

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AMANDA SANTANA LIMA

Estudo da luminescência persistente no composto $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b}\text{Al}_2\text{O}_4$:



SÃO CRISTÓVÃO, SE - Brasil

Fevereiro/2025

**Estudo da luminescência persistente no composto $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b}\text{Al}_2\text{O}_4$:
 $\text{Eu}^{2+}_a\text{TR}^{3+}_b$**

AMANDA SANTANA LIMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Ronaldo Santos da Silva

SÃO CRISTÓVÃO, SE - Brasil

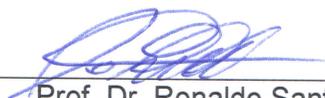
Fevereiro/2025

Estudo da luminescência persistente no composto $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a}$ -
 $_b\text{Al}_2\text{O}_4:a\text{Eu}^{2+}b\text{TR}^{3+}$

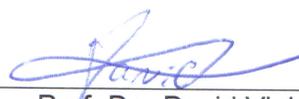
Amanda Santana Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva



Prof. Dr. David Vieira Sampaio



Profa. Dra. Zélia Soares Macedo

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Fevereiro/2025

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

L732e Lima, Amanda Santana
Estudo da luminescência persistente no composto $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b}\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+a}\text{TR}^{3+b}$ / Amanda Santana Lima ; orientador Ronaldo Santos da Silva. - São Cristóvão, 2025.
48 f.; il

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Universidade Federal de Sergipe, 2025.

1. Ciência dos materiais. 2. Luminescência. 3. fotoluminescência. 4. Terras-raras. I. Silva, Ronaldo Santos da orient. II. Título.

CDU 66.017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e por ser a minha fortaleza sempre.

Ao meu orientador, o Prof. Ronaldo, pela orientação neste trabalho, pelo apoio e pela confiança depositada em mim, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

Aos meus pais, Josefa e João, ao meu irmão, Tiago, e ao meu marido, Jonas. Por estarem comigo, me incentivando e me apoiando nos bons e maus momentos. *Amo vocês!*

À minha avó Lena; aos meus tios e tias, em especial Maria e Tereza; aos meus primos e primas, em especial minhas irmãs de coração, Michele e Micaele; aos meus afiliados: Ronaldo Júnio, Luis Gabriel, e sobrinhos: Alyce, Letícia e Vitor Gabriel. Obrigada pela paciência, força e pela leveza que me proporcionaram nos meus melhores e piores momentos. É ótimo poder contar com vocês!

Aos meus amigos de vida: Alâine, Carla Mirele, Dayse Kelly, Edy César, Fátima, Henrique, Letícia, Monielly, Mylâine, Paula, Raquel e Willianne. Bons amigos são raros e valiosos, agradeço pelo bem que me fazem sempre.

Aos meus amigos da graduação: Ana Paula, Emanuel, José Antônio, Kaick, Laura Beatriz (e toda a sua família), Luiara, Luis Fernando, Myllena, Paula Larissa e Raufe. Hoje vejo que muito do que aprendi foi fora da sala de aula, ao lado de vocês. Levarei vocês para a vida!

A todos os colegas do grupo do Laser Sintering Lab, especialmente Deyvid, Eliane, Francielle, Luiz Fernando, Jerre, Jussara, Monyse, Rafael e Simone. Sou grata por adquirir conhecimento ao lado de pessoas maravilhosas. Vocês fizeram toda a diferença nessa jornada!

Às técnicas Shirlei e Candice, por me auxiliarem no laboratório e ajudarem a operar alguns equipamentos. Serei eternamente grata pela dedicação e pela ajuda de vocês.

À Universidade Federal de Sergipe e à Universidade Federal de Alagoas, ao Departamento de Física e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com todos os seus professores, pela confiança e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Às agências de fomento CAPES, CNPq, pelo apoio financeiro essencial à concretização deste projeto.

Enfim, sem vocês, não teria chegado até aqui.

RESUMO

A luminescência persistente é o fenômeno óptico no qual o material continua a emitir luz, com intensidade apreciável, mesmo após cessada a excitação. O presente trabalho investigou pós dos compostos de $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b-c}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_a\text{Dy}^{3+}_b\text{Nd}^{3+}_c$, sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, seguidos de pré-calcinação e tratamento térmico em forno a vácuo. Os resultados de difração de raios X (DRX) mostraram a transição da fase de SrAl_2O_4 para CaAl_2O_4 com aumento de Ca^{2+} , resultando em uma contração da rede cristalina. As medidas de fotoluminescência exibiram uma banda larga de emissão de 400 a 600 nm, atribuídas à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} , variando da cor verde para azul à medida que concentração de Ca aumenta. As curvas de tempo de vida indicaram processos de decaimento de curta e longa duração. A intensidade inicial e o tempo de decaimento luminescente variaram, sendo maiores em amostras com maior proporção de Ca^{2+} . A caracterização radioluminescente mostrou duas bandas principais centradas em 450 nm e 535 nm atribuídas às transições $5d \rightarrow 4f$ do Eu^{2+} , sensíveis ao ambiente cristalino do íon. Também foram identificadas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (605, 630 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (585 nm) características do Eu^{3+} . Concluiu-se que a relação Sr/Ca e a concentração dos dopantes são fundamentais para ajustar as propriedades luminescentes, permitindo aplicações em segurança, iluminação e dispositivos avançados.

Palavras Chave: Luminescência persistente; fotoluminescência; tempo de vida; terra rara; radioluminescência.

ABSTRACT

Persistent luminescence is the optical phenomenon in which the material continues to emit light, with appreciable intensity, even after the excitation has ceased. This study investigated powders of the compounds $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b-c}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_a\text{Dy}^{3+}_b\text{Nd}^{3+}_c$, synthesized by the polymeric precursor method, followed by pre-calcination and thermal treatment in a vacuum furnace. X-ray diffraction (XRD) results showed the phase transition from SrAl_2O_4 to CaAl_2O_4 with the increase of Ca^{2+} , resulting in a contraction of the crystal lattice. Photoluminescence measurements exhibited a broad emission band from 400 to 600 nm, attributed to the $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} , varying from green to blue as the Ca concentration increases. The lifetime curves indicated both short and long duration decay processes. The initial intensity and luminescent decay time varied, being higher in samples with a greater proportion of Ca^{2+} . Radioluminescent characterization showed two main bands centered at 450 nm and 535 nm, attributed to the $5d \rightarrow 4f$ transitions of Eu^{2+} , sensitive to the crystal environment of the ion. Transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (605, 630 nm) and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (585 nm) characteristics of Eu^{3+} were also identified. It was concluded that the Sr/Ca ratio and the concentration of dopants are fundamental to adjust the luminescent properties, allowing applications in safety, lighting, and advanced devices.

Keywords: Persistent luminescence; photoluminescence; lifetime; Rare earth, radioluminescence.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Diagrama esquemático do processo de luminescência persistente (Adaptado de [24]). | 15 |
| Figura 2: Curva típica de decaimento luminescente para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [25]... | 16 |
| Figura 3: Mecanismo da luminescência persistente proposto por Dorenbos [27]. | 17 |
| Figura 4: Mecanismo de fosforescência proposto por Clabau para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (Adaptado de [8]). | 18 |
| Figura 5: Mecanismo proposto por Brito et al. (2012) no $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ para o fenômeno de luminescência persistente (Adaptado de [2]). | 19 |
| Figura 6: Esquema simplificado do processo de radioluminescência [31]. | 20 |
| Figura 7: Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^+ [37]. | 22 |
| Figura 8: Representação esquemática das reações químicas envolvidas no método Pechini (Adaptado de [55]). | 27 |
| Figura 9: Representação esquemática da difração de raios X. | 29 |
| Figura 10: Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de radioluminescência (Adaptado de [31]). | 30 |
| Figura 11: Difratomogramas de raios X dos pós em função da concentração de Ca e das concentrações de Eu (0,5 mol%) (a) e 0,25 mol% (b), tratados termicamente a 1400 °C/6h. | 33 |
| Figura 12: Espectros 3D (excitação × emissão × intensidade) dos compostos com 0,5 mol% (a) e (b) e 0,25 mol% (c) e (d) de Eu, com respectivas curvas de níveis. | 34 |
| Figura 13: Diagrama de cromaticidade CIE referente à emissão das amostras sob excitação em 320 nm e 360 nm. | 35 |
| Figura 14: Curvas das componentes X (a) e Y (b) em função da concentração de Ca, para Eu 0,5 e 0,25, com excitação a 320 nm e 360 nm. | 36 |
| Figura 15: Curvas de decaimento luminescente após irradiação por 5 min a 320 nm e 360 nm para os compostos com 0,5 mol% (a) e 0,25 mol% (b) de Eu. Os ajustes apresentados para as duas amostras mais intensas foram realizados para todas as amostras, porém foram omitidos para permitir uma melhor visualização. | 38 |
| Figura 16: Curvas dos valores τ_1 e τ_2 em função da concentração de Ca, para excitações em 320 nm e 360 nm, nas amostras com 0,5 mol% (a, b) e 0,25 mol% (c, d) de Dy e Nd. | 39 |
| Figura 17: Espectros de emissão radioluminescente dos compostos com 0,5 mol% (a) e 0,25 mol% (b) de Dy e Nd. | 41 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Composições químicas dos materiais presentes no trabalho..... | 28 |
|--|----|

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

CIE: Comissão internacional de Iluminação

DRX: Difração de raios-X

EE: Estado excitado

EF: Estado Fundamental

LuPer: Luminescência persistente

PL: Fotoluminescência

τ : tempo de vida da luminescência

RL: Radioluminescência

TL: Termoluminescência

TQ: Tunelamento quântico

TR: Terra rara

UV: Ultravioleta

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introdução e Objetivos..... | 11 |
| 1.1 | Introdução..... | 11 |
| 1.2 | Objetivos..... | 12 |
| 1.2.1 | Objetivo geral | 12 |
| 1.2.2 | Objetivos específicos..... | 12 |
| 2 | Revisão Bibliográfica | 13 |
| 2.1 | Luminescência | 13 |
| 2.2 | Luminescência persistente..... | 14 |
| 2.3 | Modelos de luminescência persistente | 16 |
| 2.4 | Radioluminescência..... | 19 |
| 2.5 | Terras raras | 21 |
| 2.6 | O aluminato de cálcio e de estrôncio dopado com terras raras | 22 |
| 3 | Materiais e Métodos | 27 |
| 3.1 | Síntese..... | 27 |
| 3.2 | Difratometria de raios X..... | 28 |
| 3.3 | Fotoluminescência | 29 |
| 3.4 | Radioluminescência..... | 30 |
| 4 | Resultados e Discussões | 31 |
| 4.1 | Síntese dos pós..... | 31 |
| 4.2 | Caracterização óptica..... | 34 |
| 4.2.1 | Caracterização PL dos pós de SCAE_DyNd..... | 34 |
| 4.2.2 | Caracterização RL dos pós de SCAE_DyNd | 40 |
| 5 | Conclusões..... | 42 |
| 6 | Sugestões para trabalhos futuros | 42 |
| 7 | Referências bibliográfica..... | 43 |

1 Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

A luminescência persistente (LuPer) é o fenômeno óptico em que materiais continuam a emitir luz com intensidade visível a olho nu, mesmo após cessada a excitação. O primeiro relato desse fenômeno foi no ano de 1063 na Itália com a descoberta da pedra de Bologna [1], mas só há cerca de 100 anos atrás foi encontrada aplicações práticas, com o desenvolvimento do ZnS:Cu [2]. No entanto, sua extrema sensibilidade a água limitou o seu uso comercial. Só no final dos anos 90 que a área de pesquisa teve um novo avanço com a descoberta dos aluminatos de estrôncio e cálcio dopados e co-dopados com íons terras raras, como o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e o $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$, que apresentam LuPer de alta eficiência emitindo nas cores verde e azul, respectivamente [3, 4].

O mecanismo de luminescência nestes aluminatos depende dos dopantes, em particular os íons de Eu^{2+} , os quais são responsáveis pela emissão luminescente, enquanto outros íons de terra rara (TR^{3+}), como Dy^{3+} e Nd^{3+} , são co-dopantes e atuam como centros de aprisionamento, que favorecem uma liberação gradual da energia armazenada, prolongando o tempo de emissão (*afterglow*) e aumentando sua intensidade. Além disso, a combinação de Sr^{2+} e Ca^{2+} e vice-versa permite o ajuste de propriedades ópticas, como a cor da emissão, que pode ser ajustada de verde para azul, dependendo da concentração de íons de Eu^{2+} na matriz cristalina, resultando em uma emissão mais intensa e controlada e otimizando as características luminescentes desses materiais [5, 6, 7, 8].

Um motivo para o aumento do número de trabalhos relacionados ao tema é a diversa gama de aplicações para matérias que apresentam LuPer, desde as mais comuns em artigos de decoração, como em ponteiros de relógios, fibras luminosas para tecidos e tintas, além de sinalização e segurança, como sinais de tráfego e de emergência até aplicações mais avançadas, como LEDs, codificação de segurança, iluminação de vias, etc. [9, 10].

Visando o melhoramento das propriedades destes compostos, vários métodos e condições de síntese têm sido empregados, como por exemplo a reação de estado sólido e o método de combustão [4]. Entre os métodos químicos destaca-se o método dos precursores poliméricos, também conhecido por método Pechini, que utiliza reagentes simples, como ácido cítrico e etilenoglicol, permitindo a obtenção de partículas nanométricas com maior homogeneidade [11, 12].

Além do processo de síntese, comumente, os compostos passam por tratamento térmico em atmosfera redutora, criando um ambiente apropriado para a redução do Eu^{3+}

para Eu^{2+} , importante para obtenção da luminescência persistente nos aluminatos dopados com Eu [12].

Contudo, apesar dos avanços no estudo de aluminatos dopados com íons terras raras, como $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$, ainda existem lacunas sobre os efeitos da substituição $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ em composições mistas $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ dopadas com múltiplos íons TR^{3+} . A maioria dos estudos visa sistemas isolados de SrAl_2O_4 ou CaAl_2O_4 , com menor ênfase nas composições mistas e em como essas variações afetam a eficiência, o tempo de emissão e a cor da luminescência. Adicionalmente, diversos trabalhos têm utilizado rotas de síntese tradicionais, como reação de estado sólido, enquanto a utilização de métodos químicos, como o dos precursores poliméricos, tem sido pouco explorado.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivos sintetizar e caracterizar fisicamente pós de $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b-c}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_a\text{Dy}^{3+}_b\text{Nd}^{3+}_c$, investigando a influência da razão Sr/Ca e da concentração dos dopantes na sua LuPer.

1.2.2 Objetivos específicos

Especificamente visou-se:

Variar a razão Sr/Ca e observar as mudanças nas propriedades ópticas;

Variar a concentração dos dopantes para otimizar a LuPer;

Realizar as caracterizações estruturais, microestruturais e ópticas dos compostos produzidos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Luminescência

Luminescência pode ser definida como a emissão de luz resultante da liberação de energia previamente armazenada em um material quando excitado por diferentes fontes de radiação (luz visível, ultravioleta, infravermelha ou radiação ionizante) [13, 14]. A luz emitida geralmente apresenta um comprimento de onda maior que o da radiação incidente, seguindo a Lei de Stokes. O comprimento de onda da luz emitida está relacionado ao material luminescente e não à radiação utilizada para excitação [15].

