



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa

Programa de Pós-Graduação em Física - DFi - CCET

Campus Universitário "Prof. José Aloisio de Campos"

TESE DE DOUTORADO

**Influência do pH na formação dos defeitos pontuais responsáveis
pela luminescência intrínseca do CdSiO_3**

Por

Simone Santos Melo

São Cristóvão/SE – BRASIL

2023

Influência do pH na formação dos defeitos pontuais responsáveis pela
luminescência intrínseca do CdSiO_3

Simone Santos Melo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Sergipe, para obtenção do título de
Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo
Valerio.

São Cristóvão/SE – BRASIL

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

“Influência do pH na formação dos defeitos pontuais responsáveis pela luminescência intrínseca do CdSiO₃”

por

Simone Santos Melo

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e oito de fevereiro do ano dois mil e vinte e três perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

 Documento assinado digitalmente
MÁRIO ERNESTO GIROLDO VALERIO
Data: 01/03/2023 10:20:30-0300
Verifique em <https://verificador.jf.br>

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio
(DFI-UFS)

 Documento assinado digitalmente
MARCIO ANDRE RODRIGUES CAVALCANTI D
Data: 01/03/2023 20:08:06-0300
Verifique em <https://verificador.jf.br>

Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar
(DFI-UFS)

 Documento assinado digitalmente
JOSE JOATAN RODRIGUES JUNIOR
Data: 01/03/2023 08:14:52-0300
Verifique em <https://verificador.jf.br>

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior
(DFI-UFS)

 Documento assinado digitalmente
CARLOS WILLIAM DE ARAUJO PASCHOAL
Data: 01/03/2023 17:07:40-0300
Verifique em <https://verificador.jf.br>

Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal
(DF-UFC)



Dra. Verônica de Carvalho Teixeira
(LNL-CNPEN)

“Existe um momento na vida de cada pessoa que é possível sonhar e realizar nossos sonhos...
E esse momento tão fugaz chama-se presente e tem a duração do tempo que passa.”

Mario Quintana

Dedico este trabalho a meu marido Deyvid, aos meus pais Luzineide e Antônio, aos meus irmãos Leandro e Karine e ao meu gato Sheldon, por toda presença e apoio.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por nunca ter me desamparado nesta jornada repleta de altos e baixos, por ter me guiando por caminhos que me direcionaram até aqui, me fazendo aproveitar todas as oportunidades que surgiram em minha vida nestes últimos anos.

Ao meu pai Antônio e minha mãe Luzineide, que nunca mediram esforços para me ver seguindo os meus sonhos, mesmo que o caminho até aqui não foi nada fácil, eles sempre me deram a oportunidade de escolher o que eu queria da minha vida. O que fez uma menina do interior, filha de lavradores que com muito suor conseguiram me trazer aqui. Aos meus irmãos Leandro e Karine, por todo apoio e sempre torcerem por mim, esta conquista é nossa. Amo muito vocês!

Ao meu amado marido Deyvid, que acompanhou todo este processo de perto, vibrando com as minhas conquistas e enxugando minhas lágrimas durante os períodos turbulentos, sempre ao meu lado, sendo um dos principais incentivadores dos meus sonhos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mário E. G. Valerio, por ter confiado e acreditado em mim, pela orientação competente, paciência e amizade, o meu muito obrigada. Ao grupo de pesquisa LPCM pelo apoio prestado durante esta jornada, em especial a Adriano, meu muitíssimo obrigada, sua ajuda e cuidado com minha pesquisa foi de extrema importância.

Agradeço aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física da UFS. Agradecimento especial à minha banca de defesa por ter aceitado o convite de participar e colaborar de forma valiosa com esse trabalho.

Aos meus amig@s, que me fizeram sentir acolhida, feliz e muito grata pela existência de vocês, pelas conversas construtivas e principalmente os momentos em que descansar era necessário, impossível colocar o nome de todos vocês, mas saibam que estão em meu coração.

A Kirill, Antti, Weimin, Calle, Amirreza e Tanel, membros da FinEstBeAMS no MAX IV por todo ensinamento, apoio, receptividade e confiança. Vocês fizeram com que eu me sentisse em casa mesmo estando tão longe.

À Universidade Federal de Sergipe pela oportunidade de realizar meus estudos e poder ter uma formação de qualidade. Ao MAX IV Laboratory, em especial a Linha de Luz FinEstBeAMS por todo suporte ofertado. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em especial a equipe da Linha de Luz TGM. Ao centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano).

A CNEN e a CAPES/PDSE pelo apoio financeiro durante o doutorado, sendo essencial para a minha formação, e em adicional as agências CNPq e Fapitec.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigada!

Produção acadêmica durante o período do doutorado

1. **MELO, SIMONE S.**; ANDRADE, ADRIANO B.; BISPO, GIORDANO F.C.; CARVALHO, JESSICA C.; MACEDO, ZÉLIA S.; VALERIO, MÁRIO E.G.. X-ray absorption spectroscopy and tunable color emission study of the Mn-co-doped BaAl₂O₄:Ce phosphor under synchrotron radiation. OPTICAL MATERIALS, 2019.
2. **MELO, SIMONE S.**; LILGE, TATIANE S.; GOMES, MARIA A.; BISPO, GIORDANO F.C.; ANDRADE, ADRIANO B.; MACEDO, ZÉLIA S.; VALERIO, MÁRIO E.G. Undoped CdSiO₃ for contactless thermometer in the cryogenic range: pH-dependent intrinsic defects and emitting colour. JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, 2023.

Resumo

O metassilicato de cádmio (CdSiO_3) é um material com propriedades luminescentes que apresenta grande potencial para aplicações em diversas áreas, como, por exemplo, sinalização de emergência, decoração, pigmentos luminescentes, revestimentos cerâmicos, para uso em salas de radiodiagnósticos, cintiladores, armazenamento óptico de dados, termômetros para temperaturas criogênicas, entre outras. Este trabalho teve como objetivo principal investigar a melhor condição de síntese usando a síntese sol-gel com variação do pH da solução precursora, bem como estudar as propriedades ópticas resultantes, a fim de compreender a influência dos mecanismos de hidrólise e policondensação presentes nos canais luminescentes ativos neste material, responsáveis por sua luminescência intrínseca. A fase cristalina pura do CdSiO_3 foi obtida para amostras calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h em atmosfera aberta, quando produzidas no pH 1 e 3, e majoritariamente, para o pH 5, 7 e 9, com cerca de 3% de SiO_2 como fase secundária. Estes dados foram obtidos por meio de medidas de DRX e análises de Refinamento Rietveld. A morfologia foi investigada por meio de MEV e MET sendo observadas dependência com o pH. As propriedades ópticas foram investigadas por meio de medidas de absorção óptica (AO), a fim de compreender como as amostras se comportavam quando eram irradiadas com diferentes doses. Fotoluminescência (PL), no intervalo de temperatura entre 62 K e 300 K, foram realizadas no LNLS. As medidas de PL foram realizadas para faixas de excitação de 4,5 a 7,0 eV (275 a 165 nm) e energias de emissão de 1,7 a 4,1 eV (730 a 302 nm). O comportamento da emissão do PL em função da temperatura e das energias de excitação indicou claramente que a luminescência intrínseca do CdSiO_3 é composta por quatro canais de emissão com máximos centrados em torno de 2,10 eV (pico 1), 2,66 eV (pico 2), 3,07 eV (pico 3) e 3,48 eV (pico 4). Os picos 1 e 2 são devidos a cargas aprisionadas nas vacâncias de Cd e O e os picos 3 e 4 são devidos a éxcitons auto aprisionado (STE) gerados após a excitação e armadilhados nas vacâncias de Cd e O. Os resultados de PL em função da temperatura indicaram que o CdSiO_3 pode ser explorado como um termômetro de fluorescência sem contato para aplicações criogênicas. Radioluminescência (RL) foi utilizada com o intuito de compreender o comportamento dos canais luminescentes quando esses estão sendo excitados por raios X, e da emissão logo após cessada a excitação.

Palavras-chave: Metassilicato de Cádmio, Síntese Sol-Gel, Variação do pH, Defeitos intrínsecos, Fotoluminescência, Cintiladores.

Abstract

Cadmium Metasilicate (CdSiO_3) is a material with luminescent properties that has great potential for applications in several areas, such as emergency lights, decoration, luminescent pigments, ceramic coatings for use in radiodiagnosis rooms, scintillators, optoelectronics devices, thermometers for cryogenic temperatures, among others. The main aim of this work was to investigate the best synthesis condition using the sol-gel synthesis with pH variation of the precursor solution, as well as to study the resulting optical properties in order to understand the influence of the hydrolysis and polycondensation mechanisms in the active luminescent channels present in this material, responsible for its intrinsic luminescence. The single crystalline phase of CdSiO_3 was obtained for samples calcined at 1000 °C for 3 h in an open atmosphere, when produced at pH 1 and 3, and mostly, for cases of pH 5, 7, and 9, with about 3% of SiO_2 as a secondary phase. These data were obtained through XRD measurements and Rietveld Refinement analysis. The morphology was investigated by means of SEM and TEM being observed depending on the pH. The optical properties were investigated through measurements of optical absorption (AO), in order to understand how the samples behaved when they were irradiated with different doses. Photoluminescence (PL) in the temperature range between 62 K and 300 K, was performed at LNLS. PL measurements were performed on excitation ranges from 4.5 to 7.0 eV (275 to 165 nm) and emission energies from 1.7 to 4.1 eV (730 to 302 nm). The behavior of PL emission as a function of temperature and excitation energies clearly indicated that the intrinsic luminescence of CdSiO_3 is composed of four emission channels with maxima centered around 2.10 eV (peak 1), 2.66 eV (peak 2), 3.07 eV (peak 3), and 3.48 eV (peak 4). Peaks 1 and 2 are due to charges trapped in the Cd and O vacancies, and peaks 3 and 4 are due to self-trapped excitons (STE) generated after excitation and trapped in the Cd and O vacancies. The PL results as a function of temperature indicated that CdSiO_3 can be explored as a contactless thermometer for cryogenic applications. Radioluminescence (RL) was used in order to understand the behavior of the luminescent channels when they are being excited by X-rays, and the emission, right after the excitation ceased.

Keywords: Cadmium Metasilicate, Sol-Gel Synthesis, pH Variation, Intrinsic Defects, Photoluminescence, Scintillators.

Sumário

Produção acadêmica durante o período do doutorado	viii
Resumo.....	ix
Abstract	x
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas	xviii
Lista de abreviaturas e siglas recorrentes	xix
1. CAPÍTULO 1 –Introdução e objetivos	1
1.1 Introdução.....	2
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo geral	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
2. CAPÍTULO 2 – Revisão bibliográfica	4
2.1 Metasilicato de Cádmio	5
2.2 Defeitos em sólidos	9
2.3 Luminescência	10
2.4 Cintiladores.....	13
2.5 Síntese Sol-Gel	14
3. CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos.....	20
3.1 Produção das amostras	21
3.2 Difratomia de raios X (DRX).....	22
3.2.1 Método de refinamento Rietveld	24
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	27
3.5 Absorção Óptica	29
3.6 Fotoluminescência (Espectros de Emissão/Excitação).....	32
3.7 Radioluminescência.....	35

4. Capítulo 4 – Resultados e discussão	37
4.1 Difractometria de Raios X.....	38
4.1.1 Refinamento Rietveld.....	40
4.2 Morfologia.....	43
4.3 Absorção Óptica.....	51
4.4 Fotoluminescência.....	55
4.5 Radioluminescência.....	81
5. Capítulo 5 – Conclusões	85
Conclusões.....	86
Sugestões para trabalhos futuros	89
Sugestões para trabalhos futuros	90
Referências bibliográficas	91
Referências	92
Apêndice	101
Decomposição dos espectros PL em diferentes temperaturas e energias de excitação	
102	

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da estrutura cristalina do metassilicato de cádmio a temperatura ambiente, obtida por meio do software VESTA, partindo dos dados cristalográficos de Weil, (2005).	5
Figura 2: Esquema representativos dos defeitos do tipo Frenkel a) e Schottky b) em sólidos iônicos.....	10
Figura 3: Possíveis mecanismos de luminescência em estruturas cristalinas. Autoria própria.	12
Figura 4: Representação esquemática das etapas na síntese sol-gel .Figura adaptada de (Tao e Pescarmona, 2018).	15
Figura 5: Esquema ilustrativo da reação de hidrólise parcial e completa no processo sol-gel com monômero de um alcóxido silano. Imagem adaptada de (Abreu, 2014).....	16
Figura 6: Esquema ilustrativo da reação de condensação com liberação de molécula de álcool e água. Imagem adaptada de (Abreu, 2014).	16
Figura 7: Representação esquemática da dependência na taxa de hidrólise e condensação para sistemas alcóxidos variando o valor do pH. Figura adaptada (Zha e Roggendorf, 1991).....	18
Figura 8: Efeitos do valor de pH na morfologia das partículas no processo sol-gel. Figura adaptada de (Cushing, Kolesnichenko e O'Connor, 2004).	19
Figura 9: Esquema da produção dos pós do CdSiO ₃	22
Figura 10: Representação esquemática da Difração de raios X em um cristal, segundo a lei de Bragg.	23
Figura 11: Imagem do microscópio JEOL (abaixo), o mesmo modelo utilizado nas medidas realizadas neste trabalho (Retirado de https://www.jeol.co.jp/ em 2022). Na imagem da esquerda temos uma representação dos componentes presentes na coluna de vácuo (Retirado de https://www.ligaconsultoriajr.com.br/post/___mev em 2022) e por fim, na direita a representação dos vários sinais produzidos por meio da interação do feixe de elétrons com a amostra (Morais et al., 2020).....	26
Figura 12: Arranjo e componentes ópticos presentes em um microscópio eletrônico de transmissão. Imagem adaptada de (Fultz e Howe, 2002).	28
Figura 13: Interação do feixe incidente com um sólido ilustrando o processo de absorção, transmissão e reflexão.	30
Figura 14: Arranjo experimental das medidas de absorção óptica, por meio de reflectância difusa.	31

Figura 15: Layout e elementos óticos da linha de luz TGM (acima), e na foto abaixo é possível observar a estação experimental em detalhes. (Imagens retiradas do site www.lnls.cnpem.br).	34
Figura 16: Esquema experimental do aparato de radioluminescência. Fótons de raios X são emitidos pelo tubo de raios X, chegando na amostra a qual absorve estes fótons e como consequência emite luz. O sinal luminescente emitido pela amostra é capturado pela fibra óptica e convertido para o espectrômetro.....	35
Figura 17: DRX dos pós produzidos com variação da quantidade de água destilada.	39
Figura 18: DRX dos pós produzidos variando o valor de pH durante o processo de síntese...40	40
Figura 19: Refinamento Rietveld dos dados obtidos por meio de DRX das amostras com diferentes valores de pH.	41
Figura 20: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 1.0.	44
Figura 21: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 3.0.	44
Figura 22: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 5.0.	45
Figura 23: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 7.0.	46
Figura 24: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 9.0.	46
Figura 25: Imagens de MET do CdSiO ₃ no pH 1,0.	48
Figura 26: Imagens de MET do CdSiO ₃ no pH 3,0.....	48
Figura 27: Imagens de MET do CdSiO ₃ no pH 5,0.....	49
Figura 28: Imagens de MET do CdSiO ₃ no pH 7,0.....	50
Figura 29: Imagens de MET do CdSiO ₃ no pH 9,0.....	50
Figura 30: Imagens de MET, onde é possível observar os planos cristalinos.	51
Figura 31: Espectros de absorção óptica do CdSiO ₃ produzidas com os diferentes valores de pH, obtidos por meio de absorbância.	52
Figura 32: Espectro de absorção óptica das amostras de CdSiO ₃ para o pH 1, 3, 5, 7 e 9 variando o tempo de irradiação por raios X nas amostras.	54
Figura 33: Variação do máximo da absorbância referente a banda em ~565 nm conforme a dose varia medidas para os diferentes valores de pH (1, 3, 5, 7 e 9).	55

Figura 34: Espectros de emissão e excitação na região UV-VUV do fósforo CdSiO ₃ preparados pelo método sol-gel variando o valor de pH a temperatura ambiente.	58
Figura 35: Espectros de emissão obtidos com excitação em 5,4 eV variando a temperatura de 62-298 K para amostra de pH a) 1,0, b) pH 7,0 e c) pH 9,0.....	59
Figura 36: Decomposição das curvas de emissão PL em termos da soma de quatro picos Gaussianos no domínio da energia para diferentes amostras e condições de medição. Para todas as figuras, os quatro picos são apresentados individualmente, bem como a curva ajustada que é resultante da soma dos quatro picos individuais. Também são apresentados o fator de correlação (R ²), que mede se o modelo é adequado para descrever os dados experimentais, e a soma reduzida dos resíduos quadráticos (χ_{red}^2), que mede a aderência do modelo aos dados experimentais.....	60
Figura 37: Posição, em energia, dos quatro picos obtidos a partir da decomposição das curvas de emissão PL em função da temperatura ao resfriar as amostras de 298k a 62k, para as amostras produzidas com pH 1,0 (a), pH 7,0 (b) e pH 9,0 (c).....	61
Figura 38: Posição, em energia, dos quatro picos obtidos a partir da decomposição das curvas de emissão PL experimentais em função da energia de excitação, para amostras nas seguintes condições de medição. (a) pH 1,0, T=62K, (b) pH 1,0, T=168K, (c) pH 1,0, T=298K, (d) pH 3,0, T=298K (e) pH 5,0, T=298K (f) pH 7,0, T=62K, (g) pH 7,0, T=168K, (h) pH 7,0, T=298K, (i) pH 9,0, T=62K, (j) pH 9,0, T=168K e (k) pH 9,0, T=298K.....	63
Figura 39: Gráficos da área relativa para cada canal luminescente presente no espectro de emissão medido em energia de excitação fixa (5,4 eV) quando a temperatura diminuiu em um intervalo de 298 K para 62 K, para as amostras produzidas com pH 1 (a), pH 7 (b) e pH 9,0 (c).	66
Figura 40: Área relativa de cada canal luminescente em função da energia de excitação para diferentes amostras e medidas em diferentes temperaturas. (a) pH 1,0, T= 62 K, (b) pH 1,0, T= 168 K, (c) pH 1,0, T=298 K, (d) pH 7,0, T= 62 K, (e) pH 7,0, T= 168 K, (f) pH 7,0, T=298 K, (g) pH 9,0, T= 62 K, (h) pH 9,0, T= 168 K, (i) pH 9,0, T=298 K.....	68
Figura 41: Efeito do pH das soluções iniciais na resposta luminescente do CdSiO ₃ à temperatura ambiente quando a amostra é excitada em 5,4 eV. (a) áreas relativas para cada canal luminescente em função do pH. (b) Área total sob as curvas de emissão da fotoluminescência. (c) Coordenadas cromáticas CIE das amostras produzidas em diferentes valores de pH.	76
Figura 42: Efeito da temperatura na resposta luminescente do CdSiO ₃ sintetizado em pH 1, 7 e 9, excitados a 5,4 eV. (a) Diagrama de cromaticidade CIE das amostras em função da	

temperatura para a amostra de pH 1,0. (b) Taxa de intensidade de fluorescência (FIR) calculada usando três combinações diferentes dos 4 picos de emissão, conforme foi explicado no texto para a amostra de pH 1,0. (c) Diagrama de cromaticidade CIE das amostras em função da temperatura para a amostra de pH 7,0. (d) Diagrama de cromaticidade CIE das amostras em função da temperatura para a amostra de pH 9,0.	81
Figura 43: Radioluminescência das amostras variando o pH.....	83
Figura 44: Sinal RL do CdSiO ₃ para as duas bandas luminescentes para as amostras de pH 1,0, 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0.	84
Figura 45: Decomposição das curvas de emissão em diferentes temperaturas para a amostra de pH 1,0, excitada em 5,4 eV.	103
Figura 46: Decomposição das curvas de emissão em diferentes temperaturas para a amostra de pH 7,0, excitada em 5,4 eV.	105
Figura 47: Decomposição das curvas de emissão em diferentes temperaturas para a amostra de pH 9,0, excitada em 5,4 eV.	106
Figura 48: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 1, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 62K.	110
Figura 49: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 1, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 168K.	113
Figura 50: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 1, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.	117
Figura 51: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 3, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.	120
Figura 52: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 5, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.	124
Figura 53: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 7, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 62K.	127
Figura 54: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 7, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 168K.	131
Figura 55: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 7, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.	134
Figura 56: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 9, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 62K.	138

Figura 57: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 9, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 168K.	141
Figura 58: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 9, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.	145

Lista de Tabelas

Tabela 1: Informações sobre relação entre algumas rotas de síntese e a luminescência intrínseca encontradas na literatura.	8
Tabela 2: Parâmetros estruturais obtidos por meio do Refinamento Rietveld para as amostras com variação de pH (1,0, 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0). Para todas as amostras a estrutura monoclinica foi encontrada.	42
Tabela 3: Posição média do pico (em eV), desvio padrão da posição do pico (em eV) e porcentagem de flutuação (expressa pela razão do desvio padrão para a posição média do pico) para cada um dos quatro picos de emissão obtidos através da decomposição das curvas experimentais para todas as amostras e em todas as temperaturas e energias de excitação medidas neste trabalho. Na coluna “condição de medida” está retratado o conjunto de espectros experimentais utilizados para calcular os valores médios.	64

Lista de abreviaturas e siglas recorrentes

AO: Absorção óptica

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

DRX: Difração de raios X

FE: Éxciton livre

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

PL: Fotoluminescência

RL: Radioluminescência

STE: Éxciton auto-armadilhado

STH: Buraco auto-armadilhado

TEOS: Tetraetilortosilicato

TL: Termoluminescência

UV: Ultravioleta

Vis: Visível

VUV: Ultravioleta de vácuo

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1.1 Introdução

A busca por novos materiais luminescentes ou aperfeiçoamento dos já existentes tem se tornando cada vez mais comum. Esses materiais conseguem converter alguns tipos de energia em emissão de luz, geralmente na região visível do espectro eletromagnético, embora possa ocorrer no ultravioleta ou no infravermelho. Fósforos estáveis com morfologia adequada e maior rendimento são os grandes responsáveis pela demanda desse tipo de materiais, já que eles podem ter diversas aplicações como: *display*, *lasers*, *LED*, cintiladores, indicadores de segurança, cerâmicas luminosas, tintas, memórias ópticas, decoração de ambientes, entre outros (Matsuzawa, 1996; Qu, Cao, Liu, Su e Wang, 2009; Qu, Cao, Liu, Su, Qu, *et al.*, 2009; Soppin e Manohara, 2021). Além disso, eles também são aplicados na área médica, para realização de imagens médicas, detectores de diâmetro de feixes e sistemas de segurança redundantes em salas de radioterapia e radiodiagnóstico (Macedo *et al.*, 2010).

Matrizes de silicatos podem apresentar fosforescência multicolorida e, geralmente, não reagem em ambientes alcalinos, ácidos ou até mesmo com o oxigênio, apresentando portanto, alta estabilidade química (Lei *et al.*, 2006; Soppin e Manohara, 2021; Zhang, Hong e Sun, 1999). O arranjo cristalino exibido pela matriz proporciona que este material incorpore diferentes dopantes, e assim aperfeiçoe suas propriedades luminescentes para que atenda as diferentes aplicações. Os diferentes íons terra-rara ou metais de transição fazem com que sejam criados níveis discretos de energia dentro do *bandgap* desses materiais, responsáveis por emissões em diferentes cores, ou ainda que a intensidade da fosforescência seja otimizada, com o aumento do tempo de vida da emissão (Brito *et al.*, 2012b; Jin-Yong e Ying-Liang, 2006; Kuang e Liu, 2006; Kuang, Liu e Lei, 2006; Lei *et al.*, 2004). Alguns autores afirmam a presença de três canais luminescentes envolvidos nos processos de emissão (Abreu *et al.*, 2013; Lai, Shenfeng; *et al.*, 2015; Lei *et al.*, 2003a; Liu *et al.*, 2005), enquanto outros autores citam apenas dois canais luminescentes (Jin-Yong e Ying-Liang, 2006; Kuang e Liu, 2006).

A maioria dos estudos sobre o CdSiO_3 foram baseados na síntese do estado sólido. No entanto, também existem trabalhos que empregaram a síntese por sol-gel, combustão e sal fundido (Manjunatha *et al.*, 2012; Qu, Cao, Liu, Su e Wang, 2009; Qu, Cao, Liu, Su, Qu, *et al.*, 2009; Santana *et al.*, 2011). Entretanto, poucos trabalhos discutem a influência do método de síntese na luminescência intrínseca do CdSiO_3 . Geralmente essa luminescência é atribuída a

vacâncias de cádmio e oxigênio. No entanto, não existem evidências diretas que atestem o envolvimento desses defeitos na emissão de luz (Jin-Yong e Ying-Liang, 2006; Lei *et al.*, 2004).

Neste trabalho, foi realizado um estudo sistemático do efeito do pH durante o processo de síntese sol-gel discutindo como este fator pode influenciar na luminescência intrínseca e na morfologia dos pós cerâmicos. Através da variação de pH foi possível obter a fase única do CdSiO₃ e variar a intensidade luminescente, bem como a cor de emissão sem a necessidade de utilizar íons dopantes. Foram realizadas medidas de caracterização estrutural, microestrutural e óptica. Além disso, medidas de fotoluminescência em baixas temperaturas comprovaram diretamente a existência de 4 canais de emissão PL no material não-dopado, sendo que, pelo menos um canal de emissão está diretamente relacionado ao éxciton auto aprisionado (STE), fato este que não havia sido mostrado na literatura.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização estrutural e óptica do metasilicato de cádmio não dopado. Investigando a influência da variação do pH nos mecanismos de luminescência intrínseca e como ele pode modificar as propriedades ópticas e estruturais visando a otimização da luminescência.

1.2.2 Objetivos específicos

- Obter a fase única do CdSiO₃ usando o método sol-gel e variando o pH da solução de partida;
- Investigar como a variação do pH influencia na formação da fase cristalina;
- Identificar os defeitos mais prováveis que causam a luminescência intrínseca e como esses defeitos podem estar relacionados com a variação do pH.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Metasilicato de Cádmi

Os compostos cristalinos do sistema CdO – SiO₂ podem ser encontrados na forma de três compostos principais diferentes e estáveis a temperatura ambiente: CdSiO₃, Cd₂SiO₄ e Cd₃SiO₅. Estes três compostos são cristalizados a temperaturas que variam de 800 à 1200 °C sendo que as estequiometrias mais ricas em cádmio possuem temperatura de cristalização menores. Esses materiais possuem estruturas semelhantes às apresentadas pelos CaSiO₃, Na₂SiO₄ e, Ca₃SiO₅, respectivamente (Abreu, 2014; Glasser e Glasser, 1964; Miletich, Seifert e Angel, 1998; Weil, 2005). Na fase CdSiO₃, o material apresenta luminescência persistente, fato que atrai o interesse em áreas acadêmicas e industrial visando possíveis aplicações em sinalização de emergência, decoração de ambientes, cerâmicas luminosas, dentre outras (Brito *et al.*, 2012a; Jain *et al.*, 2016; Li, Gecevicius e Qiu, 2016; Martins e Isolani, 2005).

O metasilicato de cádmio (CdSiO₃) apresenta estrutura cristalina monoclinica do tipo parawollastonita, pertencente ao grupo espacial *P*₂₁/*c* (Weil, 2005). A Figura 1 mostra a representação da estrutura cristalina monoclinica do CdSiO₃, obtida com o auxílio do programa VESTA (Momma e Izumi, 2008), utilizando os dados cristalográficos disponíveis no *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), com *collection code* de número 170703 (Weil, 2005). Esta estrutura cristalina é formada por octaedros de CdO₆, onde os íons de Cd²⁺ estão ligados a seis íons de O²⁻ formando um arranjo octaédrico distorcido. A rede octaédrica é conectada a tetraedros de SiO₄. Na literatura, são observados três sítios não equivalentes de Cd²⁺ e de Si⁴⁺ para o CdSiO₃ (Glasser e Glasser, 1964; Weil, 2005).

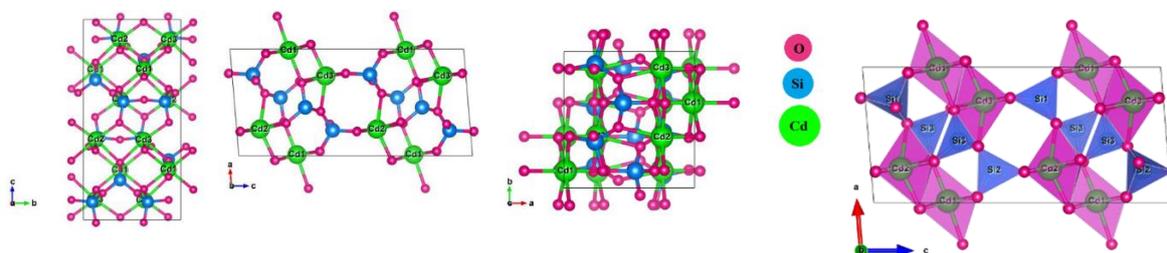


Figura 1: Representação da estrutura cristalina do metassilicato de cádmio a temperatura ambiente, obtida por meio do software VESTA, partindo dos dados cristalográficos de Weil, (2005).

É notável o grande interesse por amostras de CdSiO₃ dopadas. A maioria dos estudos sobre o metasilicato de cádmio recorreram à síntese do estado sólido (Gomes *et al.*, 2020; Kuang e Liu, 2006; Lai *et al.*, 2014; Lai, S. *et al.*, 2015; Lai, Shenfeng; *et al.*, 2015; Lei *et al.*, 2004; Qu *et al.*, 2010; Qu, Cao, Liu e Su, 2012a; Qu, Cao, Liu, Su e Wang, 2009; Yang *et al.*, 2014), a qual é um método relativamente simples, mas que possui as desvantagens do alto consumo de energia e formação de fases cristalinas não-homogêneas. Porém, essa rota de síntese mostrou-se eficiente com relação à formação da fase cristalina, bem como na criação de defeitos intrínsecos responsáveis pela luminescência da matriz. Também foram utilizadas rotas químicas, como o método de combustão (Lai, Shenfeng; *et al.*, 2015; Manohara *et al.*, 2014, 2015; Nagabhushana *et al.*, 2014; Shivakumara *et al.*, 2018; Soppin e Manohara, 2021) e o processo sol-gel para obtenção do CdSiO₃ (Farias *et al.*, 2018; Qu, Cao, Liu e Su, 2012b; Qu, Cao, Liu, Su, *et al.*, 2012; Qu, Cao, Liu, Su, Qu, *et al.*, 2009). As principais vantagens do método sol-gel são a homogeneidade dos precursores, diminuindo a probabilidade de formação de pós-aglomerados, como também a possibilidade de controlar diferentes parâmetros durante a síntese. Um desses parâmetros é o pH do sol de partida, sendo possível estudar a influência dessa variável nas propriedades ópticas, o que ainda é pouco explorado, bem como averiguar o efeito do pH de partida na morfologia das partículas.

Como citado anteriormente, muitos dos trabalhos publicados na literatura sobre a luminescência do CdSiO₃ estão relacionados à luminescência extrínseca devido aos íons dopantes, para os quais investigam-se a variação da cor de emissão, otimização da intensidade da fosforescência, bem como o aumento do tempo de vida da emissão (Abreu *et al.*, 2013; Basavaraj *et al.*, 2017; Feng *et al.*, 2016; Jin-Yong e Ying-Liang, 2006; Lai *et al.*, 2014; Lai, S. *et al.*, 2015; Lei *et al.*, 2003b; Liu *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2014). Apenas uma quantidade limitada de trabalhos cita a luminescência intrínseca do CdSiO₃. E, como pode ser visto na Tabela 1, a quantidade de bandas de emissão, bem como os defeitos responsáveis por tais emissões, ainda não são bem compreendidos. Nota-se que em alguns trabalhos são citadas uma, duas e até mesmo três bandas podendo estas serem sobrepostas formando uma larga banda para comprimentos de onda menores na emissão, não sendo um consenso o real número de centros luminescentes no CdSiO₃. Os canais luminescentes mais citados estão localizados em 400, 467 e 560 nm (Lei *et al.*, 2003b; Liu *et al.*, 2005). O centro luminescente responsável pela emissão azul-violeta no CdSiO₃ não dopado (~400 nm) pode ser relacionado à criação de éxciton auto aprisionados na rede cristalina, também conhecidos com STE (*Self-trapped excitons*), que são pares elétron-buracos ligados por meio da interação Coulombiana (Kuang, Liu e Lei, 2006).

Também é conhecido que a variação do valor do pH durante a síntese tem influência direta nas intensidades de cada canal luminescente de maneira a torná-la controlável em termos de cor de emissão (Farias *et al.*, 2018). Os possíveis defeitos associados à luminescência intrínseca do CdSiO₃ são vacâncias de cádmio, oxigênio intersticial, vacâncias de oxigênio e defeitos relacionados a rede de silício (Farias *et al.*, 2018; Kuang e Liu, 2006; Lai *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2014). Dessa maneira, as vacâncias de cádmio atuam como centro de aprisionamento de buracos e as vacâncias de oxigênio agiram como possíveis centros de aprisionamento de elétrons, em que essas últimas são características de compostos silicatos (Lei *et al.*, 2003b; Liu *et al.*, 2005). Todavia, estudos sobre os centros luminescentes do CdSiO₃ ainda são limitados e sem muitas informações sobre os centros emissores.

No entanto, o que é comum em todos estes trabalhos é que não são fornecidas evidências experimentais diretas de que um determinado defeito é responsável por um determinado canal de emissão na amostra não-dopada e as atribuições dos possíveis mecanismos de emissão são feitos por comparações ou por argumentos de plausibilidade e mais como hipóteses de trabalho do que como afirmações realmente comprovadas. Existem algumas evidências indiretas de que vacância de Cd e, por conseguinte, vacâncias de O, devem ter participação nos mecanismos de emissão luminescentes. Vale a pena mencionar que esse fato não desabona os trabalhos existentes da literatura. Muito pelo contrário já que com base nessas hipóteses de trabalhos que foi possível a realização do presente projeto. Além do mais, muitos dos trabalhos de estudam a luminescência do CdSiO₃ estão dedicados ao efeito dos dopantes, considerando a grande diversidade de cores de emissão e tempos de vida relatados relacionados com a luminescência extrínseca, o que permite propor diferentes tipos de aplicações.

Tabela 1: Informações sobre relação entre algumas rotas de síntese e a luminescência intrínseca encontradas na literatura.

Amostra	Rota de produção	Quantidades de bandas de emissão	Referência
CdSiO ₃ CdSiO ₃ :TR ³⁺	Estado sólido 1050°C/3h	380, 467 e 560 nm	(Lei <i>et al.</i> , 2003b)
CdSiO ₃ :Sm ³⁺	Estado sólido 1050°C/5h	400 nm	(Lei <i>et al.</i> , 2004)
CdSiO ₃ CdSiO ₃ :TR ³⁺	Estado sólido	380, 467 e 560 nm	(Liu <i>et al.</i> , 2005)
CdSiO ₃ :Pr ³⁺	Estado sólido 1050°C/3h	402 e 560 nm	(Kuang e Liu, 2006)
CdSiO ₃ :In ³⁺	Estado sólido 1050°C/3h	435 e 560 nm	(Jin-Yong e Ying-Liang, 2006)
CdSiO ₃	Método de vapor-fase modificado 800°C	358, 396 e 476 nm	(Shi <i>et al.</i> , 2008)
CdSiO ₃ CdSiO ₃ :Mn, Ni, Cr	Estado sólido 1000°C/8h	420, 496 e 591 nm	(Abreu <i>et al.</i> , 2010, 2013)
CdSiO ₃ : Mn ²⁺ , TR ³⁺ (TR = Tb, Eu, Nd)	Sol-gel 1050°C/10h	Mais que duas bandas entre 400-700 nm	(Qu, Cao, Liu, Su, <i>et al.</i> , 2012)
CdSiO ₃ : Bi, Dy	Estado sólido 1000°C/3h	580 nm	(Lai <i>et al.</i> , 2014)
CdSiO ₃ : Bi ³⁺	Estado sólido 1050°C	437 nm	(Lai <i>et al.</i> , 2014)

CdSiO ₃ : Bi, Zr	Estado sólido 1000°C	580 nm	(Lai, S. <i>et al.</i> , 2015)
CdSiO ₃	Sol-gel 1000°C	406, 490 e 590 nm	(Lai, S. <i>et al.</i> , 2015)
CdSiO ₃	Combustão 500°C	347-472 nm, 509 e 530 nm	(Shivakumara <i>et al.</i> , 2018)
CdSiO ₃ : Gd, Ni, Cr	Estado sólido 1000°C/8h	403, 482 e 598 nm	(Gomes <i>et al.</i> , 2020)
CdSiO ₃	Sol-gel 1000°C/3h	356, 403, 466 e 590 nm	Presente trabalho

2.2 Defeitos em sólidos

Um sólido cristalino é formado por íons, moléculas ou átomos que são distribuídos periodicamente em uma estrutura tridimensional que se repete infinitamente (Callister, 2000). Porém, essa definição vale para um sólido ideal. Em um cristal real ocorrem imperfeições conhecidas como defeitos na rede cristalina. Existem dois tipos de defeitos em sólidos cristalinos: os defeitos pontuais e os defeitos extensos. No primeiro caso, eles estão localizados nos sítios atômicos e, no segundo caso, eles envolvem linhas ou planos atômicos. Neste trabalho, serão apenas sinalados os defeitos pontuais, que podem ser classificados como defeitos intrínsecos e extrínsecos, os quais permitem a origem de propriedades interessantes nos diferentes tipos de materiais. Os defeitos extrínsecos são formados por meio de adição intencional de íons dopantes ou acidental de impurezas que não fazem parte dos elementos constituintes da matriz (McKeever, 1985). Os defeitos intrínsecos são aqueles causados por elementos que já existem dentro da matriz cristalina, eles são termicamente ativados podendo ser do tipo Frenkel, Schottky e pseudo-Schottky.

Neste trabalho, serão explanados defeitos pontuais do tipo vacâncias e intersticiais, para padronizar a nomenclatura dos principais tipos de defeitos, a notação utilizada foi a de Kröger

- Vink (Kroger e Vink, 1956). Nas Figura 2 temos a representação de como esses defeitos aparecem em um sólido cristalino. Na Figura 2a) vemos o defeito do tipo Frenkel, o qual é formado a partir da inserção intersticial de um cátion deixando uma subsequente vacância. Na Figura 2b) temos a representação do defeito do tipo Schottky, que é formado por um par de vacâncias em razão estequiométrica de um cátion e um ânion (Callister, 2000).

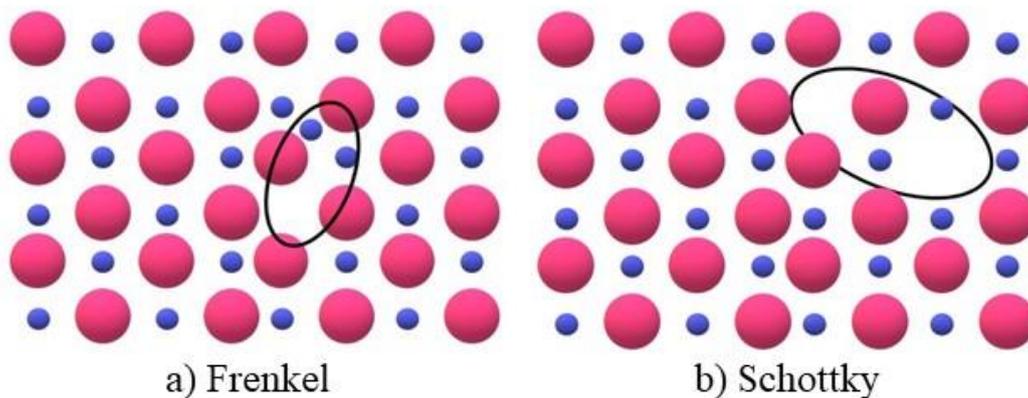


Figura 2: Esquema representativos dos defeitos do tipo Frenkel a) e Schottky b) em sólidos iônicos.

