LED, em proporção, é menos absorvida quanto para uma maior espessura sendo assim acaba deslocando o ponto no diagrama para a região violeta, como consequência apresentou um CRI mais baixo de 81,6. Mesmo assim esses parâmetros apontam bons resultados pois o CRI mensurado é apontando como “bom” e o valor de $Du'v'$ é adequado pelos padrões americanos ANSI para o CRI e japoneses (JIS (Japanese C-8152-2)) para a distância $Du'v'$ pois se enquadra dentro do limite aceitável.

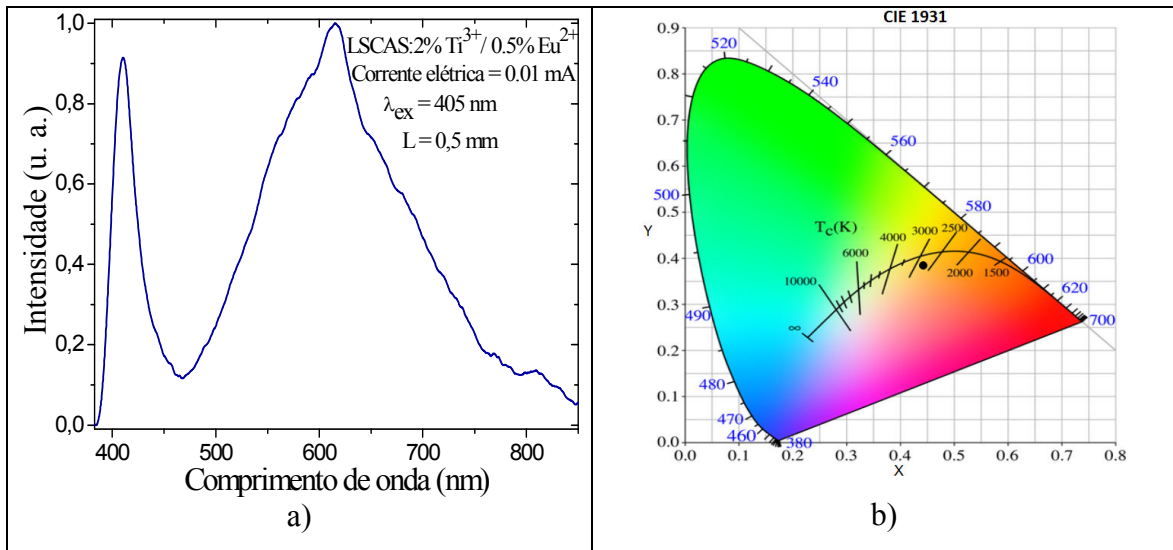


Figura 2.20: a) Espectro de excitação e emissão via LED-violeta da amostra em pó de LSCAS:Ti³⁺/Eu²⁺ com L= 0,5 mm e b) plotagem da coordenada de cor (x, y) do diagrama de cromaticidade CIE 1931.

A análise de luminescência de eficiência quântica não foi cogitada, pois não foi observada troca de energia entre os íons de Ti³⁺ e Eu^{2+,3+}, houve somente as somas dos espectros. Entretanto essas amostras não apresentam uma grande eficiência quântica quando compara ao outro objeto de estudo aqui apresentado, cristal de KCl:Eu²⁺/KCN, sendo que estudos desses vidros apontam diferentes valores de eficiência, para LSCAS:2%Ti³⁺ a eficiência $\eta = \sim 60\%$ (SILVA, 2009) e LSCAS:0,5% Eu³⁺ apresenta $\eta = \sim 50\%$ (LIMA et al., 2012), podendo assim ser analisados individualmente.

A Figura 2.21(a) e 2.21(b) mostra os testes realizados para outro comprimento de onda de excitação com um LED-UV de 370 nm e diferentes espessuras, porém observou que não apresentou um resultado tão significativo de parâmetros colorimétricos quanto comparados com a excitação em 405 nm, apresentando um CRI de ~ 69 e $Du'v'$ (0,0282) para uma espessura de 1 mm a uma corrente elétrica de 0,05 mA, e CRI de ~ 63 e $Du'v'$ (0,0276) para 0,5 mm de espessura e 0,03 mA de corrente elétrica. Por mais que variasse a corrente elétrica $\pm 0,02$ mA (intensidade luminosa do LED) os valores de $Du'v'$ permaneciam próximos fazendo com que o ponto se afastasse do espectro Planckiano para pequenas variações, conforme mostra a Figura 2.21(c), e para grandes variações saturava o espectro fazendo com que somente o LED se sobressaísse e os pontos se deslocassem em direção do azul ou maiores temperaturas de correlação de cor. Caso mantivesse a mesma intensidade para esta amostra o efeito seria parecido com o observado com excitação em

405 nm, a amostra com menor espessura iria apresentar uma maior temperatura de cor, pois o LED de excitação iria saturar na amostra e teríamos pouca reemissão do material.

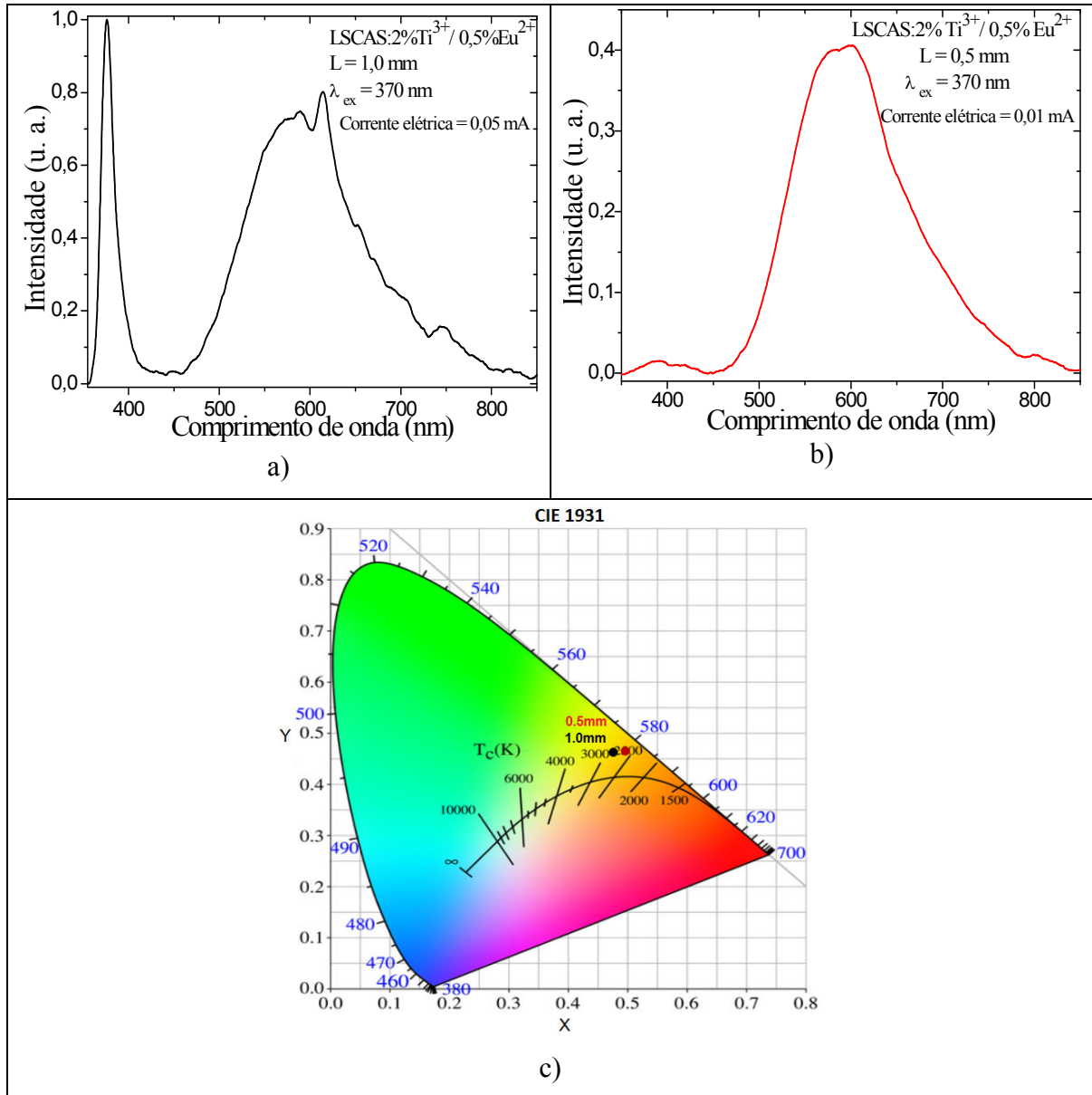


Figura 2.21: Espectro de excitação e emissão via LED-UV da amostra em pó de LSCAS:Ti³⁺/Eu²⁺ com L = 0,5 mm e b) L = 1,0 mm; c) plotagem da coordenada de cor (x, y) do diagrama de cromaticidade CIE 1931 referente aos espectros.