Os principais fenômenos luminescentes são classificados conforme o tipo de estímulo ou radiação usada para provocar a emissão de luz. Dentre os mais comuns está a fotoluminescência, estimulada por fótons de luz visível ou ultravioleta, a radioluminescência, cuja emissão é provocada por radiação ionizante (raios X ou radiação nuclear - raios gama, beta), a termoluminescência, que ocorre por estímulo térmico de materiais previamente irradiados, a catodoluminescência, gerada por feixes de elétrons, etc. [14]. A variedade de fenômenos explica a ampla aplicabilidade e as diversas características associadas à luminescência. Por definição, um material luminescente pode ser classificado como um sólido que converte um tipo de energia em radiação eletromagnética [16, 17].

A luminescência pode ser subdividida em dois processos: fluorescência e fosforescência. A fluorescência ocorre quando a emissão de luz acontece quase imediatamente após a excitação, com um tempo de decaimento (τ) inferior a 10^{-8} s, resultante da transição permitida de estados eletrônicos. Enquanto, a fosforescência, ocorre quando o tempo de decaimento é superior a 10^{-8} s, nela acontece transições proibidas entre estados eletrônicos que prolongam a emissão. A fluorescência não depende da temperatura enquanto a fosforescência depende significativamente da temperatura. A fosforescência também pode ser subdividida em fosforescência de curta duração ($\tau < 10^{-4}$ s) e de longa duração ($\tau > 10^{-4}$ s) [14, 16, 18].

Na fosforescência, pode ocorrer um atraso na emissão de luz, por causa da presença de níveis metaestáveis entre os estados excitado e fundamental, no qual os elétrons ficam aprisionados antes de recombinarem e emitirem luz. Quando esse atraso é caracterizado por uma intensidade luminosa (luminância) superior $0,32 \text{ mCd/m}^2$, equivalente a 100 vezes o limite de percepção do olho humano adaptado ao escuro, por um longo período, a luminescência é chamada de luminescência persistente [2, 16]

2.2 Luminescência persistente

No início do século XVII teve início o estudo da LuPer quando Vincenzo Cascariolo relatou que um material produzido a partir da calcinação de um mineral do Monte Padermo, perto de Bolonha, emitia luz sem necessidade de aquecimento, após ser irradiado por luz solar ou chamas. Este material, identificado posteriormente como BaS preparado a partir do BaSO₄ com impurezas de Cu⁺, foi o precursor dos estudos sobre LuPer [1].

A luminescência persistente é o fenômeno óptico no qual o material continua a emitir luz, com intensidade apreciável, mesmo após cessada a excitação. Essa emissão resulta do armazenamento de energia em armadilhas de carga na estrutura cristalina do material, liberada posteriormente como luz. O processo é termicamente ativado, e mesmo à temperatura ambiente, há energia suficiente para liberação dos portadores, permitindo sua recombinação nos centros emissores. [19, 20, 21]. Geralmente, a excitação ocorre em várias faixas de radiação, como luz visível, ultravioleta, raios X ou radiação gama, sendo confundida com a fosforescência. A fosforescência é utilizada no contexto de luminescência de compostos orgânicos que envolvem transição proibida por spin ($\Delta S \neq 0$) de um estado tripleto para um singleto, com um tempo longo de decaimento, devido ao armazenamento da energia de excitação por armadilhas (*traps*) que é liberada a partir de energia térmica. Essa relação é termicamente estimulada e foi oficialmente aceita no *International Workshop on Persistent Phosphors* em 2011 [22, 23].

O processo de LuPer pode ser explicado em três etapas principais: ionização, transporte e liberação. Na ionização, portadores de carga (elétrons e buracos) são gerados na irradiação com fótons e podem ser aprisionados em níveis gerados por impurezas ou dopantes e, sob estímulo apropriado, liberados como fótons responsáveis pela luminescência [16, 24].

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático do processo de LuPer. Nesse diagrama, BC corresponde à banda de condução, enquanto BV refere-se à banda de valência do material. EF e EE representam, respectivamente, o estado fundamental e o estado excitado do sistema luminescente. ΔE_g indica o bandgap do material hospedeiro, $\Delta \epsilon$ refere-se à profundidade da armadilha e TQ é a sigla para Tunelamento Quântico. Os processos de absorção, captura de elétrons e emissão são representados nos passos (a), (b) e (c), respectivamente.

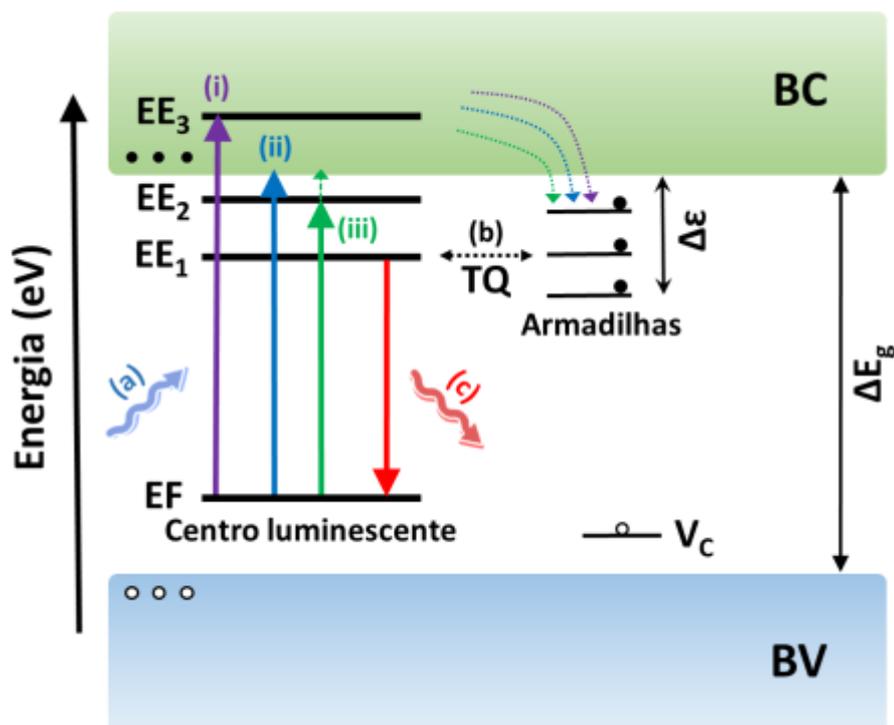


Figura 1: Diagrama esquemático do processo de luminescência persistente (Adaptado de [24]).

Os elétrons desempenham o papel principal de transportadores de carga, e a forma mais eficiente de capturá-los é transportá-los para o centro de aprisionamento por meio do BC de uma matriz hospedeira. Esse transporte pode ocorrer de diferentes maneiras, conforme ilustrado na Figura 1: (i) do EF para o EE_3 , situado acima do fundo da BC; (ii) diretamente do EF para a BC; ou (iii) do EF para o EE_2 , ligeiramente abaixo do fundo da BC. No último caso, o elétron pode “saltar” para a BC com adição de energia térmica. Além disso, quando o EE_1 está localizado muito abaixo do fundo da BC e possui um nível de energia semelhante ao da armadilha, o efeito de TQ pode representar uma alternativa viável para o movimento dos elétrons, sendo este um fator relevante para a longa duração da LuPer. Assim, um dos principais objetivos na pesquisa de materiais com LuPer é determinar a posição do nível de energia do EF e do EE no centro de luminescência, assim como nos centros de aprisionamento, em relação à BC e à BV do hospedeiro. Os centros de armadilhamento podem assumir diferentes formas, como vacâncias de cátions ou de ânions [12, 24].

As características da LuPer são avaliadas por meio de uma curva de decaimento da intensidade luminosa. A Figura 2 apresenta uma curva típica para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, na qual é possível identificar duas etapas distintas. Primeiro ocorre o processo de carregamento, que é caracterizado pelo aumento da intensidade ao longo do tempo até

alcançar a saturação (detalhe no gráfico). Esse processo é resultado da competição entre o armadilhamento e o desarmadilhamento de portadores de carga, até que se atinja o equilíbrio. Em seguida, ocorre a etapa chamada de descarregamento, quando é cessada a excitação. Nesta fase, é observada uma redução gradual da intensidade ao longo do tempo, em razão da liberação e depois recombinação dos elétrons armadilhados, que são impulsionados pela energia térmica absorvida do ambiente. A linha pontilhada no gráfico é o limite do ruído de fundo do equipamento utilizado [25].

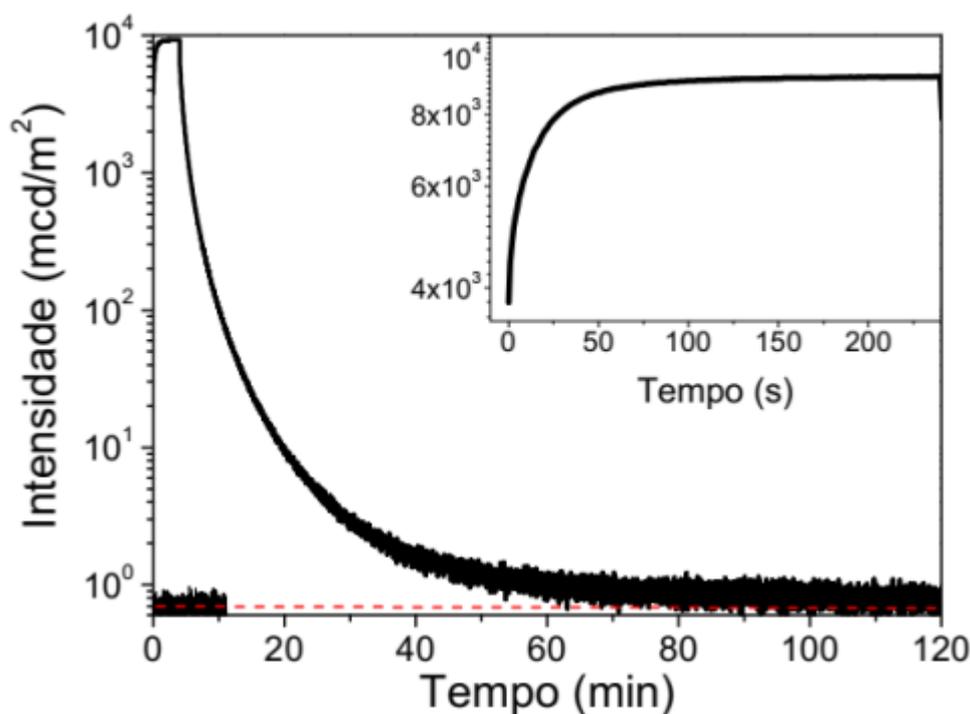


Figura 2: Curva típica de decaimento luminescente para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [25].

2.3 Modelos de luminescência persistente

Na década de 1990 foi intensificada a busca por novos materiais com LuPer, principalmente após a descoberta dos materiais $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ e $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, os quais o seu brilho e longa duração da luminescência geraram grande interesse científico e comercial [26]. Na literatura, diferentes modelos têm sido propostos com o objetivo de explicar a LuPer, abaixo apresentaremos três deles.

Dorenbos, em 2005 [27], apresentou um modelo para descrever os níveis de energia de íons lantanídeos em compostos orgânicos, destacando o comportamento do Eu^{2+} sob excitação luminosa (Figura 3). Nesse modelo, a luz ambiente excita o Eu^{2+} promovendo a transferência de um elétron do estado 4f para o estado 5d, com uma diferença energética de apenas 0,017 eV em relação ao fundo da banda de condução (BC).

A energia térmica ativa então o elétron no estado 5d, permitindo sua interação para o BC, onde o Eu^{3+} é formado. Posteriormente, o elétron transferido é capturado pelo Dy^{3+} , formando o Dy^{2+} que está localizado a 0,9 eV abaixo do fundo do BC. No final do processo, ocorre a liberação do elétron aprisionado, seguido de recombinação e emissão luminescente. Apesar de suas contribuições, o modelo de Dorenbos apresenta limitações, como a falta de explicação para o fenômeno que ocorre mesmo no material sem codopante, além de propor mudanças de valência no co-dopante, o que não foi comprovado experimentalmente.

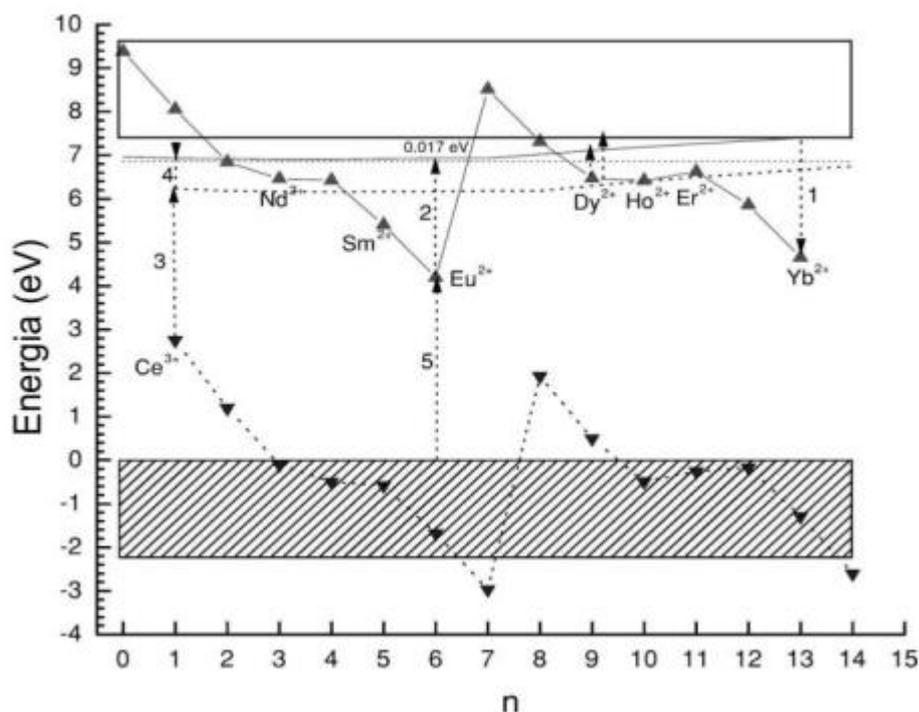


Figura 3: Mecanismo da luminescência persistente proposto por Dorenbos [27].

Também em 2005, Clabau *et al.* [8] analisaram a luminescência em aluminatos de estrôncio dopados com íons terras-raras, e propuseram um modelo baseado em processos de captura eletrônica e aprisionamento de buracos (Figura 4). A princípio o modelo diz que os orbitais 5d do Eu^{2+} estão próximos ao fundo da banda de condução (BC), e que a excitação com luz UV diminui a concentração de Eu^{2+} e que, independente das condições de produção, pequenas quantidades de Eu^{3+} estão sempre presentes. Durante a excitação UV, os elétrons do Eu^{2+} saltam para níveis 5d, enquanto os elétrons da banda de valência (BV) são deslocados para níveis 4f do Eu^{3+} . Os elétrons presentes nos níveis 5d são capturados por vacâncias de oxigênio (V_O), enquanto os buracos da BV são aprisionados por vacâncias de cátions (V_Sr ou V_Al). Resultando na oxidação do Eu^{2+} para Eu^{3+} e na

redução do Eu^{3+} residual para Eu^{2+} . Depois, a energia térmica promove o desarmadilhamento dos elétrons aprisionados, deslocando-os para os níveis 5d, provocando luminescência na cor verde devida à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$) [8]. Este modelo aborda a LuPer em materiais não codopados, diferenciando-se do modelo de Dorenbos.