O CdSiO_3 apresenta luminescência intrínseca, e os defeitos mais citados na literatura como responsáveis pela presença da luminescência estão relacionados as vacâncias de cádmio (V_{Cd}'') e vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$), sendo a evidência experimental mais forte observada quando o CdSiO_3 é produzido em atmosfera saturada de cádmio, induzindo a redução da deficiência de CdO que ocorreria naturalmente na matriz, havendo uma diminuição da intensidade na emissão fotoluminescente (Farias *et al.*, 2018). Variações nos parâmetros de síntese como, por exemplo, temperaturas e tempos de calcinação, variação do valor do pH, irradiação, entre outros, podem favorecer a existência, transformação ou até mesmo a aniquilação de alguns tipos de defeitos (Jain *et al.*, 2016; O'Reilly e Robertson, 1983; Trukhin *et al.*, 2014, 2015; Weeks, 1956).

2.3 Luminescência

Originária do Latim, a palavra “*luminescentz*” (*lúmen* = luz) foi usada pela primeira vez pelo físico historiador Eilhardt Wiedemann no ano de 1888 (Tilley, 2010; Valeur e Berberan-Santos, 2012). Luminescência é o nome dado ao fenômeno que envolve a emissão de radiação na faixa espectral do ultravioleta, visível ou infravermelho após absorver energia. Este fenômeno é diferente da radiação de corpo negro, que é oriundo da temperatura, não havendo necessidade de ser estimulada anteriormente (Valeur e Berberan-Santos, 2012). Esse fenômeno é observado em materiais orgânicos e inorgânicos.

A luminescência pode ser classificada conforme o tipo de fonte de excitação ou estímulo aplicado. Nesse esquema de subdivisão, temos a Fotoluminescência (excitação com fótons no IR próximo, visível ou UV), Radioluminescência (excitação com radiação ionizante como por exemplo, Raios X, α , β , γ), Termoluminescência (resultado na estimulação térmica), Catodoluminescência (excitação com feixe de elétrons, também conhecidos como raios catódicos), Eletroluminescência (excitada ou estimulada quando corrente elétrica percorre o material), Bioluminescência (quando a excitação vem de processos químicos associados a mecanismos biológicos) e Quimioluminescência (quando a energia de excitação é originária de reações químicas) (Lumb, 1978). Assim, um material luminescente nada mais é do que um material que consegue converter esses tipos de energia citadas acima em radiação eletromagnética (Blasse, G., Grabmaier, 1994; Valeur e Berberan-Santos, 2012), sendo o comprimento de onda emitida uma característica do material, que pode não ter relação com a radiação incidente.

Em escala de energia, os dois últimos estados que o elétron pode ocupar em um sólido cristalino isolante e/ou semicondutor, são conhecidos com banda de valência e condução. Elas são definidas como a última banda de energia preenchida por elétrons com estados ligados à rede cristalina (banda de valência - BV) e a primeira banda de energia com estados disponíveis para serem ocupados por elétrons (banda de condução - BC). Entre a banda de valência e a banda de condução fica localizada a banda proibida, que é a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, conhecida como energia de gap (E_g) (Ayvacikli, Ege e Can, 2011). Essas bandas estão representadas na Figura 3.

Os modelos gerais que descrevem a emissão de luz usualmente iniciam-se com a excitação, quando um fóton é absorvido pela amostra e a energia é entregue a um elétron que é promovido da banda de valência para a banda de condução deixando um buraco na banda de valência. O elétron nesse estado de maior energia pode voltar para a banda BV e emitir um

fóton, como descrito pela rota (a) da Figura 3. Na rota (b) temos a recombinação radiativa de um par elétron-buraco; em (c) é apresentada a transição entre os níveis criados por impurezas na banda proibida; em (d) temos a transição entre as bandas, porém ocorre um atraso devido à captura do portador em um nível metaestável, e por fim, ocorre em (e) a transferência de energia entre os níveis de um íon doador e um íon receptor (Capelletti, 2005).

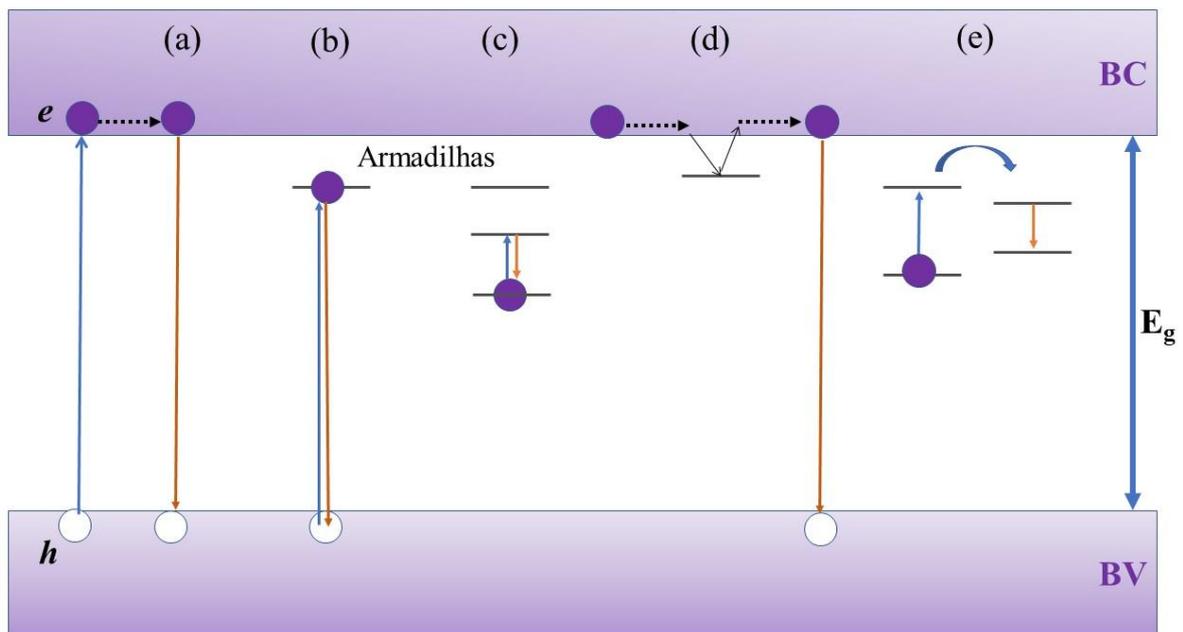


Figura 3: Possíveis mecanismos de luminescência em estruturas cristalinas. Autoria própria.

Existem três processos luminescentes que são concorrentes entre si, segundo as regras espectroscópicas: a fluorescência, fosforescência e a luminescência persistente, que também é conhecida como “*afterglow*”, ou luminescência tardia. A fluorescência apresenta tempos de decaimento relativamente rápidos, cerca de dezenas de nanossegundos, pois estão relacionados à transições permitidas por regras de seleção (Gaft, Reisfeld e Panczer, 2005). Para a fosforescência, as transições acontecem entre estados de multiplicidade de spin total diferentes, fazendo-se necessário a mudança de estado do spin total e, por este motivo, são conhecidos como transições proibidas pelas regras espectroscópicas. No caso da luminescência persistente, a emissão esperada é retardada durante o processo, já que os portadores podem ficar presos em armadilhas, fazendo com que o tempo de emissão seja mais longo do que na fluorescência e

usualmente mais longos também que no caso da fosforescência. A profundidade e a seção de choque das armadilhas irão definir o tempo de emissão, que podem ser desde algumas dezenas de ms até horas, após a excitação. A temperatura na qual a amostra é mantida é um outro fator que influencia fortemente os processos de persistência luminosa (Rodrigues, Hölsä, Carvalho, *et al.*, 2014; Ryu e Bartwal, 2013).

2.4 Cintiladores

Materiais cintiladores são aqueles que conseguem converter radiação ionizante em emissões na faixa que compreende na região do ultra violeta, visível ou infravermelho (Knoll, 2010). Pode-se dizer que os cintiladores tiveram grande influência para o desenvolvimento da física moderna, pois foi por meio da observação da cintilação de uma tela de sulfeto de zinco que permitiu a Ernest Rutherford observar as partículas α (Lecoq *et al.*, 2006). O desenvolvimento da física experimental, e com a ocorrência de fotomultiplicadoras (PMT) deixou claro que os materiais com propriedades cintiladoras são ideais para aplicação em dispositivos detectores de partículas elementares (Lecoq *et al.*, 2006). Esta propriedade pode ser encontrada em materiais orgânicos, inorgânicos (Bell, 1948; Collins e Hoyt, 1948; Kallmann, 1949), fluídos (Kallmann, 1950; Kallmann e Furst, 1950, 1951a; b), gases (Reynolds, 1950; Swank, 1954) e em compostos poliméricos (Schorr e Torney, 1950).

Durante o processo de interação da radiação com a matéria, ocorre transferência de energia para os átomos ou íons presentes no material. A energia absorvida pode causar dois efeitos diferentes: a excitação, na qual o elétron deixa a banda de valência e passa a ocupar um nível diferente de energia; e a ionização que ocorre quando a energia recebida é grande o suficiente para arrancar um elétron localizado nas camadas mais internas do átomo ou molécula (Blasse, G., Grabmaier, 1994).

Para um cintilador ser considerado ideal, ele deve obedecer a algumas características específicas, no entanto, não existe um cintilador ideal, que seja o melhor em todas as áreas. Sendo assim, deve-se priorizar algumas características conforme a aplicação desejada. Ou seja, o cintilador deve realizar uma conversão eficiente de energia, ter uma boa proporcionalidade entre energia de fótons absorvidos e quantidade de fótons gerados, transparência aos fótons gerados, emissão de curta duração, possibilidade de fabricação em diversos formatos e tamanhos para ser possível se adequar aos diferentes sistemas de detecção (Knoll, 2010).

2.5 Síntese Sol-Gel

Em meados dos anos 1800, os estudos realizados em sílica gel por Ebelman e Graham deram início ao processamento sol-gel de cerâmicas inorgânicas e materiais vítreos. Foram observados que a hidrólise do Tetraetilortosilicato (TEOS) sob condições ácidas produzia um material do tipo vidro. No entanto, tempos de secagem maiores que um ano eram necessários a fim de evitar que os géis de sílica fraturassem em um pó fino, o que não despertava muito interesse tecnológico (Hench e West, 1990). Contudo, a partir de 1950, foi reconhecido que o método sol-gel tinha potencial de melhorar a homogeneidade química em géis coloidais, podendo ser utilizados para sintetizar diferentes óxidos, como, por exemplo, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , entre outros (Hench e West, 1990). A partir de então, Stöber et al (Stöber, Fink e Bohn, 1968) mostrou que usando amônia como um catalisador para a reação de hidrólise do TEOS, se fazia possível controlar o tamanho e morfologia das partículas de sílica (Hench e West, 1990; Stöber, Fink e Bohn, 1968).

A química do processo sol-gel tem como base as reações de polimerização inorgânica, nos quais os precursores normalmente utilizados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. A síntese sol-gel é dividida em estágios representados na Figura 4. No primeiro estágio, temos a formação do sol, que é quando as partículas sólidas coloidais com dimensões que variam entre 1 e 100 nm permanecem suspensas pelo movimento browniano quando dispersas em um fluido. Em seguida, essas partículas coloidais se agregam formando uma estrutura tridimensional rígida de cadeias poliméricas que retém o fluido aumentando sua viscosidade. Posteriormente, ocorre o envelhecimento do gel, no qual as reações de policondensação continuam acontecendo até que o gel se transforme em um sólido denso, e por consequência ocorre a contração da rede do gel e expulsão do solvente de dentro dos poros do gel. Em seguida o gel é seco quando a água e os líquidos voláteis são removidos do gel. Neste momento, ocorrem mudanças estruturais, se o gel for seco por meio da evaporação térmica sob condições normais de temperatura e pressão, o produto restante é chamado de xerogel (Cushing, Kolesnichenko e O'Connor, 2004; Zha e Roggendorf, 1991).

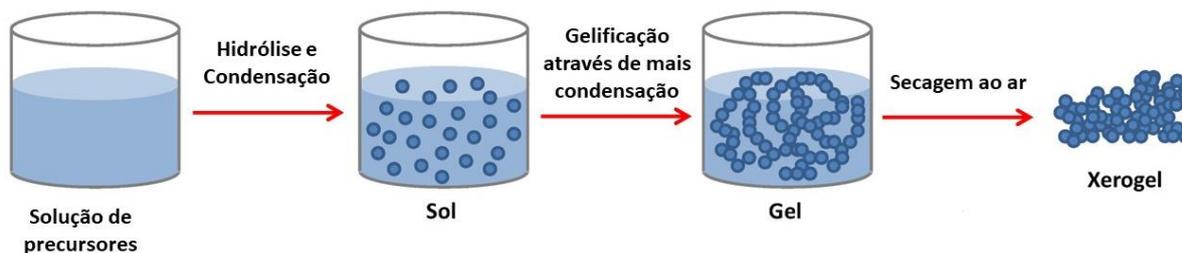


Figura 4: Representação esquemática das etapas na síntese sol-gel. Figura adaptada de (Tao e Pescarmona, 2018).

Conhecendo os estágios da síntese sol-gel, podemos entender melhor as etapas de hidrólise e condensação que são de extrema importância neste tipo de síntese. Essa discussão será feita com base em um alcóxissilano $\text{Si}(\text{OR})_4$ que é um dos precursores utilizados neste trabalho. A hidrólise de um alcóxissilano ocorre quando o TEOS entra em contato com a água formando assim ligações Si-OH , em que ocorre a ligação do átomo de silício ao íon de hidroxila. A hidrólise pode ser parcial ou completa, e isto é influenciado pela quantidade de água ou de um catalisador ácido ou básico, onde os grupos O-R são substituídos por hidroxilas (Chang e Ring, 1992; Danks, Hall e Schnepf, 2016; Guglielmi e Carturan, 1988; Zha e Roggendorf, 1991).

Em seguida, ocorre a condensação, onde os grupos silanóis se ligam formando uma grande cadeia com ligações do tipo siloxano (Si-O-Si) podendo liberar uma molécula de álcool quando os grupos são derivados de uma hidrólise parcial, ou uma molécula de água, quando são derivados de uma hidrólise completa (Carter e Norton, 2007; Zha e Roggendorf, 1991). Esta reação representada na Figura 6.

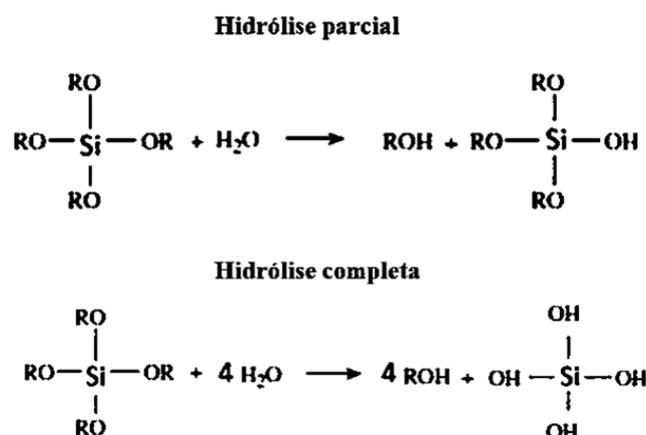


Figura 5: Esquema ilustrativo da reação de hidrólise parcial e completa no processo sol-gel com monômero de um alcóxido de silício. Imagem adaptada de (Abreu, 2014).

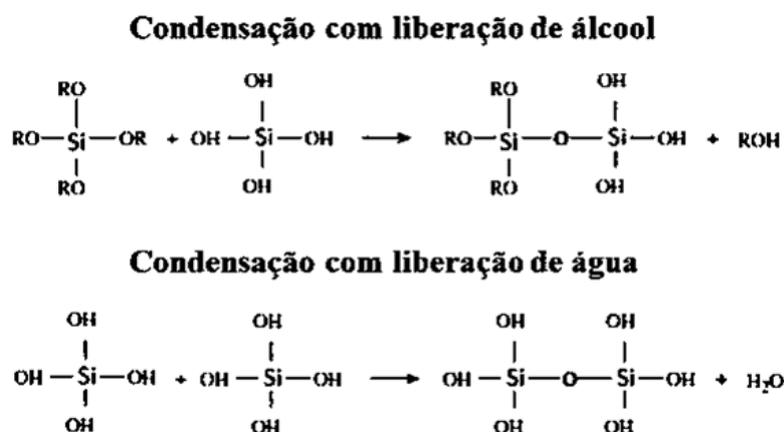


Figura 6: Esquema ilustrativo da reação de condensação com liberação de molécula de álcool e água. Imagem adaptada de (Abreu, 2014).

Esses processos de hidrólise e condensação do TEOS podem ter sua velocidade variada conforme são usados catalisadores, pois a cinética das reações de hidrólise e condensação têm dependência direta com o pH da solução. Para o caso do pH ácido, o grupo alcóxido pode receber um próton, já que um ácido é uma molécula ou íon capaz de doar um próton para uma outra substância e, em seguida, quando uma molécula de água reagisse com o silício teria como

consequência uma substituição nucleofílica, o que liberaria uma molécula de água e geraria um grupo silanol (Si-OH) o que é esperado no final da reação de hidrólise. É importante ressaltar que esta reação também tem grande influência do grupo -OR (Cihlář, 1993; Danks, Hall e Schnepf, 2016; Sakka e Kamiya, 1982; Silva e Airoidi, 1997). Todavia, para o meio neutro ou alcalino, a reação de hidrólise envolve o ataque nucleofílico de um grupo silanol deficiente de um próton, formando assim uma ligação em ponte entre silício-oxigênio (Si-O⁻) (Farias, 2018).

Alguns parâmetros de síntese podem favorecer as reações de hidrólise e condensação, entre eles estão o tipo de precursor utilizado, a razão molar de água e TEOS empregada nas amostras, tipo de catalisador, a temperatura e, por fim, o valor de pH (Chang e Ring, 1992; Cihlář, 1993; Danks, Hall e Schnepf, 2016; Guglielmi e Carturan, 1988; Sakka e Kamiya, 1982; Schmidt, Scholze e Kaiser, 1984; Silva e Airoidi, 1997; Zha e Roggendorf, 1991).

O tipo de precursor está relacionado às reações de hidrólise e condensação por meio de efeitos estéricos e indutivos, em que o primeiro influencia na estabilidade hidrolítica, tal que o aumento do tamanho da cadeia ou qualquer ramificação do grupo alcóxido faz com que haja uma redução da taxa de hidrólise dos alcóxidos; enquanto os efeitos indutivos dos substituintes ligados ao átomo de silício podem influenciar nos estados de transição durante as reações (Danks, Hall e Schnepf, 2016; Guglielmi e Carturan, 1988; Zha e Roggendorf, 1991). No caso da razão molar entre água e TEOS, define que quanto mais água disponível, mais rápido será o tempo de gelificação e, como visto na Figura 5, o aumento da quantidade de água beneficia a reação de hidrólise. O catalisador acelera e aumenta a probabilidade de hidrólise completa. No entanto, ela ainda pode ocorrer sem a adição desse, sendo que o catalisador não altera a composição química dos reagentes nem dos produtos envolvidos. Outro fator importante a mencionar é que a reação de hidrólise é afetada pela força e concentração do ácido ou base envolvidos no processo. A temperatura empregada pode acelerar os processos envolvidos (Chang e Ring, 1992; Cihlář, 1993; Danks, Hall e Schnepf, 2016; Guglielmi e Carturan, 1988; Sakka e Kamiya, 1982; Schmidt, Scholze e Kaiser, 1984; Silva e Airoidi, 1997; Zha e Roggendorf, 1991).

O pH tem a capacidade de modificar a microestrutura e as propriedades dos géis devido às alterações causadas nas reações de hidrólise e condensação que podem ser melhor observados na Figura 7. O mínimo da taxa média de condensação à base de silício ocorre para valores de pH em torno de 1,5 - 2, que é próximo ao ponto isoelétrico da sílica. No caso de valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, a hidrólise parcial é favorecida e a solubilidade da

sílica é muito baixa, favorecendo a reação de condensação entre grupos silanol protonados e espécies neutras, o que consequentemente proporciona uma rede pouco ramificada de cadeias lineares. Nesse caso, as partículas possuem dimensões pequenas (Chang e Ring, 1992; Cihlár, 1993; Danks, Hall e Schnepf, 2016; Guglielmi e Carturan, 1988; Sakka e Kamiya, 1982; Schmidt, Scholze e Kaiser, 1984; Silva e Airoidi, 1997; Zha e Roggendorf, 1991). Para os valores de pH que são ácidos, mas estão acima do ponto isoelétrico, há um aumento da velocidade da taxa condensação (linha azul na Figura 7) que é induzido pelo aumento da concentração de OH^- . O aumento do pH favorece o crescimento de partículas pois são formadas cadeias ramificadas e redes com alta densidade de ligações cruzadas, proporcionando partículas aglomeradas (Chang e Ring, 1992; Cihlár, 1993; Danks, Hall e Schnepf, 2016; Guglielmi e Carturan, 1988; Sakka e Kamiya, 1982; Schmidt, Scholze e Kaiser, 1984; Silva e Airoidi, 1997; Zha e Roggendorf, 1991). No caso do pH neutro é encontrada a menor velocidade de hidrólise e se aproxima do máximo da taxa de condensação. Conforme o pH aumenta, tornando-se básico, as partículas vão se tornando cada vez maiores, isto ocorre devido à adição de monômeros nas partículas mais condensadas (Chang e Ring, 1992; Cihlár, 1993; Danks, Hall e Schnepf, 2016; Guglielmi e Carturan, 1988; Sakka e Kamiya, 1982; Schmidt, Scholze e Kaiser, 1984; Silva e Airoidi, 1997; Zha e Roggendorf, 1991). O efeito do pH na morfologia das partículas pode ser observado na Figura 8.

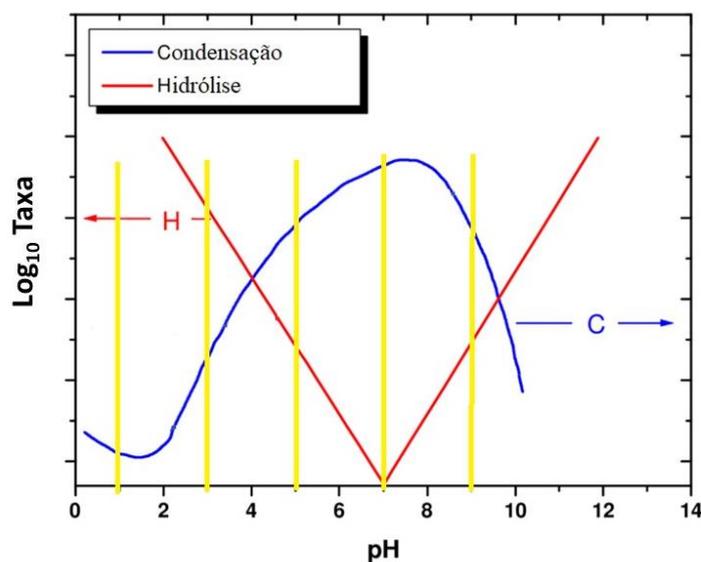


Figura 7: Representação esquemática da dependência na taxa de hidrólise e condensação para sistemas alcóxidos variando o valor do pH. Figura adaptada (Zha e Roggendorf, 1991).

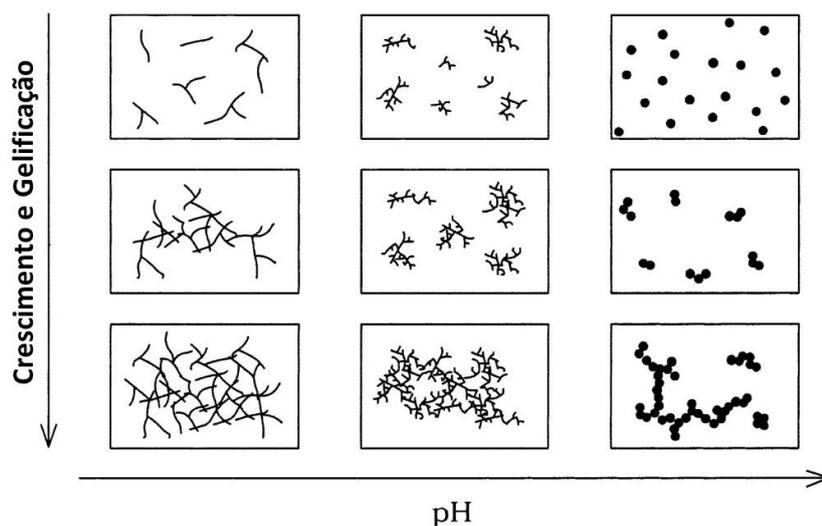


Figura 8: Efeitos do valor de pH na morfologia das partículas no processo sol-gel. Figura adaptada de (Cushing, Kolesnichenko e O'Connor, 2004).

A rota de síntese sol-gel tem como vantagens a utilização de temperaturas de calcinação relativamente baixas quando se compara com as rotas de síntese do estado sólido, hidrotermal convencional, entre outros, reduzindo a probabilidade de contaminação durante o processo de síntese, aumentando o grau de pureza, apresenta boa homogeneidade, além de permitir a produção de nanopartículas (Zha e Roggendorf, 1991). No entanto, algumas desvantagens podem ser observadas, como, por exemplo o alto custo de alguns precursores, alto grau de aglomerados, liberam resíduos tóxicos e dificuldade de reprodutibilidade se não seguir rigorosamente as instruções para os diferentes tipos de materiais, pois é um processo de síntese com diversos passos além da possibilidade de variar pH, tipo de catalisador, tipo de precursor dentre outros (Livage, Henry e Sanchez, 1988).

Contudo, aplicações em diversas áreas na indústria são relatadas de produtos provenientes da rota sol-gel, entre elas estão materiais com funções ópticas (cristal fotônico, célula solar, sensores ópticos e químicos), mecânicas (Vidro-cerâmica, cerâmicas resistentes, aluminas para abrasivos), térmicas (cerâmicas refratárias, fibras refratárias, isolamento térmico), químicas (proteção contra corrosão, passivação de semicondutores, catalisadores e membranas), eletrônicas (capacitor, eletrodo transparente, transdutor piezoelétrico) e bioquímicas (atividade biocatalítica, compostos antibacterianos, biosensores) (Mackenzie, 1988; Sakka, 2005).

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 *Produção das amostras*

Neste foram produzidas amostras do CdSiO_3 não dopadas, utilizando o método de síntese sol-gel convencional. Durante a preparação, foram observadas algumas variáveis, entre elas a quantidade de água destilada utilizada durante a síntese e o valor de pH. As amostras foram produzidas no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe.

Como precursores foram utilizados óxido de cádmio (CdO ; Vetec, 99,5%) como fonte de Cd e o Tetraetilortosilicato [TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; Aldrich, 98%] (Farias *et al.*, 2018; Qu, Cao, Liu e Su, 2012b; Qu, Cao, Liu, Su e Wang, 2009; Qu, Cao, Liu, Su, Qu, *et al.*, 2009) como fonte de Si, que é comum para a síntese de silicatos usando o método sol-gel. Quando o TEOS é o precursor, é necessário usar um solvente alcoólico. No nosso caso, utilizamos o álcool etílico. É importante pontuar que o TEOS não deve entrar em contato direto com água pois a hidrólise acontece quase que instantaneamente (Guglielmi e Carturan, 1988).

Inicialmente, foi dissolvido 0,6805 g de CdO em 5 ml de ácido nítrico em um béquer. Para simplificar, chamaremos de solução 1. Em um segundo béquer, foram adicionados 1,25 ml de TEOS a 5 ml de álcool etílico, chamada de solução 2. Essas soluções ficaram sob agitação magnética por 30 min, e só então a solução 1 foi adicionada na solução 2. A partir deste momento, a solução continuou sob agitação magnética em temperatura ambiente por 4 h e foi averiguado neste momento o $\text{pH} = 1,0$. A temperatura foi então aumentada para $80\text{ }^\circ\text{C}$. Após 10 min, começou a ocorrer uma reação parecida com a síntese por combustão, em que gases de coloração amarelada (provavelmente NO_2) foram emitidos da amostra. Quando esta reação finalizou, havia um gel consistente. Neste momento, a temperatura foi aumentada para $100\text{ }^\circ\text{C}$ e permaneceu assim por 24 h para secagem completa do produto, o que resultou no xerogel.

Para as amostras com variação de pH, ocorreram algumas modificações durante a síntese. Por exemplo, na solução 1 foi adicionado 18 ml de água destilada logo após o CdO ser completamente dissolvido no ácido nítrico. Na solução 2, onde foram misturados TEOS e álcool etílico por 15 min, e foi adicionado 18 ml de água destilada. Depois de 15 min as soluções foram misturadas e em seguida, foi averiguado o valor de pH 1,0. Neste momento, se iniciou o processo de aumento do valor do pH utilizando hidróxido de amônio, o qual foi gotejado cuidadosamente até chegar no pH desejado. A água destilada ajudou no processo de homogeneização do hidróxido de amônio na solução. Mas, também, como é muito conhecido,

o número de moléculas de água por moléculas de TEOS é um parâmetro importante na produção de silicatos por meio da síntese sol-gel, pois ele tem grande influência nas dinâmicas de hidrólise, polimerização e condensação. O procedimento aqui realizado, em todos os casos, possui mais de 4000 moléculas de água por moléculas de TEOS. Assim, estamos trabalhando no limite da velocidade de hidrólise, polimerização e condensação (Zha e Roggendorf, 1991), que é determinado por outros fatores como, por exemplo, pH e temperatura. Os parâmetros seguintes foram os mesmos, com a formação do sol, gel e em seguida levado para secar a 100 °C por 24 h para a formação do xerogel.

Esses xerogéis foram levados ao forno para uma pré-calcinação a 400 °C por 3 h em atmosfera aberta, para a eliminação da matéria orgânica, quando obtemos um pó branco. Após esse passo, o material foi homogeneizado em um almofariz de ágata e levado ao forno para calcinação a 1000 °C por 3 h. O esquema de síntese é apresentado na Figura 9.

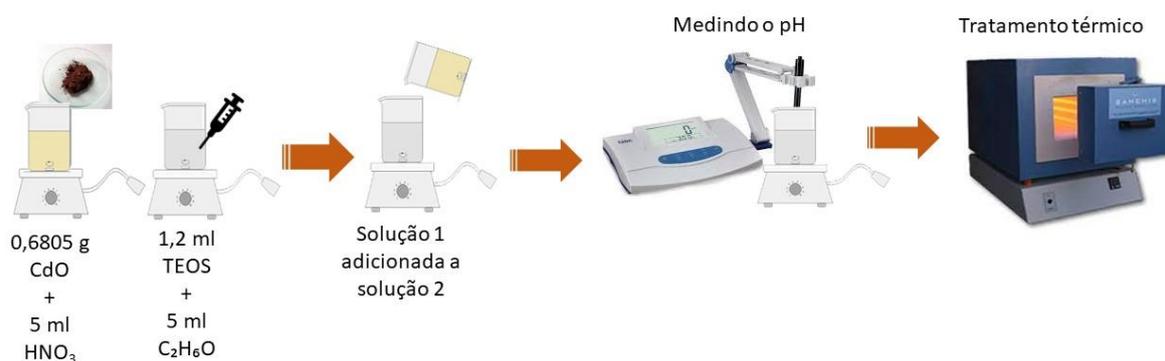


Figura 9: Esquema da produção dos pós do CdSiO₃.

3.2 Difratomia de raios X (DRX)

A Difratomia de Raios X é uma técnica experimental de longo alcance, que é fundamental na determinação da estrutura cristalina e microestrutura dos materiais. A base dessa técnica é a interação dos raios X com os elétrons da matéria, que provocam um espalhamento coerente da radiação em diversas direções, sem que ocorra perda de energia pelos elétrons do átomo (Holler, Skoog e Crouch, 2009; Pecharsky e Zavalij, 2009). Essa técnica tem como princípio físico a interação de um feixe de raios X monocromático com os átomos que

estão dispostos regularmente na rede cristalina. Assim, essa onda de radiação incidente da ordem desse espaçamento interatômico sofrerá difração em determinadas direções em alguns ângulos do feixe incidente (Padilha e Ambrozio Filho, 1985). A maior parte da radiação espalhada sofrerá interferência destrutiva e quando os raios X incidem em certos planos cristalográficos sofrem interferência construtiva, e então temos a difração (Ashcroft e Mermin, 1976; Holler, Skoog e Crouch, 2009) como está representado na Figura 10. A condição imposta para que ocorra a interferência construtiva dos feixes de raios X, causando os picos intensos presentes nos padrões de difração, é que a diferença no caminho percorrido pelos raios seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X. E ela é representada pela relação de Bragg que é descrita como:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 1}$$

no qual n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe.

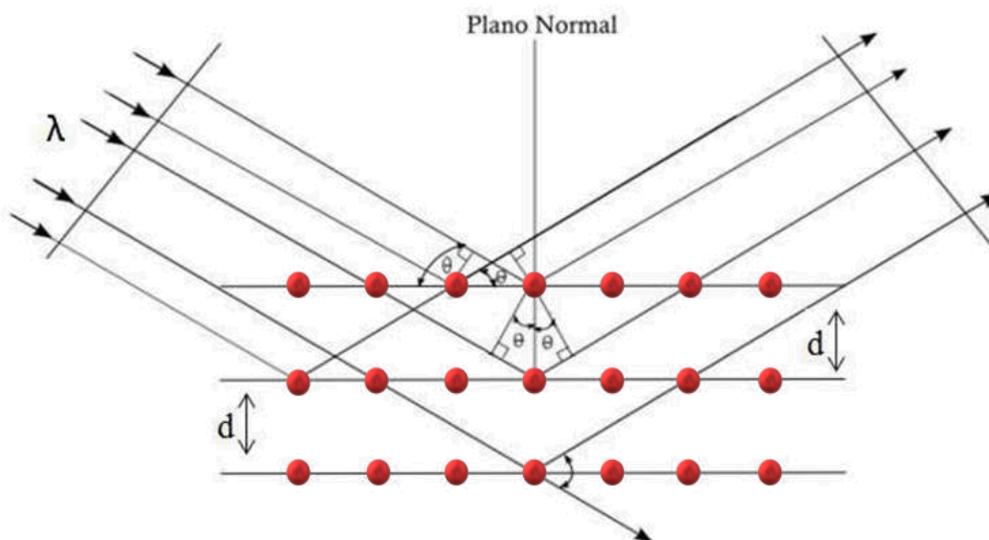


Figura 10: Representação esquemática da Difração de raios X em um cristal, segundo a lei de Bragg.

As fases cristalinas foram identificadas por medidas de Difractometria de Raios X, em um difratômetro Bruker D8 Advance, instalado no Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe, operando no modo *continuous scan* em temperatura ambiente,

com um tubo e radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), voltagem de aceleração 40 KV e corrente de 40 mA no filamento. As medidas foram realizadas em um intervalo 2θ de 10° a 60° com passo de $0,02^\circ$. Esses resultados obtidos foram comparados com a ficha cristalográfica padrão de CdSiO₃ do *collection code* número 170703, encontrada no *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), acessado por meio do Portal de Periódicos do Conselho Nacional de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

3.2.1 Método de refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld foi utilizado para analisar a microestrutura dos materiais aqui apresentados. Esse método utiliza como base matemática o cálculo de mínimos quadrados residual que é aplicado no conjunto de pontos experimentais que foram obtidos por meio da Difractometria de raios X. Durante o refinamento, um conjunto de parâmetros pode ser variável, como por exemplo, fator de escala, *background*, perfil do pico, deslocamentos, orientação preferencial, parâmetros da célula, posições atômicas e fatores de temperatura (Abreu, 2014).

De modo a avaliar a qualidade de um refinamento, alguns indicadores estatísticos são fornecidos ao final de cada ciclo e então é possível julgar a qualidade do ajuste. Esses indicadores são representados por R_{bragg} , R_{wp} , R_{exp} e o χ^2 que são definidos pelas seguintes equações (Dinnebier e Billinge, 2008; Melo, 2018):

$$R_{bragg} = \frac{\sum |Y_0 - Y_C|}{\sum Y_0} \quad \text{Eq. 2}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w(Y_0 - Y_C)^2}{\sum w(Y_0)^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Eq. 3}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum w(Y_0)^2} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 4}$$

em que o R_{bragg} é caracterizado pela intensidade integrada dos picos e está diretamente relacionado com a estrutura cristalina do material, como por exemplo os tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos. A partir desse parâmetro, podemos avaliar a qualidade do modelo refinado. O R_{wp} é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo e é considerado um bom fator de confiança quando converge para fatores

pequenos. O R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , ele indica o valor mínimo que o R_{wp} pode ser, sendo N é o número de pontos que efetivamente está sendo usado no refinamento e P é o número de parâmetros refinados (Paiva-Santos, 2002). O χ^2 é o fator de confiança, encontrado por meio da razão R_{wp}/R_{exp} e deve possuir um valor próximo a 1 para se obter um bom refinamento.

O perfil dos picos foram descritos utilizando uma função do tipo Pseudo-Voigt. Essa função nada mais é do que uma convolução de uma função de Gauss, mostrada na Eq. 5, com uma função de Lorentz, mostrada na Eq. 6 (Paiva-Santos, 2002).

$$G(\theta) = \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp \left[-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad \text{Eq. 5}$$

$$L(\theta) = \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1} \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo $C_0 = 4 \ln 2$ e $C_1 = 4$.

Então a função Pseudo-Voigt (PV) é dada por:

$$pV = \eta L + (\eta - 1)G \quad \text{Eq. 7}$$

O parâmetro η pode ser refinado como uma função linear de 2θ , sendo $\eta = \eta_0 + 2\theta X$.

Os dados apresentados nesse trabalho foram obtidos por meio das medidas de DRX, essas medidas foram refinadas utilizando a técnica de refinamento Rietveld, a fim de quantificar as fases cristalinas presente na amostra, bem como, observar se há alguma alteração nos parâmetros de rede. Para isto, foi utilizado uma função Pseudo-Voigt que é incorporada ao programa Fullprof Suit, versão de setembro-20. Aqui serão apresentados as frações volumétricas como porcentagem (%).

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito utilizada para estudar a morfologia por meio da formação e visualização de imagens a um nível nanomométrico, tornando possível obter informações com relação a morfologia e tamanho das partículas de uma amostra sólida de maneira rápida (Zhou e Wang, 2007).

A microscopia eletrônica de varredura ocorre devido emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio (W) operando numa faixa de tensões de aceleração de 0,5 a 30 kV. Este feixe passa por lentes magnéticas que reduzem o seu diâmetro (lentes condensadoras) e focaliza o feixe sobre a amostra (lente objetiva), as bobinas eletromagnéticas são encarregadas pelo processo de varredura do feixe sobre a amostra. Todos esses componentes estão isolados em uma coluna em vácuo (Skoog, Holler e Nieman, 2002). O feixe incide sobre a amostra, e a partir de então, uma série de sinais podem ser criados por meio da interação do feixe de elétrons incidente com a amostra, abrangendo os elétrons retoespalhados, secundários, Auger, raios X característicos e contínuos. Dentre esses sinais que são emitidos da amostra, os mais utilizados para a formação de imagens são as emissões provenientes dos elétrons retoespalhados e e/ou secundários (Skoog, Holler e Nieman, 2002; Wiesner e Bottero, 2007; Zhou e Wang, 2007). Esses sinais são obtidos por detectores apropriados, e então amplificados e processados em um sistema analisador específico para cada tipo de sinal. Esses processos estão ilustrados na Figura 11.