Para as amostras de LSCAS:Ti³⁺/Ce³⁺, não obtivemos um resultado significativo, apenas para baixas concentrações de Ce³⁺ apresentou um efeito de luminescência, conforme apresenta na Figura 2.22.

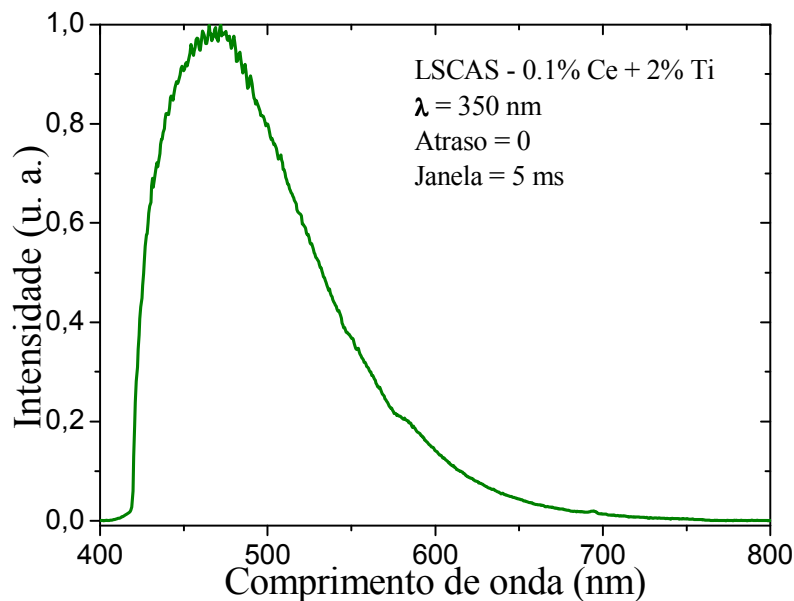


Figura 2.22: Espectro da amostra LSCAS:Ti³⁺/Ce³⁺ obtido através da técnica de luminescência resolvida no tempo.

É fácil de se notar que esta amostra de LSCAS:Ti³⁺/Ce³⁺ apresenta uma carência de cor na região do vermelho, por causa de uma supressão de luminescência transformando o íon de Ce³⁺ em Ce⁴⁺ e Ti³⁺ para Ti⁴⁺, conforme mostra o espectro de luminescência da Figura 2.22. Na literatura o Ce⁴⁺ é conhecido por não possuir luminescência na região do visível, então o que está vendo no espectro é somente o íon de Ti⁴⁺, os experimentos de excitação e emissão via LEDs também apresenta carência de cor na região do vermelho devida a baixa potência da fonte de radiação, a amostra não absorvia a radiação incidente do LED de excitação tanto em 370 e 405 nm, conforme observa-se na Figura 2.23(a) um espectro de luminescência com excitação via LED-UV e Figura 2.23(b) com excitação com LED-violeta para a amostra com espessura de 1 mm.

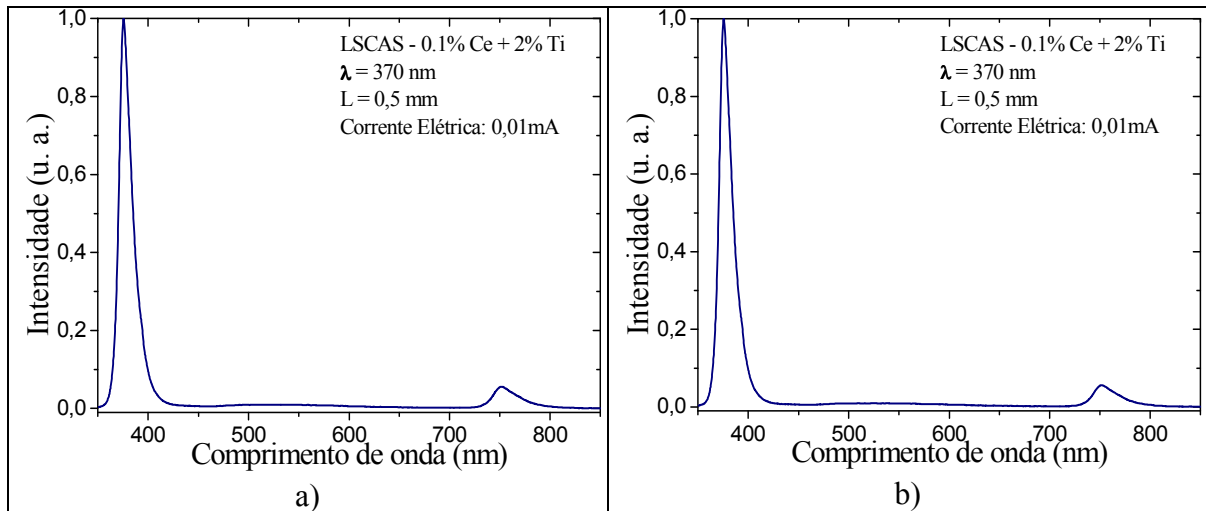


Figura 2.23: a) Espectro de excitação e emissão via LED-UV obtido com a amostra de LSCAS:Ti³⁺/Ce³⁺ e b) Espectro de excitação e emissão via LED-violeta obtido com a amostra de LSCAS:Ti³⁺/Ce³⁺

Os valores de $Du \cdot v'$ (maiores que 0.2) e CCT (maiores que 9000 K) ficaram muito acima do estipulado pela ANSI e JIS. Isto reforça que para aplicação nesse sistema, as amostras de LSCAS:Ti³⁺/Ce³⁺ não são viáveis para aplicação em dispositivos de LB nas condições experimentais.

CAPÍTULO 5

Conclusões

A banda de emissão amarela larga observada nas amostras de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ se originam de transferência de energia de íons Eu^{2+} para íons moleculares CN^- ou OCN^- . Este efeito foi confirmado observando a emissão de infravermelho sob excitação UV ou violeta. A transferência de energia a partir de Eu^{2+} para CN^- ou OCN^- é dependente do comprimento de onda de excitação, induzir um efeito de ajuste de temperatura de cor, o que é interessante para a aplicação de luz branca. No entanto, este efeito de transferência de energia também é fortemente afetada pela temperatura, a indução de uma diminuição na intensidade de emissão larga amarelo e um aumento na emissão de azul. Este cristal apresenta muitas outras vantagens que são interessantes para dispositivos de fósforo, como altos valores de eficiência de luminescência quântica e temperatura de cor apropriada.

O cristal de $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}^-$ cristal possui propriedades ópticas com potencial para geração de luz branca. A combinação apresenta resultados da temperatura de cor correlacionada de 3300 K, com coordena de cores (u' , v') da distância para Plankiana ($Du'v'$) de -0,0008 e um CRI perto de 90, que são considerados excelentes parâmetros para a luz branca em iluminação de interiores, conforme ilustra a Figura 19 e seus parâmetros na Tabela 6. Sendo assim, essa combinação nos permite atingir um dos principais objetivos que é a criação de um novo diodo emissor de luz branca. Além da aplicação da luz branca apresentada neste trabalho, a intensa e eficiente emissão amarela sob excitação UV ou violeta pode ser aplicada para os sistemas de conversão de deslocamento UV-Vis, que pode ser usado para aumentar a resposta dos detectores ópticos visíveis.

O vidro $\text{LSCAS:Ti}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ proporcionou valores aceitáveis para os padrões colorimétricos internacionais, é perceptível também a capacidade de sintonia quando alternando sua espessura fazendo com que os valores de $Du'v'$ e CRI não sofresse grandes variações. Isso mostra que este material também apresenta boas qualidades para geração de LB inteligente capaz de alcançar um dos objetivos proposto de uma nova fonte capaz de substituir lâmpadas convencionais.

O vidro $\text{LSCAS:Ti}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ mostrou que não foi satisfatória essa combinação para uma possível aplicação de luz branca, pois possui uma abrangência espectral considerável

mas falta de compensação de cor na região do vermelho e quando combinada com LED não observamos o efeito desejado.