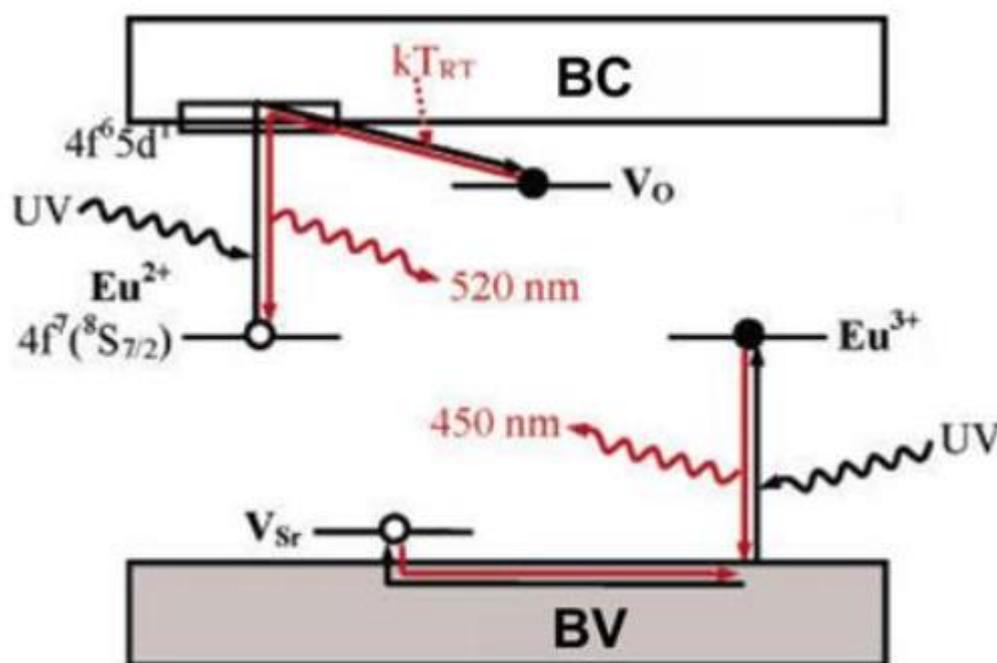


Figura 4: Mecanismo de fosforescência proposto por Clabau para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (Adaptado de [8]).

Brito *et al.* (2012) [2] propuseram um novo modelo para a LuPer, abordando algumas limitações no modelo de Clabau como a incompatibilidade com os resultados de fotocondutividade e a desconsideração da migração de elétrons para a camada de valência. No modelo proposto por Brito, foi estudado o $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ (Figura 5), no qual, um elétron do estado fundamental $4f^7$ é excitado para o estado excitado $4f^65d^1$ do Eu^{2+} .

Devido à superposição da banda de condução do hospedeiro com os níveis $4f^65d^1$ do Eu^{2+} , alguns elétrons podem escapar diretamente ou com o auxílio de energia térmica (kT), indo para a banda de condução do Sr_3SiO_5 até serem armadilhados, cuja natureza não é especificada. O desarmadilhamento ocorre com a absorção de energia térmica, permitindo que os elétrons escapem de volta para a banda de condução e preencham os níveis excitados $4f^65d^1$ do Eu^{2+} , podendo resultar em decaimento não-radiativo dentro

dos estados $4f^65d^1$, e finalmente decaírem para o nível $4f^7$, emitindo um fóton de luz. Além disso, o re-armadilhamento dos elétrons pode ocorrer em diferentes etapas do processo, prolongando a LuPer. Embora o modelo seja convincente, os autores ainda apresentam uma incerteza de 0,5 eV na estimativa da energia de ativação [2].

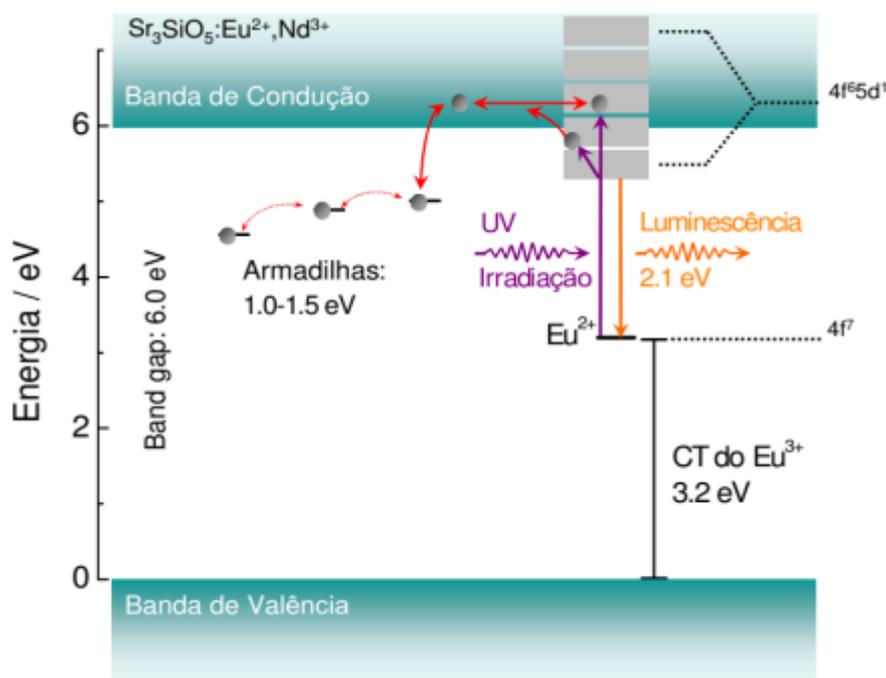


Figura 5: Mecanismo proposto por Brito *et al.* (2012) no $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ para o fenômeno de luminescência persistente (Adaptado de [2]).

2.4 Radioluminescência

A radioluminescência (RL) é o processo no qual um material emite luz visível, UV ou infravermelho enquanto está sendo irradiado por radiação ionizante (raios X, β , α e γ) [16]. Resumidamente, o processo pode ser dividido em três etapas principais (Figura 6): absorção, migração dos portadores de carga e emissão. Na etapa de absorção, ocorre a interação entre fótons de alta energia e a rede cristalina do material, ocasionando a criação de pares elétron-buraco. Esses elétrons podem originar novos pares elétron-buraco através de decaimento radiativo (raios X secundários), decaimento não radiativo (processo Auger) e espalhamento inelástico [28]. Na migração, os elétrons e buracos se deslocam pelo material, e podem ser capturados por defeitos na rede cristalina ou perder energia por recombinação não radiativa. Na etapa final, os portadores de cargas são armadilhados, favorecendo a recombinação de elétrons e buracos, ocasionando a emissão de luz [29].

Em materiais dopados, novas armadilhas podem ser criadas com níveis de energia intermediários entre as bandas de valência e condução. Logo, o íon dopante, chamado de ativador, e os sítios irão atrair os elétrons ou buracos gerados pela interação com a radiação ionizante, tornando-se ele próprio excitado [30].

Quando a emissão RL ocorre no visível, dizemos que o material é um cintilador. A eficiência de um cintilador está relacionada as características intrínsecas e extrínsecas do material e pode ser determinada através do número de fótons produzidos (N_f) no processo e pela energia de excitação de entrada (E), conforme expressa a equação 1:

$$N_f = N_{e/h}SQ = \frac{E}{E_{e/h}}SQ = \frac{E}{\beta E_g}SQ \quad Eq. 1$$

onde $N_{e/h}$ é o número de pares elétron-buraco criados, S é a eficiência do processo de transferência de energia para o íon luminescente, Q é a eficiência quântica do centro luminescente, $E_{e/h}$ é a necessidade de energia para criar um par elétron-buraco, estimada como β fator adimensional (varia entre 2 e 3 para muitos materiais), e E_g bandgap (largura da banda proibida do semiconductor) [28].

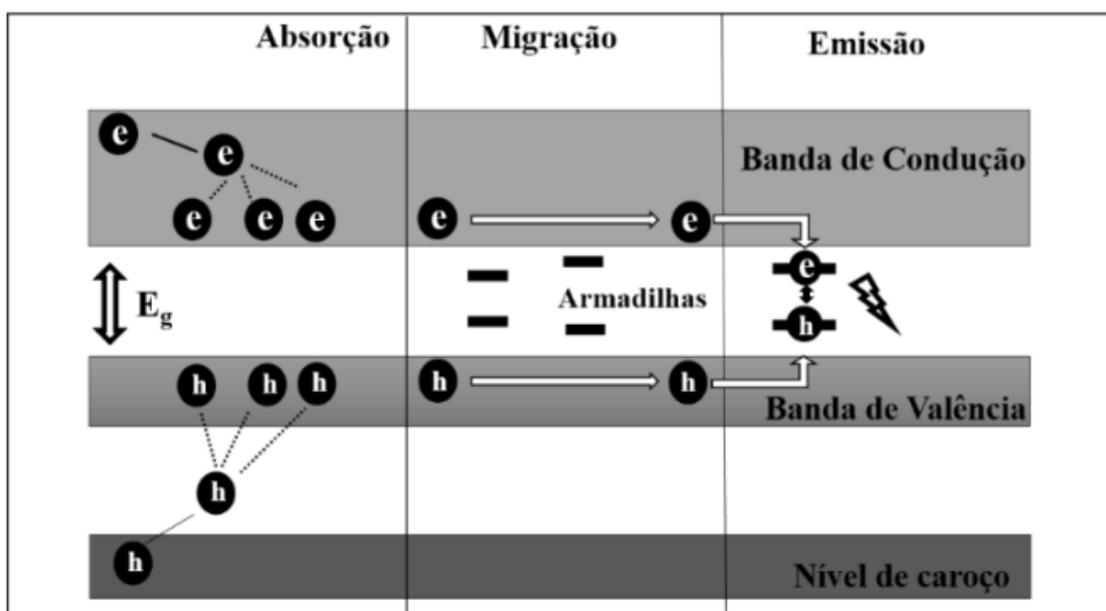


Figura 6: Esquema simplificado do processo de radioluminescência [31].

Um cintilador ideal deveria reunir as seguintes propriedades simultâneas [32, 33]:

1. Converter linearmente a energia da radiação incidente em luz com alta eficiência e na região de máxima sensibilidade do sistema de detecção (como fotomultiplicadora ou fotodiodo).
2. O meio ser transparente ao comprimento da onda da luz emitida, evitando que haja absorção da luz emitida, o que reduziria a eficiência de cintilação.

3. Apresentar um tempo de decaimento luminescente curto o suficiente para gerar pulsos de luz breves, além de possuir baixo *afterglow* (emissão além do tempo de decaimento).
4. Baixo dano por radiação, pois isso diminui a eficiência do cintilador.

Vale ressaltar que nenhum material reúne todas essas propriedades simultaneamente. A escolha do material mais adequado dependerá dos requisitos específicos da aplicação.

2.5 Terras raras

Os elementos terras-raras (TR) fazem parte do grupo IIIB da tabela periódica e abrangem dois grupos: Escândio (Sc) e Ítrio (Y), e quinze lantanídeos com números atômicos de 57 (Lantânio) a 71 (Lutécio). O termo “terras-raras” foi originado quando os elementos eram encontrados apenas em óxidos minerais e tinham sua extração trabalhosa, ocasionando uma impressão equivocada sobre a sua abundância [26, 34, 35]. Atualmente, sabe-se que esses elementos são abundantes na crosta terrestre, com exceção o Túlio (0,3 ppm) e o Lutécio (0,7 ppm), que ainda assim superam a abundância de metais como a prata e o bismuto [36].

Suas propriedades eletrônicas são marcadas pelo preenchimento da camada 4f. Com exceção do Sc e do Y, cuja configuração eletrônica deriva dos gases nobres Argônio (Ar) e Criptônio (Kr), respectivamente, os demais TR derivam da configuração do Xenônio (Xe). Esse fato confere aos lantanídeos características únicas, como a blindagem dos elétrons 4f pelas camadas externas 5s, 5p e 6s, ocasionando a diminuição da interação dos elétrons internos com o ambiente químico (Figura 7) [35, 37].

Os seus estados de oxidação variam entre +2, +3 e +4, sendo o estado trivalente o mais estável. Alguns elementos apresentam configurações eletrônicas especiais em que as subcamadas 4f estão vazias (f^0), completamente preenchidas (f^{14}) ou semipreenchidas (f^7), conferindo maior estabilidade a íons como $Ce^{4+}(f^0)$, $Eu^{2+}(f^7)$ e $Yb^{2+}(f^{14})$ [38].

A configuração eletrônica dos lantanídeos é descrita pelo termo espectroscópico $(2S+1)L_J$, que representa os níveis de energia permitidos. Essa nomenclatura considera o momento angular orbital total (L), representado por S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$) e assim por diante; o momento angular de spin total (S), que é usado para obter a multiplicidade $(2S+1)$ do termo; e J que é o número quântico de momento angular total com valores de $J = (|L+S|, |L+S-1|, \dots, |L-S|)$ [16, 38].

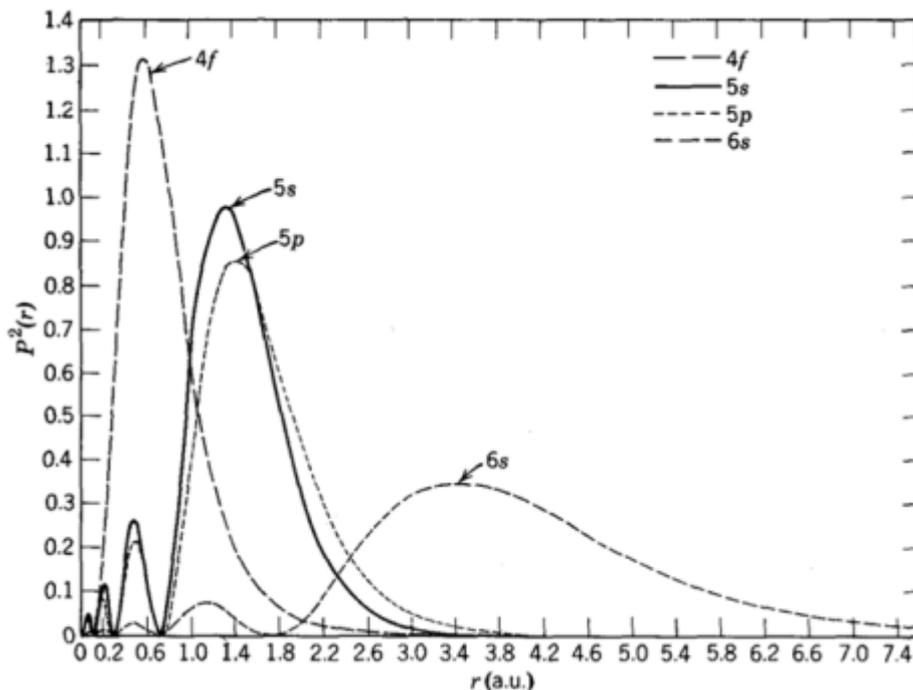


Figura 7: Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^{3+} [37].