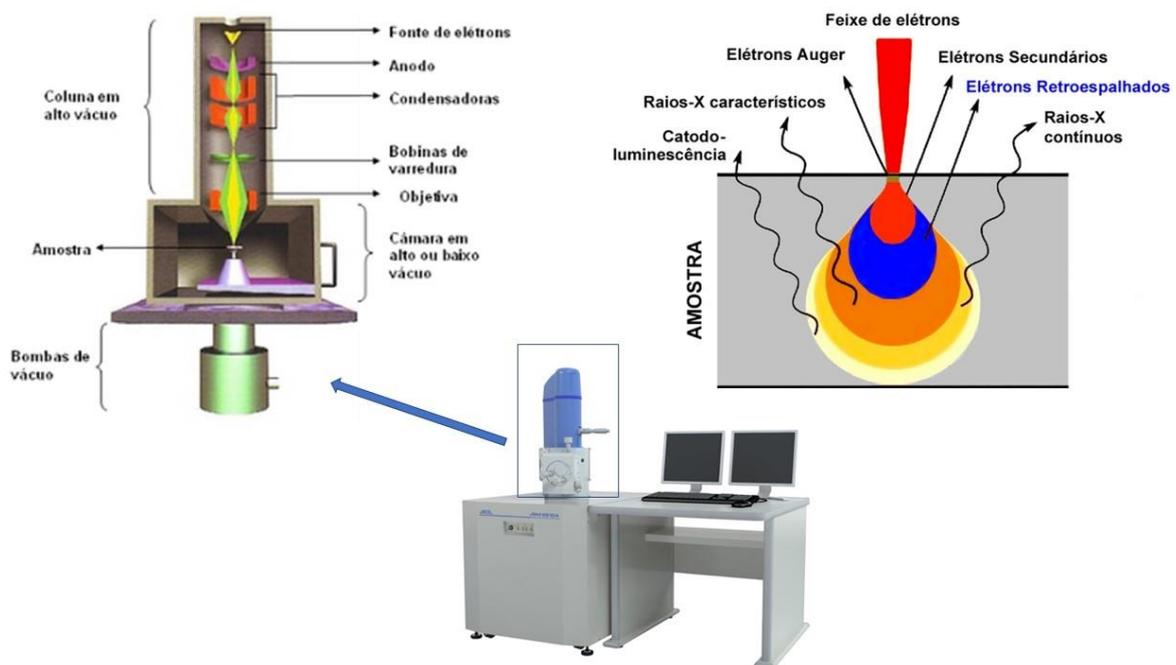


Figura 11: Imagem do microscópio JEOL (abaixo), o mesmo modelo utilizado nas medidas realizadas neste trabalho (Retirado de <https://www.jeol.co.jp/> em 2022). Na imagem da esquerda temos uma representação dos componentes presentes na coluna de vácuo (Retirado de https://www.ligaconsultoriajr.com.br/post/_mev em 2022) e por fim, na direita

a representação dos vários sinais produzidos por meio da interação do feixe de elétrons com a amostra (Morais et al., 2020).

Neste trabalho, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para analisar a morfologia, o tamanho e o grau de aglomeração das amostras produzidas com os diferentes valores de pH. Todas as amostras seguiram a mesma preparação, sendo ~0,02 g da amostra dispersa em 20 ml de álcool isopropílico. Esta solução foi levada ao ultrassom de ponta por 1 min usando amplitude da ponteira de 25% e foi deixada para descansar por aproximadamente 30 min, seguido de gotejamento no porta-amostra e secagem. O porta-amostra foi previamente preparado em uma pastilha de grafite com superfície extremamente lisa e presa ao *stub* usando uma fita de carbono. Como o CdSiO₃ não é um material condutor de corrente elétrica, se fez necessário metalizar previamente fazendo um recobrimento superficial da amostra já depositada, com filme de ouro. As medidas de MEV foram realizadas nas instalações do Centro de Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) por meio da proposta #039/2021, que disponibiliza um microscópio JEOL, modelo JSM6510LV, mesmo modelo apresentado na Figura 11.

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica de caracterização microestrutural muito usada, pois, ela torna possível a identificação da morfologia, defeitos cristalinos e distribuição de fases de um determinado material (Fultz e Howe, 2002).

A representação esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão tem seus componentes ópticos apresentados na Figura 11. Na fase de iluminação, o canhão de elétrons produz um feixe de elétrons com alta energia por meio de emissão termiônica ou de campo que são acelerados por uma alta tensão. Essa tensão é uma característica de cada equipamento. No caso deste trabalho, o equipamento foi um JEM-1400 plus, o qual a tensão de aceleração varia entre 40-120 kV. A alta tensão é um dos parâmetros responsáveis pela boa resolução do microscópio. Esse feixe de elétrons acelerados passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas que focalizam ou desviam o feixe através das linhas de força magnética do

campo. Por consequência, a capacidade de ampliação de uma lente pode sofrer alterações quando a corrente que passa na solenoide da lente eletromagnética é alterada (Leng, 2008). Até chegar à formação da imagem, o feixe passa por um sistema de lentes com diferentes funcionalidades (ver na Figura 11), como por exemplo, lentes condensadoras, objetiva, intermediária e lente de projetor. As lentes condensadoras, controlam a intensidade da iluminação que chega na amostra. A intermediária seleciona o modo de operação do microscópio, que pode ser em modo de imagem ou difração, alterando assim o caminho óptico no que se refere ao foco da lente objetiva. A lente de projetor, tem como função ampliar a imagem ou o padrão de difração (Leng, 2008). Dessa maneira, os diversos sinais gerados devido ao processo de interação da amostra com o feixe de elétrons são projetados na tela fluorescente que é acoplada por uma fibra óptica a uma câmara CCD (*charge-coupled device*). As imagens obtidas por meio câmara CCD trazem informações sobre a estrutura, forma e tamanho das partículas, bem como apresentam resolução atômica (Reimer, 1997; Williams e Carter, 2007).

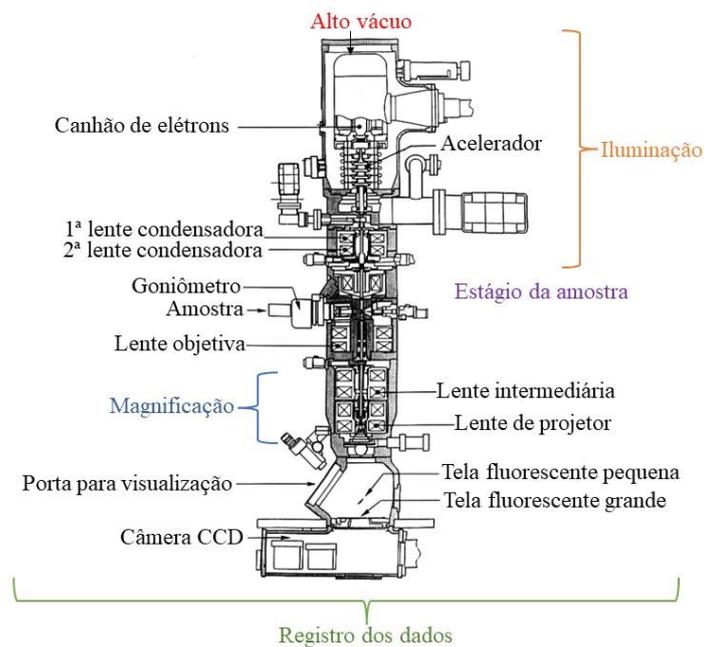


Figura 12: Arranjo e componentes ópticos presentes em um microscópio eletrônico de transmissão. Imagem adaptada de (Fultz e Howe, 2002).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas por meio do microscópio (JEM-1400 plus) localizado no CMNano (Centro Multiusuário de Nanotecnologia

na UFS) usando uma tensão de 120 kV. Como o próprio nome da medida sugere, as amostras precisam ser finas o suficiente para que ocorra a transmissão dos elétrons, para isso, foi realizada dispersão de 0,0062g de CdSiO₃ em 20 ml de álcool isopropílico com o auxílio de um ultrassom de ponta e seguida foi realizado o gotejamento em grades de cobre comerciais de 400 *mesh* contendo um filme de carbono (*holey carbono support film*). Esta grade é um filme ultrafino de carbono amorfo e tem espessura de aproximadamente 3 nm, ela é amplamente utilizada em microscopia eletrônica de transmissão a fim de evitar que as amostras se desprendam e caiam na coluna de vácuo

3.5 Absorção Óptica

Uma técnica fundamental para o estudo das propriedades ópticas presentes em alguns materiais é a absorção óptica (Stavola, 1999). Os materiais podem conter centros de aprisionamento de elétrons ou buracos que podem criar níveis eletrônicos situados na zona proibida do material, causados por impurezas ou defeitos. Transições entre esses níveis são representadas por picos ou bandas de absorção de luz na região do espectro onde esse material (puro ou sem defeito) seria transparente (Andrade, 2012). Essa técnica tem como base a atenuação que um feixe de radiação eletromagnética sofre enquanto atravessa um material, apresentando assim, uma perda gradual da intensidade inicial (Tilley, 2010; Tkachenko, 2006) ou por reflectância difusa.

Alguns fenômenos são característicos quando um feixe de luz se propaga em um meio dielétrico, essa luz pode ser absorvida pelo material, transmitida através do material ou até mesmo espalhada em diversos ângulos como ilustrado na Figura 13. Quando o espalhamento da luz ocorre na direção oposta ao do feixe, temos o processo de reflexão, que pode ser especular ou difusa. Para a reflexão difusa, a luz incidente é espalhada em todas as direções não mantendo dependência com o ângulo de incidência, no entanto, a reflexão especular possui o mesmo ângulo tanto para reflexão quanto para incidência (Barsoum, 2003; Tilley, 2010; Tkachenko, 2006).

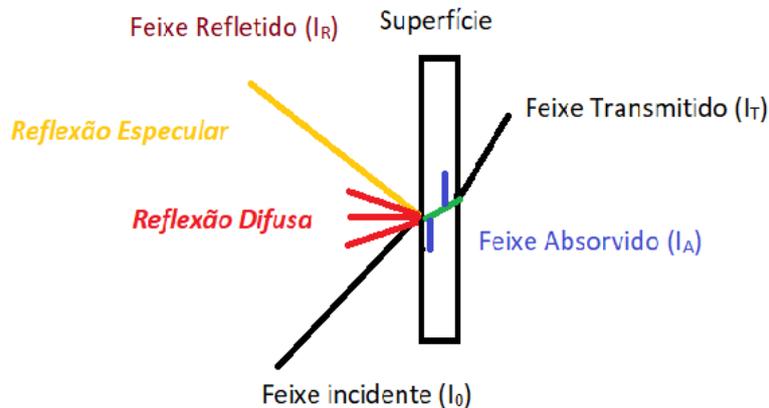


Figura 13: Interação do feixe incidente com um sólido ilustrando o processo de absorção, transmissão e reflexão.

Considerando um feixe de fótons incidente (I_0), a conservação de energia exige que este feixe incidente seja igual à soma de todas as intensidades dos feixes absorvido (I_A), transmitido (I_T) e refletido (I_R), ou seja:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R \quad \text{Eq. 8}$$

$$1 = A + T + R \quad \text{Eq. 9}$$

onde A , T e R correspondem a fração de luz absorvida, transmitida e refletida por um meio.

Quando se trabalha com sólidos, teremos que para uma certa intensidade I_0 que incide no material:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{Eq. 10}$$

onde I é a intensidade do feixe que sai do material (refletido ou transmitido), α é o coeficiente de absorção do meio e x é a espessura do meio analisado. A Eq. 10 é a lei de Beer-Lambert, que explica o fenômeno da atenuação em função da intensidade de luz incidente. À medida que o feixe se propaga no material, a amplitude do feixe decai exponencialmente.

Neste trabalho, as medidas de absorção óptica foram realizadas usando uma configuração experimental de reflectância difusa. Nesse tipo de análise, é necessário a utilização de uma amostra padrão que apresente uma reflexão próxima a 100% em toda a região espectral de interesse. Neste caso, foi utilizado o pó de BaYF monocristalino puro e não

irradiado. O que permitiu medir as mudanças na reflectividade devido à presença de defeitos ou danos de radiação nas amostras de CdSiO_3 .

Os porta amostras utilizados foram lâminas com uma pequena cavidade centralizada. Detalhes do aparato experimental são mostrados na Figura 14. O estudo principal foi realizado por meio da relação entre absorção e dano de radiação causado na amostra à medida que o tempo de irradiação aumentava, ou seja, à medida que a dose de radiação depositada na amostra aumentava, criando centros de cor. As amostras foram irradiadas usando um tubo raio X, com a tensão de 20 kV e corrente de 0,20 mA durante 2, 6, 10 e 30 min, com uma taxa de dose de $\sim 0,3$ mGy/s.

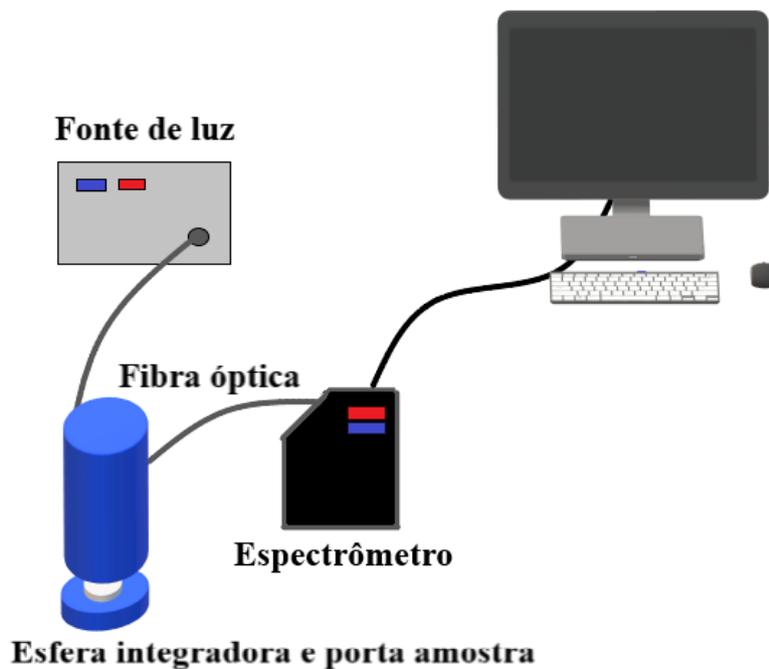


Figura 14: Arranjo experimental das medidas de absorção óptica, por meio de reflectância difusa.

As medidas foram realizadas no modo de reflectância difusa e convertidas para absorbância usando o software de aquisição de dados. Considera-se que a luz incidente na amostra é absorvida ou refletida, ou seja, a transmissão é desprezível. A relação de conversão é dada da seguinte forma:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{S - D}{R - D} \right) \times 100\% \quad \text{Eq. 11}$$

em que A é o valor da absorvância, D é a intensidade do espectro sem a amostra de referência e S é a intensidade do espectro medido com a amostra.

3.6 Fotoluminescência (*Espectros de Emissão/Excitação*)

A fotoluminescência é uma técnica que permite caracterizar a estrutura eletrônica do material sem que ocorra destruição da amostra, se mostrando útil na determinação de concentração de impurezas e identificação de centros de defeitos relacionados a eventos radiativos (Kaufmann, 2003; Meyers, 2000). Essa técnica se baseia no processo de emissão radiativa espontânea dos materiais, logo após ser excitado com fótons de energia na região do ultravioleta (UV) ou visível (Fox, 2001).

A energia do fóton emitido pela amostra está diretamente relacionada com o material estudado, pois é resultante de uma transição eletrônica. Desta forma, um material excitado apresenta elétrons ocupando níveis de energia acima da condição de equilíbrio. Esses elétrons excitados estão em um estado metaestável e acabam por fazer uma transição para um nível de energia mais baixo para voltar ao estado de equilíbrio. Por consequência, toda ou parte da diferença de energia entre esses níveis eletrônicos podem ser eliminadas na forma de radiação eletromagnética. A ocorrência da emissão envolve transições entre estados eletrônicos que é característico do material e independe da excitação (Manjunatha *et al.*, 2013; Ronda, 2008)

Neste trabalho foram realizadas medidas PL com o intuito de investigar a emissão intrínseca do CdSiO_3 , identificando os centros luminescentes responsáveis pelas emissões. Medidas de excitação e emissão na faixa do ultravioleta de vácuo ao visível foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM), na linha de luz TGM (Toroidal Grating Monochromator).

A radiação síncrotron acontece quando uma partícula carregada (neste caso, elétrons), move-se em trajetória curva (raio de curvatura grande) com velocidade relativística, circulando por horas em órbitas estáveis sobre ultra-alto vácuo. Durante esta trajetória, os elétrons são forçados a fazerem uma curva devido aos campos magnéticos, sofrendo aceleração centrípeta e assim, emitindo radiação eletromagnética, conhecida como luz síncrotron. Esta luz é emitida

na direção tangente à curva feita pelos elétrons dentro do anel, por isso, as estações experimentais são instaladas ao redor do anel.

A TGM é uma linha de luz que opera na região do ultravioleta e ultravioleta de vácuo em uma faixa de energia que compreende de 3 a 330 eV. A energia a ser utilizada depende diretamente do material e o que será investigado. Devido ao *bandgap* do CdSiO_3 ser em torno de 5,6 eV, a faixa de energia explorada foi de 4,5 até 7,5 eV. Toda a linha está representada na Figura 15, que foi obtida a partir do site oficial do LNLS. Na representação esquemática é possível observar, no primeiro elemento da esquerda para a direita, como sendo os dipolos magnéticos com magneto de 1,67 T. O feixe passa pelos elementos óticos e se torna cada vez mais colimado e estável, pois neste caminho, há espelhos de foco toroidal, capilares e o monocromador de grades toroidais tornando o feixe monocromático, todo o sistema é mantido em ultra-alto vácuo. Este monocromador é um dos diferenciais desta linha, pois, possui três grades toroidais. A fim de evitar contaminações nos espectros provenientes de harmônicos de segunda e terceira ordem, se fez necessário a utilização de filtros sólidos ou gasosos, no nosso caso, foi utilizado o filtro sólido de quartzo (*cut-off* - 8,2 eV).

As amostras foram conformadas em formato de pastilhas, em que as condições se mantiveram as mesmas e as medidas foram realizadas em dois modos simultâneos: excitação e emissão, permitindo assim criar gráficos tridimensionais em função da intensidade. Para isso, utilizou-se passo de 0,05 eV na energia de excitação, tempo de contagem de 30 s e sinal luminescente registrado no intervalo de 300 a 700 nm. Para estas medidas, as fendas presentes na linha de luz estavam com abertura de 800 μm e a emissão foi coletada usando uma fibra óptica e um espectrômetro modelo *Ocean Optics* QE65000. Inicialmente, todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. A dependência temporal e dependência espectral do feixe de excitação foram corrigidas usando o sinal de *total electron yield* (TEY) de uma folha de alumínio, que foi instalada na posição de amostra, para ser um padrão de referência. Este sinal de TEY da folha de alumínio foi previamente corrigido pela corrente do anel que leva em consideração a variação da luz incidente, já que a injeção de elétrons no anel ocorria duas vezes ao dia. Todas as amostras foram medidas na mesma simetria, para a finalidade de comparação, com número da proposta TGM-20190096.

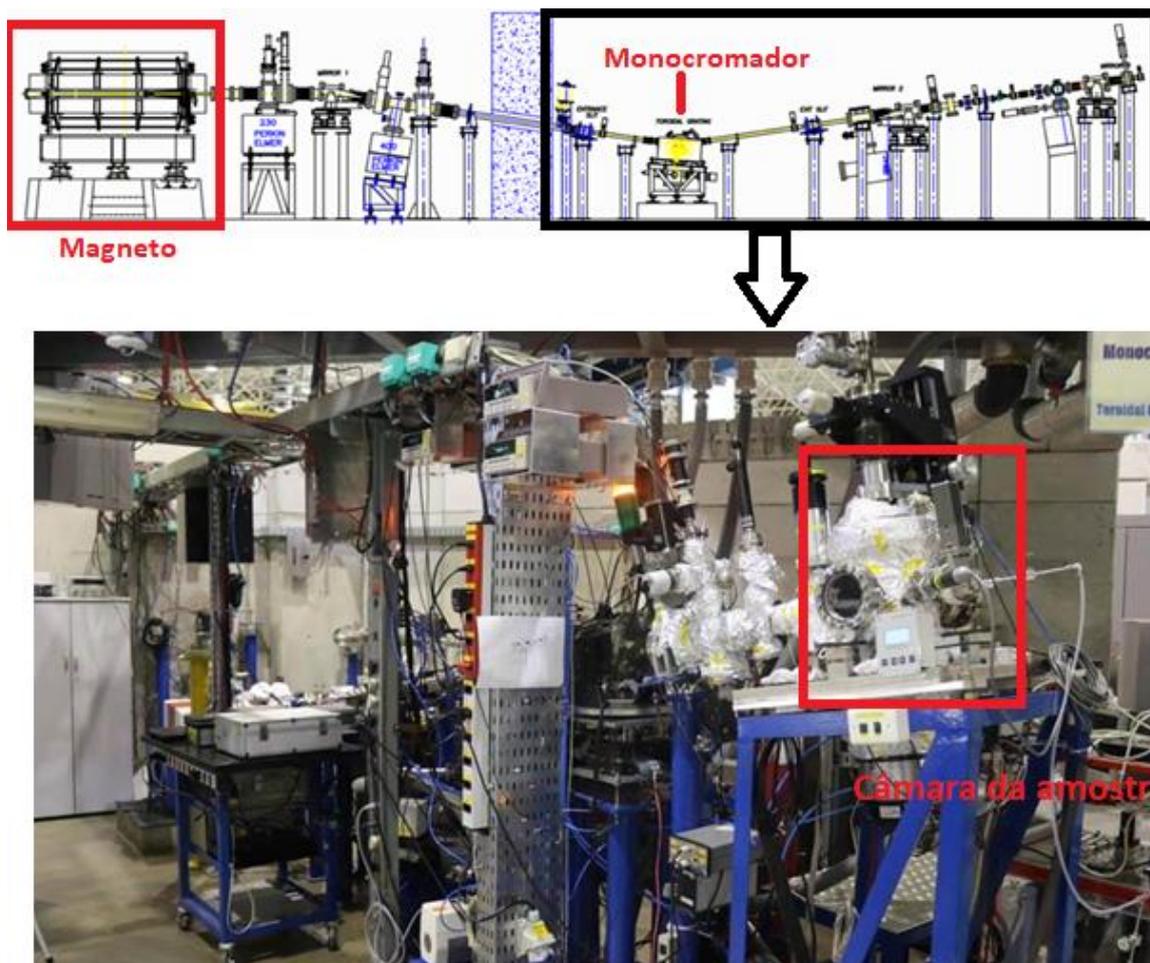


Figura 15: Layout e elementos óticos da linha de luz TGM (acima), e na foto abaixo é possível observar a estação experimental em detalhes. (Imagens retiradas do site www.lnls.cnpem.br).

Em uma proposta especial de número 20190133, também na linha de luz TGM, foi possível realizar medidas de espectro de emissão e excitação em simultâneo, no entanto, foi adicionado ao sistema, um criostato que permitiu resfriar a amostra até 62K. As condições de medidas, como abertura da fenda, varredura e passo da excitação, filtro de excitação, tempo de contagem e espectrômetro foram as mesmas utilizadas na proposta 20190096. Também foi utilizado o TEY da folha de alumínio como padrão para normalizar os dados brutos. As medidas foram realizadas em diferentes temperaturas 298, 280, 260, 240, 168, 140, 100 e 62K.

3.7 Radioluminescência

A radioluminescência (RL), ocorre quando a amostra é excitada com energia que é gerada por meio de uma fonte de radiação ionizante policromática. Essa medida é de extrema importância para materiais cintiladores, pois ajuda a definir como ele será utilizado. Este fenômeno pode ser explicado por meio de um modelo simples, onde os elétrons são excitados deixando a banda de valência e indo para a banda de condução e, quando retornam para a banda de valência, emitem fótons, que podem ser observados durante o processo de irradiação (Chen e Kirsh, 1981). A emissão de luz ocorre como um resultado final de três processos: a) conversão da energia da radiação absorvida em um grande número de pares elétron-buraco; b) transferência da energia liberada para os centros luminescentes (íons luminescentes); c) e por último, emissão de luz durante o retorno destes elétrons ao estado fundamental (Andrade, 2012; Blasse, G., Grabmaier, 1994).

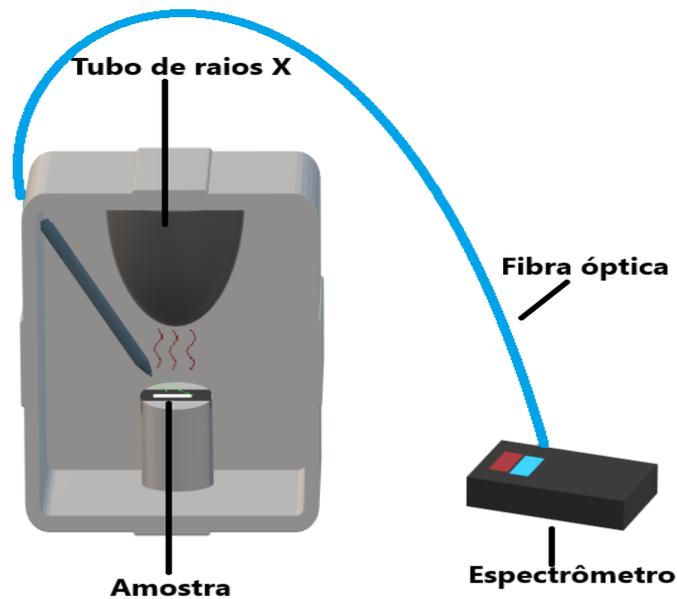


Figura 16: Esquema experimental do aparato de radioluminescência. Fótons de raios X são emitidos pelo tubo de raios X, chegando na amostra a qual absorve estes fótons e como consequência emite luz. O sinal luminescente emitido pela amostra é capturado pela fibra óptica e convertido para o espectrômetro.

As medidas de RL foram realizadas a fim de determinar o espectro de emissão quando a amostra era excitada por radiação de altas energias, chegando a máximos em aproximadamente 30 KeV, e assim converter esta energia para fótons na região do espectro visível. O tubo de raios X utilizado nas medidas foi do modelo *Oxford Jupiter 5000* que possui um alvo de tungstênio. A tensão de aceleração foi 45 kV e a corrente no tubo 0,75 mA. A luz emitida pelas amostras foi detectada por meio do espectrômetro da *Ocean Optics QE 65000 Pro*, que faz a detecção em comprimentos de onda desde 350 a 900 nm. O aparato experimental utilizado, está apresentado na Figura 16.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1 Difractometria de Raios X

Para estudar as propriedades estruturais e confirmação da fase cristalina desejada, foram realizadas medidas de difratometria de raios X. As medidas foram realizadas inicialmente para confirmar a melhor condição para a formação da fase única do CdSiO_3 . Como é reportado na literatura, a fase monoclinica do silicato de cádmio é obtida por meio da síntese sol-gel convencional quando o xerogel é calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h (Farias *et al.*, 2018). Também, sabemos que a razão entre água destilada e TEOS é muito importante na síntese sol-gel, o que permitiu realizar um estudo a fim de definir esse parâmetro de síntese (TEOS:água) de maneira que fosse possível extinguir a existência da fase secundária Cd_2SiO_4 , a qual é muito comum ser observada na síntese do CdSiO_3 . O valor do pH de partida do gel é 1,0 quando usamos o CdO e TEOS como precursores.

A

Figura 17 apresenta os resultados de DRX para a variação da adição de água destilada durante a fase inicial da síntese. A razão utilizada de TEOS para água foi definida 1:2, 1:1, 1:0,5 e 1:0. A amostra que não possui adição de água destilada para dissolver os reagentes apresentou fase única correspondente ao padrão ICDS 170703 (Weil, 2005). No entanto, as demais amostras com adição de água apresentaram a fase secundária do Cd_2SiO_4 ICSD 50527 (Miletich, Seifert e Angel, 1998). Também podemos perceber que quanto mais água presente na amostra durante a síntese, mais intensos são os picos referentes a fase secundária.

Partindo desses últimos resultados, a fase única do CdSiO_3 foi encontrada para a amostra de pH 1,0. A partir de então, novos testes foram realizados a fim de encontrar a fase única do CdSiO_3 em diferentes valores de pH. Os melhores resultados foram obtidos quando 18 ml de água destilada eram adicionados a solução na presença de TEOS e outros 18 ml de água destilada adicionados a solução que continha o ácido nítrico e o CdO , água foi adicionada antes do processo de sol e depois o valor do pH foi controlado utilizado hidróxido de amônia. Estes dados estão apresentados na Figura 18. Foi comprovado que a fase com estrutura monoclinica do tipo parawollastonita, pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$ foi encontrada para todos os valores de pH. Porém, para os valores de pH 5,0, 7,0 e 9,0, um pico adicional aparece em torno de $26,6^\circ$. Esse pico é atribuído a fase de dióxido de silício (SiO_2) cujo padrão é encontrado no ICSD 67121 (Hazen *et al.*, 1989).

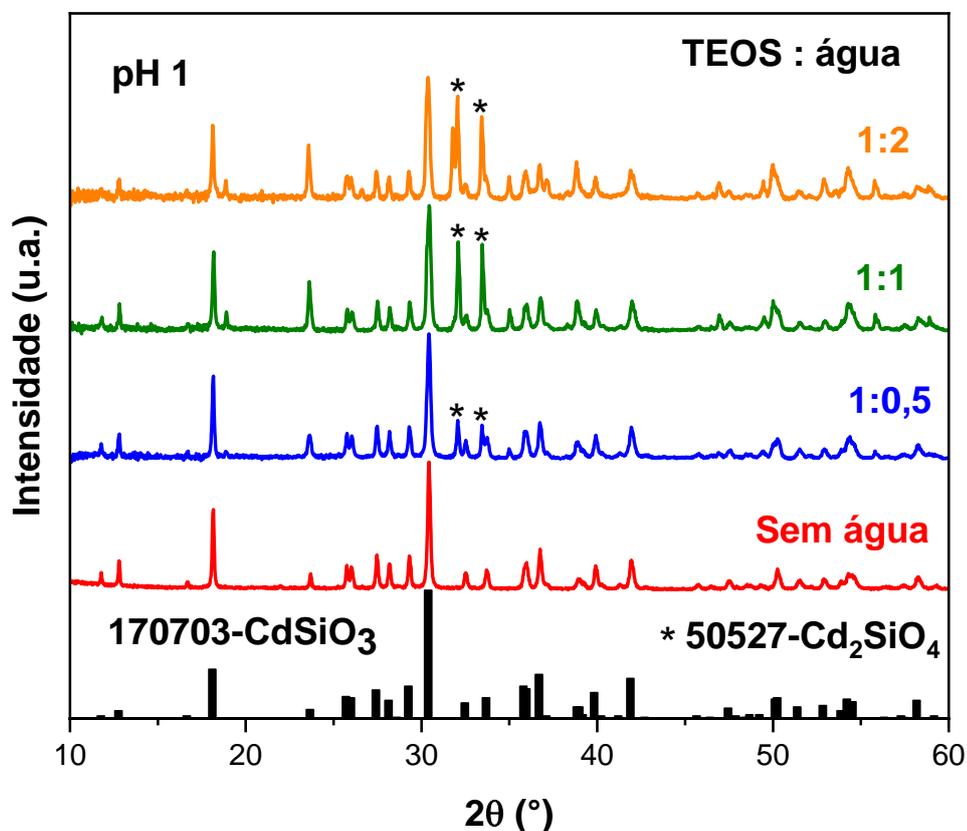


Figura 17: DRX dos pós produzidos com variação da quantidade de água destilada.

A intensidade referente ao pico $26,6^\circ$ do SiO_2 aumenta conforme o valor do pH cresce. É estabelecido que a técnica sol-gel é controlada por reações de hidrólise e condensação e que o pH do sol tem forte influência na taxa destas reações. Quanto mais ácido o sol, maior será a presença de H_3O^+ e, conseqüentemente, maior será a taxa de reação da hidrólise. No entanto, a presença de OH^- aumenta a taxa de condensação (Hench e West, 1990). O que nos leva a sugerir que a taxa de condensação mais rápida do TEOS nas amostras produzidas no pH 5,0, 7,0 e 9,0 pode fazer com que a gelificação ocorra mais rápido, proporcionando um ambiente mais favorável a aglomerações, como por exemplo, as moléculas de SiO_2 , causando assim a fase secundária. Foram utilizadas proporções estequiométricas dos reagentes, porém, o CdO que não foi incorporado dentro da estrutura do CdSiO_3 é facilmente volatilizado devido à alta temperatura empregada no processo da calcinação e a baixa pressão de vapor do CdO.

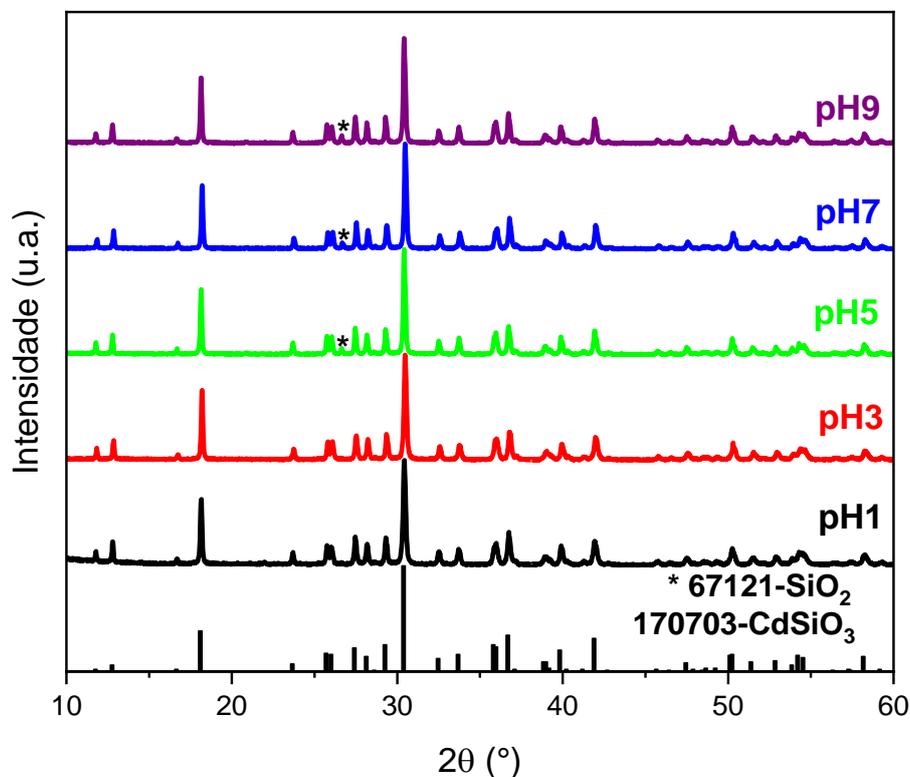


Figura 18: DRX dos pós produzidos variando o valor de pH durante o processo de síntese.

4.1.1 Refinamento Rietveld

Foi utilizado o método de refinamento Rietveld aplicados aos dados obtidos das medidas de difratometria de raios X que foram apresentadas na Figura 18 para os diferentes valores de pH, com a finalidade de quantificar as fases presentes para as amostras de pH 5,0, 7,0 e 9,0, bem como analisar a estrutura cristalina, levando em conta parâmetros de rede e as posições atômicas nas diferentes amostras. Os padrões dos parâmetros de rede foram retirados do ICSD e são os mesmos que foram apresentados nas difratometrias de raios X. Os difratogramas experimental e calculado por meio do refinamento Rietveld estão apresentados na Figura 19. O ajuste utilizado foi uma função Pseudo-Voigt e os parâmetros de confiabilidade do refinamento estão apresentados na Tabela 2, de maneira a confirmar que um bom refinamento foi obtido.

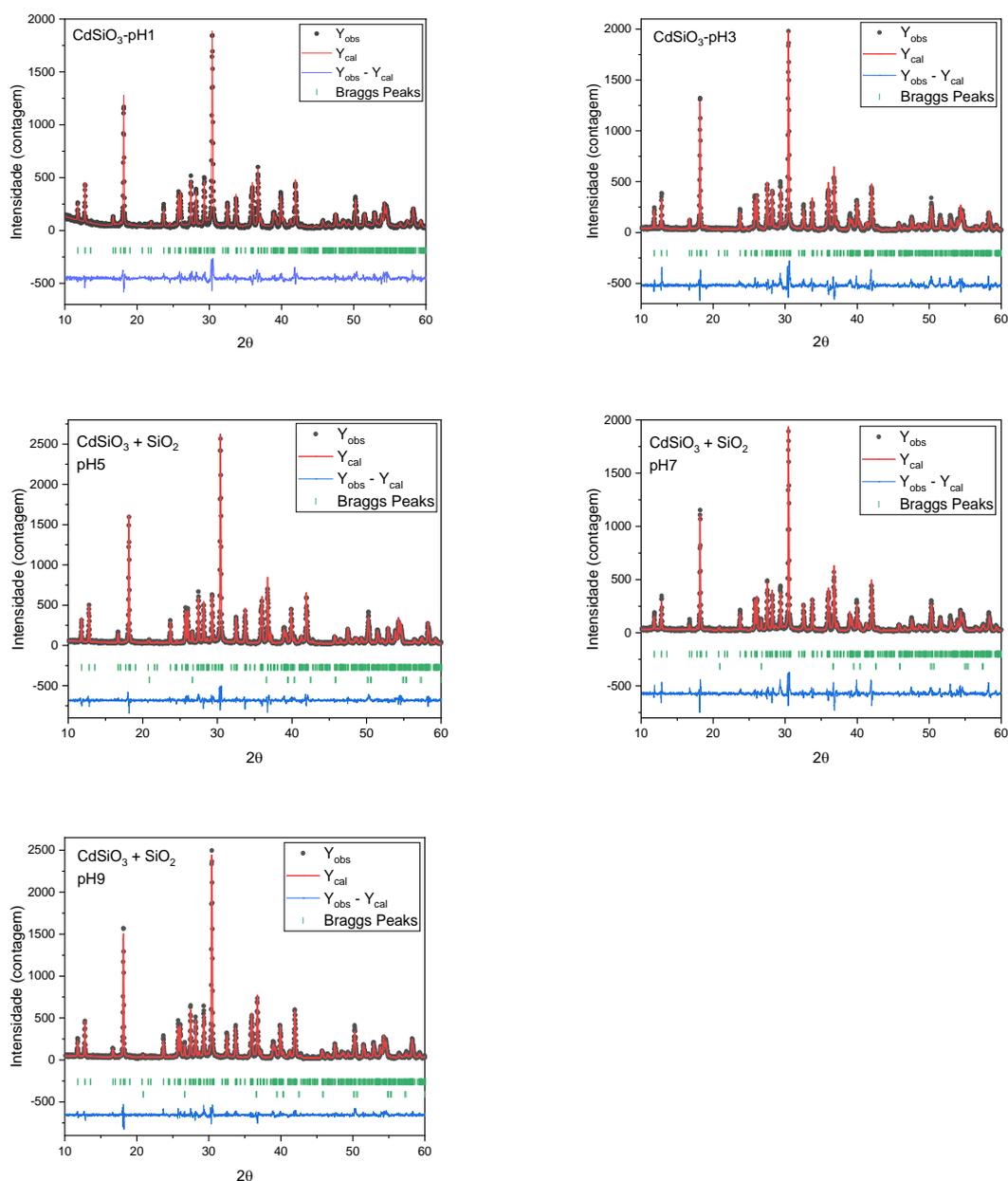


Figura 19: Refinamento Rietveld dos dados obtidos por meio de DRX das amostras com diferentes valores de pH.