Com isso, os materiais estudados passam a ser bons candidatos para a geração de luz branca e pode apresentar características de sintonia de cor que pode ser conseguido alterando o comprimento de onda de excitação ou espessura. Sendo assim, a combinação de cristais $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ com $\text{Y}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ e do vidro $\text{LSCAS:Ti}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ nos permite atingir um dos principais objetivos que é a possibilidade de criação de um novo diodo emissor de luz branca.

Sabendo da realidade em que o país se encontra e dados expressivos com o consumo de energia elétrica devida a iluminação, ainda é viável a troca por lâmpadas LEDs que se encontra no mercado, mesmo que o retorno seja demorado.

Os resultados obtidos nessa dissertação foram de extrema relevância na determinação de parâmetros ópticos, termo-ópticos e colorimétricos que se enquadram nos padrões internacionais de iluminação. No entanto, como no Brasil não existe padrões definidos a serem seguidos para definir as qualidades luminosas de uma lâmpada, foi feita comparações através de padrões internacionais, podendo assim dizer que estes materiais do estudo se enquadram nos padrões internacionais. Além da aplicação LB mostrada nesta dissertação, o intenso e eficiente emissão amarelo sob excitação UV ou de violeta pode ser aplicada para os sistemas de conversão de deslocamento UV-Vis, que podem ser usados para aumentar as respostas dos detectores ópticos visíveis.

Nota-se com essa pesquisa o quão difícil e que muito ainda há de ser realizado para uma fonte ideal que todos buscam.

Referências

ANDRADE, L. H. C.; LIMA S. M.; NOVATSKI A.; NETO A. M.; BENTO A. C., BAESSO M. L.; GANDRA F. C. G.; GUYOT Y.; BOULON G. Spectroscopic assignments of Ti^{3+} and Ti^{4+} in titanium-doped OH^- free low-silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of Ti^{3+} ions. *Physical Review B* 78, 224202- 1-10, 2008.

ANDRADE, L.H.C.; LIMA, S.M.; BAESSO, M.L.; NOVATSKI, A.; ROHLING, J.H.; GUYOT, Y.; BOULON, G. Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce-doped LSCAS glass for white-light devices. *Journal of Alloys and Compounds*. v.510 54– 59, 2012.

BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Mode Mismatched Thermal Lens Determination of temperature coefficient of Optical Path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelengths. *Journal of Applied Physics*, v. 75, p. 3732-3737, 1994.

BARBOSA, L.C.A. Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos. Viçosa: UFV, 2007. 189p.

BIALKOWSKI, S. E. Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. New York: John Wiley & Sons, 1996.

BLEY, F. B. LEDs versus Lâmpadas Convencionais Viabilizando a troca. *Revista Especialize on-line*, Maio 2012.

DETALLE, V.; HEON, R.; SABSABI, M.; ST-ONGE, L., *Spectrochim. Acta. Part B* 2001, 56, 795.

FIGUEIREDO, M.S. Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas. 2009. 106p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada)- Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande-MS.

FLOREK, S.; HAISCH, C.; OKRUSS, M.; BECKER-ROSS, H. “*Spectrochim. Acta. Part B*”. (56, 1027). 2001.

GELLERMANN, W.; YANG, Y. and LUTY, F. Laser Oscillation near 5 μm , Based on Vibrational Emission From $\text{FH}(\text{CN}^-)$ Defects in Alkali Halide Crystals. SPIE 622(1986)151-154.

HERNANDEZ, J. A.; CORY W. K.; RUBIO J. O.; J. Chem. Phys. 72 (1980) 198.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. Princípios de Análise Instrumental. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.1056p.

JANG, H. S., and JEON, D. Y. "Yellow-emitting $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Li}^+$ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes," Appl. Phys. Lett. 90(4), 041906 (2007).

LI, Y.; NIU, P.; TANG, C.; HU, L. Blue-excited luminescence of Eu-doped strontium boroaluminate glasses. J. Lumin. v. 128, p. 273, 2008.

LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; LEBULLENGER, R.; HERNANDES, A. C.; BAESSO, M. L.; BENTO A. C.; MIRANDA, L. C. M. Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectrometry. Physical Review B, v. 60, p. 15173-15178, 1999.

LIMA, S. M.; ANDRADE, A. A.; CATUNDA, T.; LEBULLENGER, R.; SMEKTALA, F.; JESTIN, Y.; BAESSO, M. L. Thermal and optical properties of chalcogenide glass. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 284, n. 1, p. 203-209, 2001.

LIMA, S. M.; FIGUEIREDO, M. S.; ANDRADE, L. H.C.; CAÍRES, A. R. L.; OLIVEIRA, S. L.; ARISTONE, F. Effects of residue and antioxidant on thermo-optical properties of biodiesel. Applied Optics, v. 48, n. 30, p. 5728-5732, 2009.

KOBAYASI, T., MROCZKOWSKI, S., OWEN, J. F., Fluorescence Lifetime and Quantum Efficiency for $5d \rightarrow 4f$ Transitions in Eu^{2+} Doped Chloride and Fluoride Crystals, Journal of Luminescence 21 (1980) 247–257.

LIMA, S. M., ANDRADE, L. H. C., SILVA, J. R., BENTO, A. C., BAESSO, M. L., SAMPAIO J. A., NUNES, L. A. O., GUYOT Y., BOULON G. Broad combined orange-red emissions from Eu²⁺- and Eu³⁺-doped low-silica calcium aluminosilicate glass. *Optics Express* 12658-12665, v.20 No.12, 2012.

MAYO, D. W., MILLER F. A., HANNAH R. W. “Course Notes On The Interpretation Of Infrared And Raman Spectra. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2003.

MUÑOZ G. H., de la CRUZ L. C, MUÑOZ F. A., RUBIO O. J. “High-temperature luminescence properties of Eu²⁺ -activated Alkali Halide Phosphor materials” *Journal of Materials Science Letters* 7 (1998) 1310-1312.

MULLER, M., FABRIS, J. L., HERNANDES, A. C. and LI, M. S. *Journal of Luminescence* 59(1994)289-291.

NOBREGA, Igor. PHILIPS – Tecnologias e Produtos. In: PALESTRA DA PHILIPS SOBRE LEDS PELO IPOG, Curitiba: 2011.

NOGAMI, M.; YAMAZAKI, T.; ABE, Y. Fluorescence properties of Eu³⁺ and Eu²⁺ in Al₂O₃-SiO₂ glass. *J. Lumin.* v. 78, p. 63, 1998.

NOVATSKI, A.; STEIMACHER, A.; MEDINA, A. N.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M.; GUYOT, Y.; BOULON, G. Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity and color center formation in CaO-MgO aluminosilicate glasses. *J. Appl. Phys.* v. 104, p. 094910, 2008.

OLIVEIRA, S. L.; LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; NUNES, L. A. O. High fluorescence quantum efficiency of 1,8 μm emission in Tm-doped low silica calcium aluminate glass determined by thermal lens spectrometry. *Appl. Phys. Lett.* v. 84, p. 359, 2004.

OLIVEIRA, R. G. Aplicação de Parâmetros Termo-Ópticos para o Monitoramento da Degradação de Óleos Vegetais. 2009. 155p. Tese (Pós-Graduação em Física) - Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR.

PAN, Y., WU, M., and SU, Q. "Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods," *J. Phys. Chem. Solids* 65(5), 845–850 (2004).

PASCALE, D. A review of RGB Color Spaces...from xyY to R'G'B'. Canada, The BabelColor Company, p. 1-35, 2003.

PHILIPS. Luz Branca: Transformar a noite nas cidades. 2008. Disponível em: http://www.lighting.philips.com/pwc_li/pt_pt/connect/assets/Luz%20branca.pdf. Acesso em: julho de 2012.

ROCHA, A. C. P., ANDRADE, L. H. C., LIMA, S. M., FARIAS, A. M., BENTO A. C., BAESSO M. L., GUYOT, Y., BOULON, G., Tunable color temperature of Ce³⁺/Eu²⁺, co-doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting, *OPTICS EXPRESS*, 2012, 10034.

SAMPAIO, J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M. L.; CATUNDA, T. Fluorescence quantum efficiency of Er³⁺ in low sílica calcium aluminate glasses determined by modomismatched thermal lens spectrometry. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 351, p. 1594, 2005.

SCHUBERT, E. F. *Light-Emitting Diodes*. 2 ed. 2006, Cambridge: Cambridge Press.