2.6 O aluminato de cálcio e de estrôncio dopado com terras raras

No ano de 1996 com o trabalho de Matsuzawa *et al.* houve a descoberta de dois novos materiais, o $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$ (SAED) e o $CaAl_2O_4:Eu^{2+}Nd^{3+}$ (CAEN), que apresentaram luminescência por um tempo de aproximadamente 10 horas, gerando uma revolução na área. Logo em seguida Katsumata *et al.* (1998) reportam a produção de cristais de aluminato de estrôncio e aluminato de cálcio que também apresentavam emissão de longa duração [3, 39]. Esses aluminatos fazem parte da família dos alcalinos terrosos MA_2O_4 ($M=Ca, Sr, Ba$), que quando dopado e co-dopado com alguns íons terras raras apresentarem a propriedade de LuPer.[8].

Os aluminatos alcalinos terrosos possuem estrutura composta por tetraedros de um íon de alumínio, coordenados por quatro oxigênios, esses tetraedros ligam-se formando anéis com seis tetraedros, que comportam os íons alcalinos terrosos em suas cavidades [40].

Em relação a luminescência do $SrAl_2O_4$ dopado com terras raras, alguns autores relatam que a estrutura monoclinica é a favorável para a luminescência. Porém, após a síntese do material é comum a coexistência de ambas as fases, mas geralmente com o intuito de eliminar a presença da fase hexagonal são utilizadas altas temperaturas de calcinação [41].

Para o aluminato de cálcio, CaAl_2O_4 , é possível ter mais de uma estrutura cristalina, sendo elas a monoclínica, hexagonal e ortorrômbica. Para o fenômeno de luminescência persistente a estrutura favorável é a monoclínica [42], uma vez que as estruturas hexagonal e ortorrômbica são consideradas estruturas não estáveis que aparecem durante o processo de síntese, e semelhante ao SrAl_2O_4 podem ser eliminadas com o aumento da temperatura de calcinação, permanecendo apenas a estrutura monoclínica [43].

As propriedades de fotoluminescência de íons de európio bivalente dopados em aluminatos alcalinos terrosos $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) têm sido amplamente estudadas por vários pesquisadores devido à sua eficiente emissão na região do visível. A emissão do Eu^{2+} pode ser na região do azul para vermelho a depender da rede hospedeira [44]. Para que haja o fenômeno de luminescência persistente nos aluminatos dopados com európio e disprósio é necessário que haja a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} . Porém, os precursores desse elemento o mantêm na valência III, assim é preciso executar alguma técnica para redução deste íon durante o processamento do material. Em 2014, Das *et al.* [7] apresentaram um estudo das propriedades estruturais e da emissão luminescente do composto $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ para aplicação em LEDs brancos excitados por UV. O composto produzido apresentou estrutura cristalina monoclínica e duas bandas de emissão em 445 nm e 540 nm, correspondentes à transição 5d-4f do íon Eu^{2+} quando excitados com radiação ultravioleta. Também foi observado uma dependência da cor da emissão com o aumento da concentração de Eu^{2+} , passando de um branco azulado para branco quente e, posteriormente, para branco amarelado, devido à transferência de energia entre os íons Eu^{2+} localizados em diferentes sítios cristalográficos.

Xie *et al.* em 2017 [45] estudaram a correlação da estrutura cristalina com a cor da emissão e tempos de vida no $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ visando sua aplicação em LEDs de corrente alternada. Os pós foram preparados via método de reação no estado sólido fazendo a substituição parcial do Sr^{2+} pelo Ca^{2+} e Ba^{2+} . As amostras resultantes foram analisadas quanto à formação de fases cristalinas, propriedades ópticas e tempo de vida. Observou-se a formação de diferentes fases (monoclínica e hexagonal) dependendo da concentração de Ca^{2+} e Ba^{2+} . A cor de emissão luminescente variou de verde para azul com o aumento das proporções de Ca^{2+} e Ba^{2+} . Os autores também apresentaram os espectros de eletroluminescência dos LEDs fabricados com chips UV e $\text{Sr}_{0,90-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4:0,05\text{Eu}^{2+}, 0,05\text{Dy}^{3+}$ sob uma corrente de polarização direta de 20 mA. De

acordo com eles, a eficiência luminosa destes LEDs foi satisfatória, oferecendo uma nova abordagem para o desenvolvimento de materiais com luminescência persistente.

Já Yu *et al.* (2019) [46] estudaram o $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ produzidos com excesso de Al_2O_3 . Os autores identificaram cinco fases cristalinas diferentes, sendo três monoclinicas, uma hexagonal e uma cúbica. Os autores estudaram a emissão luminescente em baixa temperatura e observaram uma banda de emissão assimétrica centrada em 440 nm, atribuída à presença do Eu^{2+} em mais de um sítio na rede. Chernov *et al.* em 2019 [47] estudaram a emissão termoluminescência e luminescência opticamente estimulada por infravermelho em pós de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} e $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} . No trabalho, a síntese dos pós foi feita pelo do método de combustão com posterior tratamento térmico em atmosfera de carbono. Os autores confirmaram a presença de fase cristalina única, monoclinica e emissão luminescente persistente por até 220h após cessada a exposição à radiação beta. Através da análise de fotoluminescência foi possível observar um espectro de emissão com um pico principal centrado em 515 nm, atribuído à transição $4f^65d^1-4f^7$ do íon Eu^{2+} , e duas bandas fracas centradas a aproximadamente 405 e 425 nm.

Kaur e Khanna em 2021 [48] investigaram as propriedades estruturais, térmicas e de emissão de luz de pós de CaAl_2O_4 e SrAl_2O_4 dopadas com íons de Eu, Sm, Dy, Er e Mn, preparadas por reação em estado sólido. Observou-se, que as amostras de aluminato de cálcio continham principalmente a fase monoclinica CaAl_2O_4 com a presença, em menor quantidade, da fase CaAl_4O_7 , enquanto as amostras de aluminato de estrôncio continham principalmente a fase monoclinica de SrAl_2O_4 e uma pequena quantidade da fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. A análise de fotoluminescência revelou que as amostras dopadas com európio, samário e manganês emitiram luz laranja-avermelhada. A intensidade de emissão do európio foi significativamente maior nas amostras de aluminato de cálcio do que nas de aluminato de estrôncio, e a intensidade de emissão do samário e manganês foi menor que a observada nas amostras dopadas com európio. Já as amostras dopadas com disprósio emitiram luz amarelo-branca e as amostras dopadas com érbio emitiram luz verde, sendo a intensidade de emissão menor que a observada nas amostras dopadas com európio e samário. Os autores concluíram que as amostras de aluminato de cálcio apresentaram maior intensidade de luminescência do que as amostras de aluminato de estrôncio, indicando que o aluminato de cálcio é um melhor hospedeiro para a emissão de luz do que o aluminato de estrôncio, quando dopado com os íons mencionados.

O estudo de Jaiswal e Haranath (2021) [49], sobre um novo sensor de temperatura de fibra óptica utilizando cerâmica de nanofósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Onde foram realizadas análises estruturais, morfológicas e de fotoluminescência. O processo de síntese do material foi realizado por meio de uma técnica de autocombustão, resultando em partículas altamente confinadas com tamanho de aproximadamente 45 nm. Como resultado, na difração de raios X foi confirmada a presença de uma fase única monoclinica, enquanto na microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo apresentou uma morfologia irregular de folhas. Na fotoluminescência foi possível observar uma banda de emissão centrada em 512 nm oriunda das transições entre os estados excitados e o estado fundamental do íon Eu^{2+} . Concluiu-se que o sensor proposto pode ser uma ferramenta valiosa para medições de temperatura precisas e sensíveis em várias aplicações.

Zhang *et al.* (2024) [50] conduziram um estudo sobre a mecanoluminescência de fósforos de aluminato de estrôncio codopados com Eu^{2+} e Dy^{3+} , investigando a substituição de íons de cálcio na matriz $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, \dots, 1$), sintetizados por meio da técnica de combustão. A caracterização estrutural revelou mudanças de fase associadas a diferentes valores de x . A fase cristalina principal do SrAl_2O_4 apresentou estrutura monoclinica para valores de x inferiores a 0,4, enquanto para valores superiores a 0,5, a fase dominante foi CaAl_2O_4 . No caso de $x = 0,5$, observou-se uma mistura das fases SrAl_2O_4 e CaAl_2O_4 . A intensidade da mecanoluminescência demonstrou um aumento linear em relação à força aplicada, evidenciando uma excelente resposta elástica-luminescente. Além disso, uma análise morfológica indicou que a variação na proporção de Sr^{2+} e Ca^{2+} influencia o campo de energia cristalina ao redor dos íons Eu^{2+} , resultando em modificações no comprimento de onda da emissão de materiais fosforescentes.

Inúmeros métodos de redução são relatados na literatura, os mais comuns são a redução por utilização de mistura gasosa de H_2/N_2 , em meio rico em CO, CO_2 ou H_2 [51]. Um método não convencional que se mostrou eficiente na redução do Eu^{3+} foi por meio do aquecimento utilizando um laser de CO_2 [52]. Mais recentemente, de forma independente, alguns trabalhos relataram a produção do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy e $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Nd utilizando o método Pechini, seguido da técnica de sinterização a laser, e como resultado obtiveram a redução do Eu^{3+} para o Eu^{2+} em atmosfera aberta [53, 54, 55, 56, 57].

A concentração dos dopantes também é um fator importante na luminescência nesses materiais, é natural pensar que quanto maior a concentração dos dopantes maior será a intensidade luminescente, porém não é o que acontece. Alguns autores estudaram a relação entre as propriedades ópticas e a concentração de dopantes no $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} e verificaram a concentração ideal para a LuPer [58, 59]. A concentração ideal é definida como concentração crítica de *quenching*, a partir da qual a intensidade luminescente começa a decair devido processos de transferência de energia entre os ativadores [60].

3 Materiais e Métodos

3.1 Síntese

Os pós de $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b-c}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_a, \text{Dy}^{3+}_b, \text{Nd}^{3+}_c$ foram sintetizados utilizando o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini. Este método foi originalmente proposto por Maggio Pechini, em 1967, para a obtenção de titanatos, zirconatos e niobatos de metais alcalino-terrosos e de chumbo, destinados à aplicação como dielétricos na indústria de capacitores [61]. O método consiste na formação de um quelato, caracterizado pela ligação entre um ácido hidroxicarboxílico (agente quelante) e um íon metálico (M). Em seguida, realiza-se a poliesterificação por meio da adição de um poliálcool. Por fim, a solução aquecida, promovendo a polimerização e resultando em cadeias orgânicas com os íons metálicos dispersos homogeneamente [62, 63]. O método foi escolhido por fornecer uma boa homogeneidade dos íons e permitir um bom controle de pureza do material produzido [55, 62]. Além disso, nosso grupo de pesquisa possui ampla experiência com esse tipo de síntese, o que contribuiu para uma melhor compreensão do processo de produção e para a resolução de desafios eventuais [53, 54, 56, 57]. Na Figura 8 está apresentada uma representação esquemática das etapas do processo Pechini.

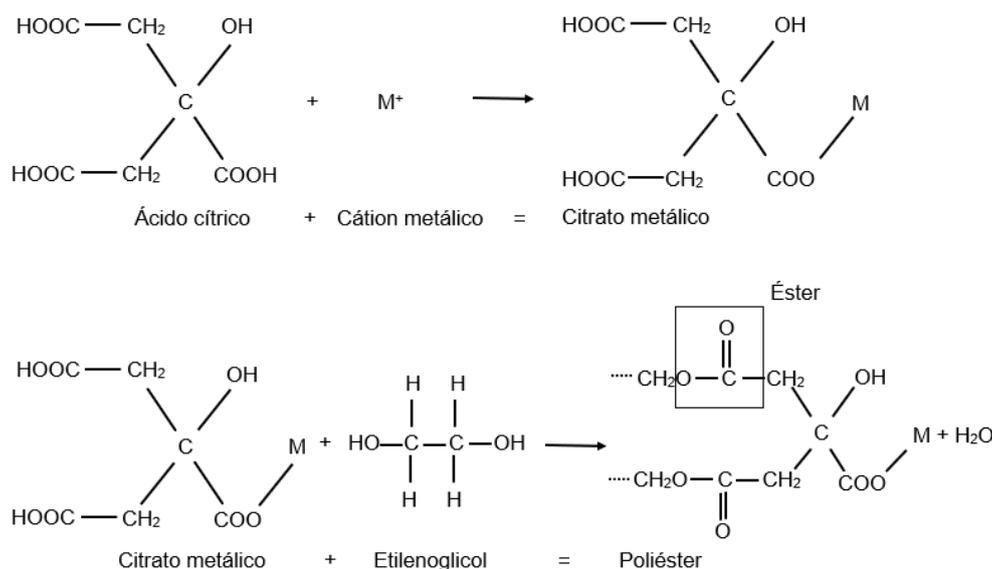


Figura 8: Representação esquemática das reações químicas envolvidas no método Pechini (Adaptado de [55]).

Os precursores metálicos utilizados foram: cloreto de estrôncio hexahidratado ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (99%, ACS científica), cloreto de cálcio di-hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) e cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99\%$,

Sigma-Aldrich). Para os terras raras, foram utilizados os nitratos: $(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (99,5%, LuckPr), $(\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ (99,5%, Aldrich) e $(\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (99,5%, Aldrich). Os reagentes foram pesados em balança analítica (Marte AY220) de acordo com as proporções estequiométricas $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b-c}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_a, \text{Dy}^{3+}_b, \text{Nd}^{3+}_c$, sendo $(x = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0)$, e fixando os valores de $a=0,005$, e $b = c = 0,0025$ ou $0,005$. Cada precursor metálico foi misturado separadamente ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada (0,1 g/ml), na razão molar de 6:1 (AC:M). As soluções foram mantidas sob agitação constante até a completa dissolução dos reagentes. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol (EG) na proporção em massa AC:EG = 3:2. Após a completa homogeneização, a temperatura foi elevada a 120 °C para eliminar o excesso de água e promover a polimerização. Durante todo o processo, a solução foi mantida sob agitação. Posteriormente, foi realizada uma pré-calcinação a 500 °C por 5h e uma calcinação a 900 °C/1h. Os pós obtidos foram homogeneizados em almofariz de ágata e submetidos a um tratamento térmico em vácuo a 1400 °C por 6 horas. As composições sintetizadas e suas respectivas nomenclaturas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composições químicas dos materiais presentes no trabalho.

| Composição | Nomenclatura |
|---|---------------------|
| $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,005}\text{Nd}_{0,005}$ | S-5 |
| $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025}$ | S-25 |
| $\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,005}\text{Nd}_{0,005}$ | S8C2-5 |
| $\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025}$ | S8C2-25 |
| $\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,005}\text{Nd}_{0,005}$ | S6C4-5 |
| $\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025}$ | S6C4-25 |
| $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,005}\text{Nd}_{0,005}$ | S5C5-5 |
| $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025}$ | S5C5-25 |
| $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,005}\text{Nd}_{0,005}$ | S4C6-5 |
| $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025}$ | S4C6-25 |
| $\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,005}\text{Nd}_{0,005}$ | S2C8-5 |
| $\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025}$ | S2C8-25 |
| $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,005}\text{Nd}_{0,005}$ | C-5 |
| $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Nd}_{0,0025}$ | C-25 |

3.2 Difractometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) baseia-se no resultado da interação entre o feixe de raios X e os planos de uma rede cristalina. Os raios X serão difratados

em todas as direções ao interagir com os planos da rede, porém, a depender do arranjo atômico do cristal os raios difratados sofrerão interação do tipo construtiva ou destrutiva. Quando a diferença de caminhos percorrida por dois raios paralelos, difratados por planos adjacentes, for dada por números inteiros do comprimento de onda do feixe incidente, ocorrerá uma interferência construtiva, gerando assim um pico no espectro de difração (Figura 9). A lei que descreve as características de difração de raios X é a conhecida Lei de Bragg [64] que é dada pela equação 2:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Eq. 2}$$

Onde $n = 1, 2, 3, \dots$, λ é o comprimento de onda do raios X incidentes em Angstrom (\AA), d é a distância interplanar e θ é o ângulo em que ocorre a interferência construtiva (ângulo de Bragg).