Na Figura 19 são apresentados os dados experimentais (círculo preto), o padrão calculado (linha vermelha), a diferença entre os dados observados experimentalmente e o refinado (linha azul) e por fim os picos de Bragg (verde). A estrutura monoclinica de grupo espacial $P2_1/c$ estudada por Weil et al. (Weil, 2005) foi encontrada para todos os valores de pH confirmando que em meios extremamente ácidos como, por exemplo, o pH 1,0 e 3,0 apenas a estrutura monoclinica é observada. No entanto, quando o valor do pH é aumentado de maneira

a variar a velocidade da taxa de hidrólise e condensação podemos observar que a formação do dióxido de silício passa a ser favorecida e aumenta para valores de pH mais básicos. O sinal referente à diferença das curvas experimentais com as calculadas é ruidoso para todas as amostras, isto acontece devido a própria medida de DRX apresentar ruídos.

Tabela 2: Parâmetros estruturais obtidos por meio do Refinamento Rietveld para as amostras com variação de pH (1,0, 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0). Para todas as amostras a estrutura monoclinica foi encontrada.

Fase	ICDS Padrão		pH1	pH3	pH5		pH7		pH9	
	CdSiO ₃	SiO ₂	CdSiO ₃	CdSiO ₃	CdSiO ₃	SiO ₂	CdSiO ₃	SiO ₂	CdSiO ₃	SiO ₂
χ^2	-	-	3,25	4,17	2,47	2,47	3,36	3,36	2,00	2,00
R _{bragg}	-	-	13,1	16,0	8,44	13,4	13,1	10,6	6,94	12,1
R _{exp}	-	-	17,18	17,06	14,96	14,96	17,48	17,48	15,09	15,09
R _{wp}	-	-	30,8	34,7	23,3	23,3	31,8	31,8	21,2	21,2
Fração de fase (%)	-	-	100,00	100,00	97,09 (1,62)	2,91 (0,40)	97,20 (2,15)	2,80 (0,48)	96,43 (1,59)	3,57 (0,21)
Volume (Å ³)	756,92	113,05	757,57 (9)	756,23 (9)	756,26 (6)	113,2 7(6)	756,27 (8)	112,67 (8)	756,42 (6)	113,2 3(6)
a (Å)	6,9463	4,914	6,9438 (5)	6,9314 (5)	6,9439 (3)	4,915 (1)	6,9302 (4)	4,903 (1)	6,9443 (3)	4,913 (1)
b (Å)	7,2563	4,914	7,2581 (4)	7,2479 (4)	7,2565 (3)	4,915 (1)	7,2467 (4)	4,903 (1)	7,2571 (3)	4,913 (1)
c (Å)	15,0697	5,406	15,076 (1)	15,045 (1)	15,068 6(8)	5,415 (3)	15,041 (1)	5,411 (1)	15,0693 (8)	5,416 (2)
β (Å)	94,791	90,000	94,819 (4)	94,825 (4)	94,780 (1)	-	94,810 (3)	-	94,787 (1)	-

Foi observado e está apresentado na Tabela 2 a porcentagem de fase secundária para as amostras com valor de pH 5,0, 7,0 e 9,0. A variação na porcentagem de fase secundária presente

é muito parecido para o pH 5,0 (2,9%) e 7,0 (2,8%), no entanto, o pH 9,0 apresenta a maior quantidade de SiO₂, cerca de 3,6%.

4.2 *Morfologia*

Devido aos diferentes valores de pH empregados nas amostras de CdSiO₃ durante o processo da síntese sol gel, análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas a fim de estudar as a morfologia e grau de aglomeração. As micrografias referentes a amostra de pH 1,0 são apresentadas na Figura 20, onde é possível observar uma morfologia mista com tendencia esférica, diferentes tamanhos de partículas e presença de aglomerados que são favorecidos por meio do fenômeno de coalescência. A elevada área superficial, colisão e coalescência das partículas, juntamente com as altas temperaturas e tempo utilizados durante o tratamento térmico que são aplicados na síntese sol-gel proporcionam o aumento do grau de aglomeração. Em algumas partes da amostra foram observadas algumas placas, porém próximo a elas ficam localizadas aglomerados de partículas esféricas submicrométricas. Ou seja, o CdSiO₃ quando produzido em um ambiente ácido exibe uma morfologia porosa, aglomerada, cheia de vazios e macio com natureza policristalina, onde esses poros possuem diferentes tamanhos, estando em conformidade com a literatura (Soppin e Manohara, 2021).

A Figura 21 apresenta as micrografias para a amostra de valor de pH 3,0, onde é possível sugerir que o pó sofre crescimento, se tornando poroso e vazio em seu interior semelhante a uma casca. No entanto, alguns poros são bastante grandes e ao redor deles existem a presença de algumas partículas pequenas, indicando que pode ter ocorrido explosões durante a síntese e essas partículas foram arremessadas. Foi observado para a amostra de pH 1,0 uma reação parecida a da síntese de combustão e podemos perceber nitidamente a presença de buracos na microscopia da amostra.

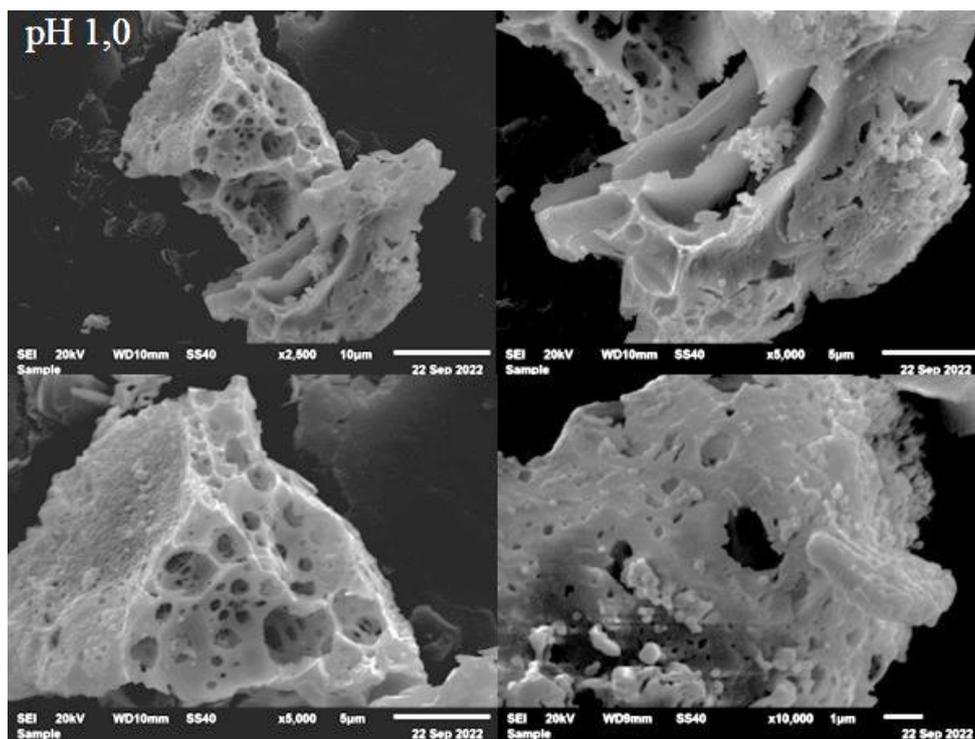


Figura 20: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 1,0.

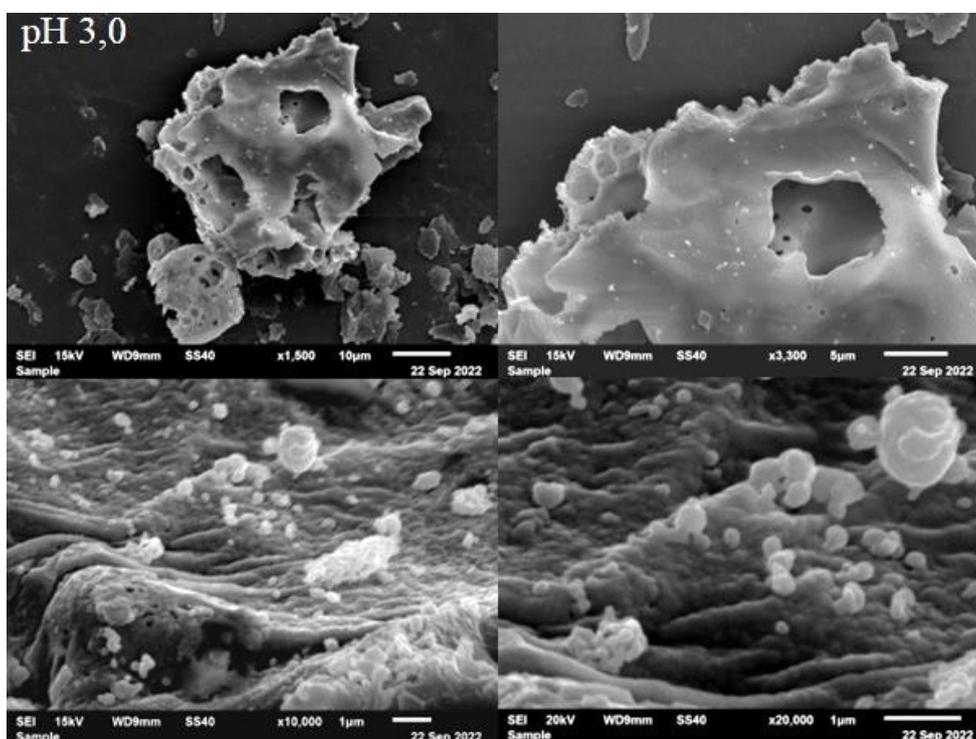


Figura 21: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 3,0.

Na Figura 22, a amostra de pH 5,0 apresenta uma morfologia mais esférica, onde se torna mais nítido a coalescência, para este caso, os buracos são muito menores quando comparados as amostras de valor de pH mais ácidos. Conforme o valor do pH aumenta, no caso da Figura 23, as esferas parecem cada vez mais homogêneas sofrendo efeitos da coalescência, formando uma casca de aglomerados de aparência esponjosa se repetindo em diversos locais no material. No caso da Figura 24, podemos notar que essa aglomeração não ocorre em todos os pontos da amostra, ocorrendo a presença de partes que parecem macias e lisas como nos casos do pH 3,0 e 1,0.

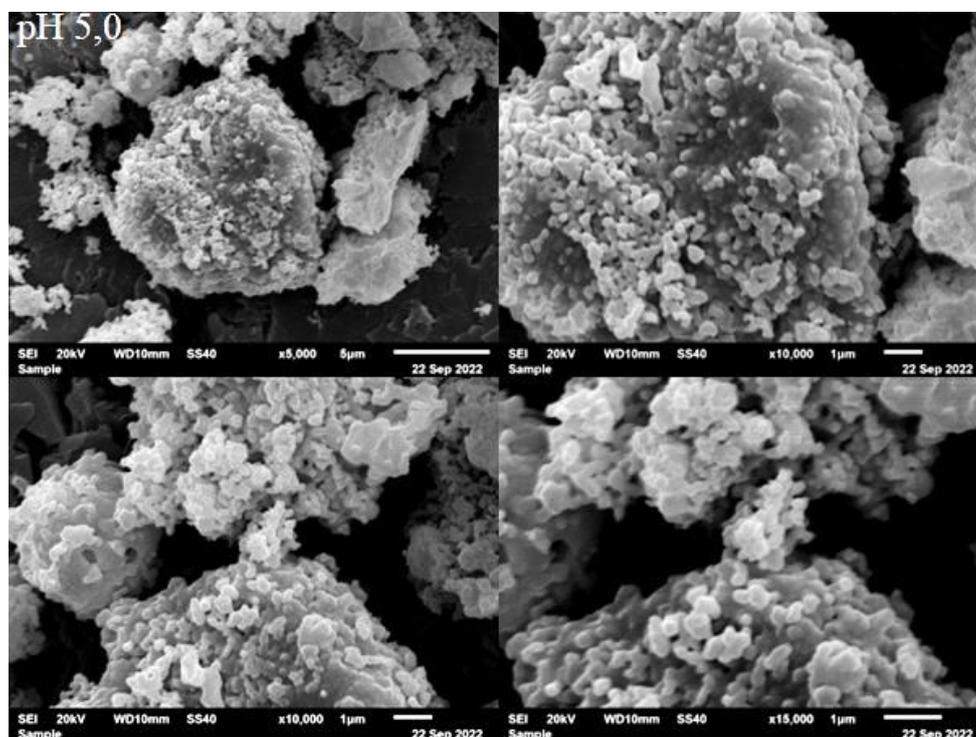


Figura 22: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 5.0.

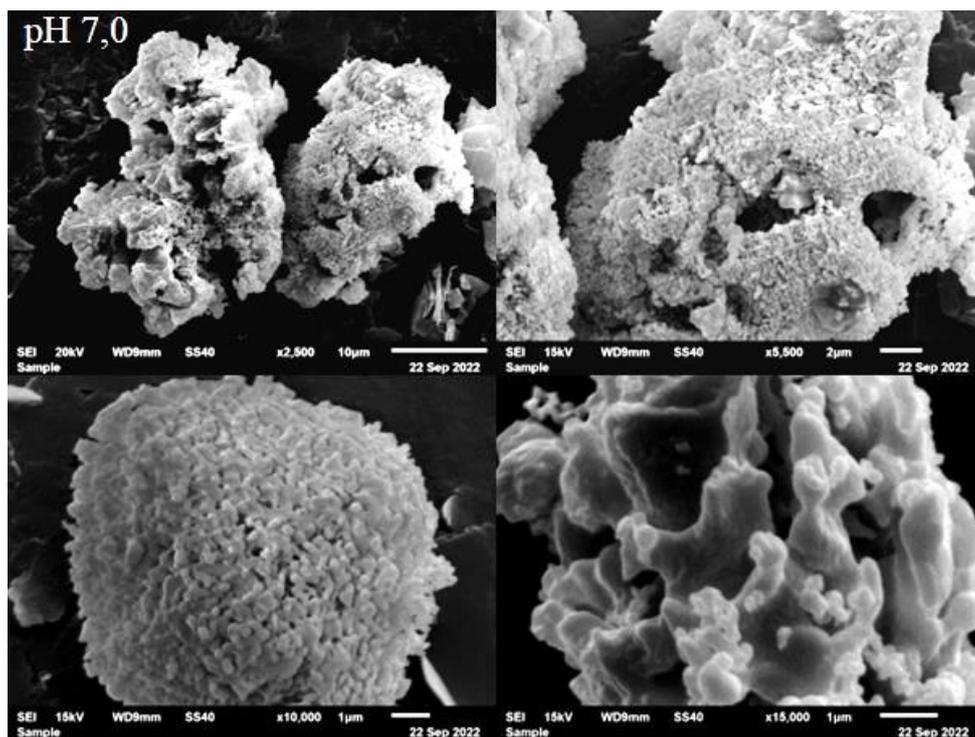


Figura 23: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 7.0.

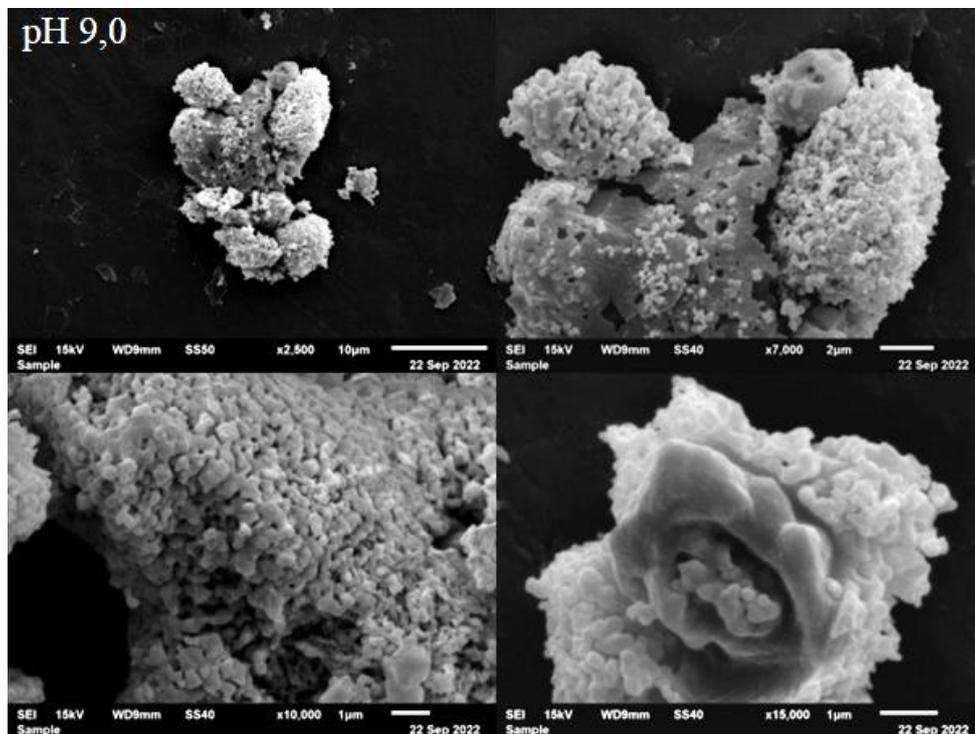


Figura 24: Imagens de MEV do pó puro produzidos pela síntese sol-gel em diferentes regiões para amostra de pH 9.0.

É bem conhecido que a morfologia pode ser modificada sobre influência da variação do valor de pH durante a síntese sol-gel. A utilização de ácidos ou bases como catalisadores permitem que o modelo da cinética das reações sejam diferentes já que taxas lentas de hidrólise, taxas rápidas de condensação e estruturas coloidais são características de sistemas catalisados por base e taxas rápidas de hidrólise e baixas de condensação são referentes a sistemas catalisados por ácidos (Cornelius, 2000; Schaefer, 1988; Zha e Roggendorf, 1991). Desta forma, a densidade do xerogel varia a depender do catalisador utilizado, em que a catalisação por base produz xerogéis menos densos do que quando catalisados por ácidos. Estudos realizados por Ying e Benziger em 1993, mostraram que géis catalisados por ácidos apresentam porosidade e encolhimento dimensional expressivamente maiores do que quando utilizados bases (Ying e Benziger, 1993). Isto é observado na Figura 20 e com menor frequência, mas ainda existente na Figura 21. Pois, na amostra de pH 1,0 os poros são mais acentuados e esta amostra foi utilizado apenas o HNO_3 para diluir o CdO, estes poros foram diminuindo conforme mais NH_4OH era adicionado para o controle do valor do pH. Confirmando assim, mudanças na morfologia das amostras conforme os parâmetros de síntese são modificados.

Devido à melhor resolução ofertada na técnica de microscopia eletrônica de transmissão em comparação com a microscopia eletrônica de varredura, podemos observar com mais detalhes a morfologia do CdSiO_3 calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h e como o valor de pH pode permitir o controle do formato, tamanho e aglomeração das partículas.

A Figura 25 apresenta a microscopia eletrônica de transmissão da amostra de pH 1,0. Nessa amostra, é possível observar que placas planas se sobrepõem formando um bastão com faces quase planas. Essa sobreposição pode ser melhor vista à direita com escala de 20 nm. Este bastão se repete em vários pontos da grade utilizada para depositar a amostra. A altura deste bastão pode variar, onde o maior tem altura de $\sim 701,79$ nm e as larguras das faces também apresenta variação como apresentado na Figura 25.

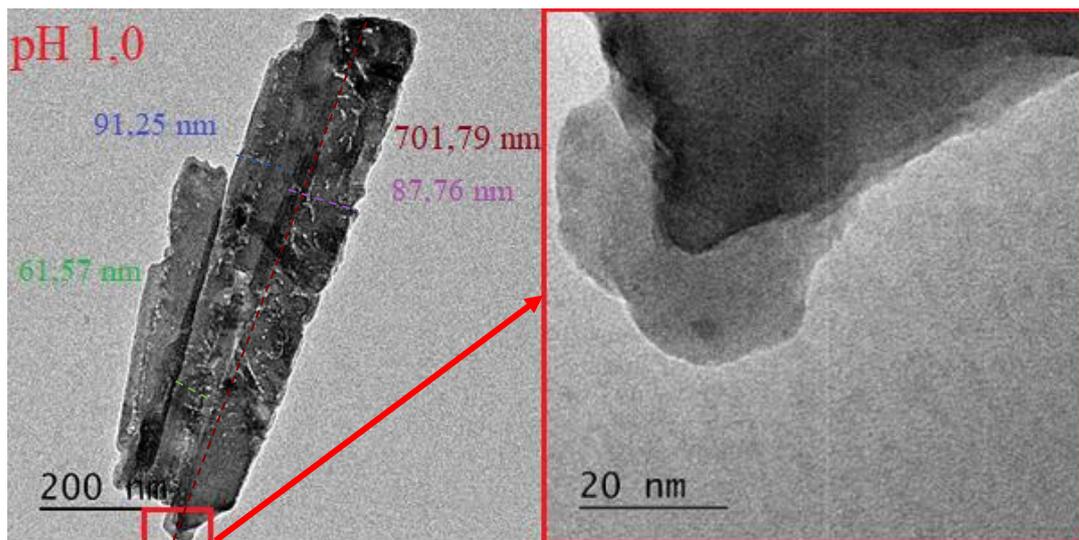


Figura 25: Imagens de MET do CdSiO_3 no pH 1,0.

Quando um catalisador básico é adicionado durante a síntese e o pH aumenta para 3,0, a forma das partículas sofre alteração, elas apresentam formatos de cone e cilindro, com largura de base de aproximadamente 272 nm e a extremidade oposta do cone com largura de aproximadamente 35,9 nm. Esse cilindro sofre ações durante a síntese que favorecem uma espécie de descamação de maneira que ele se transforme em cone, isto pode ser melhor observado na esquerda da Figura 26.

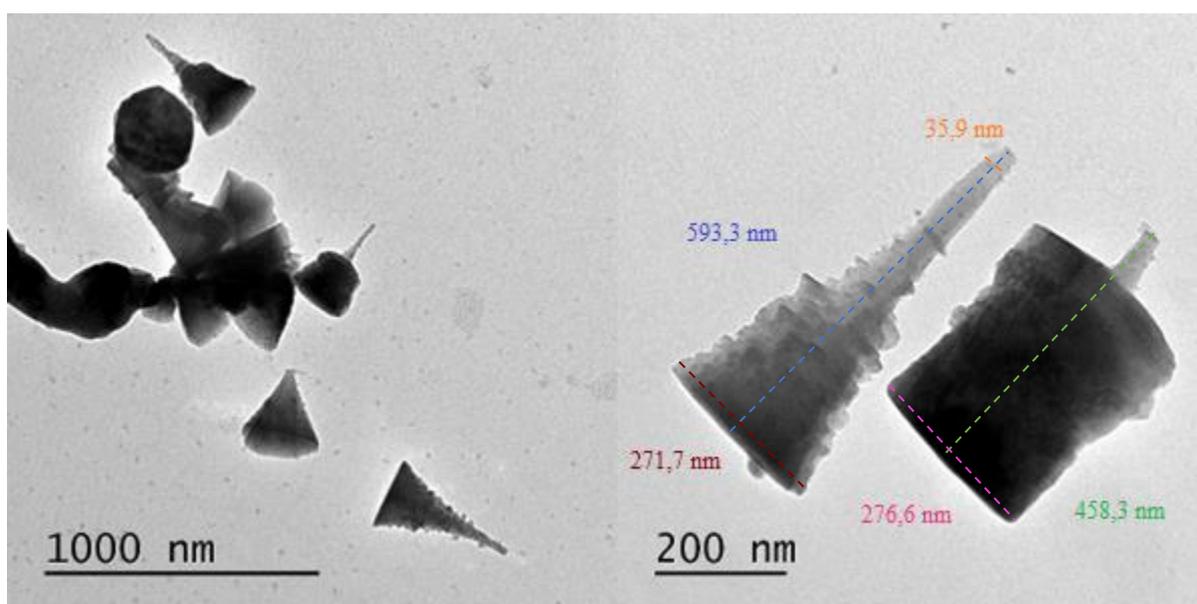


Figura 26: Imagens de MET do CdSiO_3 no pH 3,0.

Para pH = 5,0, mostrado na Figura 27, a amostra possui formato de bastões. No entanto, eles não são uniformes em altura ou largura como pode ser visto nas figuras da esquerda e direita. Porém, a amostra também apresenta tendência esférica em alguns pontos. A amostra produzida em um ambiente de pH 5,0 favoreceu a cristalização da fase SiO_2 , bem como a formação diversificada da morfologia. Grandes aglomerados de estruturas de tendências esféricas foram observados, o que dificultou a análise do tamanho destas esferas de maneira precisa. O CdSiO_3 com valor de pH 7,0 apresentado na Figura 28, mostra uma morfologia híbrida composta de grandes aglomerados com formatos de tendência esférica com tamanhos de partículas que tem diâmetros que variam de 12,6 a 43 nm. No entanto, esta amostra não é formada por esferas perfeitamente simétricas. Para a amostra de pH 9,0, podemos perceber o aumento do tamanho de partícula que pode variar seu diâmetro entre 88 e 259 nm, bem como a presença de coalescência entre as partículas de formato esférico. Na Figura 30 são observadas as franjas de rede para a amostra de pH 7,0, onde os planos de átomos da rede cristalina com índice de Miller (hkl) foram encontrados confirmando assim a natureza cristalina. Os espaços entre as franjas de rede são de 2,98 nm que corresponde ao plano cristalino (310) (Zheng *et al.*, 2016).

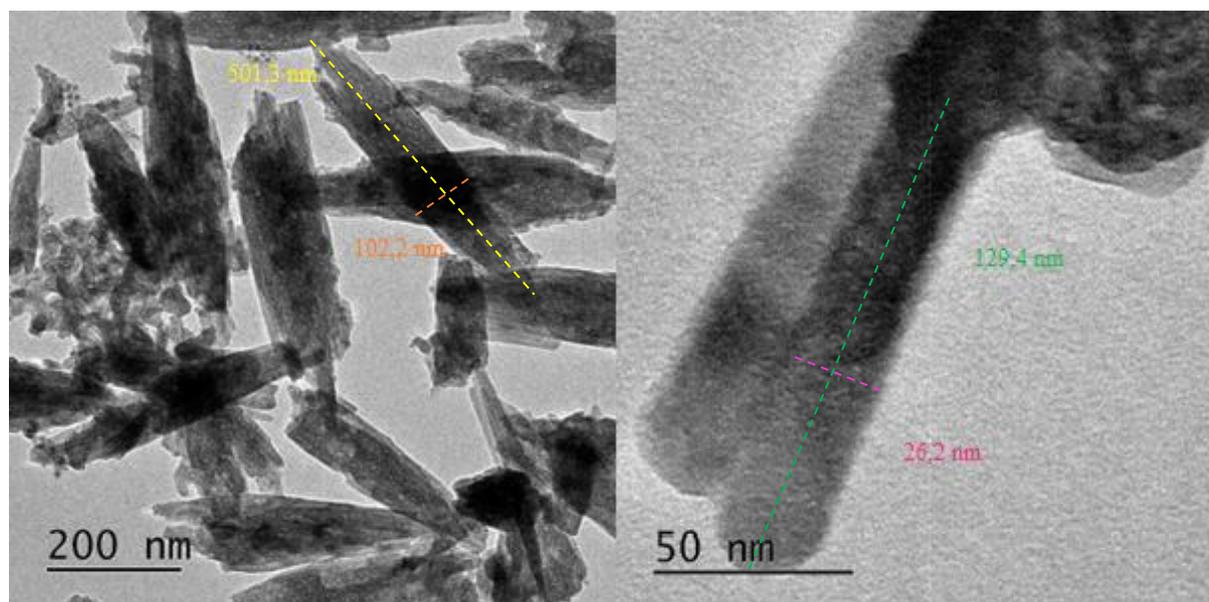


Figura 27: Imagens de MET do CdSiO_3 no pH 5,0.

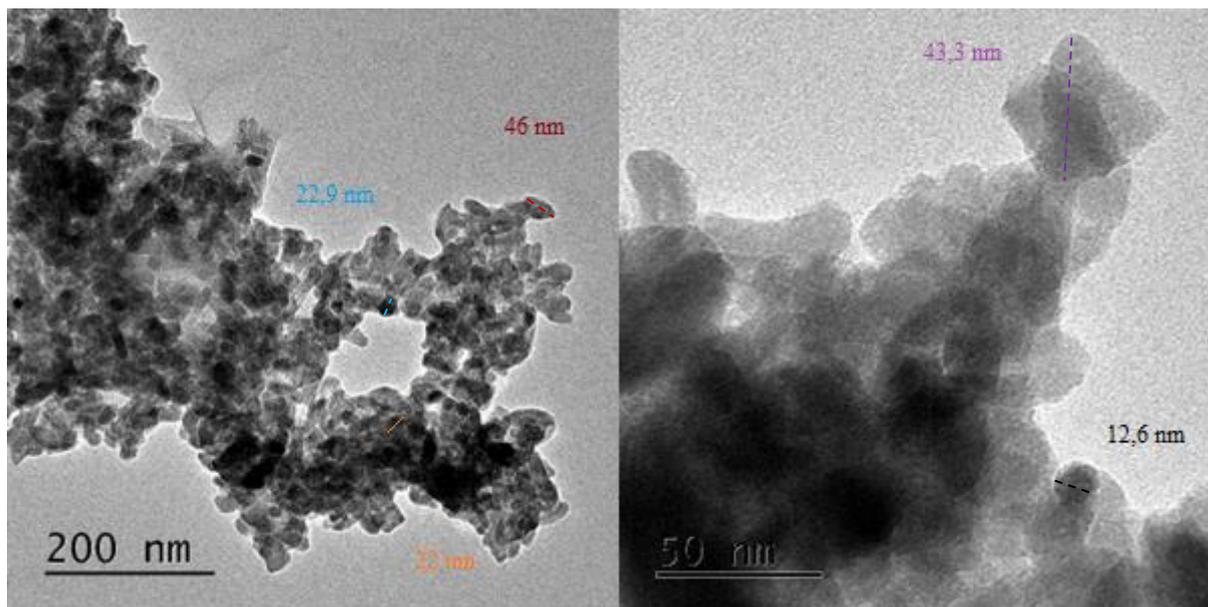


Figura 28: Imagens de MET do CdSiO₃ no pH 7,0.

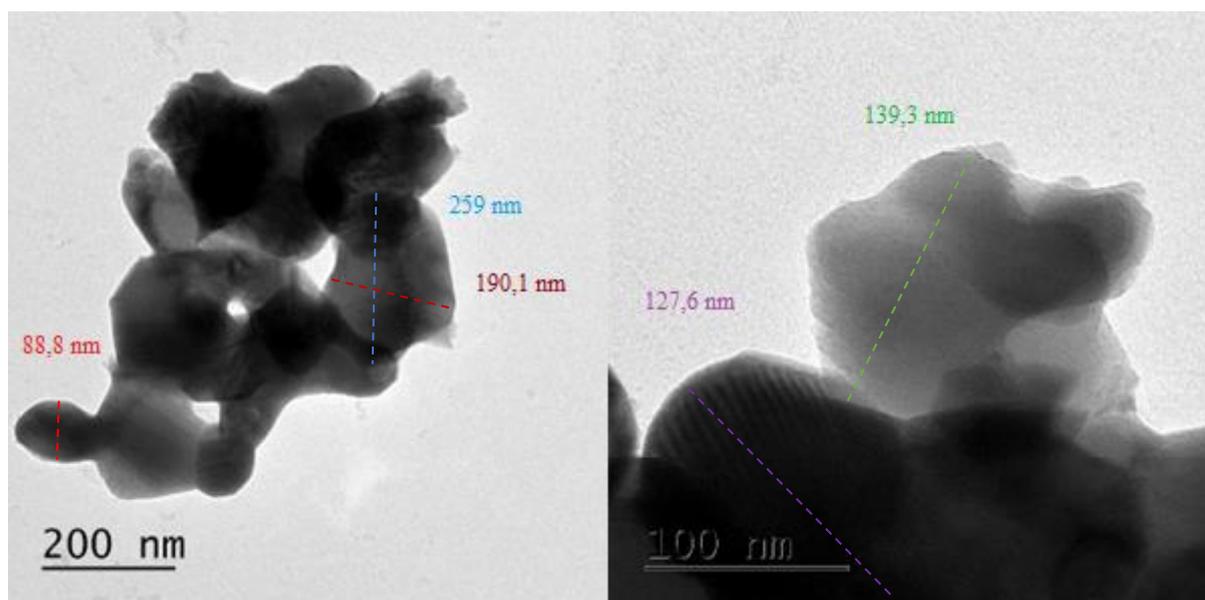


Figura 29: Imagens de MET do CdSiO₃ no pH 9,0.

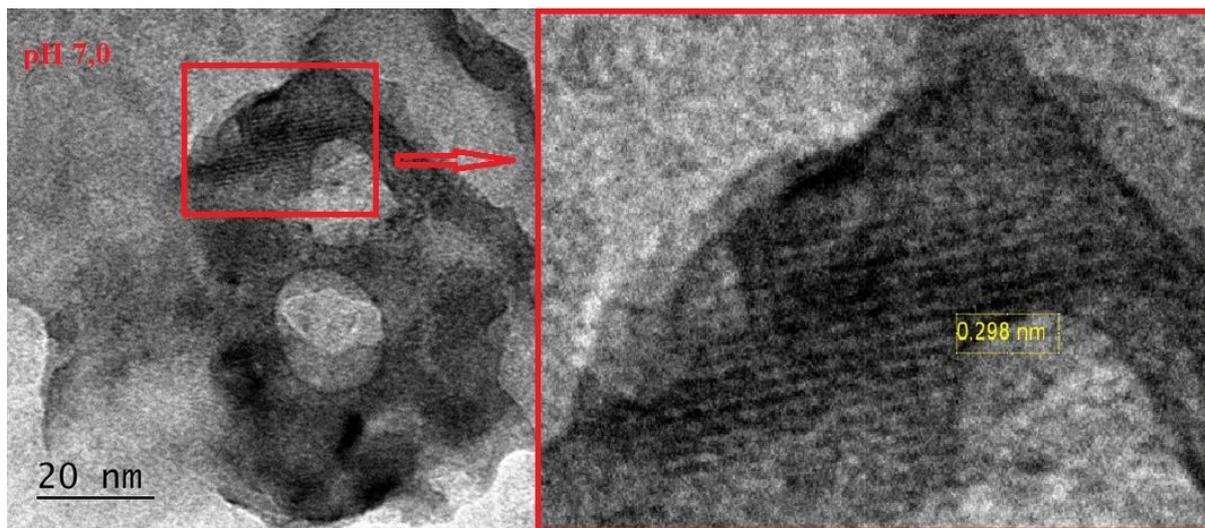


Figura 30: Imagens de MET, onde é possível observar os planos cristalinos.

4.3 Absorção Óptica

Foram realizadas medidas de absorção óptica das amostras produzidas com variação de pH usando o método experimental para reflectância difusa. No entanto, por meio do limite de resolução do equipamento, foi necessário separar a absorção no UV e no Vis, já que o tempo de integração é de 70 ms e 5 ms, respectivamente, e é observado na Figura 31. Para a região UV, era esperada uma banda intensa centrada em aproximadamente 207 nm (6 eV) e outra em aproximadamente 264 nm (4,7 eV) (Abreu, 2014). Entretanto, a relação sinal-ruído presente na amostra foi mais proeminente impossibilitando realizar o cálculo do *bandgap* na amostra. Essas duas bandas seriam as responsáveis pela absorção referente ao *bandgap* e aos éxcitons auto aprisionados. Na região do espectro visível, é possível observar sobreposição de bandas largas de absorção com máximos em aproximadamente 565 e 850 nm. O trabalho de Kuang em 2006 (Kuang, Liu e Lei, 2006) sugeriu que os defeitos intrínsecos, também conhecidos como centros de cor, são devido às vacâncias de cádmio e oxigênio criadas durante o processo de síntese. Um estudo teórico recente feito por Freire e colaboradores, mostraram que defeitos do tipo Pseudo Schottky de CdO ($V_{Cd}'' V_O^{\bullet\bullet}$), Frenkel de Cd ($Cd^{\bullet} V_{Cd}''$) e O ($O^{\bullet\bullet} V_O^{\bullet\bullet}$) são os de menor custo energético quando comparado a outros tipos de defeitos, como, por exemplo, defeitos do tipo Anti-Schottky, Frenkel de Si, Pseudo Schottky de SiO. No caso dos defeitos do tipo Frenkel, os átomos de Cd e O ocupariam posições intersticiais, enquanto que, no caso dos defeitos do

tipo Pseudo Schottky esses átomos ocupariam um sítio na superfície do material e dessa forma, o CdSiO_3 apresentaria vacâncias em sua estrutura.

Medidas de absorção óptica do CdSiO_3 foram apresentadas por muitos autores mostrando que este fósforo possui *bandgap* direto com valores de energias (E_g) obtidos por meio da parte linear do diagrama de Tauc, que apresentam energias de *gap* que variam de 5,15 a 5,67 eV (Farias *et al.*, 2018; Manjunatha *et al.*, 2012; Sunitha *et al.*, 2012). Os valores da energia de *gap* têm dependência direta com o método de síntese empregado: 5,4 eV para a síntese do estado sólido (Rodrigues, Hölsä, Lastusaari, *et al.*, 2014), 5,45 eV para síntese de combustão (Manjunatha *et al.*, 2012) e entre 5,15-5,36 eV para nanopartículas dispersas em parafina líquida. No entanto, amostras produzidas pela rota sol-gel, podem apresentar variação na energia de *gap* quando parâmetros são variados durante a síntese, como, por exemplo, o valor do pH de partida, já que o pH pode causar a criação de novos estados eletrônicos na banda proibida. Amostras de CdSiO_3 não dopada produzidas com valor de pH 1,0 apresenta $E_g = 5,37$ eV e amostra com valor de pH 7,0 apresenta $E_g = 5,62$ eV (Farias *et al.*, 2018).

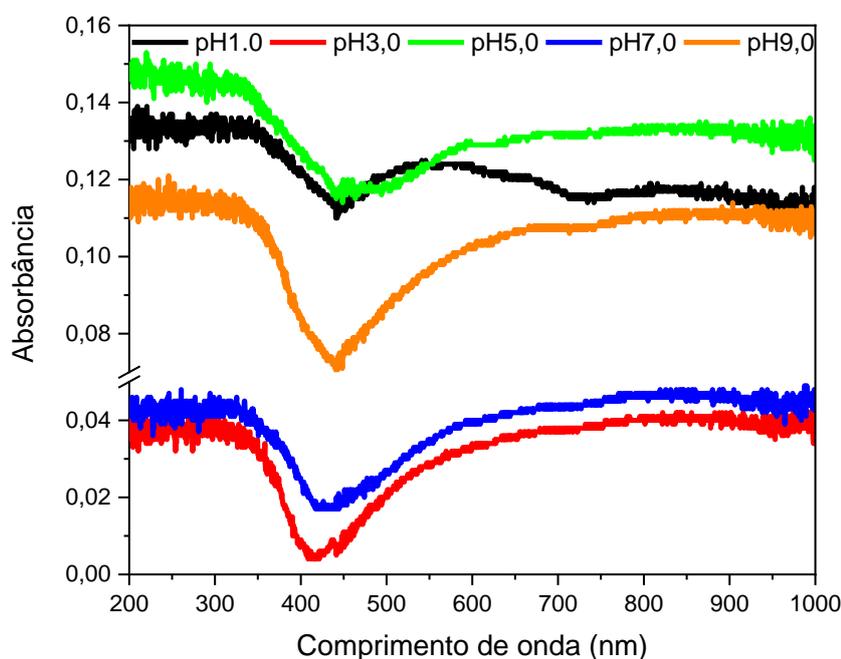


Figura 31: Espectros de absorção óptica do CdSiO_3 produzidas com os diferentes valores de pH, obtidos por meio de absorbância.