SILVA, C. L. CRI ou IRC Índice de Reprodução de Cor. **Acquaticos**, 2010. Disponível em < <http://acquaticos.blogspot.com.br/2010/06/cri-ou-irc-indice-de-reproducao-de-cor.html>>. Acesso em: 30 Jan. 2014.

SILVA, S. R. Dissertação de Mestrado: Estudos de Lente Térmica e Ganho Óptico nos Vidros Aluminosilicatos de Cálcio Dopados com TiO₂. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, (2009).

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.

SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser-induced modemismatched dualbeam thermal lens spectrometry. *Chemical. Physics*, v. 165, n. 2, p. 385-396, 1992.

SMITH, A. L. Applied Infrared Spectroscopy. New York: John Wiley & Sons, 1979. p. 286.

SMITH, B. Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach. New York: CRC Press, 1999. 200p.

STEIMACHER, A.; ASTRATH, N. G. C.; NOVATSKI, A.; PEDROCHI, F.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; MEDINA, A. N. Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 352, p. 3613, 2006.

VOS, J. J. Colorimetric and photometric properties of a 2° fundamental observer. *Color Research and Applications.* v. 3, p. 125, 1978.

WYSZECKI, G.; STILES, W.S. Color Science - Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae. 2 ed. 1982, New York: John Wiley and Sons.

XIE, R. J.; HIROSAKI, N.; LI, Y. and TAKED, T. “Rare-Earth Activated Nitride Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications”, *Materials* 2010, 3, 3777-3793.

YASUOKA, F. M. M., CASTRO J. C., and NUNES L. A. O. “Optical Spectroscopy of Eu²⁺ ions coupled to CN⁻ and OCN⁻ molecular ions in KCl”, *Physical Review B* 43, (1991), 9295-9297.

ZHANG, Q.; LIU, X.; QIAO, Y.; QIAN, B.; DONG, G.; RUAN, J.; ZHOU, Q.; QIU, J.; CHEN, D. Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in Eu-doped high silica glass prepared in air atmosphere. *Opt. Mat.* v. 32, p. 427, 2010.

Apêndice

White light emitting KCl:Eu²⁺/KCN crystal for solid state lighting devices

L. H. C. Andrade^{1*}, R. V. Silva¹, S. M. Lima¹, M. L. Baesso², Y. Guyot³ and L. A. O. Nunes⁴

¹Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul-UEMS, MS, Dourados, C. P. 351 CEP 79804-970, Brazil.

²Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, PR, Maringá, 5790 CEP 87020-900, Brazil.

³Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, UMR 5620 CNRS 69622, France.

⁴Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 400 Av. Trabalhador São-Carlense, 13566-590 São Carlos, SP, Brazil.

luishca@me.com

Abstract: Optical and colorimetric properties of a KCl:Eu²⁺/KCN crystal are analyzed in this paper in order to verify its potential for the development of white light emitting diode devices (WLED). An unusual broad and intense yellow emission band is observed at 570nm when this crystal is excited with UV radiation. This emission arises from the coupling between the Eu²⁺ ions with the CN⁻ or OCN⁻ molecular ions infrared vibrational band at 2080cm⁻¹. Luminescence experiments performed at different temperatures and excitations indicate that both emissions are characteristic of energy transfer from Eu²⁺ ions to CN⁻ or OCN⁻ molecules. Luminescence quantum efficiency of this material was measured by the thermal lens spectroscopy, providing a high value of ~95%. Based on the experimental results, a model to explain the Eu-CN coupling is proposed. A prototype of WLED was constructed employing an UV LED to excite the KCl:Eu²⁺/KCN crystal and a small amount of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor powder used for red color compensation. The results showed a correlated color temperature of 3300K, u', v' color coordinates distance to Plankian Locus (Du'v') of -0.0008 and a Color Rendering Index (CRI) close to 90. These parameters results are considered to be excellent for white light intended to be used for indoor illumination. Therefore, the results of this work suggest that this crystal is promising for white light application.

References

1. Schubert, E. F. and Kim, J.K., Solid-State Light Sources Getting Smart. *Science* **308**, 1274-1278 (2005).
2. Jang, H. S. and Jeon, D. Y. Yellow-emitting Sr₃SiO₅:Ce³⁺, Li⁺ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes. *Appl Phys. Lett.* **90**, 041906-1 – 041906-3 (2007).
3. Hong Chen, WenGong Zhang, ZhengHuan Lin, and QiDan Ling. White-light hydrocalcite-like compound emission from the incorporation of red-, green-, and blue-emitting metal complexes. *OPTICAL MATERIALS EXPRESS*, **3**, 105-113 (2012).

4. Samy K. K. Shaat, Hendrik C. Swart and Odireleng M. Ntwaeaborwa, “Synthesis and characterization of white light emitting Ca_xSr_{1-x}Al₂O₄:Tb³⁺,Eu³⁺ phosphor for solid state lighting”, *OPTICAL MATERIALS EXPRESS*, **7**, 962-968 (2012).
5. W. Gellermann, Y. Yang and F. Luty. Laser Oscillation near 5 μm, Based on Vibrational Emission From F_H(CN⁻) Defects in Alkali Halide Crystals. *SPIE* 622(1986)151-154.
6. M. Muller, J. L. Fabris, A. C. Hernandez and M. Siu Li. *Journal of Luminescence* 59(1994)289-291.
7. F. M. M. Yasuoka, J. C. Castro, and L. A. O. Nunes. “Optical Spectroscopy of Eu²⁺ ions coupled to CN⁻ and OCN⁻ molecular ions in KCl”, *Physical Review B* **43**, (1991), 9295-9297.
8. G. H. Muñoz, L. C de la Cruz, F. A. Muñoz, O. J. Rubio. “High-temperature luminescence properties of Eu²⁺ -activated Alkali Halide Phosphor materials” *Journal of Materials Science Letters* **7** (1998) 1310-1312.
9. S.M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, M.L. Baesso, Mode-mismatched Thermal Lens Spectrometry for Thermo-Optical Properties Measurement in Optical Glasses: A Review, *Journal of Non-Crystalline Solids* **273** (2000) 215–227.
10. I. Aguirre de Carcer, F. Cusso, F. Jaque, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 10812.
11. J.A. Hernandez, W.K. Cory, J.O. Rubio, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 198.
12. J. P. Driewer, H. Chen, A. Osvet, D. A. Low and H. Harold Li. Radiation hardness of the storage phosphor europium doped potassium chloride for radiation therapy dosimetry. *Med Phys.* 2011 Aug;38(8):4681-8.
13. H. S. Jang and D. Y. Jeon, “Yellow-emitting Sr₃SiO₅:Ce³⁺,Li⁺ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.* **90**(4), 041906 (2007).
14. Dana W. Mayo, Foil A. Miller, Robert W. Hannah. COURSE NOTES ON THE INTERPRETATION OF INFRARED AND RAMAN SPECTRA. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2003.
15. ANDRADE L. H. C., LIMA S. M., BAESSO M. L., NOVATSKI A., ROHLING J. H., GUYOT Y., BOULON G. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 510, p. 54-59 (2012).
16. Y. Pan, M. Wu, and Q. Su, “Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods,” *J. Phys. Chem. Solids* **65**(5), 845–850 (2004).
17. A. C. P. Rocha, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. M. Farias, A. C. Bento, M. L. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon, Tunable color temperature of Ce³⁺/Eu²⁺, co-doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting, *OPTICS EXPRESS*, 2012, 10034.
18. Rong-Jun Xie, Naoto Hirosaki, Yuanqiang Li and Takashi Taked. “Rare-Earth Activated Nitride Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications”, *Materials* **2010**, *3*, 3777-3793.
19. Volker Bachmann, Cees Ronda and AndriesMeijerink. Temperature Quenching of Yellow Ce³⁺ Luminescence in YAG:Ce. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2077–2084.
20. Mei Zhang, Jing Wang, Weijia Ding, Qiuhong Zhang, Qiang Su, Luminescence properties of M₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ (M = Ca, Sr) phosphors and their effects on yellow and blue LEDs for solid-state lighting. *Optical Materials* **30** (2007) 571–578.