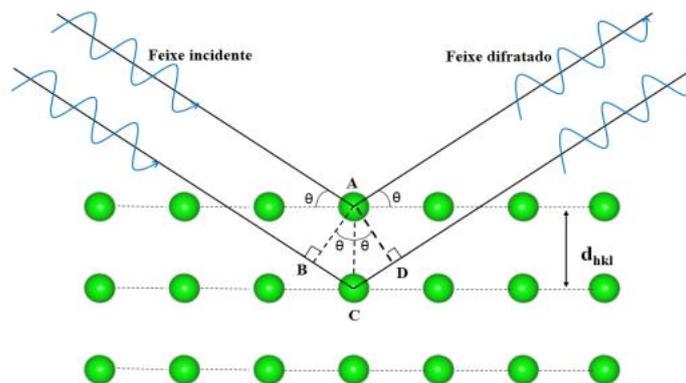


Figura 9: Representação esquemática da difração de raios X.

No presente trabalho as medidas de DRX foram realizadas nos pós após o tratamento térmico a $1400\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ em vácuo. Para realização das medidas foi utilizado um difratômetro da Rigaku RINT 2000/PC, operando em modo de varredura contínua, com passo de $0,02^\circ$, no intervalo angular de 10° a 70° utilizando uma fenda de 10 mm e radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1,54056\text{ \AA}$) do cobre, operando a 40 kV/30 mA. A análise qualitativa das fases estudadas foi feita utilizando o banco de dados do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

3.3 Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) é a emissão de luz por um material quando este é excitado por fótons, geralmente na faixa visível ou ultravioleta. Este processo ocorre quando uma radiação incidente transfere energia para os elétrons do material, levando-os a um estado excitado. Quando esses elétrons retornam ao estado fundamental, a energia é liberada sob a forma de luz. Assim, para materiais que apresentam propriedade fotoluminescentes, é

necessário analisar tanto a região espectral de absorção da radiação incidente quanto a região de emissão, que é representado pelos espectros de excitação e emissão, respectivamente. O espectro de excitação é obtido ao manter o comprimento de onda de emissão fixo e variar o comprimento de onda de excitação, enquanto o espectro de emissão é gerado ao excitar o material com luz de comprimento de onda fixa e medir a intensidade da luz emitida em diferentes intervalos de comprimentos de onda [65].

Para obtenção dos espectros de excitação e emissão foi utilizado um espectrofluorímetro FP- 8600 da Jasco, que utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 150 W, com monocromadores de excitação e emissão e fenda de excitação de 2,5 nm e de emissão de 2 nm. Para caracterização do tempo de vida da emissão luminescente foi utilizado o mesmo equipamento. Os materiais estudados foram excitados por 5 minutos nos comprimentos de onda de 320 nm e 360 nm, região de máxima excitação das amostras. Em seguida, a excitação foi cessada e a emissão de luz proveniente do material foi monitorada nos comprimentos de onda de 435 nm e 520 nm, região de máxima emissão das amostras estudadas.

3.4 Radioluminescência

As medidas de radioluminescência (RL) foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando o difratômetro Rigaku RINT 2000/PC com radiação $K\alpha$ do cobre, operando a 40 kV/30 mA e ângulo fixo de 45° entre o feixe de raios X e a amostra. Uma fibra óptica (Ocean Insight QP1000-2-VIS-NIR) conectada ao espectrômetro (CCS200/M) foi utilizada para coletar os sinais no intervalo espectral de 200 nm a 1000 nm, que foram processados e analisados. Na Figura 10 é ilustrado o esquema do aparato experimental utilizado para as medidas de RL. Para cada composição foram realizadas três medidas nos pós e as médias foram utilizadas.

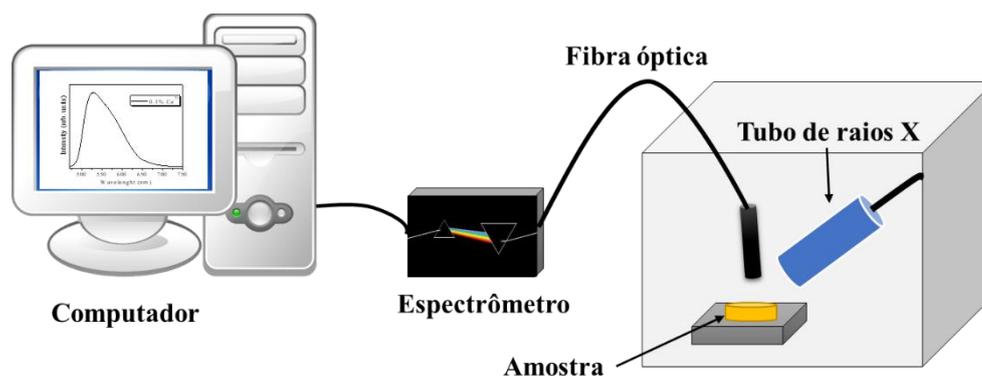
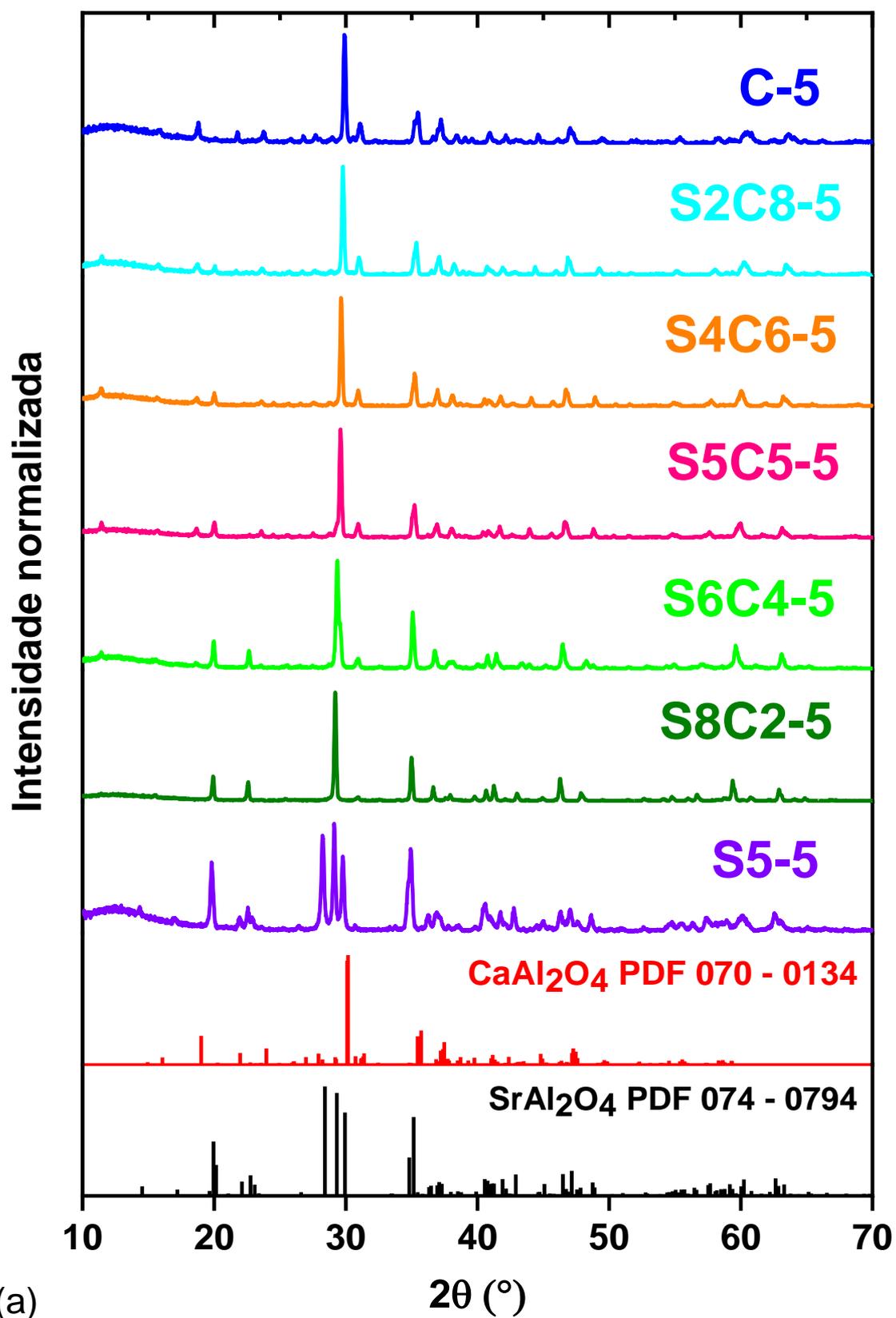


Figura 10: Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de radioluminescência (Adaptado de [31]).

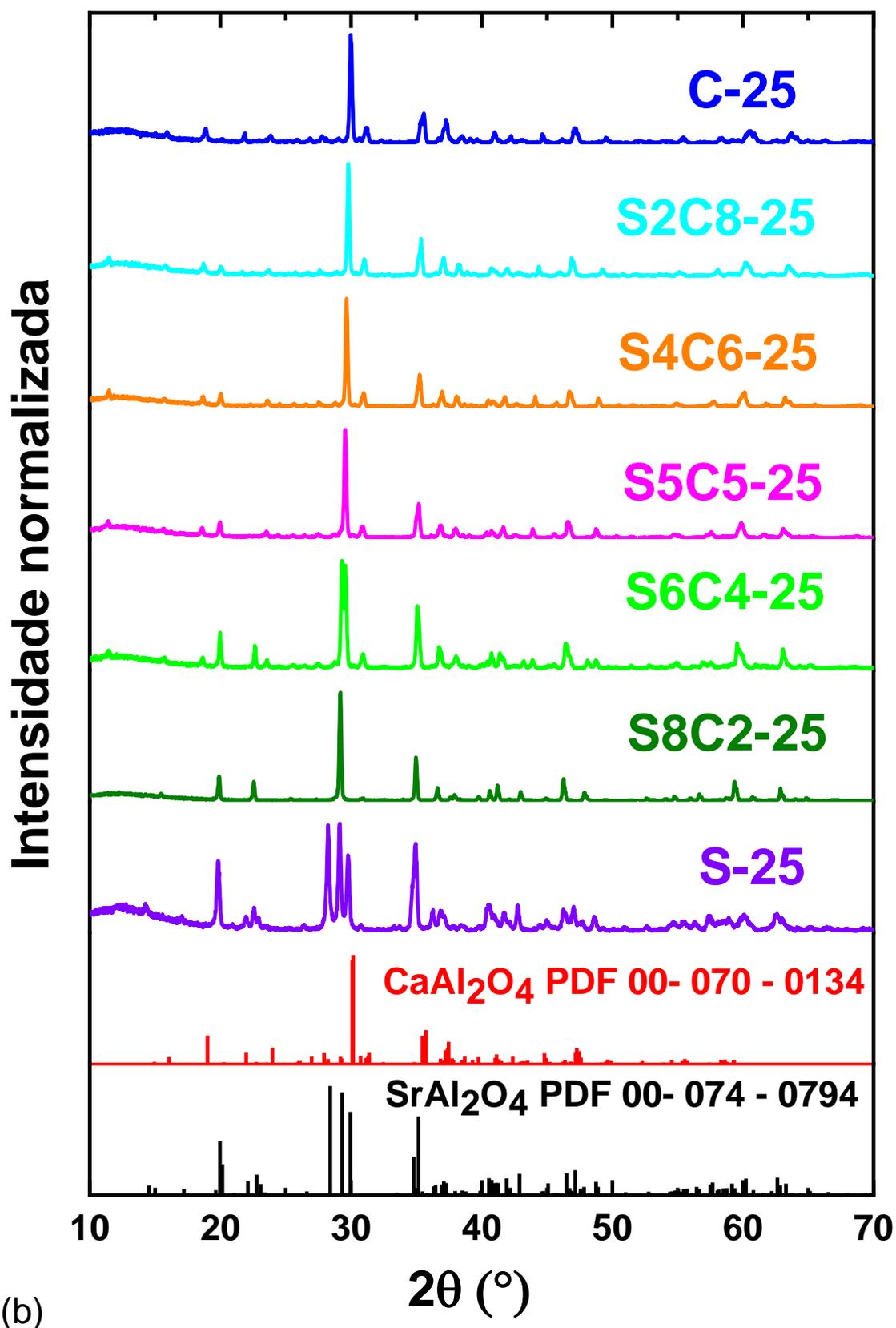
4 Resultados e Discussões

4.1 Síntese dos pós

Os pós foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos conforme descrito na seção 3.1. Na Figura 11 são apresentados os resultados de difratometria de raios X das amostras produzidas após tratamento térmico a 1400 °C por 2h em vácuo. Para $x = 0$ (considerando a relação $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b-c}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_a, \text{Dy}^{3+}_b, \text{Nd}^{3+}_c$), ou seja, amostras sem Ca, tanto a amostra S25 (Fig. 11a) quanto a amostra S5 (Fig. 11b) apresentaram a fase monoclinica do SrAl_2O_4 indexada de acordo com a ficha cristalográfica PDF 74-0794 do ICSD. Com o aumento da concentração de cálcio, até $x = 0,5$, são observados novos picos indexados como a fase monoclinica do CaAl_2O_4 (PDF 70-0134), indicando a coexistência das fases SrAl_2O_4 e CaAl_2O_4 . Para maiores concentrações de Ca, $x = 0,6$ e $0,8$, a fase CaAl_2O_4 tornou-se predominante, e para $x = 1$, somente a fase CaAl_2O_4 monoclinica foi observada. Note também que o pico principal do CaAl_2O_4 (aproximadamente 30°) desloca-se para a esquerda com o aumento da concentração de Sr^{2+} (raio iônico = $1,23 \text{ \AA}$), sugerindo uma substituição no sítio do Ca^{2+} (raio iônico = $1,14 \text{ \AA}$) [45, 66, 67]. Como o raio iônico do Sr é maior que o do Ca, é esperado que ocorra um aumento do tamanho da célula unitária do CaAl_2O_4 com o aumento da concentração de Sr e com isso um deslocamento dos picos para ângulos menores (d maior). Esse deslocamento poderá ser melhor avaliado por meio do refinamento Rietveld dos difratogramas, porém esta análise será objeto de trabalhos futuros.