Com o intuito de estudar o dano de radiação que é induzido devido à excitação por raios X, todas as amostras foram submetidas a uma taxa de dose de aproximadamente 0,3 mGy/s e em seguida foi realizado as medidas de absorvância. Os parâmetros de alimentação do tubo de raios X foram fixados em 20 kV e 0,20 mA, durante um período de 2, 10 e 30 min. O resultado foi analisado através da absorção óptica e é mostrado na Figura 32. A curva em preto, é referente a absorção óptica sem nenhuma irradiação prévia. Em a) podemos observar que conforme à dose de radiação vai aumentando a banda entre 250 e 400 nm cresce em intensidade. A banda centralizada em aproximadamente 565 nm é a que apresenta maiores valores de absorvância quando aumenta a dose. No entanto, esse aumento na absorvância se torna menos perceptível quando a dose é maior que 0,18 Gy, indicando que ocorreu saturação dos defeitos. Em b) a única banda que apresenta diferença conforme a dose aumenta é a de 565 nm, ocorrendo pequenas diferenças quando a amostra é irradiada com uma dose de 0,18 a 0,54 Gy. No caso da amostra de pH 5,0 (c), a variação da intensidade é mais suave entre as amostras que receberam doses de 0,036 Gy e 0,54 Gy. O pH 7,0 apresenta comportamento parecido com os anteriores. No entanto, não ocorrem mudanças entre as amostras irradiadas previamente com doses de 0,18 Gy e 0,54 Gy. E, finalmente, para a amostra de pH 9,0, a diferença de comportamento é mínima, de maneira que a absorvância aumenta com a dose absorvida. Com isso, podemos afirmar que a amostra de pH 5,0 tem a saturação dos centros de cor com apenas 0,036 Gy de dose de radiação e que para as demais doses utilizadas tem influência direta com o aumento da absorvância para a banda em 565 nm, no entanto, todas tendem a saturação, como mostra a Figura 33.

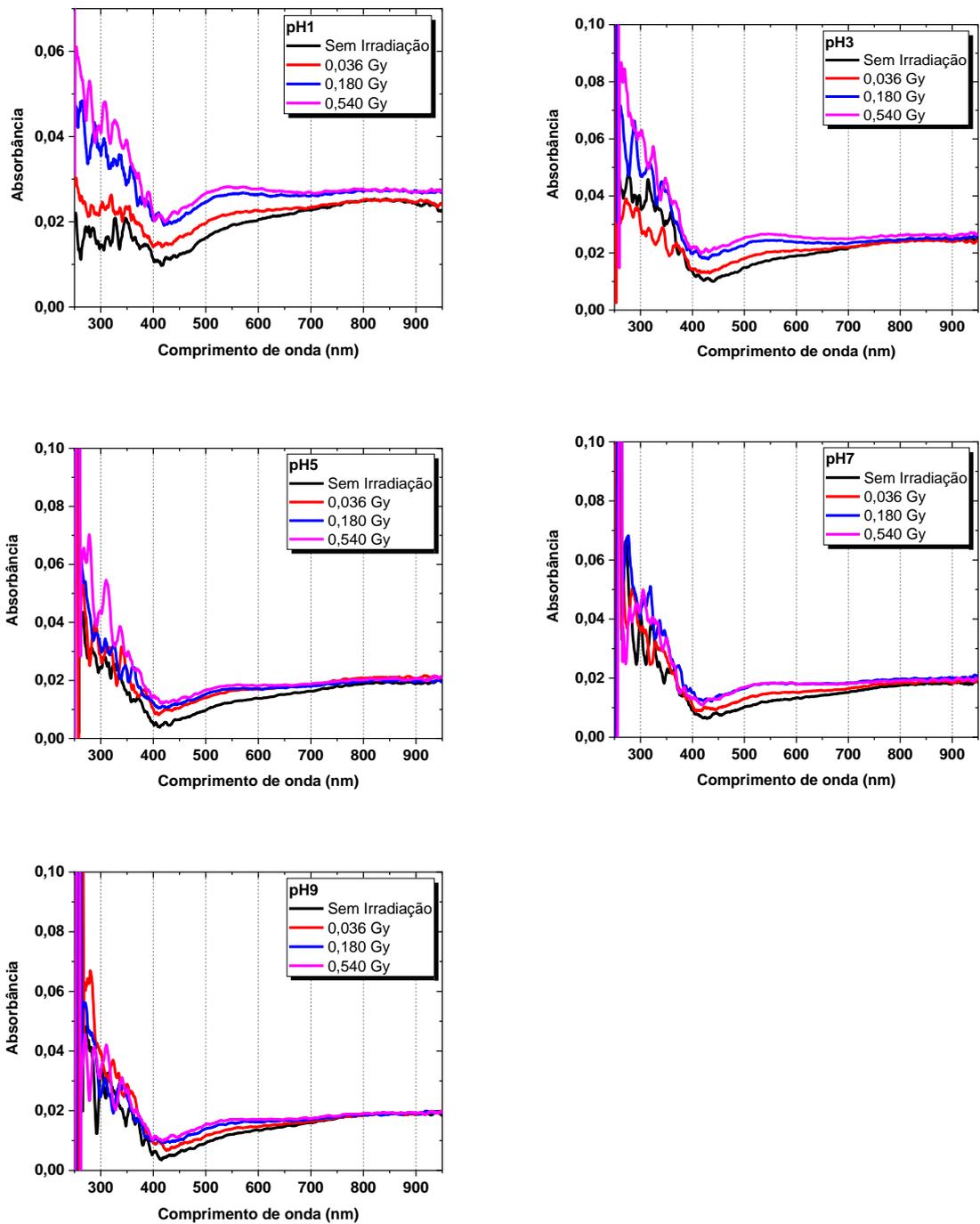


Figura 32: Espectro de absorção óptica das amostras de CdSiO_3 para o pH 1, 3, 5, 7 e 9 variando o tempo de irradiação por raios X nas amostras.

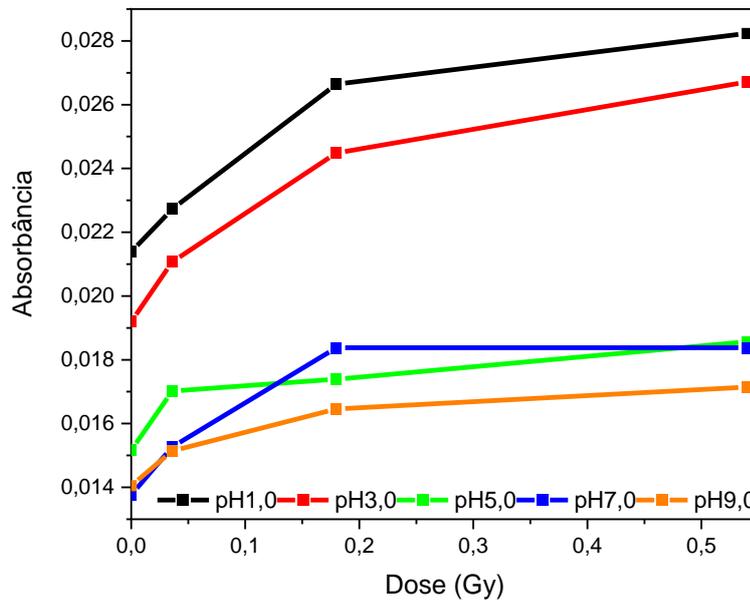


Figura 33: Variação do máximo da absorbância referente a banda em ~565 nm conforme a dose varia medidas para os diferentes valores de pH (1, 3, 5, 7 e 9).

4.4 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência de emissão e excitação foram realizadas fazendo uso de radiação UV-VUV no laboratório de luz síncrotron, o LNLS. As medidas foram realizadas tanto em temperatura ambiente quanto em temperaturas menores que a ambiente, variando a energia de excitação de 4,5 a 7,0 eV (275 a 165 nm) e obtendo emissões em um intervalo de 1,7 a 4,1 eV (730 a 302 nm). A Figura 34 mostra os gráficos de contorno PL construídos a partir dos espectros de emissão individuais obtidos para cada energia de excitação, para todas as amostras preparadas com diferentes valores de pH do sol de partida. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. As intensidades são apresentadas em unidades arbitrárias e estão em função das energias de emissão (em eV) e das energias de excitação (em eV). Na parte superior de cada uma das figuras são apresentados os espectros de excitação para energias de emissão selecionadas, correspondendo a máximos locais de intensidade, e no lado direito estão os espectros de emissão para os principais canais de excitação. Os espectros de excitação para todas as amostras são, de forma geral, compostos por uma banda larga em um intervalo de 4,5

a quase 7 eV com máximos em torno de 5,4 eV (~229 nm) e um ombro localizado próximo a 4,9 eV (~253 nm).

Os valores de energia de *gap* (5,15-5,67 eV) citados na seção de absorção óptica são compatíveis com os máximos observados na banda larga do espectro de excitação de todas as amostras estudadas neste trabalho, em torno de 5,4 eV podendo sugerir uma contribuição da excitação direta do tipo BC-BV para a emissão das amostras. A Figura 34 mostra que a excitação em torno de 5,4 eV não é a única maneira de produzir a emissão PL para todas as amostras, indicando haver outros processos envolvidos que podem explicar a largura da banda e que a excitação começa a pelo menos 0,5 eV abaixo da transição fundamental do *bandgap*. Existem pelo menos duas possibilidades de explicação para este canal de excitação: formação de éxcitons ou a presença de centros ópticos ativos com níveis de energia na banda proibida gerados a partir de defeitos intrínsecos presentes na amostra.

Os espectros de emissão que estão apresentados à direita da Figura 34 exibem, no geral, duas bandas de emissão largas e distintas com máximos em aproximadamente 2,1 eV (580 nm) e 2,7 eV (459 nm). Os valores de máximo e as intensidades relativas variam com o valor do pH. Essas características podem induzir a uma conclusão precipitada e talvez enganosa sobre a existência de apenas dois canais de emissão luminescentes para todas as amostras apresentadas neste trabalho. A hipótese de apenas duas bandas de emissão nas posições observadas neste trabalho gera algumas dificuldades de conciliar com os resultados já citados na literatura que relatam diferentes números de bandas de emissão, bem como diferentes posições das bandas. Muitos trabalhos na literatura relatam a presença de duas bandas largas centradas em torno de 400 nm (~3,1 eV) e 580 nm (~2,14 eV) preparados pela síntese do estado sólido (Jin-Yong e Ying-Liang, 2006; Kuang e Liu, 2006; Lai *et al.*, 2014; Lei *et al.*, 2004; Liu, Lei e Shi, 2005; Yang *et al.*, 2014). Outros trabalhos relataram a presença de três bandas de emissão localizadas em 450 nm (~2,76 eV), 490 nm (~2,53 eV) e 590 nm (~2,1 eV), para amostras produzidas por meio da rota sol-gel (Farias *et al.*, 2018; Qu, Cao, Liu, Su, *et al.*, 2012). Quando observados apenas a posição das bandas, os resultados obtidos neste trabalho são semelhantes aos encontrados para amostras produzidas pela síntese do estado sólido. No entanto, essas amostras foram produzidas usando o mesmo método de síntese que Farias *et al.*, 2018; e Qu, Cao, Liu, Su, *et al.*, 2012. Com base nos resultados encontrados na literatura, alguns questionamentos surgiram. Por que ocorre tanta variação no número e intensidade das bandas de emissão quando se comparam as amostras relatadas na literatura? A resposta simplista seria: o fato de serem amostras diferentes, possuindo, assim, diferentes concentrações de defeitos é que leva a essa

característica. Essa é uma possibilidade, quando se pensa em um sentido mais amplo. Porém, ela não fornece mais detalhes a respeito dos defeitos apresentados e porque eles devem se comportar de tal maneira ou como esses defeitos estão realmente conectados aos centros de luminescência intrínseca do CdSiO_3 . Com o intuito de responder essas perguntas, foram realizadas análises mais detalhadas dos espectros de excitação e emissão PL.

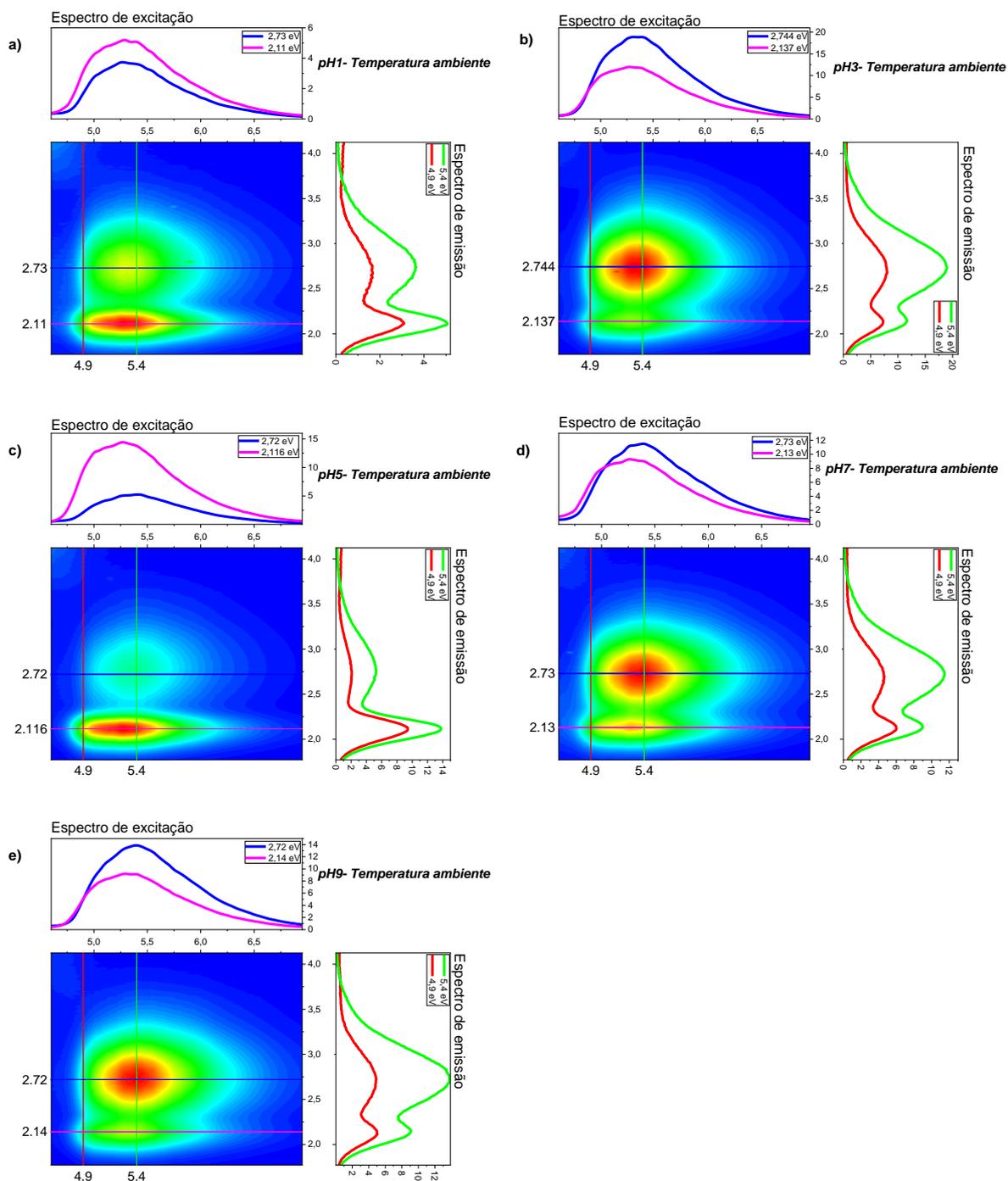


Figura 34: Espectros de emissão e excitação na região UV-VUV do fósforo CdSiO₃ preparados pelo método sol-gel variando o valor de pH a temperatura ambiente.

A Figura 35 mostra os espectros de emissão para as amostras produzidas no pH 1, 7 e 9, onde a energia de excitação foi fixada em 5,4 eV e a temperatura variava de 298 K até 62 K. Para tornar esses resultados comparáveis, a opção adotada neste trabalho foi de normalizar todos os espectros pela intensidade máxima de emissão. Como podemos observar, ocorrem mudanças não somente nas intensidades das emissões, mas também na posição das bandas. Observando a banda de menor energia, podemos perceber que à medida que a temperatura diminui, a intensidade desta banda também sofre uma redução, enquanto sua posição se mantém praticamente fixa. Já para a banda de mais alta energia, o máximo desta banda sofre um deslocamento *blueshift* para energias ainda mais altas conforme a temperatura diminui, enquanto a intensidade relativa aumenta constantemente. Observando o espectro quando a temperatura é de 62K (em preto), parece haver apenas uma banda de emissão, deslocada de 2,7 eV (~459 nm) para 3,4 eV (~362 nm), para todas as três amostras, quando comparados com os espectros a temperatura ambiente (298K). Esses resultados não são compatíveis com a hipótese de que existem apenas dois canais de emissão atuantes na luminescência intrínseca do CdSiO₃. Uma possível explicação para este fato é que existem mais de dois canais de emissão, cuja intensidade relativa entre eles varia de acordo com a temperatura, produzindo como resultado final uma mudança aparente na posição e intensidade das bandas de emissões principais das amostras. Se esse for o caso, a posição em termos de comprimento de onda de emissão desses canais deve ser consistente de amostra para amostra com intensidades relativas compatíveis reproduzindo a curva de emissão geral para todas as temperaturas.

A fim de investigar esta variação tanto na intensidade das bandas quanto na energia máxima de emissão, diferentes modelos foram testados e aquele que apresentou a melhor concordância para todos os dados experimentais para todas as amostras, em todas as temperaturas analisadas, foi o modelo em que quatro picos Gaussianos (no domínio da energia) foram considerados. Picos de emissão PL de formato Gaussianos em energia são consistentes com a existência de alargamento não homogêneo, o que é uma indicação de que os centros de emissão têm energias de transição ligeiramente diferentes causadas por pequenas mudanças no campo cristalino local ao redor do centro óptico ativo responsável por essa emissão. Esse pode ser facilmente o caso do CdSiO₃, onde os centros de emissão estão embutidos em uma matriz

crystalina de simetria muito baixa, podendo acomodar configurações de defeitos ligeiramente diferentes.

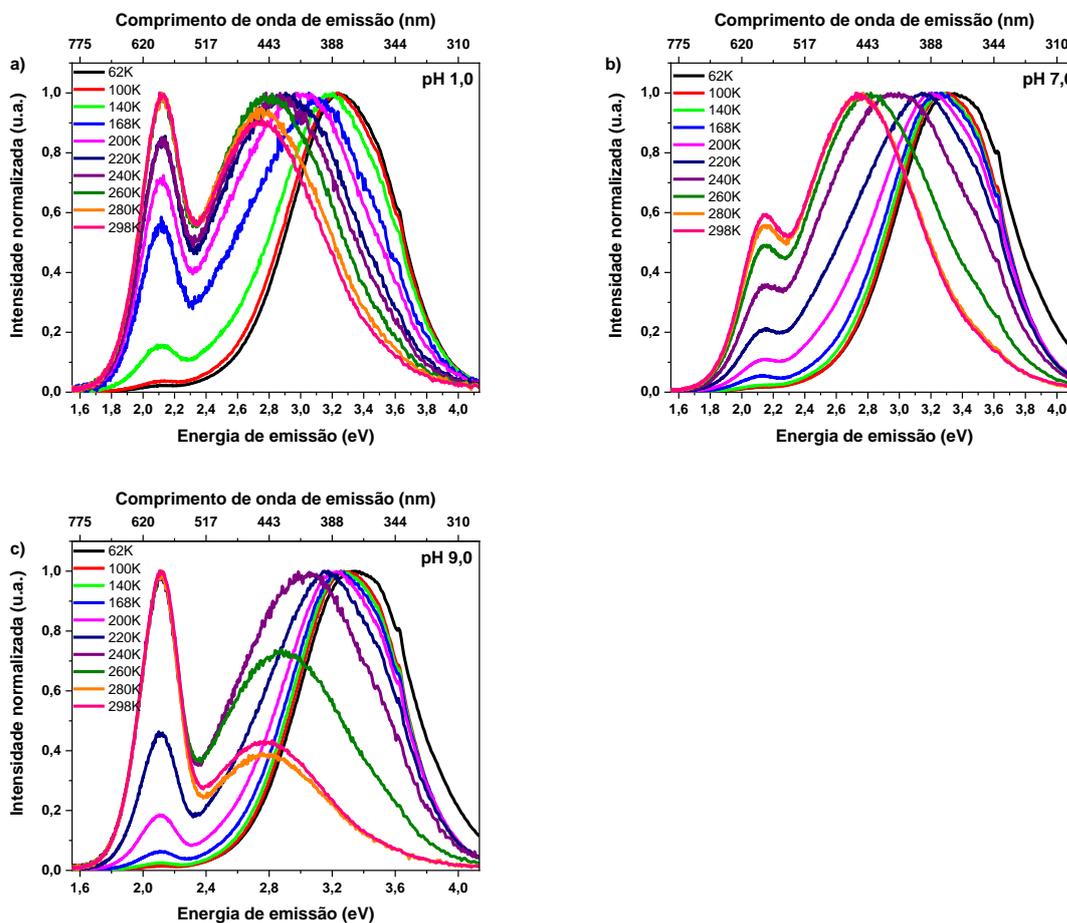


Figura 35: Espectros de emissão obtidos com excitação em 5,4 eV variando a temperatura de 62-298 K para amostra de pH a) 1,0, b) pH 7,0 e c) pH 9,0.

Esse modelo com quatro picos Gaussianos foi aplicado a todos os resultados de todas as amostras e para o texto não ficar cansativo apenas alguns exemplos deste tipo de ajuste são apresentados na Figura 36. No entanto, todas as outras amostras e condições medidas desempenharam qualidade semelhante as apresentadas aqui e estão colocadas no apêndice desta tese. Os picos 1, 2, 3 e 4 foram nomeados conforme a ordem crescente da energia de seus máximos. É importante notar que suas posições permaneceram praticamente constantes ao longo da série de medidas para todas as amostras e em todas as temperaturas investigadas, permanecendo dentro dos erros experimentais. As Figura 37 (a), (b) e (c) mostram os gráficos

da posição dos picos em função da temperatura para amostras produzidas em ambiente ácido (pH 1), neutro (pH 7) e básico (pH 9). A Figura 38 mostra a posição dos picos em função da energia de excitação para as amostras medidas em 62 K, 168 K (para os pH 1, 7 e 9) e 298 K (para os pH 1, 3, 5, 7 e 9). Essas temperaturas foram escolhidas considerando a menor temperatura medida, uma temperatura intermediária e, por fim, a temperatura ambiente.

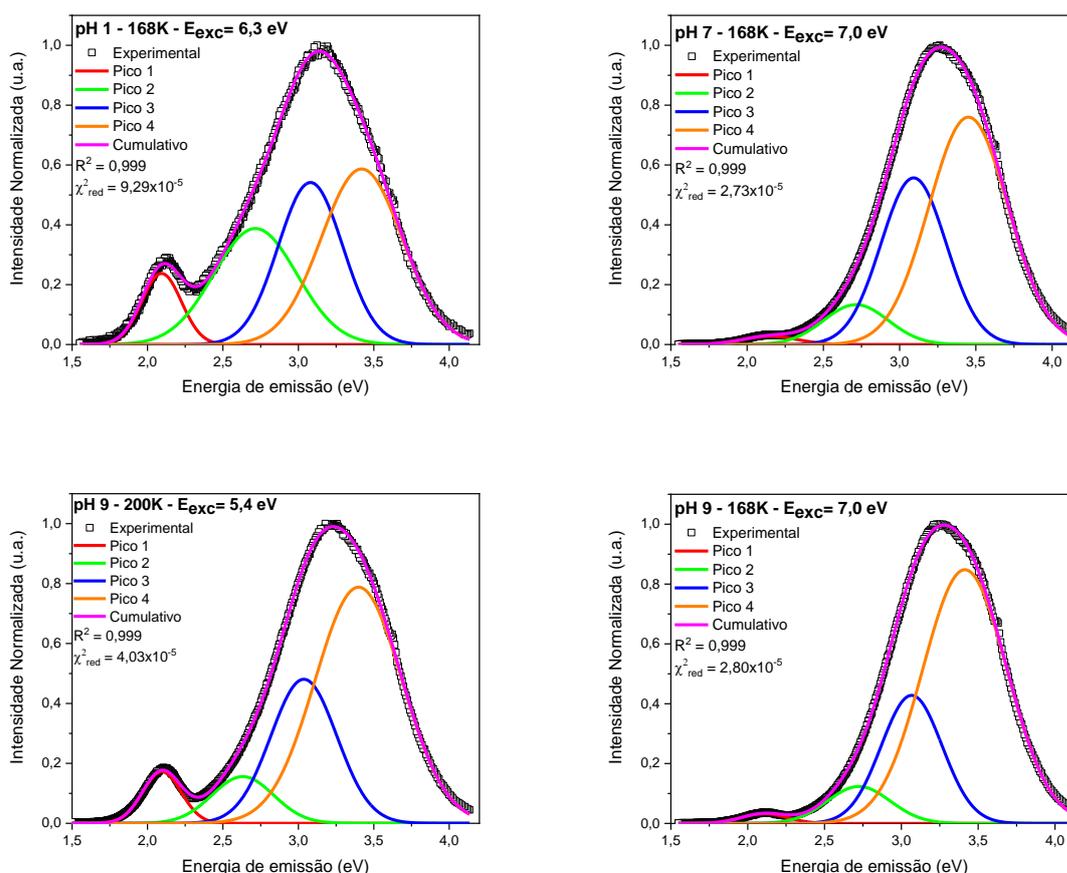


Figura 36: Decomposição das curvas de emissão PL em termos da soma de quatro picos Gaussianos no domínio da energia para diferentes amostras e condições de medição. Para todas as figuras, os quatro picos são apresentados individualmente, bem como a curva ajustada que é resultante da soma dos quatro picos individuais. Também são apresentados o fator de correlação (R^2), que mede se o modelo é adequado para descrever os dados experimentais, e a soma reduzida dos resíduos quadráticos (χ_{red}^2), que mede a aderência do modelo aos dados experimentais.

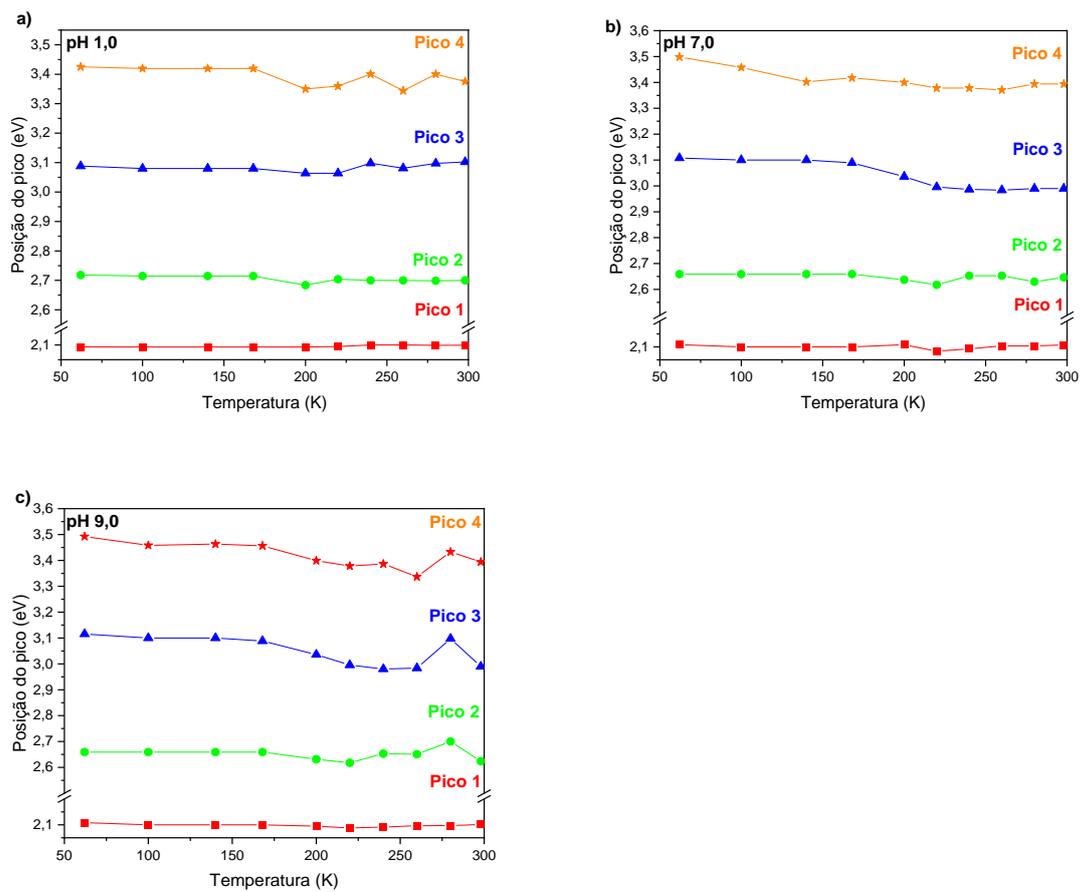
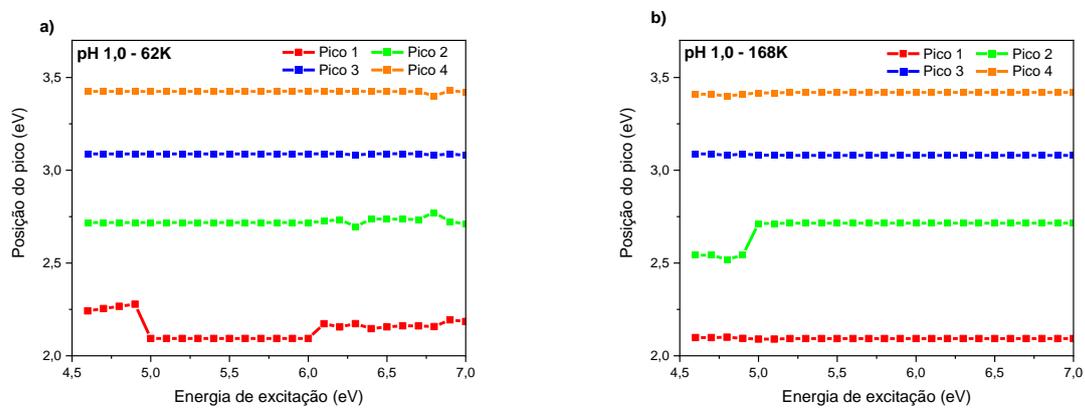
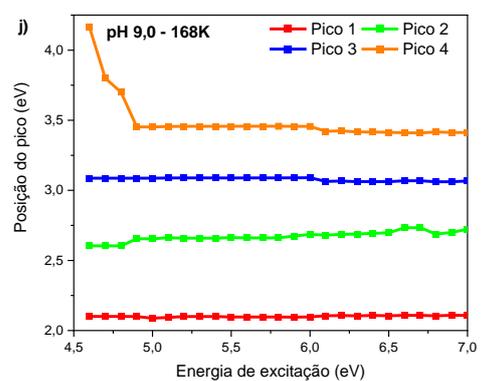
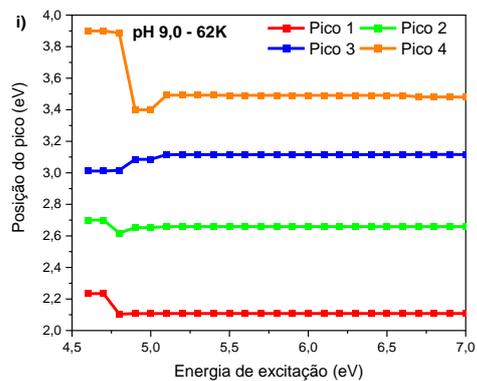
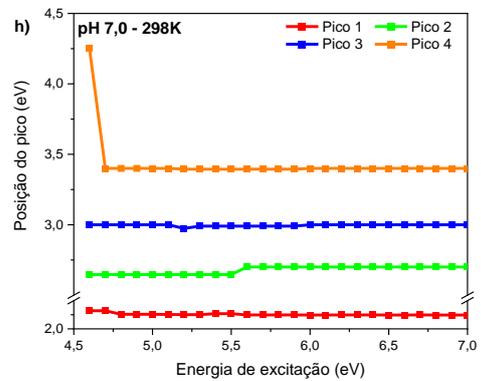
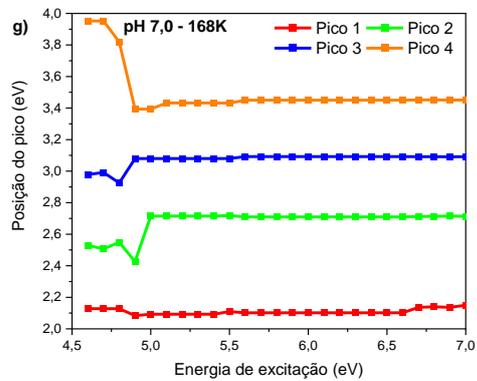
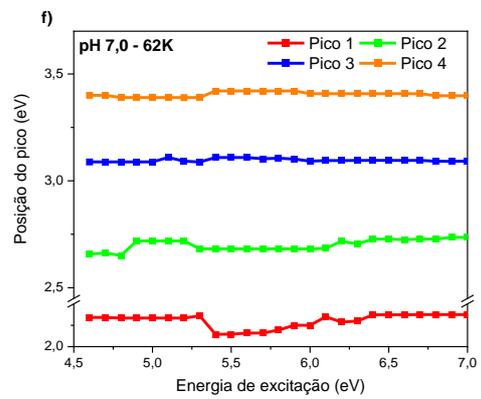
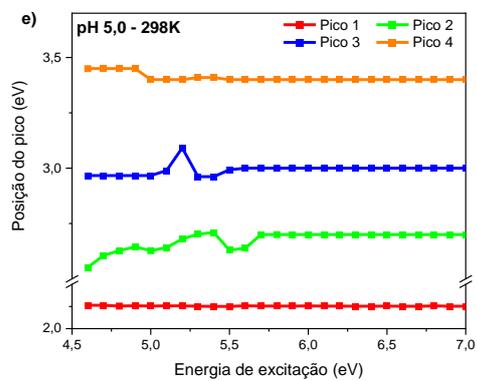
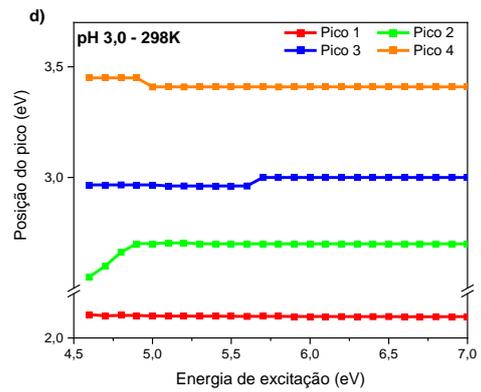
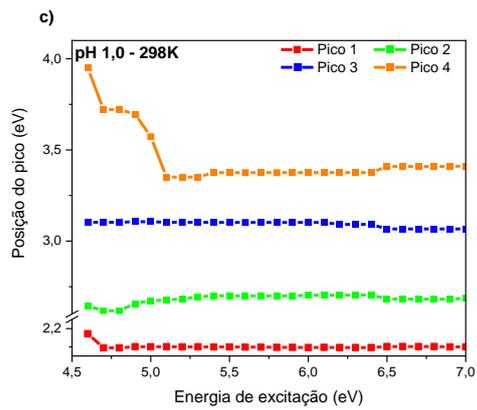


Figura 37: Posição, em energia, dos quatro picos obtidos a partir da decomposição das curvas de emissão PL em função da temperatura ao resfriar as amostras de 298k a 62k, para as amostras produzidas com pH 1,0 (a), pH 7,0 (b) e pH 9,0 (c).





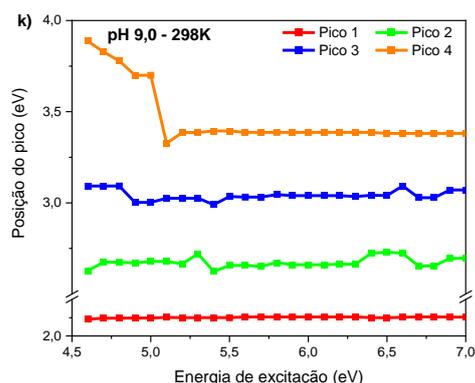


Figura 38: Posição, em energia, dos quatro picos obtidos a partir da decomposição das curvas de emissão PL experimentais em função da energia de excitação, para amostras nas seguintes condições de medição. (a) pH 1,0, T=62K, (b) pH 1,0, T=168K, (c) pH 1,0, T=298K, (d) pH 3,0, T=298K (e) pH 5,0, T=298K (f) pH 7,0, T=62K, (g) pH 7,0, T=168K, (h) pH 7,0, T=298K, (i) pH 9,0, T=62K, (j) pH 9,0, T=168K e (k) pH 9,0, T=298K.

Um resumo referente a posição média (em eV) dos 4 picos de emissão para todas as amostras e em todas as temperaturas investigadas é apresentado na Tabela 3 juntamente com o desvio padrão médio da posição do pico calculado para cada conjunto de experimentos selecionados, bem como a variação relativa das posições dos picos para cada caso. Os últimos valores foram obtidos por meio da divisão do desvio padrão pela posição média e expressando assim esse resultado em porcentagem. Como podemos observar, para a maioria das amostras e temperaturas analisadas, a posição dos picos foi constante, ocorrendo pequenas flutuações, de no máximo de 3%, o que, em certo aspecto, é um resultado bem consistente, considerando que o ajuste foi feito independentemente para cada espectro em cinco amostras diferentes, medidas em 10 temperaturas diferentes e excitadas com 15 diferentes energias dos fótons incidentes. Esses resultados indicam fortemente que de fato existem quatro centros de emissão luminescentes responsáveis pela emissão intrínseca do CdSiO₃ e não dois ou três como mencionado na maioria dos casos na literatura. A razão que nos leva a tal ambiguidade pode ser bastante simples: a concentração relativa e a resposta de emissão de cada centro variam para cada caso (diferentes amostras, variação das energias de excitação, temperatura e etc.) aparentando ter duas ou três bandas. Apenas ao investigar em detalhes o comportamento das bandas de emissão em função da temperatura e das energias de excitação foi possível revelar de fato que existem quatro centros de emissão. Para quase todos os trabalhos da literatura que

relatam a emissão intrínseca de CdSiO₃ a dependência com a temperatura da amostra e a energia de excitação não foram realizadas simplesmente porque ou a emissão PL intrínseca não foi o foco do trabalho, já que as amostras dopadas geralmente apresentam sinais de PL muito mais intensos, ou porque o foco não era realmente identificar os centros de defeitos que deram origem aos sinais PL observados neles, mas sim estudar o efeito de outros aspectos, seja condição da amostra, ou morfologia, origem da amostra, etc. No caso deste trabalho, saber exatamente o número de centros de luminescência é um ponto chave e um dos principais objetivos.

Tabela 3: Posição média do pico (em eV), desvio padrão da posição do pico (em eV) e porcentagem de flutuação (expressa pela razão do desvio padrão para a posição média do pico) para cada um dos quatro picos de emissão obtidos através da decomposição das curvas experimentais para todas as amostras e em todas as temperaturas e energias de excitação medidas neste trabalho. Na coluna “condição de medida” está retratado o conjunto de espectros experimentais utilizados para calcular os valores médios.