21. Anant A. Setlur, William J. Heward, Yan Gao, Alok M. Srivastava, R. GopiChandran, and Madras V. Shankar , Crystal Chemistry and Luminescence of Ce³⁺-Doped Lu₂CaMg₂(Si,Ge)₃O₁₂ and Its Use in LED Based Lighting, Chem. Mater. 2006, 18, 3314-3322.
 22. E. Rodriguez, L. Nüflez, J.O. Tocho, F. Cussó, Quantum Efficiency Measurement in Solids by Photoacoustic and Luminescence Experiments, Journal of Luminescence 58 (1994) 353–355.
 23. T. KOBAYASI, S. MROCZKOWSKI, J. F. OWEN, Fluorescence Lifetime and Quantum Efficiency for 5d→4f Transitions in Eu²⁺ Doped Chloride and Fluoride Crystals, Journal of Luminescence 21 (1980) 247–257.
 24. Chang Hee Lee , Kyung Youl Jung, Joong Gill Choi , Yun Chan Kang. “Nano-sized Y₂O₃:Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis. Materials Science and Engineering B 116 (2005) 59–63.
 25. Blasse, G.; Grabmaier, B.C. *Luminescent Materials*; Springer-Verlag: New York, 1994.
 26. M.M. Aman G.B. Jasmon, H. Mokhlis, A.H.A. Bakar . Energy Policy 52 (2013) 482–500.
 27. S. Muthu , F. J. P. Schuurmans, and M. D. Pashley. IEEE JOURNAL ON SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 8, NO. 2, MARCH/APRIL 2002.
-

1. Introduction

The new generation of white-lighting devices (WLEDs) known as light sources constructed from a combination of commercial LEDs with solid state phosphors are already widely used nowadays for indoor and outdoor artificial illumination. Their main challenge is to replace traditional fluorescent, incandescent or halogen lamps due to advantages of WLEDs being free of mercury in their chemical composition and present both high efficiency to convert electrical energy into light and long working lifetimes (~100,000 hours) [1,2].

The construction of WLED devices combining the use of blue or UV LEDs with luminescent materials has been shown to be easy to fabricate and of low cost, besides presenting high brightness [2]. They have been used to obtain broad emission bands covering a wide spectral range. However, the main problem of these kind of device is that they often exhibit low Color Rendering Index (CRI), low color reproducibility and low luminous efficiency, mainly because of the difficulties to obtain red emission phosphors [3,4].

Previous study showed intense visible emission as a result of a coupling between substitutional cyanide (CN⁻) radical as defects in F color centers [5]. Later on, similar emission behavior were observed through energy transfer mechanisms between metal or

rare earth ions and CN⁻ or OCN⁻ molecules, such as Yb²⁺/CN⁻ [6]. Another pair of defect that presented unusual broad and intense visible emission was reported in the KCl:Eu²⁺/KCN system [7]. In this case, Eu²⁺ emission band was considered for tunable laser in the blue region, for thermo luminescent dosimeter and for UV to blue light converter [8]. Considering the high brightness ability of this materials and the great interest in new phosphors for white lighting application, the aim of this work is to evaluate the broad emission band of this material when it is excited by violet radiation, envisaging WLEDs application. This material is easy to be fabricated and its water affinity can be overcome by inserting it in inert resin. A model is presented in order to explain its broad and intense emission band as well as its colorimetric properties.

2. Material and methods

The samples were prepared by conventional Czochralski method under argon inert atmosphere. The growth rate was about 5mm/h with a rotation speed of 25rpm. The double doping was performed with a nominal concentration of 1 % EuCl₃ and 1% KCN. The obtained crystals were cleaved manually with a still blade along the crystalline plane. After that, the sample surfaces presented good optical quality due to the absence of crystalline strains.

In order to perform the color compensation in the red, Y₂O₃ + 1 wt% of Eu³⁺ powders were obtained by means of the spray pyrolysis method. This material was mixed with powders from the KCl:Eu²⁺/KCN crystal.

The UV-Vis spectra were obtained with a Perkin Elmer Lambda-900 spectrophotometer and the IR spectra ones with a Bomem DA-8 FTIR (Nicolet Magna-850) spectrometer. Luminescence experiments were performed exciting the samples using a tunable OPO laser or a continuous excitation from a Xe⁺ lamp. The emission signal from the sample was collected and focalized in a monochromator Thermo Jarrell-Ash with a diffraction grating of 1800 l/mm and blaze for maximum response at 500nm. The detection was made by a photomultiplier ITT FW 130 (R928). For luminescence experiments at high temperatures, the sample was placed in a copper plate coupled with a 250W electrical resistance. The desired temperature was obtained controlling the current in the system. Luminescence quantum efficiency was determined by using the Thermal Lens Spectroscopy (TLS). Details of the experimental setup can be found elsewhere [9].

3. Results and discussion

3.1 UV-Visible absorption and emission spectra

Fig. 1 shows the room temperature optical absorption (OA) and emission (OM) spectra of the KCl:Eu²⁺/KCN crystal. It can be observed two broad absorption bands at 250 and 350nm from 4f⁴→4f⁶E_g and 4f⁴→4f⁶5T_{2g} transitions, respectively. The high absorption coefficient of these bands is a characteristic of allowed electrical dipole transition. The Eu²⁺ orbitals in KCl lattice present symmetry C_{2v} due to the associated cation-vacancies, thus, the T_{2g} electronic level should split into three other levels. Because the measurement was performed at room temperature, these OA bands are not well resolved (indicated by arrows). According to the symmetry structure of this crystal, the E_g electronic level of the *d* bands should also be splitted in two levels. However, due to the strong interaction between 5*d* orbitals and the lattice, especially in the UV region, these bands cannot be resolved. It is important to remember that there are always OCN⁻ impurities in the crystal that could not be avoided during the sample preparation. So, the interaction of these molecular ions with Eu²⁺ ions must be taking into account for this analysis. The pair of Eu²⁺ ion and cation-vacancy neighboring of the CN⁻ molecule inside of the KCl reduces it symmetry from C_{2v} to C_s. By comparing the OA spectrum of KCl doped only with Eu²⁺ reported in literature [7,10,11], it can be noted that the interaction of CN⁻ molecule over Eu²⁺ ions does not affect significantly the absorption of this divalent ion [8]. This behavior was also observed in KCl:Yb²⁺/KCN [7].

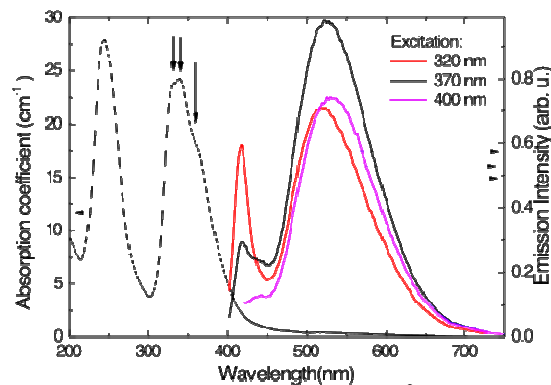


Fig. 1. Optical absorption and emission spectra of KCl:Eu²⁺/KCN measured at room temperature.

The emission band is broad and covers a wide spectral range from 480 to 620nm, with a maximum at about 530nm. By changing the excitation spectrum from 320 to 400nm, this green broad emission does not change significantly in terms of position and width. However, under UV excitation there is a new emission band that appears at a spectral region of 420nm, with FWHM of 1211cm⁻¹. This emission is attributed to the Eu²⁺ single ions in the crystal. The broad green emission is attributed to pairs of Eu²⁺ with CN⁻ or OCN⁻ in the crystal, and it is not observed for this sample when doped only with Eu²⁺ [12,13]. It was also observed in this sample that submitting the KCl:Eu²⁺/KCN crystal to temperature treatment at 830°C, during 30min, and rapidly cooling it to room temperature, the CN⁻, OCN⁻ and Eu²⁺ ions pairs centers are uncouple and the green emission band is vanished, remaining only that at 420nm [13]. So, the broad visible emission band observed in Fig.1 has its origin from energy transfer from Eu²⁺ to CN⁻ or OCN⁻ and it will be explained later on.

3.2 Infrared absorption and emission from CN⁻ molecular ions

Fig.2 shows the IR absorption (a) and emission (b) spectra for the KCl:Eu²⁺/KCN⁻ measured at 300K. It can be observed that the absorption spectrum exhibits peaks at 2181.8 and 2170.0cm⁻¹ that are attributed to symmetric and anti-symmetric stretching modes, respectively, of the OCN⁻ molecular ions present in the crystal [14]. The peaks at 2084 and 2079cm⁻¹ are observed due to the *R* and *P* branches of a free rotor model, involving rotation and vibration modes of the CN⁻ ions [5]. These peaks are overlapped with a broad band centered at 2075cm⁻¹ originated from the coupling between the vibrational modes of CN⁻ with complex impurities in the host. In the present case, this band becomes broad due to the interaction of CN⁻ with Eu²⁺ ions, indicating that the most probable energy transfer mechanism comes from the interaction between CN⁻ and Eu²⁺.