(a)



(b)

Figura 11: Difractogramas de raios X dos pós em função da concentração de Ca e das concentrações de Eu (0,5 mol%) (a) e 0,25 mol% (b), tratados termicamente a 1400 °C/6h.

4.2 Caracterização óptica

4.2.1 Caracterização PL dos pós de SCAE_DyNd

Na Figura 12 estão apresentados, para todas as amostras estudadas, os espectros de Emissão. Todas as amostras apresentaram a emissão característica da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} na respectiva matriz estudada, CaAl_2O_4 ou SrAl_2O_4 [**Erro! Indicador não definido.**, 68], porém com algumas especificidades que serão discutidas abaixo.

As amostras S-25, S-5 e S8C2-5 apresentaram emissão centrada em 510 nm, característica do Eu^{2+} na matriz SrAl_2O_4 [3, 8, 22, 23, 69]. Note que mesmo com a adição de 20 mol% de Ca (amostra S8C2-5), os espectros de emissão são semelhantes. Quando a concentração de Ca aumenta (demais amostras), a banda de emissão se desloca para 440 nm, posição característica da emissão do Eu^{2+} na matriz CaAl_2O_4 [50, 70]. Note que a amostra S8C2-25 que tem a mesma concentração de Ca da amostra S8C2-5 também exibe um espectro semelhante ao do CaAl_2O_4 . Estes resultados indicam que a adição de Ca, relativo ao Sr, modifica rapidamente o espectro PL do SrAl_2O_4 . Porém, numa análise inversa, nota-se que é necessária uma quantidade maior de Sr para causar alguma alteração significativa no espectro PL do CaAl_2O_4 .

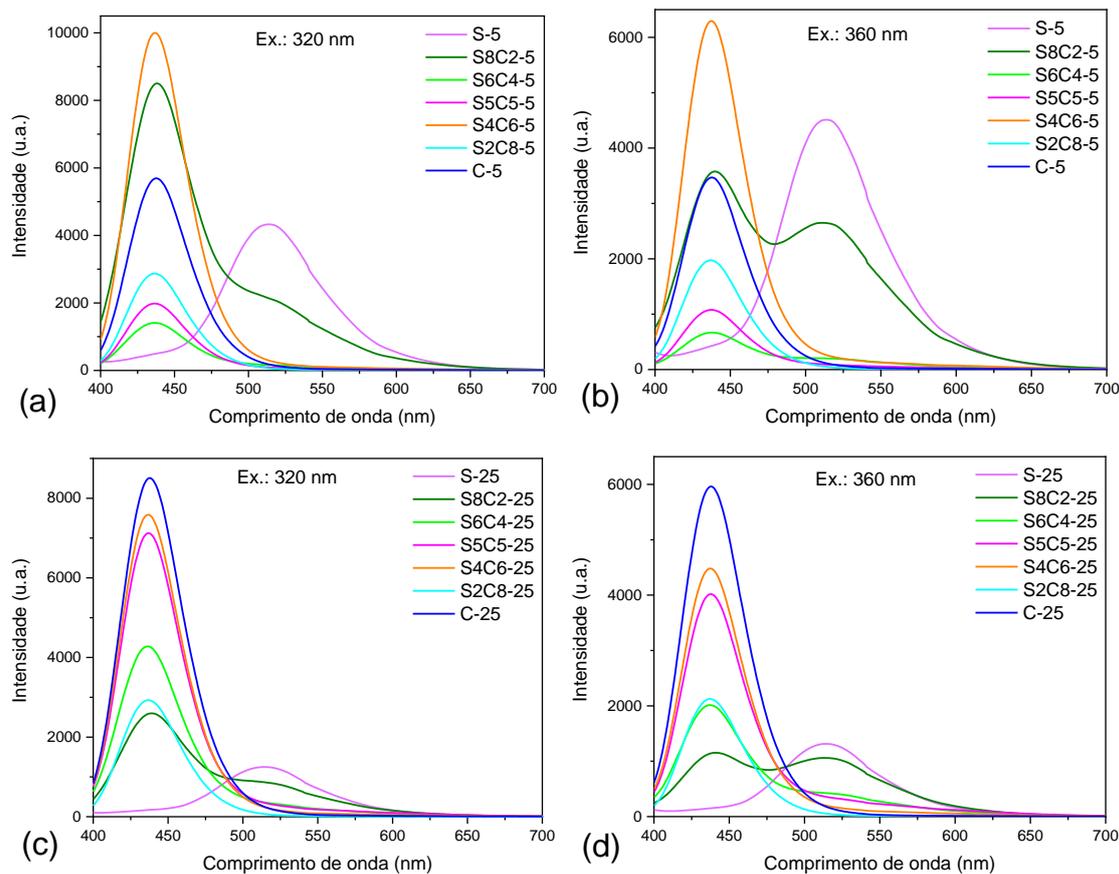


Figura 12: Espectros 3D (excitação × emissão × intensidade) dos compostos com 0,5 mol% (a) e (b) e 0,25 mol% (c) e (d) de Eu, com respectivas curvas de níveis.

Na Figura 13 é apresentado o diagrama bidimensional de cromaticidade (Coordenadas colorimétricas XY) da emissão nos compostos estudados, sob excitação a 320 nm e 360 nm. Estes dois comprimentos de onda foram escolhidos por se tratar do máximo no espectro de excitação do CaAl_2O_4 e do SrAl_2O_4 , respectivamente. Observa-se que a cor da emissão varia da região verde para azul, quando a proporção Ca:Sr aumenta.

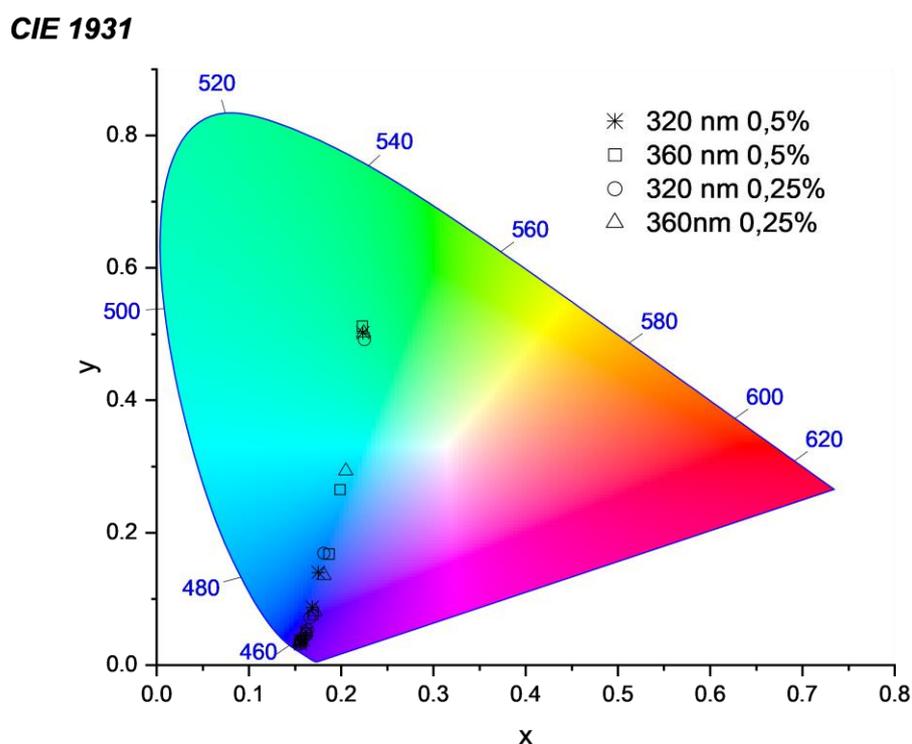


Figura 13: Diagrama de cromaticidade CIE referente à emissão das amostras sob excitação em 320 nm e 360 nm.

Para uma melhor visualização da variação das coordenadas colorimétricas, foram construídos os gráficos individuais das componentes X (Fig. 14a) e Y (Fig. 14b) em função da concentração de Ca e para comprimentos de onda de excitação de 320 nm e 360 nm. Note que em ambos os casos há uma diminuição do valor da coordenada com o aumento da concentração de Ca, devido a mudança na cor da emissão saindo do verde para o azul. Também é observado que não há variação significativa da coordenada com a variação da concentração de Eu.

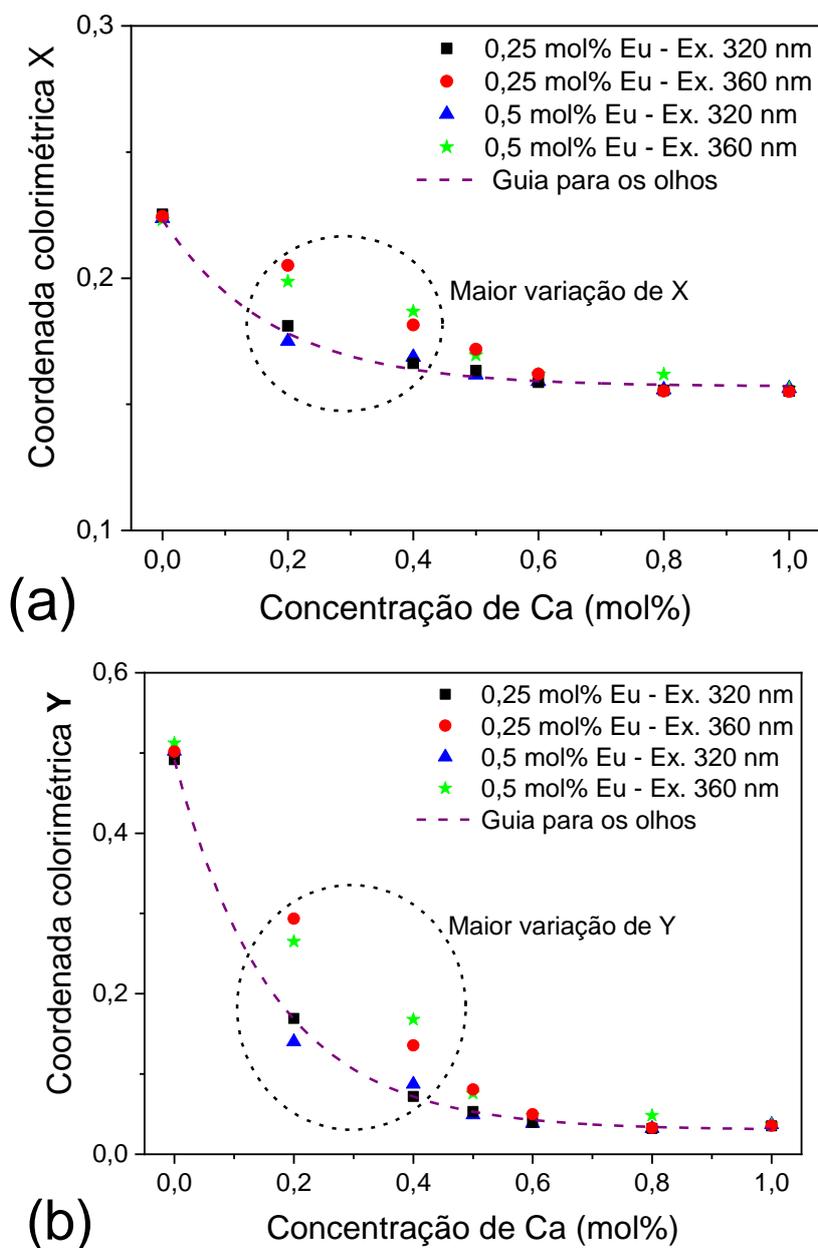


Figura 14: Curvas das componentes X (a) e Y (b) em função da concentração de Ca, para Eu 0,5 e 0,25, com excitação a 320 nm e 360 nm.

Por outro lado, é possível ver uma variação quando foi mudado o comprimento de onda de excitação. Note, nas regiões circuladas nas Figuras 14a e 14b, que os valores das componentes X e Y são menores quando a excitação é feita em 320nm. Este resultado é coerente, uma vez que 320 nm é o comprimento de onda de maior excitação do CaAl_2O_4 , que emite no azul, e 360 nm é o comprimento de onda de maior excitação do SrAl_2O_4 , que emite no verde. Este resultado também sugere que para aplicações práticas na qual a cor da emissão precise variar com a luz de excitação, a concentração de Ca deve ser próxima a 0,2 mol%.

O tempo de vida da emissão é uma das características mais importantes em materiais com LuPer. Na Figura 15 são apresentadas as curvas de decaimento luminescente após excitação por 5 min a 320 nm ou 360 nm, até o completo carregamento. Os estados excitados, após serem populados, tendem a relaxar para o estado fundamental por meio de processos de decaimento que podem ser radiativos (emissão de fótons) ou não radiativos (como transferência de energia). Os decaimentos radiativos podem seguir uma cinética de primeira ordem, na qual a intensidade do decaimento é diretamente proporcional à população inicial do estado excitado. O decaimento primário pode ser então descrito por um tempo característico de decaimento (τ), conforme a equação 3 [71]:

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad \text{Eq. 3}$$

onde $I(t)$ representa a intensidade da luz emitida pelo material após cessada a excitação, I_0 é a intensidade inicial, no momento $t = 0$ e τ representa o tempo característico do decaimento.

No entanto, os decaimentos luminescentes observados para as amostras analisadas não seguiram o comportamento descrito pela Equação 3, sugerindo que um único mecanismo de decaimento exponencial não é suficiente para explicar os resultados. Assim, considerou-se a possibilidade de dois ou três mecanismos, representados pela soma de duas ou três exponenciais. As curvas experimentais apresentaram dois regimes de decaimento bem definidos: um rápido e outro lento, que foram ajustados utilizando uma equação da soma de duas exponenciais, conforme a equação 4:

$$I(t) = I_{01} \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + I_{02} \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad \text{Eq. 4}$$

Nesta expressão, $I(t)$ é a intensidade de fosforescência que varia com o tempo t ; I_{01} e I_{02} são constantes, e τ_1 e τ_2 são os tempos de decaimento associados a cada processo. Os ajustes foram realizados em todas as medidas, porém, para uma melhor visualização, eles são apresentados somente para as duas curvas mais intensas. Note que todas as amostras apresentam decaimento lento, alguns minutos, com destaque para as amostras C5 e S2C8-5 (Fig. 15a) e C25 e S2C8-25 (Fig. 15b).