Amostra	Condição de medida	Pico 1			Pico 2			Pico 3			Pico 4		
		Posição do pico (eV)	sigma (eV)	sigma %	Posição do pico (eV)	sigma (eV)	sigma %	Posição do pico (eV)	sigma (eV)	sigma %	Posição do pico (eV)	sigma (eV)	sigma %
pH1	T=62K, variando energia de excitação	2,15	0,061	2,84	2,72	0,014	0,50	3,09	0,003	0,08	3,42	0,005	0,15
	T=168K, variando energia de excitação	2,09	0,002	0,11	2,69	0,067	2,49	3,08	0,003	0,09	3,42	0,005	0,14
	T=298K, variando energia de excitação	2,10	0,015	0,70	2,68	0,02	0,93	3,09	0,02	0,50	3,45	0,15	4,47
	E _{exc} =5.4eV, variando temperatura	2,10	0,003	0,16	2,70	0,011	0,40	3,08	0,013	0,43	3,39	0,031	0,93
pH3	T=298K, variando energia de excitação	2,10	0,00	0,11	2,69	0,04	1,33	2,98	0,02	0,61	3,42	0,02	0,45
pH5	T=298K, variando energia de excitação	2,10	0,00	0,06	2,67	0,04	1,54	2,99	0,03	0,86	3,41	0,02	0,55

pH7	T=62K, variando energia de excitação	2,12	0,03	1,53	2,70	0,03	0,97	3,10	0,01	0,24	3,40	0,01	0,33
	T=168K, variando energia de excitação	2,11	0,02	0,85	2,68	0,08	3,01	3,07	0,04	1,38	3,50	0,16	4,50
	T=298K, variando energia de excitação	2,10	0,01	0,39	2,68	0,03	1,00	3,00	0,01	0,22	3,43	0,17	4,97
	E _{exc} =5.4eV, variando temperatura	2,10	0,008	0,37	2,65	0,015	0,55	3,04	0,055	1,81	3,41	0,040	1,17
pH9	T=62K, variando energia de excitação	2,12	0,03	1,65	2,66	0,01	0,55	3,10	0,03	1,10	3,53	0,14	3,96
	T=168K, variando energia de excitação	2,10	0,01	0,26	2,67	0,03	1,29	3,08	0,01	0,39	3,49	0,17	4,76
	T=298K, variando energia de excitação	2,10	0,00	0,15	2,67	0,03	1,04	3,04	0,03	0,93	3,46	0,17	4,78
	E _{exc} =5.4eV, variando temperatura	2,10	0,006	0,27	2,65	0,023	0,88	3,05	0,057	1,86	3,42	0,048	1,41

Considerando então que a existência de quatro centros de emissão responsável pela luminescência intrínseca do CdSiO₃ está devidamente comprovada experimentalmente, é importante explorar o comportamento desses quatro centros para tentar entender a origem deles.

Primeiramente, vamos considerar o comportamento dos quatro picos em função da temperatura, para uma excitação fixa (5,4 eV foi escolhido por ser aquele que apresentou a maior intensidade de emissão geral para a maioria das amostras). Para isso, a área relativa de cada pico foi analisada em função da temperatura para amostras produzidas em pH 1, 7 e 9 e apresentadas nos gráficos da Figura 39. É interessante notar que ocorre a divisão dos 4 picos em 2 grupos: enquanto, que, para os picos 1 e 2, as áreas relativas diminuem conforme a temperatura diminui, os picos 3 e 4 têm o comportamento oposto, com áreas relativas aumentando à medida que as amostras são resfriadas. Isso é comum para todas as 3 amostras e pode ser considerado um comportamento geral dos centros de defeitos responsáveis pelos 4 picos de emissão.

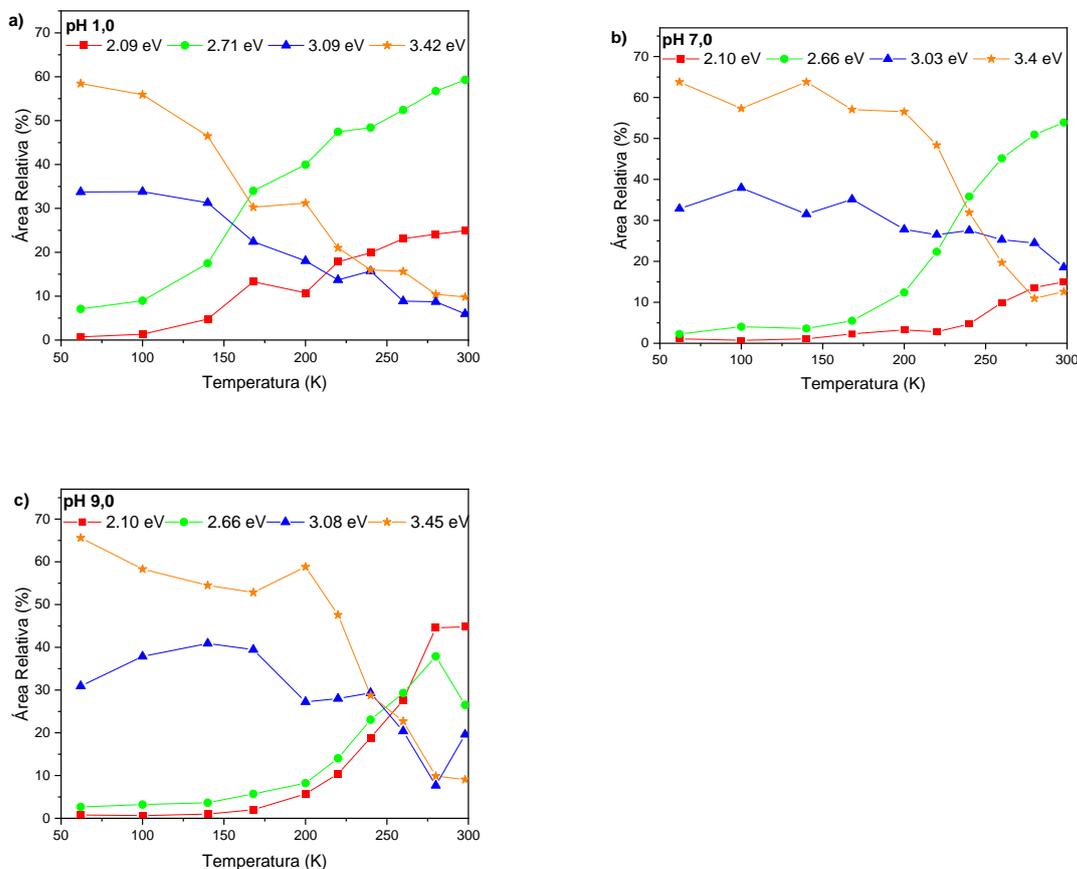
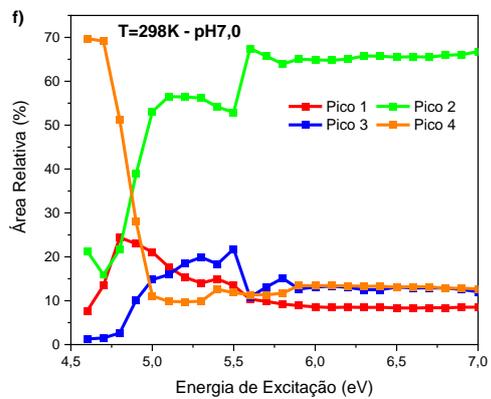
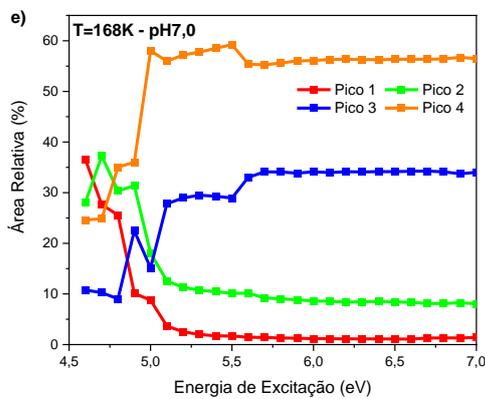
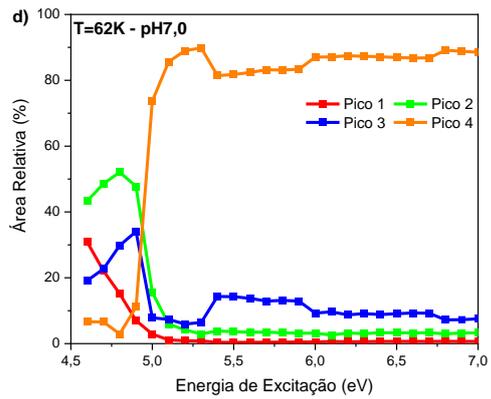
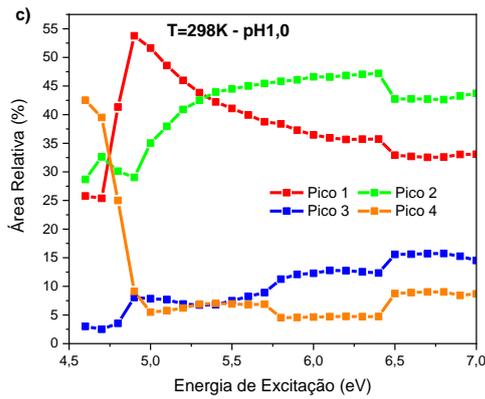
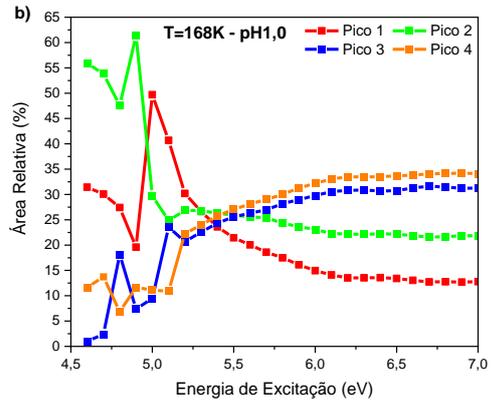
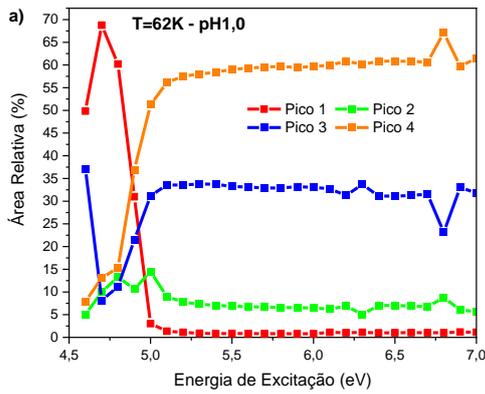


Figura 39: Gráficos da área relativa para cada canal luminescente presente no espectro de emissão medido em energia de excitação fixa (5,4 eV) quando a temperatura diminuiu em um intervalo de 298 K para 62 K, para as amostras produzidas com pH 1 (a), pH 7 (b) e pH 9,0 (c).

A segunda característica interessante que pode ser extraída dos dados experimentais processados, por meio da decomposição de todas as curvas de emissão, é o comportamento apresentado pela área relativa (“branch ratio”) para cada um dos picos individuais em função da energia de excitação para temperaturas fixas. Isso não é o mesmo que os espectros de excitação já mostrados nas Figura 34 porque, nesse caso, os sinais de emissão medidos representam as intensidades PL totais, resultado da superposição de todos os 4 picos de emissão. Por este motivo, algumas características importantes de cada canal de emissão ficaram ocultos naqueles gráficos. Os gráficos da Figura 40 mostram os espectros de excitação individualmente para cada um dos canais de emissão, ou seja, o gráfico da área relativa de cada pico individual

em função das energias de excitação para as amostras produzidas em pH 1,0, 7,0 e 9,0 e medida em 3 temperaturas diferentes. Todas as amostras expostas aqui apresentaram comportamentos similares para todas as condições de pH e temperatura.



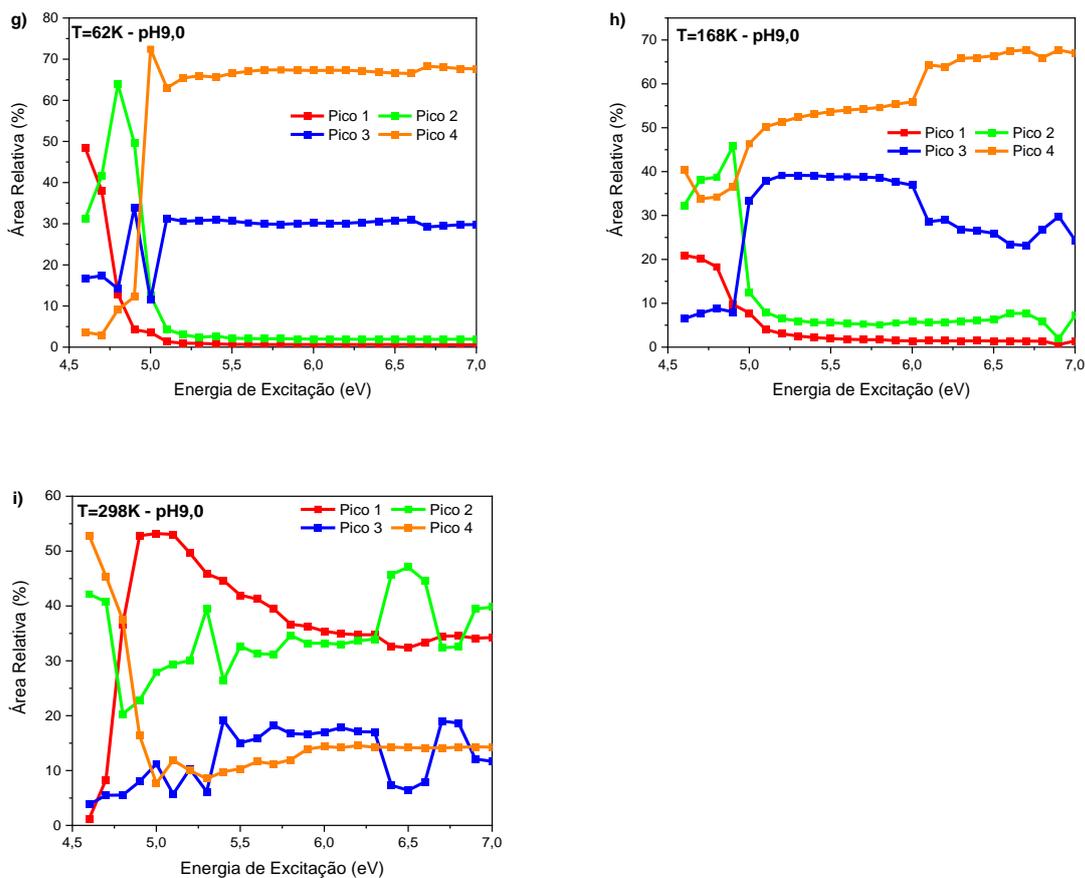


Figura 40: Área relativa de cada canal luminescente em função da energia de excitação para diferentes amostras e medidas em diferentes temperaturas. (a) pH 1,0, $T= 62$ K, (b) pH 1,0, $T= 168$ K, (c) pH 1,0, $T=298$ K, (d) pH 7,0, $T= 62$ K, (e) pH 7,0, $T= 168$ K, (f) pH 7,0, $T=298$ K, (g) pH 9,0, $T= 62$ K, (h) pH 9,0, $T= 168$ K, (i) pH 9,0, $T=298$ K.

Os 4 canais de emissão dividem-se novamente em dois grupos formados pelos picos de emissão de baixa energia, chamados aqui de pico 1 e pico 2, e os dois picos de alta energia, pico 3 e pico 4. Isso é consistente com os resultados apresentados na Figura 39 e indica que qualquer que seja os centros luminescentes responsáveis pelos picos 1 e 2, eles devem ser da mesma origem ou do mesmo tipo. O mesmo vale para os centros emissores responsáveis pelos picos 3 e 4. Ou seja, existem dois conjuntos de picos referentes a dois diferentes tipos de defeitos e, para cada conjunto, os defeitos devem ter mesma origem ou natureza.

Como mencionado anteriormente, alguns trabalhos na literatura atribuem algumas bandas PL do metassilicato CdSiO_3 observadas para amostras não dopadas como sendo devido à emissão do STE. Liu e coautores (Liu *et al.*, 2005) observaram que, quando as amostras eram

excitadas em 243 nm (5,1 eV), ocorria o aparecimento de 3 bandas fracas e bastante ruidosas, porém, quando as amostras eram dopadas com uma variedade de íons terra-rara trivalentes, ocorria apenas o surgimento de uma banda mais intensa e larga centrada em 420 nm (~2,95 eV) que os autores atribuíram à emissão do STE, sem qualquer outra evidência experimental. O mesmo aconteceu para Liu e coautores (Liu, Lei e Shi, 2005) e poucos outros trabalhos encontrados na literatura, onde a suposição do principal é de que o centro emissor está diretamente relacionado ao STE, apesar de que o estudo da luminescência intrínseca não ser o principal objetivo desses trabalhos. Isso não é uma desvantagem, pois seu objetivo principal não era identificar os centros de defeitos responsáveis pela emissão, mas sim explorar a mudança na cor do PL e aumentar o tempo da luminescência persistente, e essas são duas propriedades ópticas interessantes apresentadas pelo metassilicato CdSiO_3 principalmente quando dopado com íons terra-rara ou metais de transição. A maioria dos trabalhos citados acima se baseia no fato de que o CdSiO_3 é um silicato e, uma característica geral e mais pronunciada desse tipo de material, é a presença dos grupos $(\text{SiO}_4)^{-2}$. A suposição do STE é feita então baseada no já bem conhecido tipo de defeito STE presente em SiO_2 cristalino ou amorfo, onde a rede de tetraedros SiO_4 em uma ampla gama de simetrias diferentes fornece as propriedades gerais dos materiais, e especialmente as propriedades ópticas, incluindo a emissão PL.

Em uma variedade de amostras de SiO_2 , tanto para sílica cristalina quanto para sílica amorfa, as bandas de emissão PL na região azul-UV foram frequentemente relacionadas à recombinação intrínseca de STE (Itoh e Stoneham, 2000; Song e Williams, 1993) uma suposição que tem como suporte medidas de irradiação em baixa temperatura (Itoh, Tanimura e Itoh, 1993; Luff e Townsend, 1990; Messina, Vaccaro e Cannas, 2010) e diversas análises teóricas (Ginhoven, Van, Jónsson e Corrales, 2006; Ismail-Beigi e Louie, 2005; Itoh e Stoneham, 2000; Song e Williams, 1993). Isto é, no entanto, ainda uma questão em debate e alguns autores, principalmente usando irradiação em temperatura ambiente com íons leves (especialmente hidrogênio), argumentaram que as emissões PL do SiO_2 são devido aos centros de buracos causados por vacâncias de oxigênio que produziriam, como consequência a formação de pontes do tipo Si-Si (NBOH) (Nagata *et al.*, 2004, 2007; Townsend, Chandler e Zhang, 1994).

Mesmo existindo debates sobre a origem da principal característica PL em SiO_2 , existe uma diferença importante que deve ser considerada quando se pretende comparar os modelos de defeitos presentes nos sistemas só com SiO_2 para o CdSiO_3 . Essa diferença está relacionada

ao fato de que o CdSiO_3 não é um silicato, mas um metassilicato, onde os tetraedros SiO_4 não estão ligados a outros 4 tetraedros de Si, mas apenas um dos vértices são compartilhados entre grupos silicatos com os outros vértices sendo compartilhados com poliedros de Cd através dos íons de oxigênio. Os tetraedros SiO_4 são então organizados em linhas que fazem zig-zag embutidas na “matriz” octaédrica de Cd-O. Assim, qualquer defeito no tetraedro de Si, refletirá fortemente também no reordenamento do octaedro de Cd e, obviamente, nos íons O^{2-} , e vice-versa, ou seja, a desordem nos octaedros de Cd-O podem induzir diferentes tipos de defeitos nos tetraedros de Si-O. O metassilicato de cádmio possui três sítios não equivalentes para Cd e outros três para o Si. Freire e coautores (Freire *et al.*, 2020), estudaram por meio de simulação computacional os defeitos em CdSiO_3 não-dopado, entre outros silicatos de cádmio, e constataram que a desordem intrínseca que se espera, em termos de custos energéticos, são os pares de vacâncias Cd - O (V_{Cd}'' e V_O'' , na notação de Kröger-Vink) conhecido como defeito do tipo Pseudo-Schottky de CdO, consistente com o fato que já é bem conhecido de que a pressão de vapor do CdO é baixa e ele tende a volatilizar durante as sínteses, principalmente aquelas que envolvem qualquer etapa de tratamento em alta temperatura e em atmosfera aberta, o que é o nosso caso. Mas, é interessante notar que, o íon O^{2-} que se espera participar do defeito pseudo-Schottky de CdO é exatamente aquele compartilhado entre os tetraedros de Si, dentre os 9 tipos de íons O^{2-} não equivalentes que existem no CdSiO_3 . Portanto, deve-se esperar que, em certa extensão, seja possível que defeitos do tipo ligação Si-Si ou O não-ligante (NBO, “*non-bridging oxygen*”) ou Si com ligação pendente (Si “*dangling bond*”) (todos eles, típicos de sistemas SiO_2 entre muitos outros) também podem estar presentes no CdSiO_3 , mas devem estar necessariamente acompanhados de vacâncias de Cd. Novamente, é muito importante enfatizar outro resultado importante apontado por Freire e colaboradores (Freire *et al.*, 2020) de que se espera que a vacância de Cd esteja próxima à vacância de O. Isso certamente terá impacto na estabilização de todos os possíveis centros de elétrons e buracos que possam dar origem à emissão PL em amostras de CdSiO_3 .

Uma variedade de CdSiO_3 dopados com metais de transição, bem como amostras não dopadas foram estudados por Abreu e coautores (Abreu *et al.*, 2013). Eles descobriram que todas as emissões PL de todas as amostras eram compostas por 3 principais bandas de emissão, quando as amostras eram excitadas a 245 nm (~5,06 eV), além de apresentar uma emissão persistente que pode durar mais de 100s. Mas a informação que mais interessa a este trabalho é que quando o CdSiO_3 era dopado com Cr^{3+} , a banda de 591 nm (~2.1 eV) aumentou e isso foi tomado como um indício das vacâncias de Cd (V_{Cd}'' , na notação de Kröger-Vink) que seria

considerada como a responsável por este centro de emissão, pois, como os íons de Cr^{3+} são substitutos esperados para íons Cd nesta configuração, as V_{Cd}'' adicionais devem ser criadas como defeitos de compensação de carga. Para as amostras dopadas com Mn ocorreram efeitos semelhantes, pois, o esperado é que o Mn entre no CdSiO_3 como Mn^{2+} e Mn^{3+} , com ambas as valências desempenhando papel importante na emissão característica da amostra, conforme foi apontado pelos autores. Muito recentemente Freire et al. (Freire *et al.*, 2022) mostraram que o mesmo comportamento geral é esperado para os íons terra-rara trivalente quando usados como dopantes no CdSiO_3 e isso também pode explicar porque a emissão PL de quase todas as amostras dopadas com esses íons apresentadas no artigo de Liu et al (Liu *et al.*, 2005), mostraram uma banda larga na mesma região do sinal de emissão PL intrínseco. Assim, fica claro que essas vacâncias de Cd e O podem participar das propriedades de emissão do CdSiO_3 atuando, por exemplo, como armadilhas para buracos e elétrons ou centros de aprisionamento de éxcitons.

Em um trabalho prévio do nosso grupo de pesquisa, foram produzidas diferentes amostras por meio da rota Sol-Gel, variando não apenas as temperaturas de calcinação, mas também a produção em atmosfera enriquecida com CdO (Farias *et al.*, 2018). Alguns resultados obtidos por eles, devem ser recapitulados aqui para uma maior compreensão dos resultados. Em primeiro lugar, o sinal PL das amostras excitadas em 4,7 eV (ou seja, abaixo do *bandgap*) era bastante diferente dos sinais de luminescência óptica excitados por raios-X (XEOL) em relação à intensidade relativa das 3 bandas de luminescência que foram detectadas. Particularmente, para as amostras calcinadas a 1000 °C, a banda de emissão XEOL centrada em torno de 3,1 eV aumentou por um fator de três, em comparação com o sinal PL da mesma amostra. Além disso, eles observaram que houve um deslocamento na posição do pico e é claro que essa banda é bastante larga (na escala de energia, como eles apresentaram), sendo um indício de que essa pode não ser uma banda única, mas o resultado da superposição de diferentes canais de emissão, como está sendo sugerido neste trabalho. Em segundo lugar, as amostras calcinadas a 800 °C, ou abaixo dessa temperatura, não mostraram sinal XEOL. Todavia, o XEOL apresentou sinal intenso para as amostras calcinadas a 900 °C e temperaturas acima desse valor. E em terceiro lugar, quando as amostras foram calcinadas em uma atmosfera enriquecida em CdO, a intensidade do XEOL diminuiu acentuadamente em comparação com os sinais de XEOL obtidos das amostras calcinadas em atmosfera ambiente. Todos esses resultados indicam claramente que as vacâncias de Cd e O são importantes para entender os mecanismos de emissão luminescente intrínseca do metassilicato CdSiO_3 .

Podemos propor, então, um modelo que explique a emissão da luminescência intrínseca do CdSiO₃, combinando todos os resultados da literatura e os apresentados neste trabalho, de acordo com as seguintes hipóteses:

- i. A emissão luminescente é composta por quatro canais de emissão (4 picos de emissão) centrados em torno de 2,10 eV (pico 1), 2,66 eV (pico 2), 3,07 eV (pico 3) e 3,48 eV (pico 4).
- ii. Os picos 1 e 2 estão relacionados diretamente as cargas aprisionadas nas vacâncias de Cd e O.
- iii. Os picos 3 e 4 são devido aos éxcitons auto-aprisionados (STE) gerados após a excitação que ficam aprisionados nas vacâncias de Cd e nas vacâncias de O que ligam os dois tetraedros de Si.
- iv. Existe uma competição entre o aprisionamento de carga e a formação do STE.

Este modelo proposto, que é bastante simples, pode explicar todos os resultados encontrados na literatura relacionados à emissão de luminescência das amostras não-dopadas e parte da luminescência encontrada em amostras dopadas, que tem origem na luminescência intrínseca da matriz. Para tornar a discussão mais clara, vamos dividi-la em dois tópicos principais que serão explorados abaixo.

1. Número e intensidades das bandas no espectro de emissão:

O primeiro aspecto a ser explicado é a aparente contradição entre muitos trabalhos na literatura (incluindo o presente estudo!) quanto ao número e intensidades das bandas de emissão, sendo que alguns citam duas e outros três bandas. A explicação já foi mencionada anteriormente e nada mais é do que o efeito combinado de diferentes intensidades relativas das emissões dos quatro picos, devido as diferentes origens de amostra, condições de síntese, histórico de tratamento térmico, tipo de reagentes, pH das soluções de partida, tipo e energia da excitação, entre outros. Todas essas condições das amostras podem influenciar na concentração de defeitos que são os responsáveis pelos centros de emissão.

Uma explicação adicional deve ser dada sobre a energia de excitação. Para as medidas de PL, existem duas energias de excitação principais usadas na maioria dos artigos, em 4,7-4,9 eV ou 5,2-5,6 eV. Na segunda faixa estão excitações dentro ou logo acima do gap e, como consequência, um número de pares elétron-buraco é formado logo após a absorção dos fótons.

A primeira faixa é da ordem 300 a 500 meV abaixo do bandgap que é energia suficiente para criar éxcitons livres (FE) que, no processo de desexcitação, podem decair populando os centros de defeitos emissores. Quanto ao caso de excitação de raios-X, normalmente 3 - 4 ordens de magnitude acima do valor de E_g do CdSiO_3 , o número primário de pares elétron-buraco (e-h) criados também são algumas ordens de magnitude maiores do que as excitações logo acima do bandgap ou da energia de criação do FE. Os elétrons podem ser removidos dos estados internos aos átomos (“*core levels*”), gerando elétrons com altas energias cinéticas na banda de condução e buracos nos níveis próximos ao núcleo. Esses elétrons e buracos são termalizados por meio de vários processos conhecidos e acabam no topo das bandas de valência, para o caso dos buracos, e, no fundo da banda de condução, para o caso dos elétrons. Esses portadores de carga agora podem formar FE, STE ou serem aprisionados nas vacâncias de Cd e/ou O. Os FE são muito instáveis à temperatura ambiente e STE podem ser estáveis dependendo da intensidade do acoplamento elétron-fônon. No entanto, isso pode explicar os resultados encontrados em Farias (Farias *et al.*, 2018) onde as bandas de emissão referentes ao STE na medida de XEOL foram aumentadas em relação à emissão PL. O motivo para que isso ocorra é que, mesmo que o STE seja pouco estável à temperatura ambiente, uma vez que a quantidade de e-h é bastante alta devido a excitação com raios X, o número de STE transientes criados é bastante alto, dando origem a uma emissão mais intensa formando a banda larga exatamente na região associada aos picos 3 e 4. Para o caso da excitação com luz UV ou azul a concentração de pares e-h na BC e BV é algumas ordens de grandeza menor e, portanto, a intensidade de emissão dos STE's deve ser sensivelmente menor.

2. Emissão devido ao STE ou vacâncias de Cd?

Em muitos trabalhos na literatura, principalmente aqueles que tratam de amostras dopadas, a luminescência intrínseca aparece como sendo uma larga banda com máximo em torno de 590 nm (2,1 eV) atribuída ao STE (Abreu *et al.*, 2013), ou 402 nm (~3,08 eV) (Kuang e Liu, 2006) ou 420 nm (~2,95eV) (Liu *et al.*, 2005), todos atribuídos ao STE. No entanto, existem trabalhos na literatura (Farias *et al.*, 2018) que atribuem todas as três bandas de emissão a algum tipo de defeito envolvendo vacâncias de Cd. A maioria dos trabalhos que atribuem qualquer banda de emissão ao STE usam o fato de que o CdSiO_3 se assemelha a uma das formas do SiO_2 e que o STE presente no SiO_2 é um dos principais centros emissores. Geralmente, essas

bandas são assimétricas, bastante largas (abrangendo 200-300 nm) e exibem ombros, o que são indicações claras de que não são canais de emissão únicos.

Normalmente os centros de aprisionamento de cargas são mais estáveis à temperatura ambiente do que os STE's, cuja estabilidade térmica dependerá fortemente do acoplamento elétron-fônon, como já foi mencionado. Os resultados apresentados no presente trabalho, que são semelhantes a muitos outros resultados encontrados na literatura (Abreu *et al.*, 2013; Farias *et al.*, 2018) todas as amostras têm bandas de emissão em altos comprimentos de onda (e, portanto, baixas energias) na região dos picos 1 e/ou 2 com intensidade relativa maior que as bandas de emissão em altas energias, na região dos picos 3 e 4 e isso é consistente com a instabilidade relativa do STE em comparação com as emissões devido a portadores de carga aprisionados. Considerando as energias de excitação e os centros de emissão de STE e/ou vacâncias, ambas as possibilidades são consistentes com o fato de que todos os espectros de emissão de PL citados na literatura foram obtidos ou excitando em torno da energia de criação FE, na faixa de 4,7 a 4,9 eV, ou na energia do bandgap, em torno de 5,2 a 5,6 eV. Ambos os canais de excitação irão gerar um número de pares e-h que podem seguir o caminho onde, após a formação dos FE ou pares e-h livres são aprisionadas nos centros de aprisionamento formados pelas vacâncias ou, a segunda opção de caminho. O FE é estabilizado por meio de auto-aprisionamento nas vacâncias dando origem aos STE's. A probabilidade relativa entre as duas possibilidades dependerá da concentração das armadilhas e da temperatura. Assim, para excitação PL em baixa temperatura, abaixo de ~150 K, como as relatadas neste trabalho, o auto-aprisionamento dos FE nas vacâncias é o caminho principal e a emissão devido a auto-aniquilação destes STE's são dominantes nos espectros de emissão, dando origem aos canais de emissão 3 e 4. No caso de íons trivalentes como dopantes no CdSiO₃, a quantidade de vacâncias de Cd tende a aumentar devido ao mecanismo de compensação de carga, portanto, o centro emissor devido ao aprisionamento de carga nas vacâncias de Cd é dominante. Portanto, a questão não é se a emissão luminescente do CdSiO₃ é devida ao STE ou vacâncias Cd e/ou O, mas sim qual delas é mais estável conforme a temperatura e as condições e história pregressa da amostra.

A existência de dois tipos de STE no CdSiO₃ não é surpreendente quando se considera que o CdSiO₃ apresenta 3 sítios simetricamente diferentes de Cd, 3 sítios de Si e 9 sítios de O. Isso indica que há espaço suficiente para que se possa estabilizar dois ou mais tipos de STE que diferem um do outro na intensidade do acoplamento elétron-fônon, uma vez que exibem diferentes deslocamentos Stokes em comparação com a energia de criação FE ou a energia do

bandgap. Freire (Freire *et al.*, 2020) mostraram haver mais de uma possibilidade para os pares de V_{Cd}'' e $V_O\ddot{}$ que tem custos energéticos muito próximos, o que significa que é esperado que na matriz $CdSiO_3$ existam diferentes pares de V_{Cd}'' e $V_O\ddot{}$ em diferentes distâncias que podem atuar como pontos de ancoragem para capturar o FE. Outra possibilidade que não deve ser descartada é que a V_{Cd}'' pode aprisionar um buraco, um buraco auto-aprisionado (STH), e o elétron é capturado por este buraco. Também pode ocorrer a possibilidade de que os elétrons sejam auto-aprisionados nas $V_O\ddot{}$ atraindo um buraco e assim, formando o STE. Uma outra possibilidade é que a existência da $V_O\ddot{}$ forme dois Si com ligações pendentes, já que o íon O^{2-} com maior probabilidade de fazer parte da desordem pseudo-Schottky do CdO é aquele compartilhado por tetraedros de SiO_4 , que podem aprisionar o FE. Portanto, há muitas possibilidades para criar 2 tipos diferentes de STE's na matriz e ainda não há evidências experimentais suficientes para determinar qual das possibilidades acima é realmente responsável pela formação dos STE's. No entanto, as evidências experimentais apresentadas neste trabalho são bastante claras de que existem, de fato, dois tipos de STE's formados após a excitação da matriz.

Um outro ponto importante a ser discutido, já que os canais de luminescência foram identificados para o $CdSiO_3$, é como a mudança do valor do pH das soluções iniciais podem afetar a luminescência intrínseca. As tendências gerais de materiais que tem como base o Si produzidos por esta rota, já são bem conhecidas e se fazem úteis na compreensão dos resultados apresentados nas Figura 41. Esses resultados foram medidos a temperatura ambiente para os cinco diferentes valores de pH estudados e com energia de excitação fixada no *bandgap* (5,4 eV). Na Figura 41(a) temos as intensidades relativas de cada pico de emissão individual, em (b) temos a área PL total e em (c) temos o diagrama de Cromaticidade CIE das amostras quando excitadas em 5,4 eV.

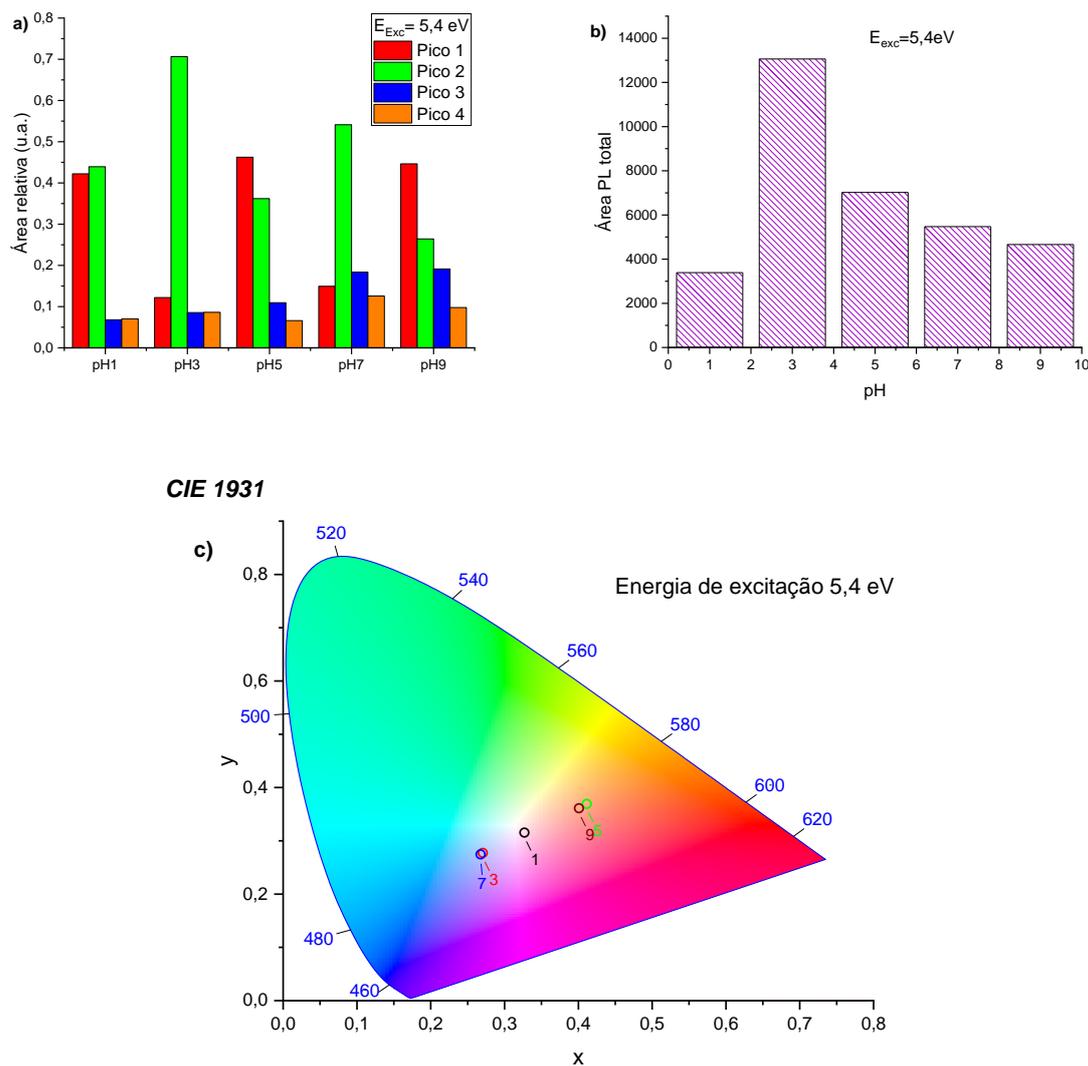


Figura 41: Efeito do pH das soluções iniciais na resposta luminescente do CdSiO_3 à temperatura ambiente quando a amostra é excitada em 5,4 eV. (a) áreas relativas para cada canal luminescente em função do pH. (b) Área total sob as curvas de emissão da fotoluminescência. (c) Coordenadas cromáticas CIE das amostras produzidas em diferentes valores de pH.

Os resultados expostos na Figura 41 podem ser explicados quando consideramos os efeitos de hidrólise, polimerização e condensação do reagente usado como a fonte de silício no processo sol-gel. Por este motivo, a discussão a seguir tem como base, mas não apenas, o livro de Brinker e Scherer, especificamente os capítulos 3 e 4 (Brinker e Scherer, 1990; Zha e Roggendorf, 1991).