Besides, by exciting the samples at 355nm, a broad emission band centered at 2060cm⁻¹ with a FWHM(definer) of 76cm⁻¹ can be observed (Fig. 2(b)). This excitation energy is not resonant with the CN⁻ or OCN⁻ OA, but is with the Eu²⁺ one. This means that the observed IR emission spectrum from CN⁻ molecular ions has its origin in the energy transfer from Eu²⁺ to CN⁻ ions.

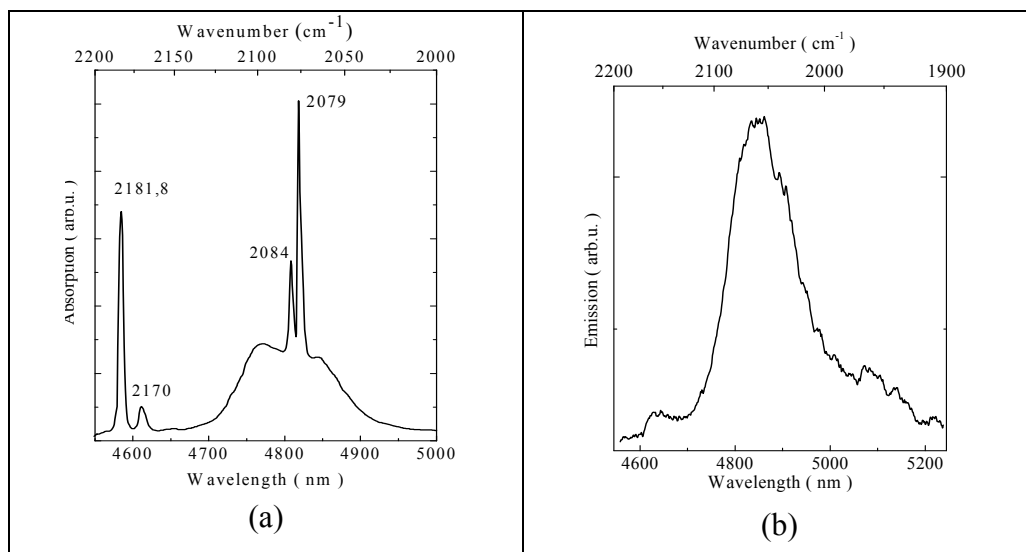


Fig. 2. Infrared absorption (a) and emission (b) spectra of KCl: Eu²⁺/KCN⁻ measured at 300K. The emission was induced by exciting the crystal at 355 nm.

Fig.3 shows our proposed scheme for the energy transfer from Eu²⁺ to CN⁻ or OCN⁻ ions. It was done to explain the broad emission band at 570nm and that at the IR region, both induced by UV excitation. The mechanism predict an UV excitation that promotes the Eu²⁺ ions from the ⁸S_{7/2} ground level (4f⁴) to the excited state 4f⁶ 5T_{2g}. At this stage, the back relaxation can occur by two ways: the electrons decay directly from the excited level to the ⁸S_{7/2} ground state, emitting a blue photon at 420nm, that is the known emission from Eu²⁺ ions in KCl crystal; or the relaxation occurs via CN⁻ or OCN⁻ vibrational levels resulting in an emission at 520nm, completed by the generation of a broad infrared emission at 2080cm⁻¹.

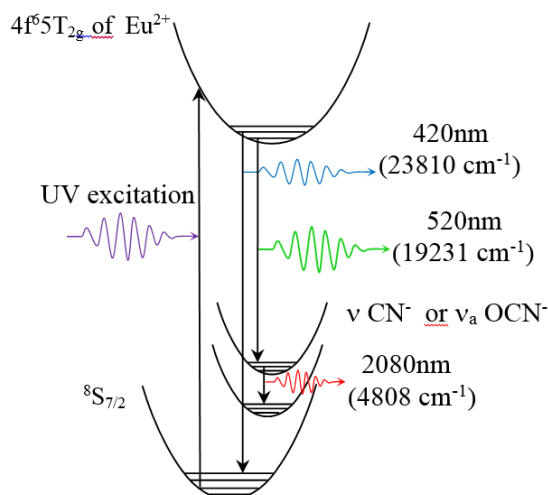


Fig. 3. Scheme for the energy transfer from Eu²⁺ to CN⁻ or OCN⁻ ions.

3.3 Chromaticity analysis

Fig. 1 shows that different excitation wavelengths induces a small displacement in the emission spectra. This is an indication that the excitation band responsible for this emission is broad. Besides, the optical defect, responsible for this broad emission in the visible, is localized in a specific region inside the energy diagram. This characteristic represents an advantage to employ the use of this material for yellow light source under UV-blue LED excitation, in which a small change in the excitation wavelength due the temperature change in LED junction will not affect the emission spectrum profile. A broad absorption band covering the UV–violet is interesting for white light application because excitation sources in this spectral region are easily obtained from commercial GaN-based LEDs.

The observed displacement in the emission can be better visualized in terms of the color coordinates. Fig. 4(a) shows (x, y) coordinates plotted in a CIE 1931 color diagram. It can be observed that tuning the excitation wavelength from 360 to 400nm there is a displacement of the (x, y) coordinates towards the border of the color diagram. This displacement under different excitations can be predicted from the behavior of the emission and absorption spectra shown in Fig. 1: exciting the sample in different positions of the absorption band centered at 350nm, there will be a blue emission from the single Eu²⁺ ions not paired with CN⁻ or OCN⁻ molecular. For instance, this is not observed for excitation at 400nm. This blue emission contributes to the displacement in the color coordinates towards the central position of the CIE 1931 color diagram, and as a consequence, increases the correlated color temperature (CCT), that is the corresponding black body color temperature. This is an interesting characteristic of this material because it can avoid high blue or violet color compensation from the LEDs emission, which is known to be necessary to be added to the phosphor yellow emission when the generation of WL is intended. Fig. 4(b) shows the CCT values for excitations from 250 to 400nm. Table 1 shows the different colorimetric parameters evaluated for KCl:Eu²⁺/KCN under different excitations.

An important magnitude to evaluate the characteristic of a phosphor for WL application is the distance from the color coordinate position in CIE 1976 (u', v') color diagram to the nearest position of the Planckian Locus, labeled as Du'v' [15]. It can be observed that changing the excitation wavelength from UV to violet, the Du'v' value increases slightly. Comparing these values with those of other studied materials for WL

application, like YAG:Ce [16], Sr₃SiO₅:Ce³⁺, Li⁺ [13], LSCAS:Ce/Eu glasses [17] and nitrites [18], this crystal presents intermediate Du'v' value, not changing significantly for a large excitation range. However, the CCT values displace more than 1300K when the excitations vary from 320 to 400nm, as observed in Fig. 4(b).

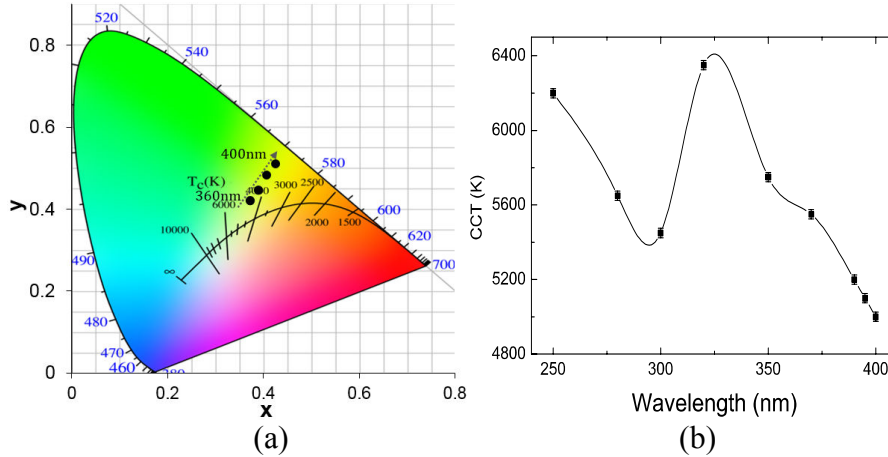


Fig. 4. CIE 1931 color diagram (a) and the wavelength dependence of the correlated color temperature (CCT), corresponding to the black body color temperature (b).

Table 1. Colorimetric parameters data for KCl:Eu²⁺/KCN for different excitations.