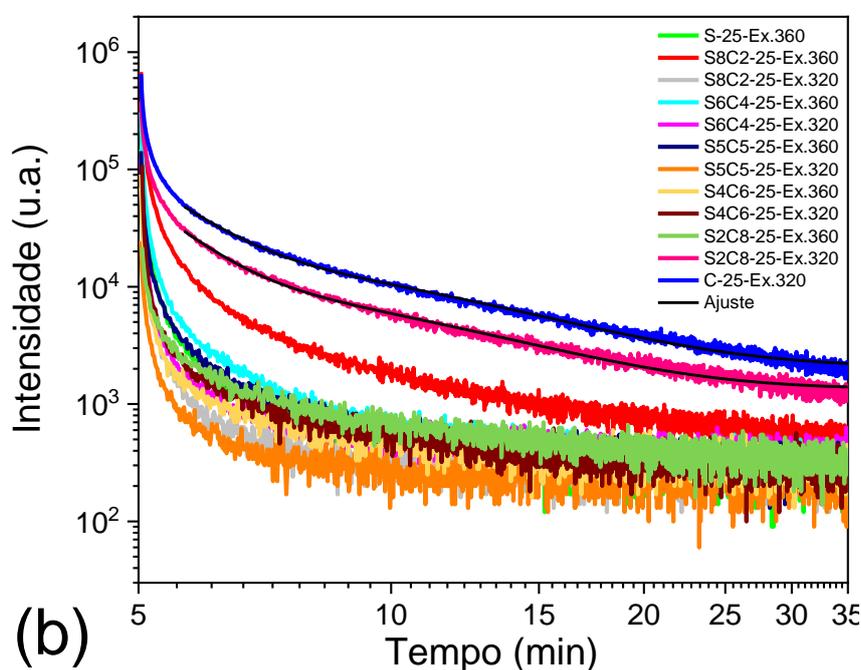
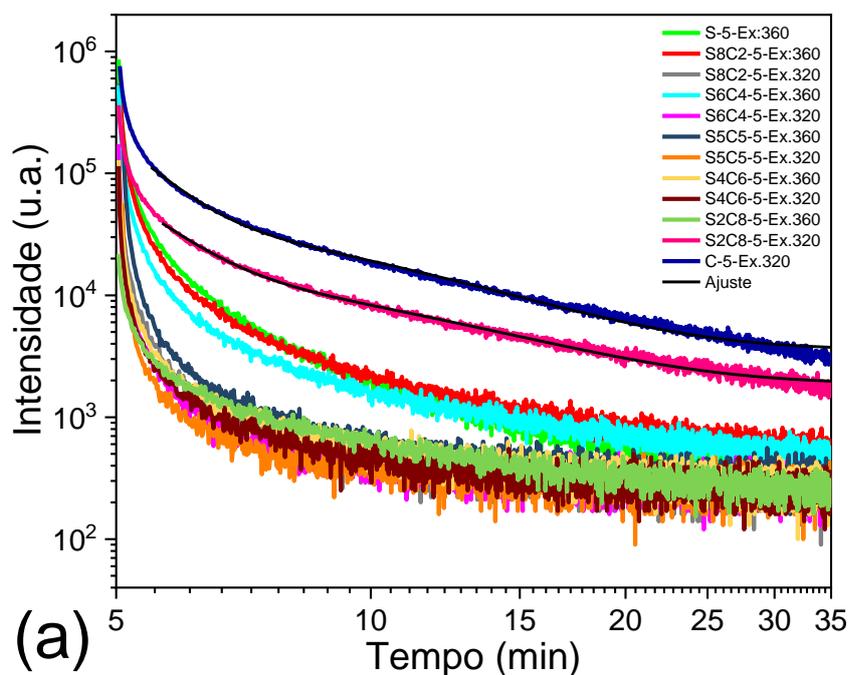


Figura 15: Curvas de decaimento luminescente após irradiação por 5 min a 320 nm e 360 nm para os compostos com 0,5 mol% (a) e 0,25 mol% (b) de Eu. Os ajustes apresentados para as duas amostras mais intensas foram realizados para todas as amostras, porém foram omitidos para permitir uma melhor visualização.

Os valores de τ_1 e τ_2 , determinados a partir do ajuste das curvas da Figura 15, estão apresentados nas Figura 16. Os compostos S_4C_6 -5-Ex:360 e S_2C_8 -5-Ex:360 do grupo SCAE_DyNd05, juntamente com os compostos S_4C_6 -25-Ex:360 e S_2C_8 -5-Ex:360,

apresentaram maiores valores de τ_1 (tempo de decaimento de curta duração). Já os compostos C-5-Ex:320 e S₂C₈-5-Ex:360 do mesmo grupo, além dos compostos C-25-Ex:320 e S₂C₈-25-Ex:360, apresentaram os maiores valores de τ_2 (tempo de decaimento de longa duração).

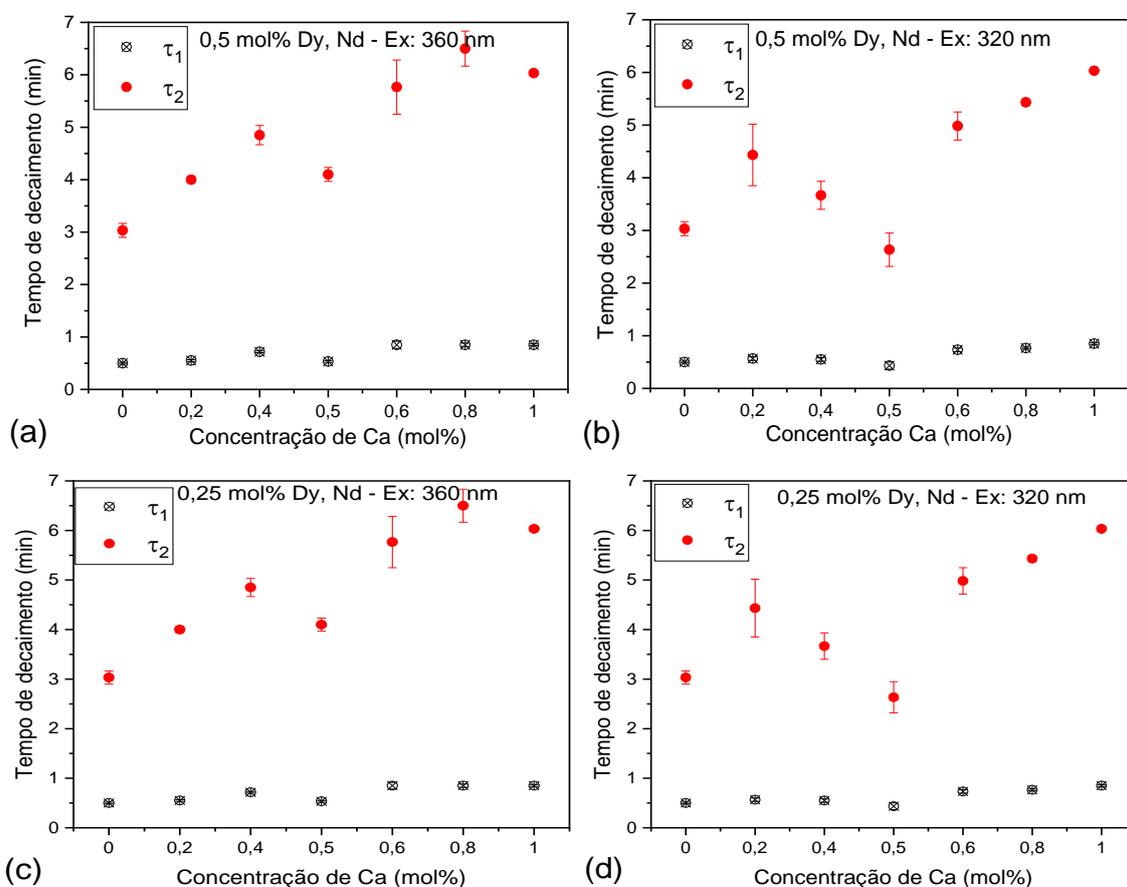


Figura 16: Curvas dos valores τ_1 e τ_2 em função da concentração de Ca, para excitações em 320 nm e 360 nm, nas amostras com 0,5 mol% (a, b) e 0,25 mol% (c, d) de Dy e Nd.

Os íons Dy³⁺ e Nd³⁺ atuam como armadilhas de elétrons, e os tempos de decaimento estão correlacionados à profundidade dessas armadilhas. Observou-se diferentes taxas de decaimento para os compostos estudados, o que indica a presença de vários tipos de armadilhas com diferentes profundidades, atribuídas as distorções locais na rede cristalina [72]. Além disso, a intensidade inicial de luminescência do pó C-5 é maior que a do pó S-5.

Quando as armadilhas de Dy³⁺ e Nd³⁺ possuem profundidade rasa, os elétrons são liberados facilmente e se recombinam rapidamente, gerando uma maior intensidade inicial de luminescência. Para que ocorra luminescência persistente nos compostos em

temperatura ambiente, as armadilhas devem apresentar profundidades adequadas à taxa de liberação térmica. Se as armadilhas forem muito rasas, o composto exibirá um decaimento rápido e de curta duração, enquanto que, se forem muito profundas, o composto apresentará maior fosforescência em temperatura ambiente [69, 70].

4.2.2 Caracterização RL dos pós de SCAE_DyNd

Na Figura 17 são apresentados os espectros RL das amostras estudadas sob excitação de raios X (9 KeV). Foram observadas duas bandas centradas em 450 nm e 535 nm, que são atribuídas às transições eletrônicas $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} , cuja posição depende significativamente do campo cristalino, ou seja, o comprimento de onda de emissão é muito sensível ao ambiente cristalográfico que o Eu ocupa [73].

Observando inicialmente as amostras dopadas com 0,25 mol% de Dy e Nd (Fig. 17a), note que a amostra S5 (SrAl_2O_4) exibe uma única banda de emissão centrada em 535 nm, que ocorre devido a transições do Eu^{2+} nessa matriz [73]. Com a adição de Ca (amostras S8C2, S6C4, S5C5 e S6C4), as amostras passam a exibir duas bandas de emissão, centradas 450 nm e 535 nm. Já nas amostras S2C8 e C5, é observada somente uma banda centrada em 450 nm, que ocorre devido a transições do Eu^{2+} na matriz CaAl_2O_4 . Estes resultados indicam que o Eu ocupa sítios diferentes nas amostras com Ca e Sr, apresentando assim a emissão nas duas regiões referente às duas matrizes. Além disso, note que a intensidade da emissão RL em 440 nm, mesma região do CaAl_2O_4 , das amostras com Ca e Sr é maior na amostra sem Sr (CaAl_2O_4), ou seja, a substituição por Sr aumenta a intensidade RL do CaAl_2O_4 mas não causa deslocamento do pico.

Além disso, podemos observar algumas transições referentes ao Eu^{3+} , sendo as mais intensas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (605, 630 nm). Também, foram observadas transições de baixa intensidade $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (585 nm) nos espectros RL.

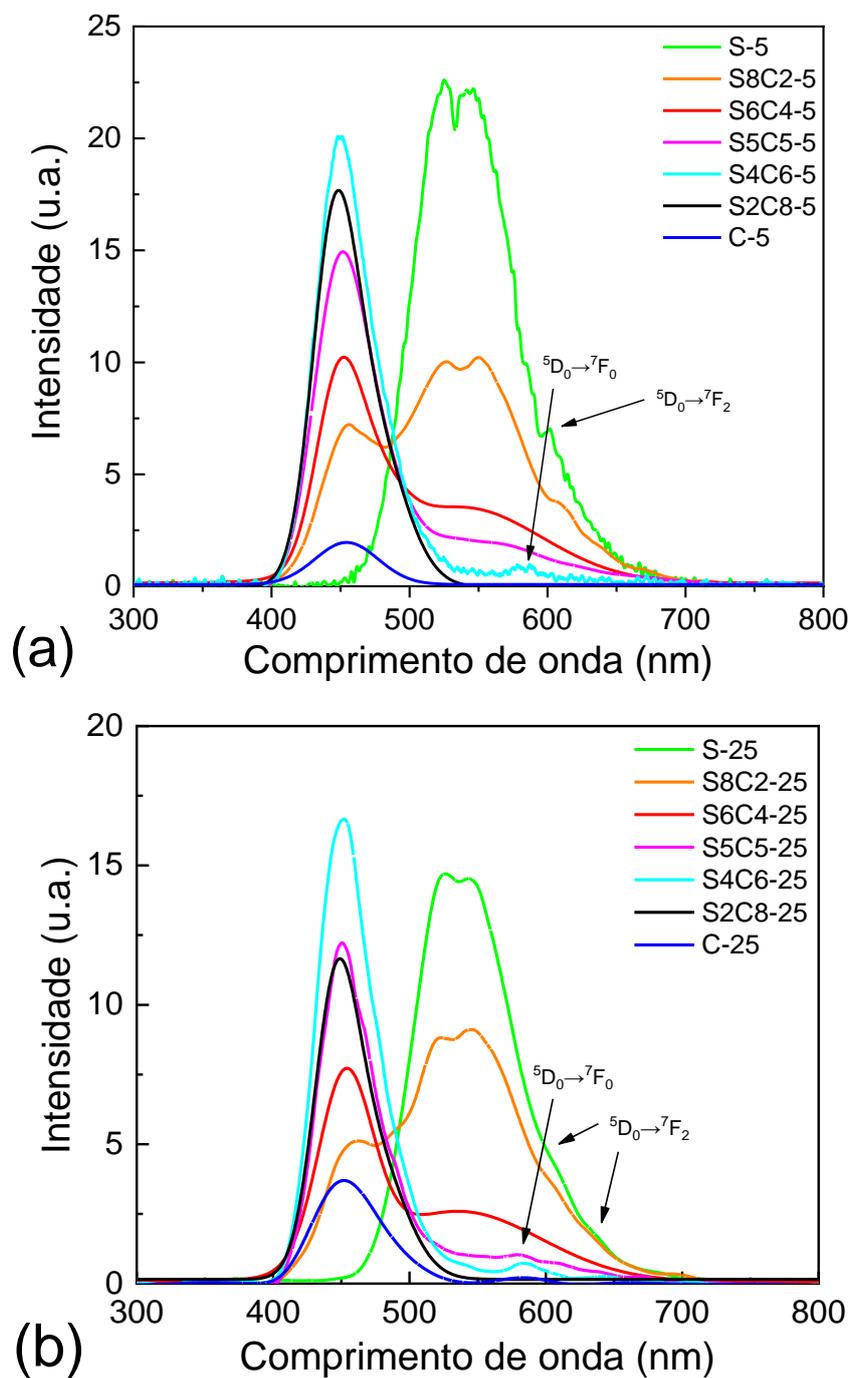


Figura 17: Espectros de emissão radioluminescente dos compostos com 0,5 mol% (a) e 0,25 mol% (b) de Dy e Nd.

5 Conclusões

Conclui-se que os pós de $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-a-b-c}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_a\text{Dy}^{3+}_b\text{Nd}^{3+}_c$ foram sintetizados usando o método dos precursores poliméricos. Por meio dos resultados de difratometria de raios X foi confirmada a formação das fases monoclinicas de SrAl_2O_4 e CaAl_2O_4 , e uma mudança gradual da fase cristalina de SrAl_2O_4 para CaAl_2O_4 com o aumento da proporção de Ca^{2+} , evidenciando a coexistência de ambas as fases em composições intermediárias.