O mínimo na taxa média de condensação do processo sol-gel para uma fonte de Si, ocorre em torno do pH 1 – 2, que é próximo ao ponto isoelétrico da sílica, como já foi mencionado na seção de revisão da literatura. Nesse mesmo intervalo, temos que a hidrólise dominaria o processo, e como consequência a condensação e policondensação são desacelerados. As etapas de secagem e calcinação permitiram que houvesse tempo suficiente para que os poliedros de Si e Cd se organizassem de maneira a formar a rede cristalina CdSiO₃ sem fases adicionais detectadas no XRD, conforme apresentado nos gráficos de Refinamento Rietveld na Figura 19. Isso significa que ao final do processo de síntese, a matriz cristalina seria bem organizada e deve-se esperar que a desordem intrínseca gerada principalmente termodinamicamente esteja presente, como, por exemplo, defeitos do tipo pseudo-Schottky de CdO, V_{Cd}'' e $V_O\cdot$. Isso pode explicar os resultados apresentados na Figura 41(b) de que dentre todas as amostras medidas, a produzida em pH 1 é a que apresenta a menor intensidade de emissão intrínseca PL, pois a concentração dos centros emissores será dada principalmente pelo fator de Boltzmann com a energia livre de Gibbs associada a formação dos defeitos do tipo pseudo-Schottky de CdO. A Figura 41(a) mostra que os picos 1 e 2 apresentaram uma contribuição muito maior do que os picos 3 e 4 para o PL total das amostras produzidas com pH1 na solução inicial e, de fato, ambos os picos têm aproximadamente a mesma área relativa. Isso pode ser tomado como uma indicação de que esses dois picos estão associados à emissão proveniente de portadores de cargas aprisionados em V_{Cd}'' e em $V_O\cdot$. Como já foi discutido anteriormente, a $V_O\cdot$ é formada no único sítio O²⁻ que liga os dois tetraedros de Si, o que significa que, ao remover esse oxigênio, ligações do tipo ponte Si-Si podem ser formadas como uma maneira de reconstruir o número de coordenação 4 do Si. Outra possibilidade é que ocorram ligações pendentes. Após a excitação, os buracos podem ficar presos nas vacâncias de Cd e os elétrons podem ficar presos nas “vacâncias de oxigênio”, o que significa que as ligações Si-Si capturam os elétrons extras, um defeito também mostrado em diferentes tipos de materiais SiO₂, ou os elétrons podem ficar presos no Si fazendo uma ligação pendente, que também é um centro de defeito bem conhecido em materiais de SiO₂.

Como esperado, os picos 3 e 4 não são picos dominantes quando as medidas são realizadas em temperatura ambiente, pois eles são picos referentes aos STE's, e como é conhecido, os STE não são muito estáveis a temperatura ambiente, explicando assim o porquê das intensidades dos picos 3 e 4 serem fracas. Isto também ocorre para todas as amostras estudadas em temperatura ambiente para os diferentes valores de pH aqui estudados.

Para valores de pH em torno de 3,0, a taxa de condensação aumenta e a taxa de hidrólise diminui, embora este último ainda seja o processo dominante. Dessa forma, o gel terá uma certa quantidade de grupos Si(OH)_4 e uma quantidade menor de $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$. Após a calcinação, os grupos Si(OH)_4 podem perder todo o $(\text{OH})^-$ devido à acidez do Sol e as ligações do tipo $\text{Si} - \text{Si}$ podem ser formadas, e como contrapartida para o equilíbrio de carga, são criadas algumas vacâncias de Cd. A rede cristalina tende a ter uma maior quantidade de defeitos “do tipo intrínseco” que são gerados devido às condições de pH e síntese, e esses defeitos se somarão aos defeitos já existentes de ordem intrínseca e gerados termodinamicamente, ou seja, pares pseudo-Schottky de CdO. A Figura 41 (a) mostra que o pico 2 é o mais intenso dentre os 4 canais luminescentes para amostras produzidas com pH 3 e a Figura 41 (b) mostra que as amostras produzidas nesta condição são as que apresentaram maior rendimento de PL, e isto está inteiramente relacionado ao aumento da contribuição do centro de emissão referente ao pico 2. E então, podemos presumir que esse canal de emissão (pico 2) ocorre devido aos buracos aprisionados nas vacâncias de Cd, pois a concentração desse defeito possivelmente estaria na concentração mais alta, em comparação com outros possíveis candidatos, com sua origem sendo relacionada aos processos químicos devido à escolha de pH e o equilíbrio termodinâmico. Mas é importante dizer que as evidências experimentais aqui apresentadas ainda não são conclusivas e certamente serão necessários mais estudos para realmente verificar se esta hipótese é a correta.

A taxa de condensação é dominante quando o pH é 5, 7 e 9. No entanto, o pH 7 é onde ocorre a menor taxa de hidrólise e a taxa de condensação se aproxima do máximo. Para esses valores de pH, as reações de condensação e policondensação devem dominar e várias ligações $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ são criadas no Gel. Isso explica por que para as amostras produzidas nessas condições uma fase secundária de SiO_2 é obtida, conforme foi apresentado nos resultados do refinamento de Rietveld na Tabela 2.

As amostras produzidas em pH 5 e 9 têm espectros de emissão PL semelhantes, com os canais de emissão referentes aos picos 1 e 2 dominando a emissão geral, sendo que o pico 1 é o mais intenso. No entanto, para a amostra produzida com pH 3,0, a taxa de hidrólise é ainda maior quando comparada a amostra sintetizada com pH 9,0. Portanto, a amostra de pH 3,0 é mais propensa a ter ligações $\text{Si} - \text{Si}$, devido às vacâncias de oxigênio e por meio da criação de mais vacâncias de cádmio como método de compensação de carga. Se o pico 2 puder ser associado a buracos presos em vacâncias de Cd, o pico 1 pode estar relacionado a elétrons

presos em vacâncias de oxigênio ou, como já explicado, em ligações Si – Si ou ligações pendentes de Si, todos causados pela criação de vacâncias de O.

A amostra produzida com pH do sol de partida 7,0 apresentou sua emissão principal como sendo referente ao pico 2, conforme mostrado na Figura 41 (a). Como já mencionado, nesse pH a hidrólise do TEOS atinge seu valor mínimo enquanto a taxa de condensação se aproxima de seu valor máximo. No Gel formado haverá muitas ligações de $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ já formado com uma série de aglomerados de dímeros e trímeros e até mesmo aglomerados de ordem superior dessas unidades. Após a calcinação, haverá menos necessidade de Cd e a perda de CdO tende a ser maior. Como consequência, as vacâncias de Cd podem ser formadas em quantidades elevadas, explicando porque o pico 2 é o mais intenso, o que reforça a hipótese de que esse pico é devido a buracos aprisionados em vacâncias de Cd.

Um resultado que pode gerar usos práticos para a emissão intrínseca do CdSiO_3 está relacionado com o efeito do pH de partida, como, por exemplo, a cor de emissão dos fósforos à base de CdSiO_3 . A Figura 41 (c) mostra o diagrama de cromaticidade para amostras produzidas com todos os 5 diferentes valores de pH, mostrando que o pH é um fator-chave não só na síntese da amostra em si, mas como uma forma de sintonizar a cor da emissão PL. Isto nos induz a possibilidade de usá-lo em diferentes dispositivos emissores de luz quando uma determinada cor é desejada. Ao escolher o pH, foi possível obter amostras que emitem uma luz quase branca, variando do laranja ao azul.

Além do efeito da variação do pH durante a síntese, também foi discutido o efeito da temperatura na emissão PL das amostras. Um uso prático das características observadas no presente trabalho é a possibilidade de usar as mudanças na emissão PL como um termômetro sem contato para a região de temperaturas criogênicas. O conceito de termometria de fluorescência tem crescido recentemente com foco principalmente na detecção de temperaturas em aplicações biológicas e, principalmente, no regime de temperatura fisiológica (Brandão-Silva *et al.*, 2018; Brites *et al.*, 2012; Cruz *et al.*, 2022; Gomes *et al.*, 2019; Laia *et al.*, 2022). Em suma, a ideia principal por trás de um termômetro é que a temperatura do meio onde está o “termômetro” altera a emissão PL do material de forma consistente e essa mudança pode ser usada para detectar a temperatura local sem a necessidade de contato, apenas fazendo uso de uma excitação de luz e um detector que possui emissão PL. Para o caso deste trabalho, os resultados que foram aqui apresentados indicaram que a luminescência intrínseca presente no CdSiO_3 pode ser utilizada como um sensor de temperatura sensível às temperaturas abaixo da

ambiente para aplicações como preservação de espécies biológicas em temperaturas criogênicas, sêmen, criocirurgias, em indústrias, entre outras aplicações que um termômetro sem contato pode ofertar. A Figura 42 (a) mostra a mudança na cor aparente da amostra, observável por meio das coordenadas cromáticas CIE, à medida que a amostra preparada com pH 1,0 e excitada a 5,4 eV é resfriada da temperatura ambiente até 62K. Como podemos observar, a mudança na cor aparente da emissão é muito perceptível devido à mudança na intensidade relativa dos 4 canais de emissão, conforme discutido anteriormente. Como teste preliminar, é possível usar a razão entre as áreas dos picos (ou intensidades dos picos) como sonda de detecção, definido na literatura como *Fluorescence Intensity Ratio* (FIR) ou *Luminescence Intensity Ratio* (LIR). Neste trabalho, foram testadas 3 razões diferentes: i- razão entre a soma das áreas dos picos do STE, (3 e 4) em relação a soma das áreas dos picos dos portadores de cargas aprisionados (1 e 2); ii- razão entre a soma das áreas dos picos STE, (3 e 4) em relação a área do pico 1, e, iii – razão entre a área do pico 4 e a área do pico 1. As três curvas FIR em função da temperatura podem ser vistas na Figura 42 (b). Também é possível observar que todas as três razões apresentam características de sensoriamento, mas a que apresentou a maior variação, em cerca de 2 ordens de grandeza, foi a terceira combinação, sendo a razão da área do pico 4 para com o pico 1. Na Figura 42 (c) é apresentada as coordenadas cromáticas para a amostra de pH 7,0, também excitada em 5,4 eV e com variação na temperatura de 298 a 62 K. No entanto, a mudança na cor aparente da amostra é melhor percebida em temperaturas entre 260 e 140 K, tendendo para a tonalidade azul-escuro conforme a temperatura diminui. No caso da amostra de pH 1,0 a maior mudança na cor é observada entre 168 e 100 K. Para o caso da amostra de pH 9,0 em (d), a variação na cor de emissão é muito perceptível desde 280 a 140K, tendo entre as três amostras estudadas a maior variedade de cores. Pensando em aplicações práticas, o uso do CdSiO₃ variando o pH nos permite escolher o tipo de termômetro a depender da necessidade, e produzi-lo sem altos custos, já que não há a necessidade de íons terra-raras ou de outros dopantes.

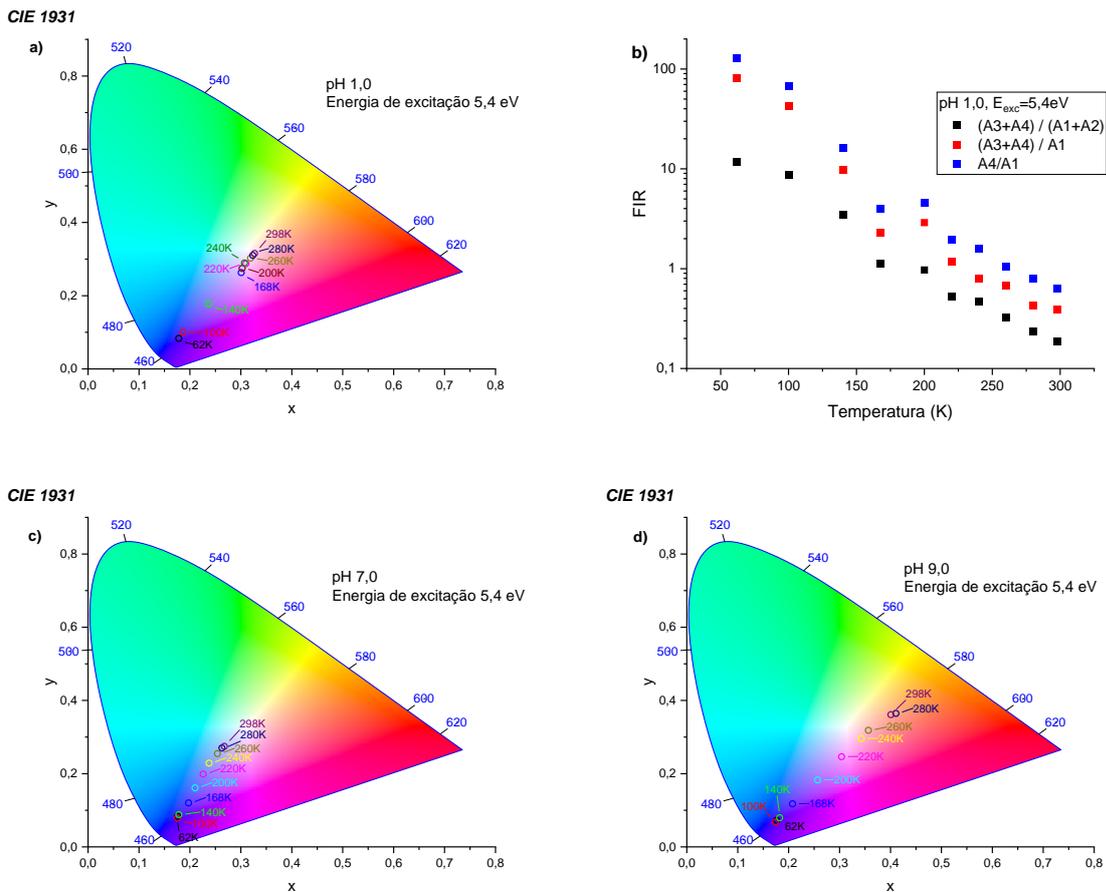


Figura 42: Efeito da temperatura na resposta luminescente do CdSiO₃ sintetizado em pH 1, 7 e 9, excitados a 5,4 eV. (a) Diagrama de cromaticidade CIE das amostras em função da temperatura para a amostra de pH 1,0. (b) Taxa de intensidade de fluorescência (FIR) calculada usando três combinações diferentes dos 4 picos de emissão, conforme foi explicado no texto para a amostra de pH 1,0. (c) Diagrama de cromaticidade CIE das amostras em função da temperatura para a amostra de pH 7,0. (d) Diagrama de cromaticidade CIE das amostras em função da temperatura para a amostra de pH 9,0.

4.5 Radioluminescência

O que torna um material cintilador é a capacidade de absorver e converter a radiação ionizante (no nosso caso, os raios X) em luz. Essa característica é ideal para aplicações em sistemas detectores de radiação. Quando os raios X interagem com a amostra, é fornecido

energia suficiente para que pares de elétron-buracos sejam criados, e em seguida, recombinados com os centros de luminescência, emitindo assim, luz. Para completar este estudo, a luminescência intrínseca do CdSiO₃ foi investigada preliminarmente com o intuito de verificar as potencialidades do uso e como forma de complementar estudos feitos por Farias e colaboradores (Farias *et al.*, 2018).

A Figura 43 apresenta os espectros de emissão radioluminescente, onde podemos observar a presença de duas bandas largas, características de emissão da matriz cristalina. Para meios de comparação da intensidade relativa entre as bandas, os espectros RL foram normalizados pela maior intensidade.

A primeira banda, relacionada aos canais de emissão 3 e 4, localizada em 400 nm (3,1 eV), apresentam variações na intensidade, indicando que a amostra de pH 1,0 e 3,0 favorecem a recombinação desses pares elétron-buraco em relação as demais amostras com valor de pH mais básicos. Esta banda é relacionada a STE, demonstrando assim, que neste caso, as amostras de pH 1,0 e 3,0 favorecem a criação de STE devido à excitação por raios X. A intensidade da emissão radioluminescente centrada em 590 nm (2,1 eV), relacionados aos canais de emissão 1 e 2, apresenta sempre a maior intensidade entre as duas largas bandas existentes, e independe da variação do valor de pH. Emissões nesta região, como discutido anteriormente, estão ligadas a defeitos na rede de silício, como, por exemplo, vacâncias de oxigênio localizadas na ponte Si-Si (Kuang e Liu, 2006; Kuang, Liu e Lei, 2006) e vacâncias de Cd. Este espectro RL está de acordo com o espectro XEOL encontrado por Farias (Farias *et al.*, 2018). A depender do tipo de radiação utilizada na excitação, alguns centros luminescentes serão mais favorecidos do que outros.

A fim de entender o comportamento das duas bandas luminescentes de maneira individual, quando expostas a raios X, sequencias na qual o tubo de raios X era ligado e desligado forma feitos de maneira que as duas bandas foram cuidadosamente analisadas. Para estas medidas, o tubo de raios X foi alimentado com uma tensão de aceleração de 20 kV e a corrente no tubo 0,20 mA. Podemos perceber na Figura 44 que logo após os raios X serem ligados, a contagem começa a aumentar, e para a primeira banda de 400 nm a criação de pares elétron-buraco chega a seu máximo quase que instantaneamente para todas as amostras medidas e tendem a um platô. A segunda banda, cresce mais lentamente até chegar ao máximo e permanecer nele independentemente do valor de pH em que a amostra foi produzida. Logo após ter os raios X desligado, a primeira banda apresentará decaimento muito rápido. No entanto, a

banda associada aos canis de 3 e 4, ou seja, a cargas armadilhadas nas vacâncias de Cd e O, continua emitindo por cerca de 5 min. Este comportamento é esperado já que essas bandas estão relacionadas a diferentes tipos de defeitos presentes no CdSiO_3 . Como os éxcitons não são estáveis a temperatura ambiente, esta banda tem tempo de decaimento rápido, o que é esperado.

Conforme a irradiação começa, o sinal RL aumenta por alguns segundos para o canal luminescente em aproximadamente 400 nm e cerca de 15 min para o canal luminescente em aproximadamente 590 nm e depois ambos tendem a saturação independentemente do valor de pH que a amostra foi produzida. Para o caso da emissão em 590 nm, leva mais tempo até alcançar um estado de saturação porque a recombinação imediata responsável pela emissão RL está em competição com o aprisionamento dos elétrons e buracos durante a irradiação. Quando as armadilhas se encontram preenchidas, a probabilidade de aprisionamento diminuirá, implicando em mais elétrons disponíveis para a recombinação (Helou, Al *et al.*, 2018).

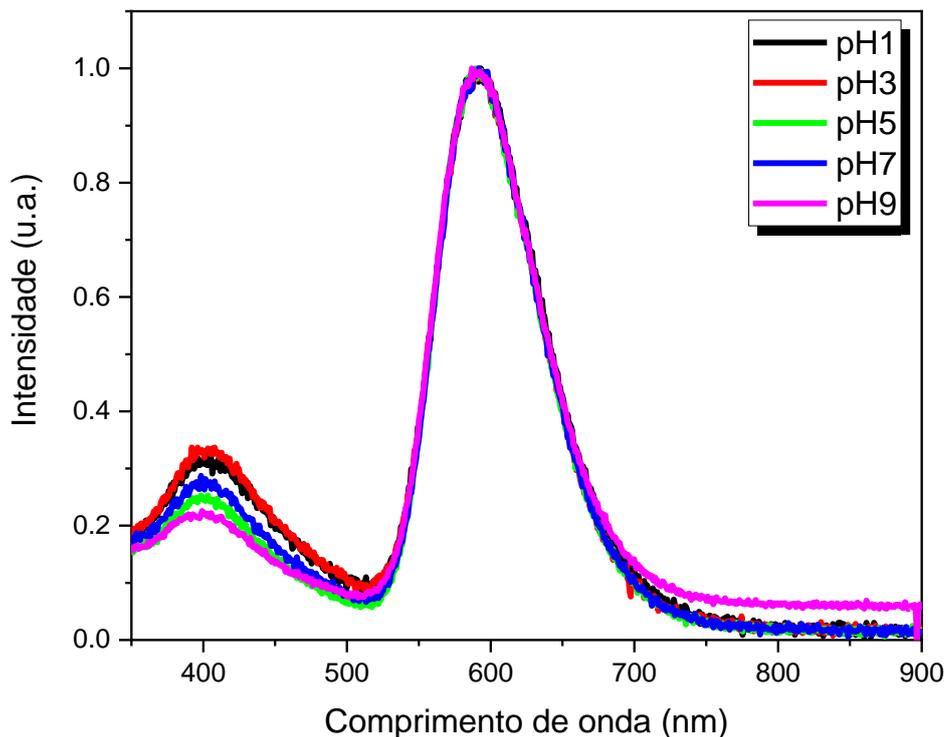


Figura 43: Radioluminescência das amostras variando o pH.

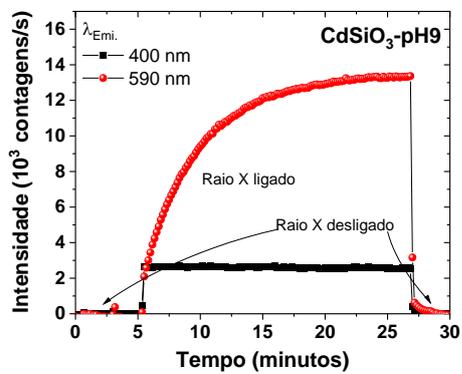
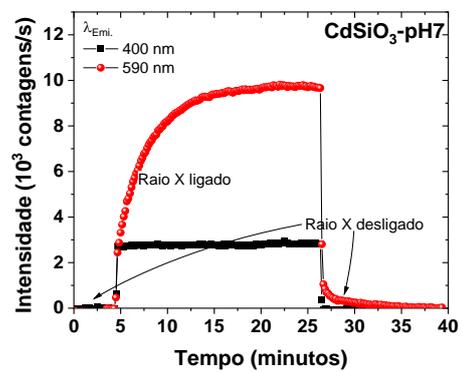
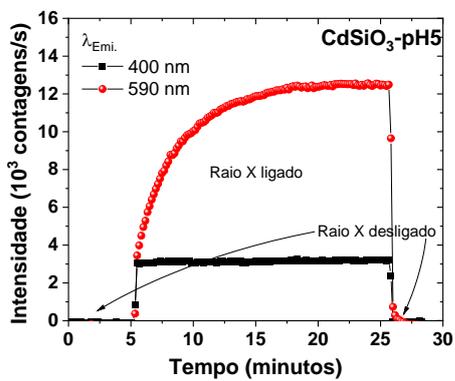
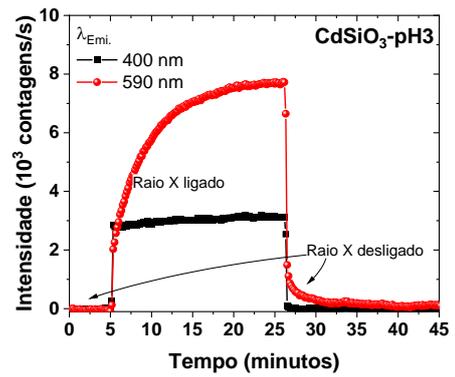
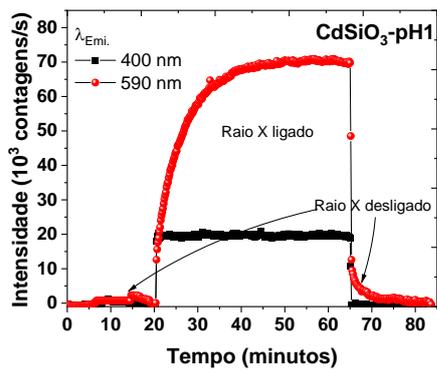


Figura 44: Sinal RL do CdSiO₃ para as duas bandas luminescentes para as amostras de pH 1,0, 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0.

Capítulo 5

Conclusões

Conclusões

Como proposto nos objetivos deste trabalho, a síntese e caracterização foram investigadas, comprovando que a variação do pH causa alterações na estrutura. O estudo da caracterização óptica, a fim de compreender os canais luminescentes responsáveis pela luminescência intrínseca, foi explorado como o objetivo principal deste trabalho e foram, assim, compreendidos de maneira a explicar a variação da cor de emissão.

Consoante os resultados apresentados das medidas de DRX e dos cálculos do Refinamento Rietveld, conclui-se que a rota Sol-Gel convencional se mostrou eficiente na produção dos pós de CdSiO_3 . E que a quantidade de água destilada, bem como a variação do pH podem favorecer a formação da fase única. A fase secundária de SiO_2 foi encontrada em concentrações em torno de 3% para o pH 5,0, 7,0 e 9,0. Estes resultados foram justificados devido à relação entre as taxas de hidrólise e condensação para a fonte de Si (TEOS) e a dependência desta relação com o pH. Quando a taxa de condensação é alta, e este é o caso das amostras de pH 5,0, 7,0 e 9,0, a rápida formação de monômeros $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, bem como dímeros, trímeros e aglomerados de ordem superior desses monômeros facilita o surgimento da fase secundária de SiO_2 .

As medidas de MEV nos mostrou que para valores de pH mais ácidos (1 e 3) as amostras tentem a ser mais porosas, com muitos vazios em seu interior do que as amostras de pH 5, 7 e 9 que apresentaram morfologia esférica com grandes aglomerados e presença da coalescência. Para as medidas realizadas no MET, o formato da amostra muda conforme o valor do pH. Pois, no caso do pH 1, temos placas planas que se sobrepõem, até formarem bastões retangulares. As amostras de pH 3,0 apresentam formatos de cilindro, em alguns casos os cilindros se desgastam formando cone de placas sobrepostas. A amostra de pH 5,0 apresentou dois tipos de formatos, bastões e alguns aglomerados esféricos. E Para os valores de pH 7,0 e 9,0, as partículas têm tendência esférica, sendo que no pH 7,0 foi possível observar as franjas de rede.

Nas medidas de AO, variando a dose de irradiação previamente sofrida pela amostra, nos mostrou que para a amostra de pH 5,0, a saturação dos centros de cor acontece a partir da exposição a dose de 0,036 Gy, e para os demais valores de pH a absorvância aumenta gradativamente principalmente para a banda centralizada em 565 nm. Indicando que as vacâncias estão aprisionando mais portadores de cargas, não ocorrendo mudanças significativas

acima de 0,18 Gy devido à saturação na absorvância para todos os valores de pH estudados aqui.

As medidas de PL exibiram para todas as amostras, duas bandas largas, que quando investigadas mais cuidadosamente, revelaram ser compostas, na verdade, por quatro centros emissores, quando estas emissões PL foram investigadas em função da temperatura e da energia de excitação. Os mesmos quatro picos PL foram encontrados para todas as amostras sintetizadas para todos os 5 valores de pH e para todas as condições de medidas utilizadas neste trabalho. A luminescência intrínseca do CdSiO_3 é, assim, composta por quatro canais de emissão (4 picos de emissão) centrados em torno de 2,10 eV (pico 1), 2,66 eV (pico 2), 3,07 eV (pico 3) e 3,48 eV (pico 4).

Os números de picos PL relatados na literatura, porém com explicações controversas, podem ser explicados apenas como resultado de diferentes combinações de intensidades relativas dos quatro canais de emissão acima. Este fato pode ser facilmente compreendido como um efeito relacionado ao tipo de síntese, condição da amostra, morfologia, histórico térmico a qual a amostra foi submetida e outros fatores na concentração relativa dos defeitos responsáveis pelos 4 picos de emissão.

Seguindo a dependência da temperatura em cada pico de emissão individualmente e combinando estes resultados com outros apresentados em trabalhos anteriores encontrados na literatura, foi possível estabelecer que os picos 3 e 4 estão relacionados a STE e os picos 1 e 2 a desordem do tipo intrínseca, denominados de Defeitos do tipo Pseudo-Schottky de CdO , formados por um par de vacância de Cd e vacância de O.

Ao acompanhar o efeito do pH na emissão PL em temperatura ambiente, foi possível estabelecer a lacuna da razão entre as taxas de hidrólise e condensação para a fonte de Si (TEOS), como feito para os resultados de XRD, e sugerir que o pico 1 pode ser devido a elétrons aprisionados em vacâncias de O e o pico 2 está provavelmente relacionado a buracos aprisionados em vacâncias de Cd.

Usando o efeito do pH nos espectros de emissão total das amostras, foi possível mostrar que a luminescência intrínseca do metassilicato de CdSiO_3 pode ser ajustada variando a cor do laranja para azulado, o que faz deste material aplicável na engenharia de fósforos emissores de luz. O efeito causado pela temperatura durante a emissão PL torna a luminescência intrínseca do metassilicato de CdSiO_3 um candidato em potencial para aplicações em termômetro de

fluorescência sem contato na faixa de temperatura criogênica. Não ficando de fora, os espectros RL também indicam que este material pode ser aplicado como cintilador.

As medidas de RL apresentaram duas bandas largas, onde para todas as amostras a banda centralizada em 2,1 eV foi a mais intensa, o que é esperado, já que ela está relacionada com as vacâncias de oxigênio que fazem a ponte Si-O-Si. Há variação na intensidade relativa entre a banda centralizada em 3,1 eV e a banda centralizada em 2,1 eV. A banda de 3,1 eV tem a maior intensidade RL para o pH 1,0 e 3,0 indicando que estas duas amostras apresentam uma maior quantidade de STE. Como esperado, a banda relacionada ao STE tem decaimento rápido quando é desligada a fonte de excitação e a banda relacionada a vacância de oxigênio pode chegar a mais de 5 min de emissão após cessar a excitação.

Sugestões para trabalhos futuros

Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar medidas de tempo de vida para facilitar a compreensão dos canais de emissão.
- Realizar medidas de Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) a fim de comprovar os tipos de STE na amostra.
- Realizar medidas de TL em temperatura ambiente e em baixas temperaturas, a fim de determinar parâmetros importantes como, por exemplo, a profundidade das armadilhas no material.
- Realizar o cálculo de sensoriamento das amostras em baixas temperaturas para aplicação como termômetros criogênicos.

Referências bibliográficas

Referências

- ABREU, C. M. **Mecanismos de Emissão Fosforescentes do Composto CdSiO₃**. [s.l.] Universidade Federal de Sergipe, 2014.
- ABREU, C. M.; SILVA, R. S.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. Estudo das Propriedades Luminescentes do Fósforo CdSiO₃ Dopado e co-Dopado com Metais de Transição (Mn²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺). v. 6, p. 1–8, 2010.
- ABREU, C. M.; SILVA, R. S.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. Color-control of the persistent luminescence of cadmium silicate doped with transition metals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 200, p. 54–59, 2013.
- ANDRADE, A. B. **MECANISMO DE EMISSÃO LUMINESCENTE DO CINTILADOR BaY₂F₈ DOPADO COM Pr³⁺**. [s.l.] Universidade Federal de Sergipe, 2012.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid State Physics**. [s.l.] Harcourt College, 1976.
- AYVACIKLI, M.; EGE, A.; CAN, N. Radioluminescence of SrAl₂O₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Sm, Dy) phosphor ceramic. **Optical Materials**, v. 34, n. 1, p. 138–142, 2011.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. [s.l.] IOP Publishing Ltd, 2003.
- BASAVARAJ, R. B.; NAGABHUSHANA, H.; LINGARAJU, K.; PRASAD, B. D. Cationic surfactant assisted ultrasound synthesis of Dy³⁺ doped CdSiO₃ nanostructures for white LED application. **AIP Conference Proceedings**, v. 1832, p. 1–4, 2017.
- BELL, P. R. The Use of Anthracene as a Scintillation Counter. **Physical Review**, v. 73, n. 11, p. 1405–1406, 1 jun. 1948.
- BLASSE, G., GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- BRANDÃO-SILVA, A. C.; GOMES, M. A.; NOVAIS, S. M. V.; MACEDO, Z. S.; AVILA, J. F. M.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C. Size influence on temperature sensing of erbium-doped yttrium oxide nanocrystals exploiting thermally coupled and uncoupled levels' pairs. **Journal of Alloys and Compounds**, 2018.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Processing**, 1990.
- Brites, C. D. S.; LIMA, P. P.; SILVA, N. J. O.; MILLÁN, A.; AMARAL, V. S.; PALACIO, F.; CARLOS, L. D. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4799, 2012.
- BRITO, H. F.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; RODRIGUES, L. C. V. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 4, p. 371, 2012a.
- _____. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 4, p. 371, 1 abr. 2012b.
- CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: an Integrated Approach**. [s.l.: s.n.].
- CAPELLETTI, R. Luminescence. p. 178–189, 2005.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials- Science and Engineering**. New York, NY: Springer New York, 2007.
- CHANG, S. Y.; RING, T. A. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol

and water. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 1992.

CHEN, R.; KIRSH, Y. **The Analysis of Thermally Stimulated Processes**. [s.l.] Pergamon Press, 1981.

CIHLÁŘ, J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 10, n. 3, p. 239–251, mar. 1993.

COLLINS, G. B.; HOYT, R. C. Detection of beta-rays by scintillations. **PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE**, v. 73, p. 1259–1260, 1948.

CORNELIUS, C. J. **Physical and gas permeation properties of a series of novel hybrid inorganic-organic composites based on a synthesized fluorinated polyimide**. [s.l.: s.n.].

CRUZ, B. M.; LILGE, T. S.; ANDRADE, A. B.; MOURA, R. P. R.; ALENCAR, M. A. R. C.; RODRIGUES JR, J. J.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. One-step synthesis of YF₃:Nd rod-like particles for contactless luminescent thermometers. **Optical Materials**, v. 131, p. 112661, set. 2022.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, 2016.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder Diffraction**. [s.l.: s.n.].

FARIAS, D. F. **CARACTERIZAÇÃO DOS DEFEITOS PONTUAIS E DAS PROPRIEDADES FOSFORESCENTES DO SILICATO DE CÁDMIO**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, 2018.

FARIAS, D. F.; ABREU, C. M. DE; NOVAIS, S. M. V.; MACEDO, Z. S. Tailoring luminescent colour and life persistence of undoped CdSiO₃. **Journal of Luminescence**, v. 194, n. October 2017, p. 535–541, 2018.

FENG, P.; WEI, Y.; WANG, Y.; ZHANG, J.; LI, H.; CI, Z. Long Persistent Phosphor CdSiO₃:Gd³⁺,Bi³⁺ and Potential Photocatalytic Application of CdSiO₃:Gd³⁺,Bi³⁺@TiO₂ in Dark. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 7, p. 2368–2375, 2016.

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. Nova York: [s.n.].

FREIRE, E. B. V.; SANTOS, A. L. DE S.; BISPO, G. F. DA C.; GOMES, M. DE A.; MACEDO, Z. S.; JACKSON, R. A.; VALERIO, M. E. G. Intrinsic defects and non-stoichiometry in undoped cadmium silicate hosts. **Journal of Alloys and Compounds**, n. xxxx, 2020.

FREIRE, E. B. V.; SANTOS, A. L. DE S.; BISPO, G. F. DA C.; MACEDO, Z. S.; JACKSON, R. A.; VALERIO, M. E. G. Effect of trivalent rare earth doping in cadmium silicates hosts: a theoretical study. **Physica Scripta**, v. 97, n. 12, p. 125829, 1 dez. 2022.

FULTZ, B.; HOWE, M. J. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. Second ed. [s.l.] Springer, 2002.

GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Luminescence Spectroscopy of Minerals and**

Materials. [s.l: s.n.].

GINHOVEN, R. M. VAN; JÓNSSON, H.; CORRALES, L. R. Characterization of exciton self-trapping in amorphous silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 23–25, p. 2589–2595, jul. 2006.

GLASSER, L. S. D.; GLASSER, F. P. The Preparation and Crystal Data of the Cadmium Silicates CdSiO_3 , Cd_2SiO_4 , and Cd_3SiO_5 . **Inorganic Chemistry**, v. 3, n. 9, p. 1228–1230, set. 1964.

GOMES, M. A.; CARVALHO, I. S.; DOMINGOS, L. F. A.; BRANDÃO-SILVA, A. C.; AVILA, J. F. M.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. Temperature-sensitive luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ nanocrystals produced by an eco-friendly route. **Optical Materials**, v. 89, p. 536–542, mar. 2019.

GOMES, M. A.; NOVAIS, S. M. V.; ABREU, C. M.; NUNES, A. B.; ALMEIDA, J. S.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. White light emission of $\text{CdSiO}_3:\text{Gd, TM}$ (TM = Ni, Cr) phosphors. **Materials Research Bulletin**, v. 126, n. September 2019, p. 3–8, 2020.

GUGLIELMI, M.; CARTURAN, G. Precursors for sol-gel preparations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1–3, p. 16–30, 1988.

HAZEN, R. M.; FINGER, L. W.; HEMLEY, R. J.; MAO, H. K. High-pressure crystal chemistry and amorphization of α -quartz. **Solid State Communications**, v. 72, n. 5, p. 507–511, 1989.

HELOU, N. AL; HAMZAOU, H. EL; CAPOEN, B.; BOUWMANS, G.; CASSEZ, A.; OUERDANE, Y.; BOUKENTER, A.; GIRARD, S.; CHADEYRON, G.; MAHIOU, R.; BOUAZAOU, M. Radioluminescence and optically stimulated luminescence responses of a cerium-doped sol-gel silica glass under X-Ray Beam Irradiation. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 65, n. 8, p. 1591–1597, 2018.

HENCH, L. L.; WEST, J. O. N. K. The Sol-Gel Process. p. 33–72, 1990.

HOLLER, F. J.; SKOOG, A. D.; CROUCH, R. S. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre (RS): Bookman, 2009.

ISMAIL-BEIGI, S.; LOUIE, S. G. Self-Trapped Excitons in Silicon Dioxide: Mechanism and Properties. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 15, p. 156401, 6 out. 2005.

ITOH, M.; TANIMURA, K.; ITOH, N. Optical Studies of Self-Trapped Excitons in CsCl and CsBr. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 62, n. 8, p. 2904–2914, 1993.

ITOH, N.; STONEHAM, M. **Materials Modification by Electronic Excitation**. [s.l.] Cambridge University Press, 2000.

JAIN, A.; KUMAR, A.; DHOBLE, S. J.; PESHWE, D. R. Persistent luminescence: An insight. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 135–153, nov. 2016.

JIN-YONG, K.; YING-LIANG, L. Trapping Effects in $\text{CdSiO}_3:\text{In}^{3+}$ Long Afterglow Phosphor. **Chinese Physics Letters**, v. 23, n. 1, p. 204–206, jan. 2006.

KALLMANN, H. Quantitative measurements with scintillation counters. **Phys Rev**, v. 75, p. 623–626, 1949.

____. Scintillation counting with solutions. **Proc Phys Soc (London) Letters to the Editor**, p.

621–622, 1950.

KALLMANN, H.; FURST, M. Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids). **Phys Rev**, v. 79, p. 857–870, 1950.

_____. Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids). Part II. **Phys Rev**, v. 81, p. 853–864, 1951a.

_____. High energy induced fluorescence in organic liquid solutions (energy transport in liquids). Part III. **Phys Rev**, v. 85, p. 816–825, 1951b.

KAUFMANN, E. N. (ED.). **Characterization of Materials**. 2. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement** Phoenix Usa, 2010.

KROGER, F. A.; VINK, H. J. **Solid State Physics**. v. 3 ed. New York: AcademicKrieger Press, 1956.

KUANG, J.; LIU, Y. Observation of energy transfer from host to rare earth ions in Pr³⁺-doped CdSiO₃ long-lasting phosphor. **Chemical Physics Letters**, v. 424, n. 1–3, p. 58–62, 2006.

KUANG, J.; LIU, Y.; LEI, B. Effect of RE³⁺ as a co-dopant in long-lasting phosphorescence CdSiO₃:Mn²⁺ (RE=Y, La, Gd, Lu). **Journal of Luminescence**, v. 118, n. 1, p. 33–38, 2006.

LAI, S.; YANG, Z.; LIAO, J.; QIU, J.; SONG, Z.; YANG, Y.; ZHOU, D. Investigation of persistent luminescence property of Bi³⁺, Dy³⁺ co-doped CdSiO₃ phosphor. **Materials Research Bulletin**, v. 60, n. 1, p. 714–718, 2014.

LAI, SHENFENG; YANG, Z.; WU, H.; LIAO, J.; QIU, J.; SONG, Z.; YANG, Y.; ZHOU, D. Effect of Zr⁴⁺ ions doping on ultraviolet long afterglow property in CdSiO₃:Bi³⁺ phosphor powder. **Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications**, v. 9, n. 1, p. 48–52, 2015.

LAI, S.; YANG, Z.; WU, H.; LIAO, J.; QIU, J.; SONG, Z.; YANG, Y.; ZHOU, D. Effect of Zr⁴⁺ ions doping on ultraviolet long afterglow property in CdSiO₃:Bi³⁺ phosphor powder. **Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications**, 2015.

LAIA, A. S.; BRANDÃO-SILVA, A. C.; GOMES, M. A.; MACEDO, Z. S.; VALÉRIO, M. E. G.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C. Temperature sensing with Er³⁺ doped Y₂O₃ nanoparticles operating within the 1st and 2nd biological window: The influence of particle size on the relative sensitivity of thermally decoupled levels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 926, p. 166816, dez. 2022.