$\lambda_{exc}(nm)$	x	y	u'	v'	Du'v'	CCT
250	0.30	0.43	0.16	0.51	0.061	6200
280	0.32	0.44	0.17	0.52	0.056	5650
300	0.33	0.46	0.17	0.53	0.061	5450
320	0.30	0.43	0.16	0.51	0.060	6350
350	0.31	0.46	0.16	0.52	0.066	5750
370	0.32	0.47	0.16	0.53	0.067	5550
390	0.34	0.48	0.17	0.53	0.068	5200
395	0.34	0.49	0.17	0.54	0.069	5100
400	0.34	0.49	0.17	0.54	0.070	5050

To evaluate the potential of the KCl:Eu²⁺/KCN crystal for WLEDs devices, it is very important to discuss the temperature dependence of the emission spectra. Fig. 5(a) shows the KCl:Eu²⁺/KCN emission under excitation at 325nm and different temperatures (from room temperature to ~400K). It can be observed that at room temperature the broad emission at the yellow region, centered at 550nm, which has its origin as previously discussed in sections 1.1 and 1.2, is more intense than the blue band located at 420nm attributed to the Eu²⁺ ions. By increasing the temperature, there will be an inversion in the intensity of these two bands: that of the yellow will decrease while the blue increases. This behavior can be explained by understanding the temperature effect on the pairs of Eu²⁺ and CN⁻ or OCN⁻ ions. At relative low temperatures, the pairs Eu²⁺-CN⁻ or Eu²⁺-CNO⁻ joins

together inside the lattice, and the energy transfer from Eu^{2+} ions occurs as discussed before and shown in Fig. 3. Heating the sample, the pairs move inside the lattice and the thermal energy may induce separation of the pairs. In this case, the electronic relaxation of Eu^{2+} ions occurs without energy transfer to CN^- or OCN^- ions. Then, the blue emission becomes more intense than the yellow one. Another behavior observed in the luminescence spectra of Fig. 5 is that by increasing the temperature, the yellow emission decreases and its central position shifts to the blue.

Several sites formed by aggregates, like $\text{CN}^- \text{-Eu}^{2+}$, $\text{CN}^- \text{-Eu}^{2+} \text{-CN}^-$, $\text{CN}^- \text{-Eu}^{2+} \text{-OCN}^-$, $\text{OCN}^- \text{-Eu}^{2+}$ and $\text{CN}^- \text{-OCN}^- \text{-Eu}^{2+}$ can be formed with different symmetries in the KCl crystal. One hypothesis is that some of these sites, which present the broad emission in the visible, are more strongly binding with Eu^{2+} ions and they are not affected by the thermal energy. Fig. 5(b) shows the thermal dependence of the emission at the visible. It can be observed that the intensity decreases about 40% from room temperature to 400K. This is an intermediate value compared to the emission of phosphors candidates for WL generation, like YAG:Ce^{3+} [19] and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ [20], $(\text{Tb}, \text{Gd})\text{AG:Ce}^{3+}$ [21]. This result indicates that the efficiency of the yellow emission is inversely proportional to the temperature. It means that it is not well adapted for high temperature source which is a drawback of this material for WLEDs.

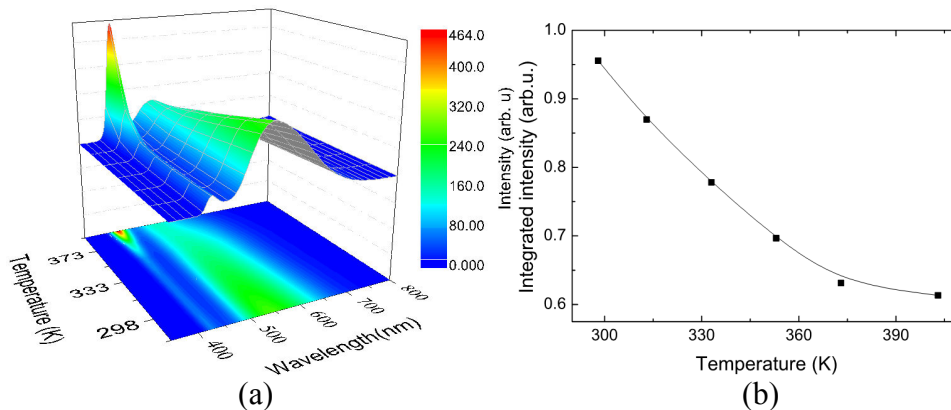


Fig. 5. (a) Emission plot for the $\text{KCl:Eu}^{2+}/\text{KCN}$ crystal as a function of temperature, for excitation at 325nm. (b) Integrated intensity of the yellow emission as a function of temperature.

3.4 Luminescence quantum efficiency of $\text{KCl:Eu}^{2+}:\text{KCN}$

Luminescence quantum efficiency (η) of $\text{KCl:Eu}^{2+}:\text{KCN}$ crystal were determined by using the well known Thermal Lens (TL) spectroscopy [9]. In this experiment, it is

possible to measure the fraction of the absorbed energy by the sample that is converted into heat (ϕ). Knowing the average emission wavelength ($\langle\lambda_{em}\rangle$), the technique data can be used to calculate η by the relation $\phi = 1 - \eta(\lambda_{exc}/\langle\lambda_{em}\rangle)$, in which λ_{exc} is the excitation wavelength. In our setup, we used $\lambda_{exc} = 457$ nm to excite the Eu²⁺, whose $\langle\lambda_{em}\rangle$ is ~ 522 nm. Since $\phi \sim 0.17$ was measured, $\eta = (95 \pm 5)\%$ was determined. This value is similar to that measured before for KCl:Eu²⁺ [22] and SrCl₂:Eu²⁺ [23]. This high value is expected, since the system can be considered as a three level one, so the ground state can be thermally populated at room temperature [24]. Although the low KCN concentration can interfere in the luminescence spectrum, it cannot influence in the luminescence quantum efficiency of the Eu²⁺. This occurs because the luminescence quantum efficiency is dependent on the 4f⁶5T_{2g} level of the Eu²⁺ ions, and the KCN molecules are only changing the emission energy to lower values, as schematically shown in Fig. 3.

3.5 Chromaticity analysis for WLEDs application

Prototype devices of WLEDs were constructed placing KCl:Eu²⁺/KCN powders over a commercial violet LED. An optical fiber was used to carry the powder-LED combined emissions to an Ocean Optics HR 4000 spectrometer. The spectral resolution was 1 nm. Appropriate $Du'v'$ distances were continuously measured, while the crystal phosphor in powder form was added over the LED junction, as represented in Fig. 6.

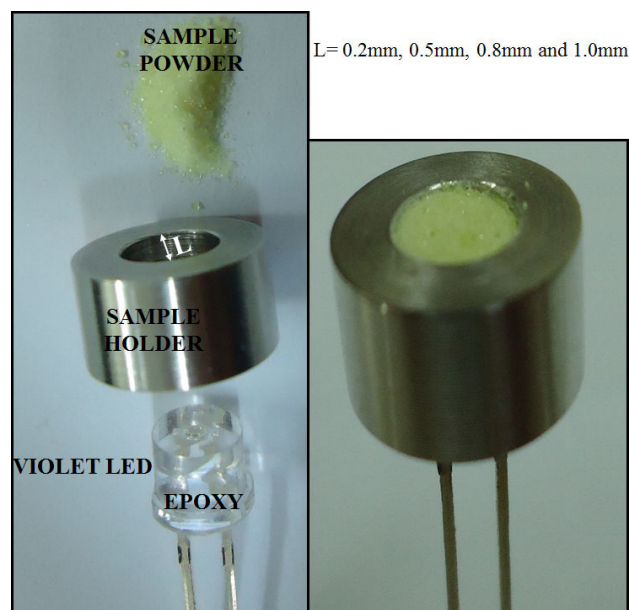


Fig. 6. Experimental arrangement for generating WL using LEDs.

Fig. 7(a) shows the obtained spectra for different powder layers (L = 0.2, 0.5, 0.8 and 1.0mm). The used electrical current was 25mA. It can be noted that the violet emission spectra from KCl:Eu²⁺/KCN is overlapped with the LED excitation. By increasing the layer thicknesses, the transmission intensity of violet and LED became less intense due to down conversion to yellow color effect. The color appearance is represented in terms of (x, y) position on the CIE 1931 color diagram, illustrated in Fig. 7(b).