A luminescência persistente, atribuída à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} , varia do verde (somente Sr) ao azul (somente Ca) quando a proporção de Ca aumenta. O tratamento térmico em vácuo favorece a redução de Eu^{3+} para Eu^{2+} , indispensável para a luminescência persistente observada. As curvas de decaimento indicaram a presença de dois processos associados a armadilhas mais rasas e mais profundas. A adição de Ca favorece o aumento do tempo de decaimento luminescente.

A análise radioluminescente revelou emissões características da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} nas duas matrizes, indicando que o Eu ocupa sítios diferentes nas amostras com Ca e Sr. A intensidade da emissão RL em 440 nm, referente ao Eu na matriz do CaAl_2O_4 , aumenta quando com a substituição por Sr sem causar deslocamento da banda de emissão.

6 Sugestões para trabalhos futuros

Uma vez que há a existência de mais de uma fase cristalina, sugere-se fazer o refinamento Rietveld dos difratogramas para quantificar a proporção dessas fases.

Para o estudo das propriedades ópticas, sugere-se a realização de análises de termoluminescência em baixa e alta temperatura. Este estudo pode auxiliar na identificação e caracterização dos defeitos gerados pela inserção dos diferentes co-dopantes e influência da razão Ca/Sr, contribuindo de forma significativa na explicação para os mecanismos envolvidos na persistência luminescente dos materiais estudados.

7 Referências bibliográfica

- 1 LASTUSAARI, M., et al. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. *Eur. J. Mineral.* 24, 885–890 (2012).
- 2 BRITO, H. F.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M. et al. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Optical Materials Express*, 2, n. 4, p. 371-381, 2012.
- 3 MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, N. & MURAYAMA, Y. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *J. Electrochem. Soc.* 143, 2670–2673 (1996).
- 4 MOTHUDI, B. M.; NTWAEABORWA, O. M.; BOTHA, J. R.; Swart, H. C. “Photoluminescence and phosphorescence properties of $\text{MAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (M = Ca, Ba, Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500°C.” *Phys. B* 404(22), 4440–4444 (2009).
- 5 LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; NAN, C. “Influence of co-doping different rare earth ions on the luminescence of CaAl_2O_4 -based phosphors.” *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(1), 175–178 (2003).
- 6 KSHATRI, D. S.; KHARE, A. “Characterization and optical properties of Dy^{3+} doped nanocrystalline $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ phosphor.” *J. Alloys Compd.* 588, 488–495 (2014).
- 7 DAS, S.; YANG, C.-Y.; LIN, H.-C.; & LU, C.-H. “Structural and luminescence properties of tunable white-emitting $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ for UV-excited white-LEDs.” *RSC Adv.* 4(110), 64956–64966 (2014).
- 8 CLABAU, F., et al. Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} . *Chem. Mater.* 17, 3904–3912 (2005).
- 9 ROJAS-HERNANDEZ, R. E.; RUBIO-MARCOS, F.; RODRIGUEZ, M. Á. & FERNANDEZ, J. F. Long lasting phosphors: $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ as the most studied material. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 81 2759–2770 (2018).
- 10 CHEN, X. Y.; LI, Z.; BAO, S. P. & JI, P. T. Porous $\text{MAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+} (\text{Eu}^{3+}), \text{Dy}^{3+}$ (M = Sr, Ca, Ba) phosphors prepared by Pechini-type sol–gel method: The effect of solvents. *Opt. Mater. (Amst).* 34, 48–55 (2011)
- 11 TAI, L.-W. & LESSING, P. A. Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *J. Mater. Res.* 7, 502–510 (1992).
- 12 ZHUANG, Y.; KATAYAMA, Y.; UEDA, J.; TANABE, S. “A brief review on red to nearinfrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors.” *Opt. Mater. (Amst).* 36, 1907–1912 (2014).
- 13 NICHOLS E.L. “Fluorescence and Phosphorescence”, State Meeting, (1906) 219 - 238.
- 14 McKEEVER, S. W. S. “Thermoluminescence of Solids”. New York: Cambridge University Press, (1985).
- 15 FURETTA, C.; KITIS, G. Models in thermoluminescence. *Journal of Materials Science*, (2004). **39**(7): p. 2277-2294.
- 16 BLASSE, G. “Scintillator materials. *Chemistry of Materials*”. (1994), **6**(9): p. 1465-1475.

-
- 17 VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. Molecular fluorescence: principles and applications. John Wiley & Sons, (2012). 3527328378.
- 18 GOLDBERG, M. C.; WEINER, E. R. The science of luminescence. ACS Publications, (1989). 1947-5918.
- 19 LI, Y., et al. Recent advances and prospects of persistent luminescent materials in public health applications. *Chemical Engineering Journal* 487 150424 (2024).
- 20 DU, J.; DE CLERCQ, O.Q.; POELMAN, D. Temperature dependent persistent luminescence: Evaluating the optimum working temperature. *Sci Rep* 9 , 10517 (2019).
- 21 JINNAI, K.; NISHIMURA, N.; ADACHI, C.; KABE, R. Thermally activated processes in an organic long-persistent luminescence system. The Royal Society of Chemistry. *Nanoscale*, 13, 8412–8417 (2021).
- 22 HÖLSÄ, J., “Persitent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistente luminescence”. *The Electrochemical Society Interface*, (2009), **18**, n.4, p.42 – 45.
- 23 SMET, P. F.; POELMAN, D.; HEHLEN, M.P. “Focus issue introduction: persistent phosphors”. *Optical Materials Express*, (2012), **2**, n.4, p.452 – 454.
- 24 WU, S.; PAN, Z.; CHEN, R.; LIU, X. Long afterglow phosphorescent materials. Springer, (2017). ISBN 978-3-319-60419-0.
- 25 SAMPAIO, D. V. Estudo do sistema $Sr_{1-a}Al_2O_4:Eu_aDy_b$ sinterizado a laser e a vácuo. 2016. - Departamento de Física - NPGFI, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE - Brasil.
- 26 BEM, D. B., “Thermal, Structural and Luminescent Properties of Long After-Glow $MAxOy: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (M: Sr, Ba) Phosphors”. Department of Physics, Faculty of Natural and Agricultural Sciences. Republic of South Africa, PhD theses, (2010).
- 27 DORENBOS, P. “Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds”. *J. Electrochem. Soc.*, (2005), **152** (7), H107-H110.
- 28 BIZARRI, G. Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties. *Journal of Crystal Growth*, (2010). **312**(8): p. 1213-1215
- 29 MARTIN, N. Scintillation detectors for x-rays. *Measurement Science and Technology*, (2006). **17**(4): p. R37.
- 30 DERENZO, S.E., et al. The quest for the ideal inorganic scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, (2003). **505**(1–2): p. 111-117.
- 31 SANTOS, J. C. A. Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu. 2016. 106 f. Tese (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.
- 32 GRESKOVICH, C.; DUCLOS, S. Ceramic scintillators. *Annual Review of Materials Science*, (1997). **27**: p. 69-88.
- 33 KNOLL, G.F. Radiation detection and measurement. (2000), New York: Wiley.
- 34 ABRÃO, A. “Química e Tecnologia das Terras-Raras”. (1994), CETEM/CNPq: Rio de Janeiro.
- 35 COTTON, S.A. “Lanthanide and actinide chemistry”. Chichester, England; Hoboken, NJ: Wiley, (2006).

-
- 36 GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A., “Chemistry of the Elements”. New York, Elsevier, (1997).
- 37 WYBOURNE, G. B. “Spectroscopic Properties of Rare Earths”. New York . London. Sydney, John Wiley & Sons, (1965).
- 38 ATWOOD, D.A. “The rare earth elements : fundamentals and applications”. (2012).
- 39 KATSUMATA, T.; SASAJIMA, K.; NABAE, T.; KOMURO, S. & MORIKAWA, T. Characteristics of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration Phosphors. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 413–416 (2005).
- 40 FUKUDA, K. & FUKUSHIMA, K. Crystal structure of hexagonal SrAl_2O_4 at 1073K. *J. Solid State Chem.* **178**, 2709–2714 (2005).
- 41 ESCRIBANO, P., et al. Low-temperature synthesis of SrAl_2O_4 by a modified sol–gel route: XRD and Raman characterization. *J. Solid State Chem.* **178**, 1978–1987 (2005).
- 42 MA, C., et al. Krotite, CaAl_2O_4 , a new refractory mineral from the NWA 1934 meteorite. *Am. Mineral.* **96**, 709–715 (2011).
- 43 IFTEKHAR, S., et al. Phase formation of CaAl_2O_4 from $\text{CaCO}_3\text{–Al}_2\text{O}_3$ powder mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 747–756 (2008).
- 44 MOTHUDI, B. M.; NTWAEABORWA, O. M.; BOTHA, J. R. & SWART, H. C. Photoluminescence and phosphorescence properties of $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (M=Ca, Ba, Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500°C. *Phys. B Condens. Matter* **404**, 4440–4444 (2009).
- 45 XIE, Q.; LI, B.; HE, X.; ZHANG, M.; CHEN, Y.; ZENG, Q. “Correlation of Structure, Tunable Colors, and Lifetimes of (Sr, Ca, Ba) $\text{Al}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} Phosphors.” *Materials*, 10(10), 1198 (2017).
- 46 YU, L.; DEN ENGELSEN, D.; GOROBETZ, J.; FERN, G. R.; IRELAND, T. G.; FRAMPTON, C.; SILVER, J. “Crystal structure, photoluminescence and cathodoluminescence of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ doped with Eu^{2+} .” *Optical Materials Express*, 9 (5), 2175 (2019).
- 47 CHERNOV, V.; SALAS-CASTILLO, P.; DÍAZ-TORRES, L; A., ZÚÑIGA-RIVERA, N. J.; RUIZ-TORRES, R.; MELÉNDREZ, R.; BARBOZA-FLORES, M. “Thermoluminescence and infrared stimulated luminescence in long persistent monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Nd^{3+} phosphors.” *Optical Materials*, 92, 46–52 (2019).
- 48 KAUR, P.; KHANNA, A. “Structural, thermal and light emission properties of Eu, Sm, Dy, Er and Mn doped CaAl_2O_4 and SrAl_2O_4 .” *Ceramics International*, 47(10), 14655–14664 (2021).
- 49 JAISWAL, V. V.; HARANATH, D. “Development of novel fiber-optic temperature sensor using $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Nd^{3+} nanophosphor ceramics”. *Sensors and Actuators: A. Physical*, 332, 113181 (2021).
- 50 ZHANG, M., et al. Mechano-luminescence of Eu^{2+} , Dy^{3+} co-doped strontium aluminate phosphors with the substitution of calcium ions. *Optical Materials*. 148, 114936 (2024).
- 51 REZENDE, M. V. DOS S.; VALERIO, M. E. G. & JACKSON, R. A. Computer modelling of the reduction of rare earth dopants in barium aluminate. *J. Solid State Chem.* **184**, 1903–1908 (2011).

-
- 52 WILHELM, B.; ROMANO, V. & WEBER, H. P. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Al-Codoped Silica Glasses Fabricated by the Sol-Gel Technique and CO_2 -Laser Processing. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **32**, 259–262 (2004).
- 53 SOUZA, N. R. S., et al. Laser sintering of persistent luminescent $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ceramics. *Opt. Mater. (Amst)*. **68**, 2–6 (2017).
- 54 SAMPAIO, D. V., et al. Translucent and persistent luminescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ceramics. *Ceram. Int.* **42**, 4306–4312 (2016).
- 55 SILVA, R. S. Síntese e propriedade dietéticas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.30$) sinterizadas a laser. 2006. - Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP.
- 56 ALVES, Y. G. S.; SAMPAIO, D. V.; SOUZA, N. R. S.; SILVA, D. C. et al. Persistent luminescence properties of $\text{SrB}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ laser-sintered ceramics. *Optical Materials*, 70, p. 63-68, (2017).
- 57 SILVA, D.C; LIMA, A.S; SILVA, J.H.L.; REZENDE, M.V.S.; SAMPAIO, D.V.; BALLATO, J.; & SILVA, R.S. (2021). Laser sintering and influence of the Dy concentration on $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} persistent luminescence ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(6), 3629–3634.
- 58 KSHATRI, D. S. & KHARE, A. Comparative study of optical and structural properties of microand nanocrystalline $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ phosphors. *J. Lumin.* **155**, 257–268 (2014).
- 59 JU, G.; HU, Y.; CHEN, L.; WANG, X. & MU, Z. Concentration quenching of persistent luminescence. *Phys. B Condens. Matter* **415**, 1–4 (2013).
- 60 WANG, D.; YIN, Q.; LI, Y. & WANG, M. Concentration quenching of Eu^{2+} in $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor. *J. Lumin.* **97**, 1–6 (2002).
- 61 PECHINI, P.M. “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.” 1967.
- 62 HERNÁNDEZ, M.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, n. 16, p. 2861-2868, (2002).
- 63 TAI, L.-W.; LESSING, P. A. Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *Journal of materials research*, 7, n. 2, p. 502- 510, (1992).
- 64 WILL, G. “Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-stage Method”. SpringerVerlag Berlin Heidelberg, (2006) 1-3.
- 65 BRUNDLE, C.R.; EVANS, C. A.; WILSON, S.; “Encyclopedia of materials characterization surfaces, interfaces, thin films”. (1992), Boston; Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann; Manning.
- 66 SHAAT, S.K.; SWART, H.C.; NTWAEABORWA, O.M. Tunable and white photoluminescence from $\text{Tb}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ activated $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$ phosphors and analysis of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Alloys Compd.* **587**, 600–605 (2014).
- 67 LIU, C.; WANG, Y.; HU, Y.; CHEN, R.; LIAO, F. Adjusting luminescence properties of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors by Sr/Ca ratio, *J. Alloy, Compd* **470**, 473–476 (2009).

-
- 68 JANAKOVÁ, S.; SALAVCOVA, L.; RENAUDIN, G.; FILINCHUK, Y.; BOYER, D.; BOUTINAUD, P. "Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu^{3+} -doped CaAl_2O_4 ". *J.Phys.Chem.Sol*, 2007, **68**,1147–1151.
- 69 AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J., "Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$ ". *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, n.10, p.4589 – 4598.
- 70 JU, S.H.; KIM, S.G.; CHOI, J.C.; PARK, H.L.; MHO, S.I.; KIM, T.W. Determination of the solid solubility of SrAl_2O_4 in CaAl_2O_4 through crystal field-dependent Eu^{2+} signatures, *Mater. Res. Bull.* 34, 1905–1909 (1999).
- 71 CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. "Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena". World Scientific, New Jersey, USA, (1997).
- 72 YAMAMOTO, H.; MATSUZAWA, T. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} . *Journal of Luminescence*, 72-74, 287–289 (1997).
- 73 AITASALO,T.; DEREN ́, P.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H. KRUPA, J.C.; LASTUSAARI, M.; LEGENDZIEWICZ, J.; NIITTYKOSKI, J.; STRE ęK, W. "Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions", *J. Solid*