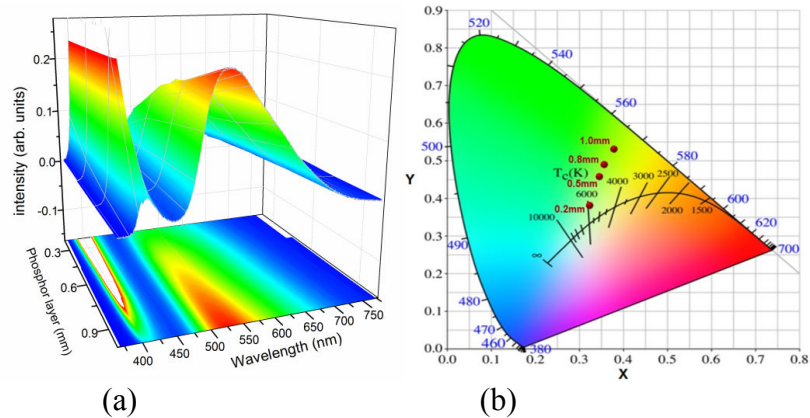


Fig. 7. (a) Emission plot for the KCl:Eu²⁺/KCN crystal as a function of the phosphor layer (0.2, 0.5, 0.8 and 1.0mm) with excitation at 405nm. (b) CIE 1931 color diagram for different phosphor layers.

A color displacement can be noted when the phosphor layers were increased, resulting in higher Du'v' values and consequent lower CCT numbers, as given in Table 2. It can be observed that the Du'v' values are higher than 0.006, that is the maximum accepted by the American National Standards Institute (ANSI C-78.377). However, the LED prepared with a phosphor layer of 0.2mm provided a CCT of 5950K and a Du'v' of 0.019, that are acceptable values by other standards, like the Japanese Standard Association (JIS C-8152-2), which define the limit of |Du'v'| to be <0.02.

Table 2. Colorimetric parameters data for the KCl:Eu²⁺/KCN crystal for different layers and with an electrical current of 25mA.

L(mm)	X	Y	u'	v'	Du'v'	CCT (K)
0.2	0.33	0.37	0.20	0.49	0.019	5950
0.5	0.35	0.44	0.19	0.52	0.044	5000
0.8	0.36	0.47	0.18	0.53	0.054	4750
1.0	0.38	0.50	0.18	0.55	0.063	4400

The WLED constructed as described in Fig. 6 presents a parallel increase of the transmission intensity of the 405nm band from the excitation LED, as shown in Fig. 8. This indicates that for this current range, the mentioned parameters like Du'v', CCT and

colorimetric coordinates keep unchanged for different LED intensities. Despite of these attractive characteristics for LED application, the results indicate that this phosphor presents a lack of red emission, resulting in a high CCT value for the smallest target $Du'v'$. Fig. 7(b) shows that if the red colors of the emission spectra were increased, the CCT and the $Du'v'$ values would decrease and the CRI ones would increase. An alternative to achieve this is to add an efficient red emission phosphor, as the $Y_2O_3:Eu^{3+}$ crystal, which is an interesting phosphor material that have been extensively used for this purposes in several devices, like in displays and fluorescent lamps [24]. It presents a strong red luminescence with high quantum efficiency [25].

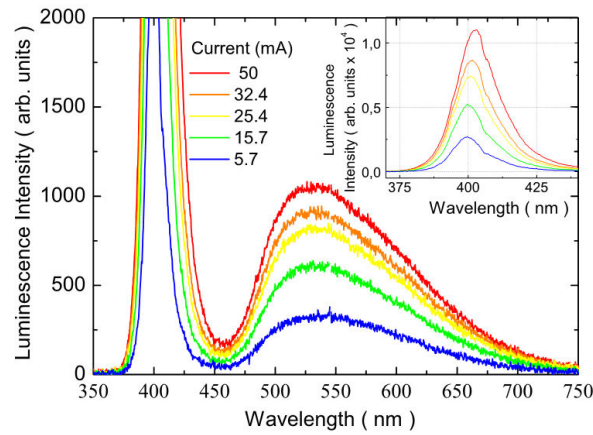


Fig. 8. $KCl:Eu^{2+}/KCN$ crystal emission spectra measured for different electrical currents of the LED and with a phosphor layer of 0.2mm.

Fig. 9(a) shows the emission spectra of the $KCl:Eu^{2+}/KCN$ crystal with appropriate amount of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ponders, obtained under 405nm violet LED excitation. The $Y_2O_3:Eu^{3+}$ presents several narrow emission lines from 580 to 711nm with the strongest one at 611nm. The corresponding emission color coordinates to Planckian Locus are shown in CIE 1976 $u'v'$ color diagram in Fig. 9(b). It can be observed that mixing both phosphors it is possible to obtain an optimum displacement to the Plankian Locus as shown in the color diagram. All these color coordinates generated from the spectra, shown in Fig. 9(a), present a distance to Plankian Locus lower than 0.004. The CCT values can change depending on the phosphor layer and the amount of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ mixed with $KCl:Eu^{2+}/KCN$ crystal, as shown in Table 3, jointly with the nearest standard illuminate source and the CRI values. In general, the ANSI considers a source acceptable for indoor illumination if the CRI ~ 70 , whereas values close to 80 are considered good and 90 excellent. The present case illustrates that an appropriated CRI for indoor illumination can be obtained mixing

KCl:Eu²⁺/KCN crystal with Y₂O₃:Eu³⁺. These values are similar to some efficient fluorescent lamps [26] and WL obtained by three or even four color LED devices [27].

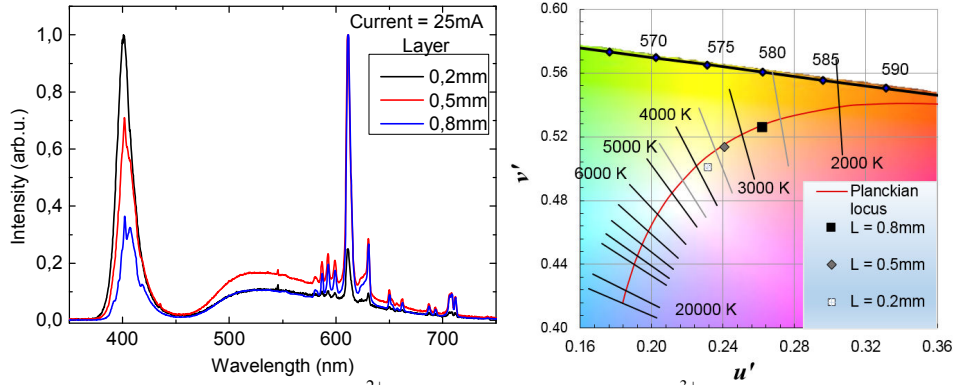


Fig. 9. Emission spectra of KCl:Eu²⁺/KCN crystal with Y₂O₃:Eu³⁺ under 405nm violet LED excitation (a) and the CIE 1976 u'v' color diagram (b).

Table 3. Color diagram data for the KCl:Eu²⁺/KCN crystal with the Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor.

L (mm)	xY ₂ O ₃ :Er ³⁺ + (1-x)KCl:Eu ²⁺ /KCN x % =	Du'v'	CRI (Ra)	CCT (K)
0.2	5	-0.0030	88	3770
0.5	10	-0.0008	88	3312
0.8	20	-0.0012	84	2711

4. Conclusion

The broad yellow emission band observed in KCl:Eu²⁺/KCN samples is originate from energy transfer from Eu²⁺ ions to CN⁻ or OCN⁻ molecular ions. This effect was confirmed observing the infrared emission under UV or violet excitation. The energy transfer from Eu²⁺ to CN⁻ or OCN⁻ is dependent on the excitation wavelength, inducing an effect of color temperature tuning, what is interesting for WL application. However, this effect of energy transfer is also strongly affected by the temperature, inducing a decrease in the broad yellow emission intensity and an increase in the blue emission. Despite this is not desirable behavior for WL application, this crystal present many other advantages that are interesting for phosphor devices, like high values of luminescence quantum efficiency and appropriate color temperature. High values of CRI (close to 90) was obtained mixing powders of KCl:Eu²⁺/KCN with Y₂O₃:Eu³⁺ and combining it with violet LED emission. Beyond of the WL application showed in this manuscript, the intense and efficient yellow emission under UV or violet excitation can be applied for UV-Vis down conversion systems, which can be used to increase the optical response of visible detectors.

Acknowledgement

The authors thank CAPES/COFECUB Brazil/France cooperation Grant No. 565/07, Fundação Araucária, CNPq, FINEP and CNRS-UCBLyon1 for their financial support.