LECOQ, P.; ANNENKOV, A.; GEKTIN, A.; KORZHIK, M.; PEDRINI, C. Inorganic Scintillators for Detector Systems. In: CHAO, A.; FABJAN, W. C.; HEUER, R.-D.; KONDO, T.; RUGGIERO, F. (Eds.). **Inorganic Scintillators for Detector Systems**. [s.l.] Springer, 2006. .

LEI, B.; LI, B.; WANG, X.; LI, W. Green emitting long lasting phosphorescence (LLP) properties of Mg₂SnO₄:Mn²⁺ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 118, n. 2, p. 173–178, 2006.

LEI, B.; LIU, Y.; LIU, J.; YE, Z.; SHI, C. Pink light emitting long-lasting phosphorescence in Sm³⁺-doped CdSiO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 4–5, p. 1333–1337, 2004.

LEI, B.; LIU, Y.; YE, Z.; SHI, C. Multi-color long-lasting phosphorescence of rare earth ions in CdSiO₃ matrix. **Chinese Science Bulletin**, v. 48, n. 22, p. 2434–2437, 2003a.

____. Multi-color long-lasting phosphorescence of rare earth ions in CdSiO₃ matrix. **Chinese Science Bulletin**, v. 48, n. 22, p. 2434–2437, 2003b.

LENG, Y. **Materials Characterization**. [s.l.: s.n.].

LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. Long persistent phosphors—from fundamentals to applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, n. 8, p. 2090–2136, 2016.

LIU, Y.; KUANG, J.; LEI, B.; SHI, C. Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 37, p. 4025–4031, 2005.

LIU, Y.; LEI, B.; SHI, C. Luminescent Properties of a White Afterglow Phosphor CdSiO₃:Dy³⁺. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 8, p. 2108–2113, abr. 2005.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 259–341, jan. 1988.

LUFF, B. J.; TOWNSEND, P. D. Cathodoluminescence of synthetic quartz. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 2, n. 40, p. 8089–8097, 8 out. 1990.

LUMB, M. D. **Luminescence Spectroscopy**. New York: Academic Press, 1978.

MACEDO, Z. S.; SILVA, R. S.; VALERIO, M. E. G.; HAIASI, C. H. **Placa cerâmica fosforescente decorativa e detectora de radiação e seu processo de produção**. Brasil, 2010.

MACKENZIE, J. D. Applications of the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 1988.

MANJUNATHA, C.; NAGABHUSHANA, B. M.; SUNITHA, D. V.; NAGABHUSHANA, H.; SHARMA, S. C. Effect of NaF flux on microstructure and thermoluminescence properties of Sm³⁺ doped CdSiO₃ nanophosphor. **Journal of Luminescence**, v. 134, p. 432–440, 2013.

MANJUNATHA, C.; SUNITHA, D. V.; NAGABHUSHANA, H.; NAGABHUSHANA, B. M.; SHARMA, S. C.; CHAKRADHAR, R. P. S. Combustion synthesis, structural characterization, thermo and photoluminescence studies of CdSiO₃:Dy³⁺ nanophosphor. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 93, p. 140–148, 2012.

MANOHARA, B. M.; NAGABHUSHANA, H.; SUNITHA, D. V.; THYAGARAJAN, K.; DARUKA PRASAD, B.; SHARMA, S. C.; NAGABHUSHANA, B. M.; CHAKRADHAR, R. P. S. Synthesis and luminescent properties of Tb³⁺ activated cadmium silicate nanophosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 592, n. 3, p. 319–327, 2014.

MANOHARA, B. M.; NAGABHUSHANA, H.; THYAGARAJAN, K.; PRASHANTHA, S. C.; NAGABHUSHANA, B. M.; SHIVAKUMARA, C.; SHARMA, S. C. Self-propagating combustion synthesis of CdSiO₃ nano powder: Structural and dosimetric applications. **Materials Research Express**, v. 2, n. 2, p. 25005, 2015.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MATSUZAWA, T. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness,

- SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 8, p. 2670, 1996.
- MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- MELO, S. S. **Síntese e caracterização do BaAl₂O₄ puro e dopado com Ce e Mn via Sol-Gel modificado com PVA**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, 2018.
- MESSINA, F.; VACCARO, L.; CANNAS, M. Generation and excitation of point defects in silica by synchrotron radiation above the absorption edge. **Physical Review B**, v. 81, n. 3, p. 035212, 28 jan. 2010.
- MEYERS, R. A. (ED.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2000.
- MILETICH, R.; SEIFERT, F.; ANGEL, R. J. Compression of cadmium orthosilicate, Cd₂SiO₄: a high-pressure single-crystal diffraction study. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 213, n. 5, p. 288–295, 1 maio 1998.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653–658, 1 jun. 2008.
- MORAIS, W.; VASQUES, M.; NOBRE, R.; GOMES, F. Proposal of a Procedure to Estimate the Stiffness in Textured Metals through EBSD Data Analysis (In Portuguese). v. 9, n. August, p. 38–49, 2020.
- NAGABHUSHANA, H.; SUNITHA, D. V.; SHARMA, S. C.; PRASHANTHA, S. C.; NAGABHUSHANA, B. M.; CHAKRADHAR, R. P. S. CdSiO₃:Eu³⁺ red nanophosphors prepared by low temperature solution combustion technique, its structural and luminescent properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 284–292, 2014.
- NAGATA, S.; YAMAMOTO, S.; INOUE, A.; TSUCHIYA, B.; TOH, K.; SHIKAMA, T. Luminescence characteristics and defect formation in silica glasses under H and He ion irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367–370, p. 1009–1013, ago. 2007.
- NAGATA, S.; YAMAMOTO, S.; TOH, K.; TSUCHIYA, B.; OHTSU, N.; SHIKAMA, T.; NARAMOTO, H. Luminescence in SiO₂ induced by MeV energy proton irradiation. **Journal of Nuclear Materials**, v. 329–333, p. 1507–1510, ago. 2004.
- O'REILLY, E. P.; ROBERTSON, J. Theory of defects in vitreous silicon dioxide. **Physical Review B**, v. 27, n. 6, p. 3780–3795, 15 mar. 1983.
- PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. 1° ed. [s.l.] Hemus, 1985.
- PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld**. [s.l.: s.n.].
- PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2° ed. ed. Nova York: Springer, 2009.
- QU, X.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G. Preparation and properties of CdSiO₃:Mn²⁺,Tb³⁺ phosphor. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 1765–1769, 2012a.
- _____. Sol-gel synthesis and luminescence properties of CdSiO₃:Mn²⁺,Eu³⁺ phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 533, p. 83–87, 2012b.
- QU, X.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.; QU, H.; XU, C. Synthesis of CdSiO₃ powder by sol-gel

method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1–2, p. 641–644, 2009.

QU, X.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.; WANG, P. Luminescence properties of $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ (RE = Sm, Dy, Eu) phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 487, n. 1–2, p. 387–390, 2009.

QU, X.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.; WANG, P.; SCHULTZ, I. Sol-gel synthesis of long-lasting phosphors $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ (RE = Tb, Eu, Nd) and luminescence mechanism research. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 6, p. 1598–1603, 2012.

QU, X.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.; XU, C.; WANG, P. Preparation and properties of $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1–2, p. 196–198, 2010.

REIMER, L. **Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis**. 4. ed. ed. [s.l.] Springer, 1997.

REYNOLDS, G. Noble gas scintillation under electron excitation. **Nucleonics**, v. 6, p. 488–489, 1950.

RODRIGUES, L. C. V; HÖLSÄ, J.; CARVALHO, J. M.; PEDROSO, C. C. S.; LASTUSAARI, M.; FELINTO, M. C. F. C.; WATANABE, S.; BRITO, H. F. Co-dopant influence on the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. **Physica B: Condensed Matter**, v. 439, p. 67–71, 2014.

RODRIGUES, L. C. V; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F. Defect to R^{3+} energy transfer: Colour tuning of persistent luminescence in CdSiO_3 . **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 9, p. 1612–1618, 2014.

RONDA, C. . (ED.). **Luminescence: From Theory to Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.

RYU, H.; BARTWAL, K. S. Effect of Ti co-doping on photoluminescence characteristics of $\text{Eu}:\text{BaAl}_2\text{O}_4$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 574, p. 331–334, 2013.

SAKKA, S. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications**. Boston, Dordrecht, London.: Kluwer Academic Publishers, 2005. v. III

SAKKA, S.; KAMIYA, K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, n. 1, p. 31–46, mar. 1982.

SANTANA, L. P.; ALMEIDA, E. S. DE; SOARES, J. L.; VICHI, F. M. Low temperature synthesis of CdSiO_3 nanostructures. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 10, p. 2013–2017, out. 2011.

SCHAEFER, D. W. No Title. **MRS Bulletin**, v. 8, p. 22, 1988.

SCHMIDT, H.; SCHOLZE, H.; KAISER, A. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, n. 1–2, p. 1–11, fev. 1984.

SCHORR, M. G.; TORNEY, F. L. Solid non-crystalline scintillation phosphors. **Proc Phys Soc (London) Letters to the Editor**, p. 474–475, 1950.

SHI, J.; JIANG, Y.; LI, G.; WANG, C.; LI, N. Self-Catalytic Synthesis and Photoluminescence Property of Cluster-Like CdSiO_3 Nanowire Arrays. **Journal of Nanoscience and**

Nanotechnology, v. 8, n. 11, p. 5825–5830, 1 nov. 2008.

SHIVAKUMARA, J.; CHIKKAHANUMANTHARAYAPPA; ASHOKA, S.; HARI KRISHNA, R.; VIJAYAKUMAR, G.; MANJUNATHA, C.; NAGABHUSHANA, B. M.; NAGARAJU, G. Elimination of quenching defects by facile anion doping in CdSiO₃ synthesized by green fuel assisted combustion method. **Optik**, v. 154, p. 670–675, 2018.

SILVA, C. R.; AIROLDI, C. Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol–Gel Process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 195, n. 2, p. 381–387, nov. 1997.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, A. T. **Princípios de Análise Instrumental**. 5^a Ed ed. Porto Alegre (RS): Bookman, 2002.

SONG, K. S.; WILLIAMS, R. . T. Alkali Halides. *In*: Berlin: Springer, 1993. p. 123–219.

SOPPIN, K.; MANOHARA, B. M. CdSiO₃:Fe³⁺ nanophosphors: structural and luminescence properties. **Bulletin of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–9, 2021.

STAVOLA, M. Identification of Defects in Semiconductors. *In*: STAVOLA, M. (Ed.). . **Semiconductors and Semimetals**. 51B. ed. [s.l: s.n.]. p. ii–xiv, 1–417.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, jan. 1968.

SUNITHA, D. V.; MANJUNATHA, C.; SHILPA, C. J.; NAGABHUSHANA, H.; SHARMA, S. C.; NAGABHUSHANA, B. M.; DHANANJAYA, N.; SHIVAKUMARA, C.; CHAKRADHAR, R. P. S. CdSiO₃:Pr³⁺ nanophosphor: Synthesis, characterization and thermoluminescence studies. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 99, p. 279–287, 2012.

SWANK, R. K. Recent advances in theory of scintillation phosphors. **Nucleonics**, v. 12, p. 14–22, 1954.

TAO, Y.; PESCARMONA, P. Nanostructured Oxides Synthesised via scCO₂-Assisted Sol-Gel Methods and Their Application in Catalysis. **Catalysts**, v. 8, n. 5, p. 212, 17 maio 2018.

TILLEY, R. J. D. **Colour and the Optical Properties of Materials**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

TKACHENKO, N. **Optical Spectroscopy**. [s.l.] Elsevier, 2006.

TOWNSEND, P. D.; CHANDLER, P. J.; ZHANG, L. **Optical Effects of Ion Implantation**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.

TRUKHIN, A. N.; SMITS, K.; CHIKVAIDZE, G.; DYUZHEVA, T. I.; LITYAGINA, L. M. Luminescence of rutile structured crystalline silicon dioxide (stishovite). **Solid State Communications**, v. 189, p. 10–14, jul. 2014.

TRUKHIN, A. N.; SMITS, K.; JANSONS, J.; BERZINS, D.; CHIKVAIDZE, G.; GRISCOM, D. L. UV and yellow luminescence in phosphorus doped crystalline and glassy silicon dioxide. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 346–355, out. 2015.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence**. [s.l.] Wiley, 2012.

WEEKS, R. A. Paramagnetic Resonance of Lattice Defects in Irradiated Quartz. **Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 11, p. 1376–1381, nov. 1956.

WEIL, M. Parawollastonite-type $\text{Cd}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 61, n. 6, p. 102–104, 15 jun. 2005.

WIESNER, M.; BOTTERO, J.-Y. **Environmental nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials**. USA: McGraw Hill, 2007.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Ceramic Materials**. New York, NY: Springer New York, 2007.

YANG, Z.; LIAO, J.; WANG, T.; WU, H.; QIU, J.; SONG, Z.; ZHOU, D. Ultraviolet long afterglow emission in Bi^{3+} doped CdSiO_3 phosphors. **Materials Express**, v. 4, n. 2, p. 172–176, 2014.

YING, J. Y.; BENZIGER, J. B. J. Am. Ceram. Soc. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n. 10, p. 2571, 1993.

ZHA, J.; ROGGENDORF, H. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound?ISBN 0-12-134970-5. **Advanced Materials**, v. 3, n. 10, p. 522–522, out. 1991.

ZHANG, L.; HONG, G.; SUN, X. The luminescence of the phosphor Sr_2ZrO_4 with one-dimensional chains structure. **Chinese Chemical Letters**, v. 10, n. 9, p. 799–802, 1999.

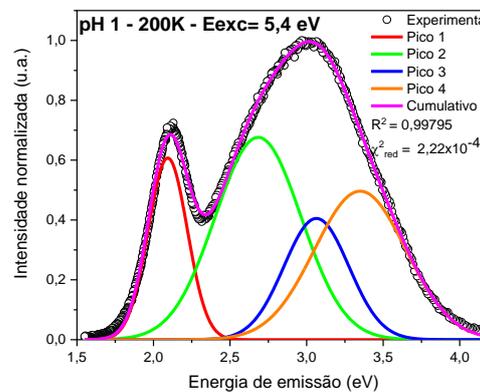
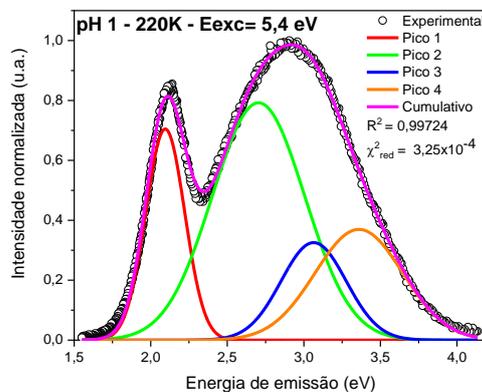
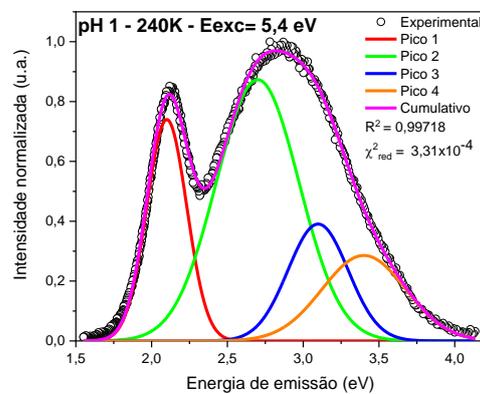
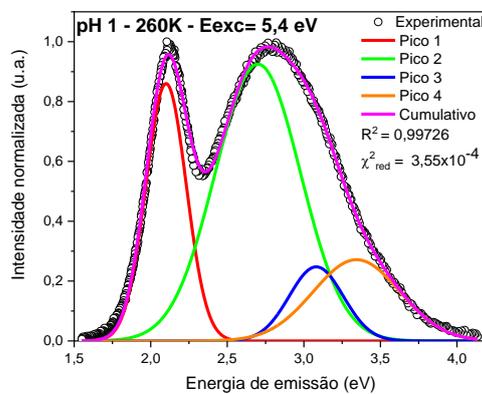
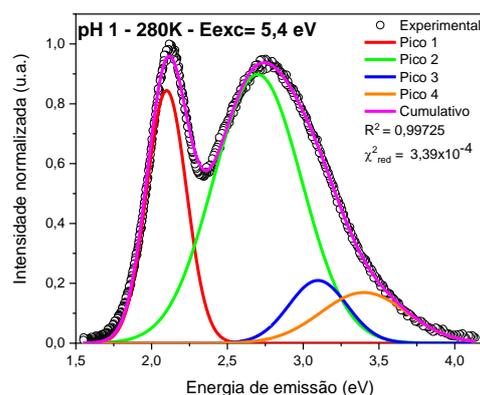
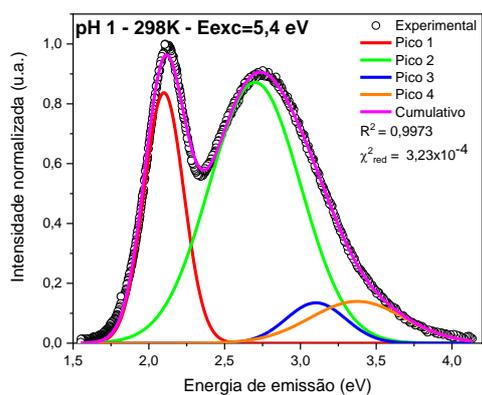
ZHENG, C.; DAI, C.; HUANG, L.; LI, W.; CHEN, W. Self-assembly of cadmium metasilicate nanowires as a broadband optical limiter. **Optical Materials**, v. 54, p. 50–56, 2016.

ZHOU, W.; WANG, Z. L. (EDS.). **Scanning Microscopy for Nanotechnology-Techniques and Applications**. New York: Springer, 2007.

Apêndice

Decomposição dos espectros PL em diferentes temperaturas e energias de excitação

Serão apresentados a seguir os gráficos das decomposições das curvas de emissão, inicialmente variando a temperatura para as amostras de pH 1, 7 e 9 excitadas em 5,4 eV. Em seguida os gráficos para a variação da energia de excitação para as amostras de pH 1, 7 e 9.



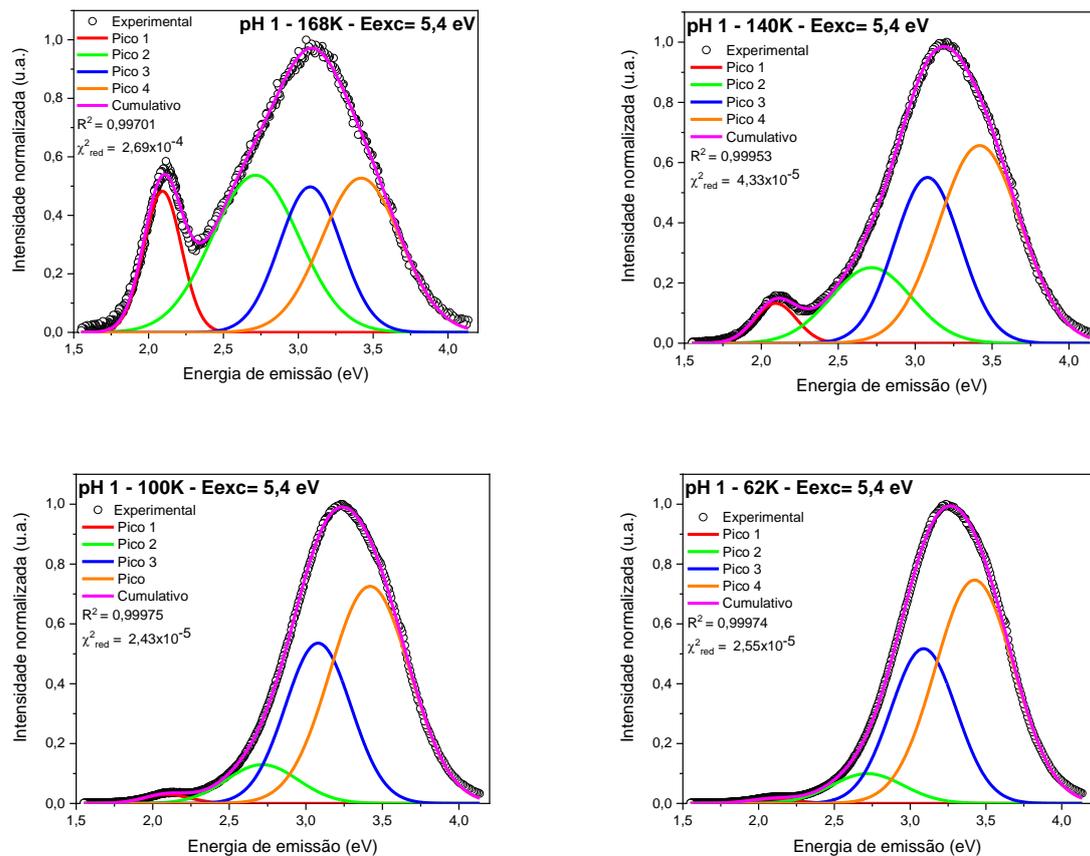
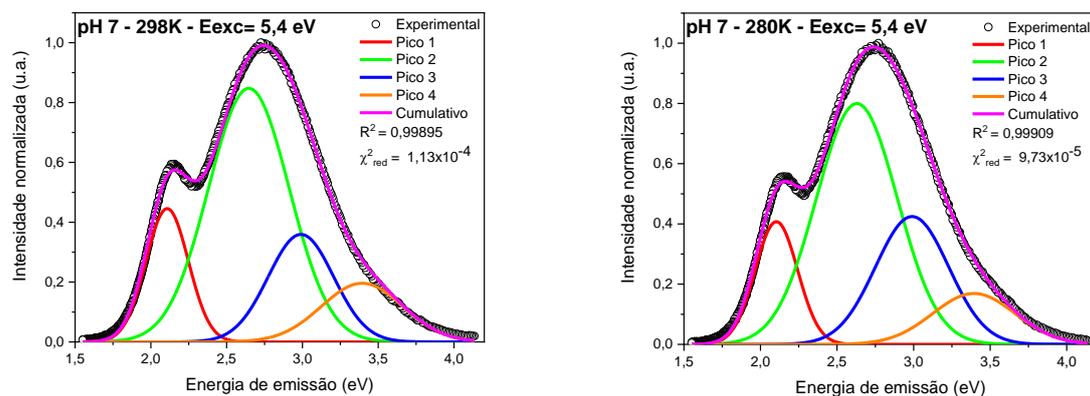


Figura 45: Decomposição das curvas de emissão em diferentes temperaturas para a amostra de pH 1,0, excitada em 5,4 eV.



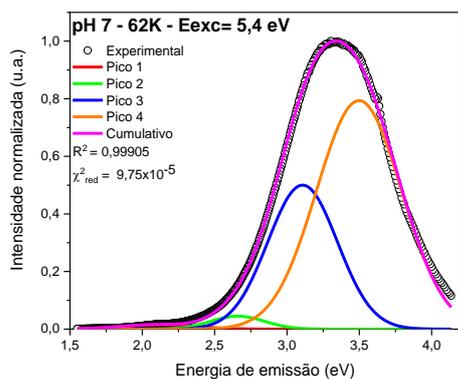
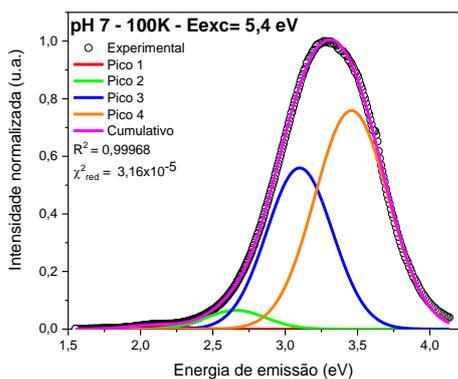
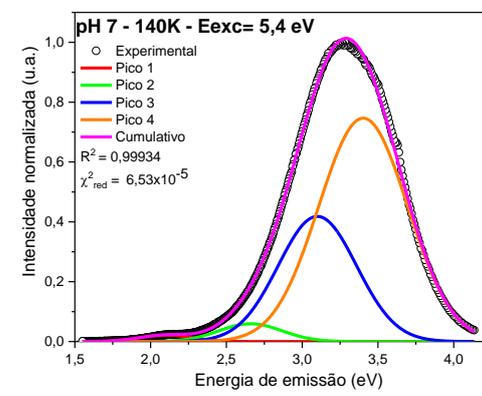
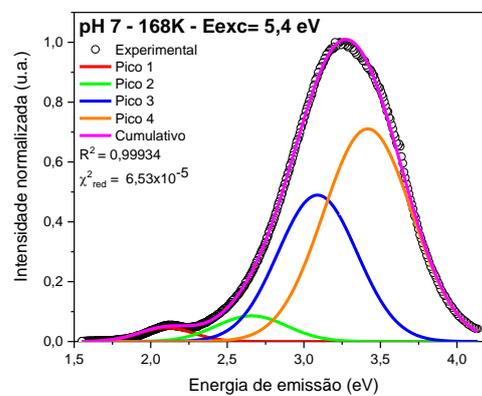
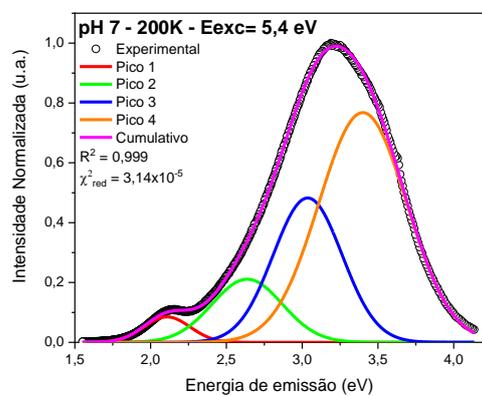
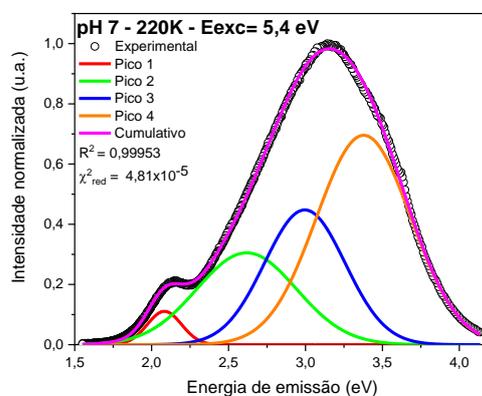
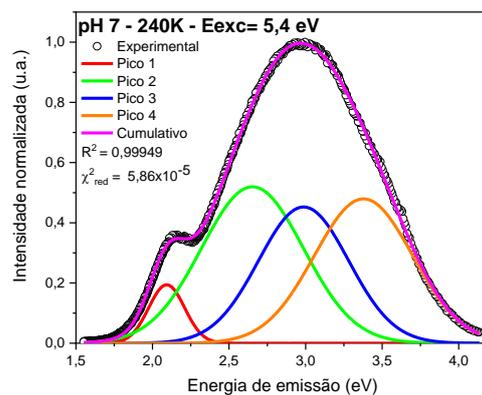
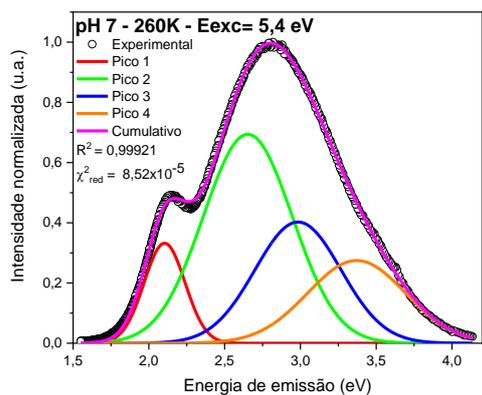
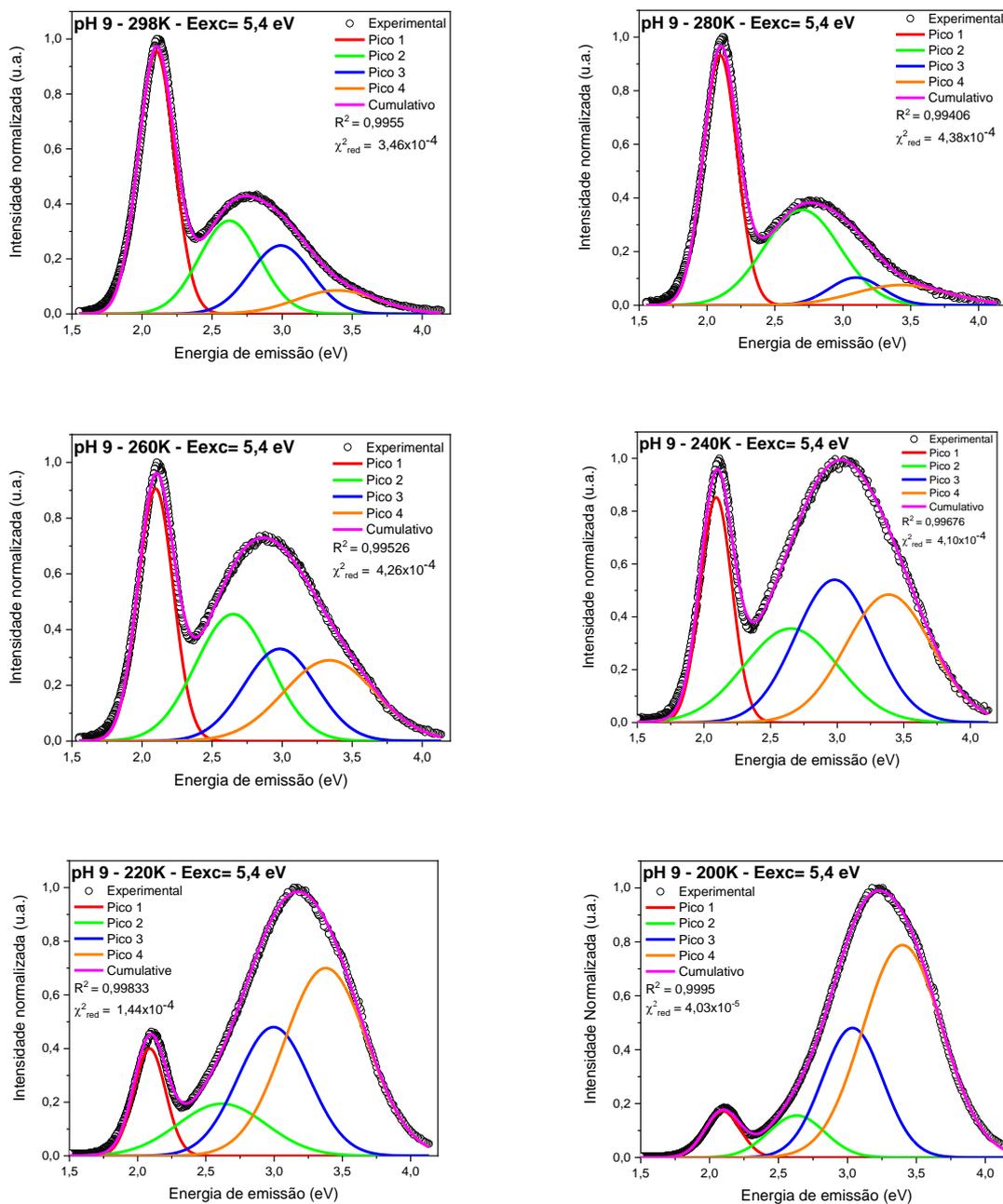


Figura 46: Decomposição das curvas de emissão em diferentes temperaturas para a amostra de pH 7,0, excitada em 5,4 eV.



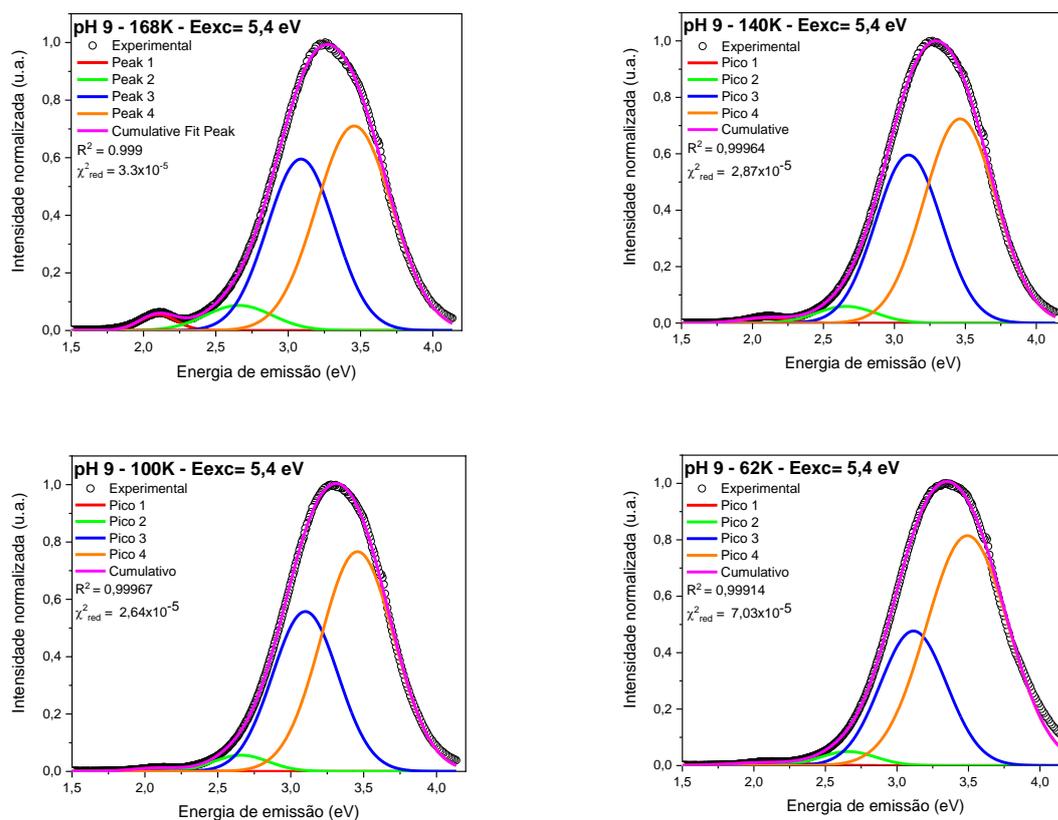
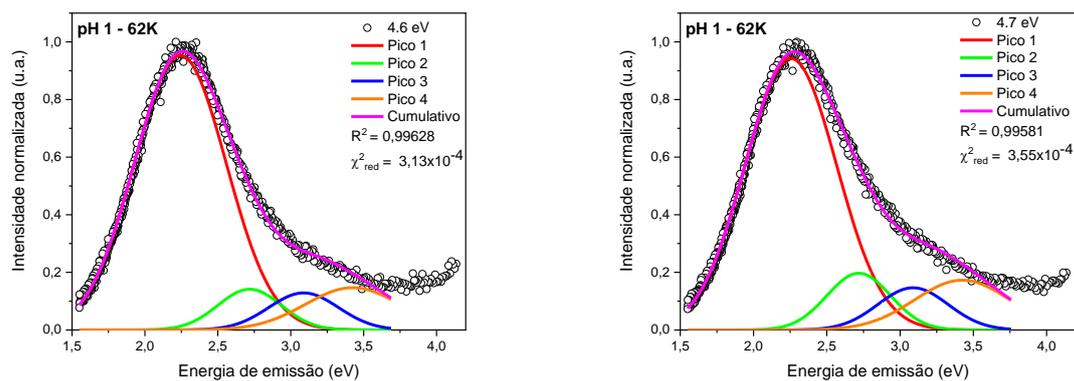
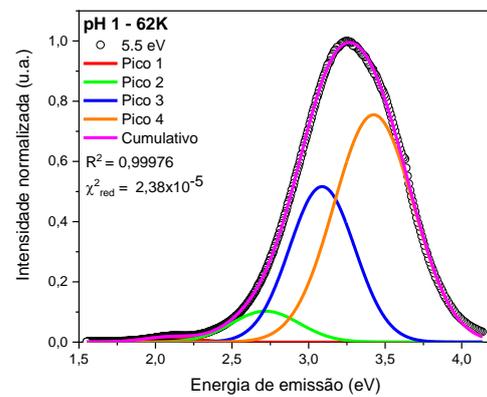
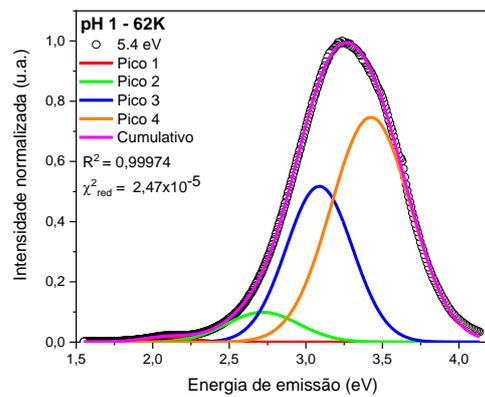
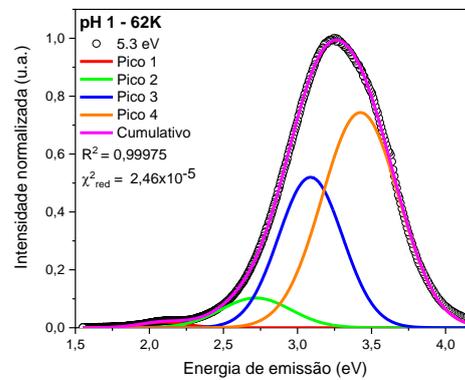
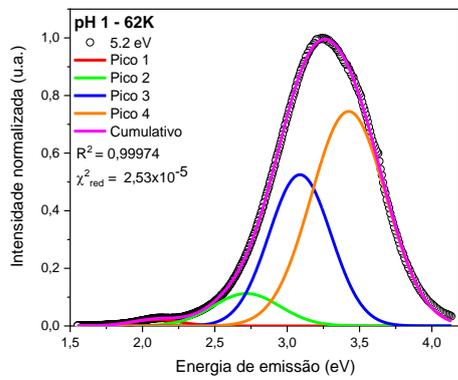
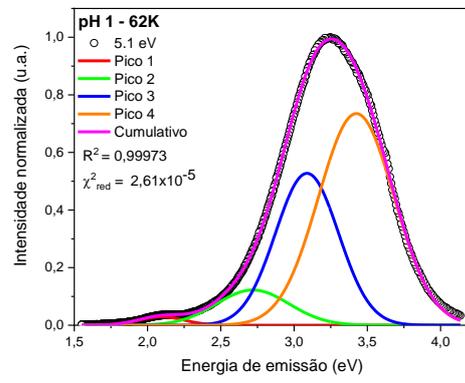
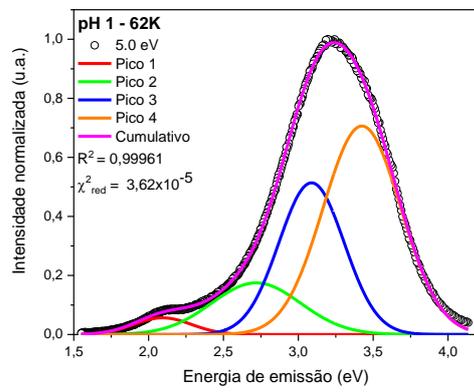
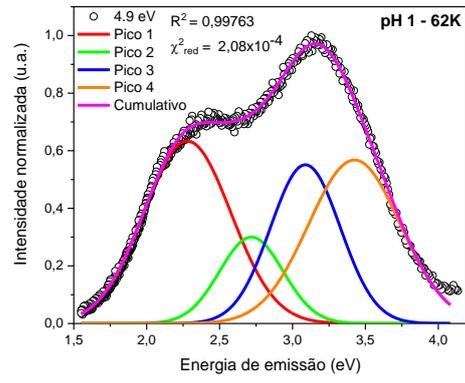
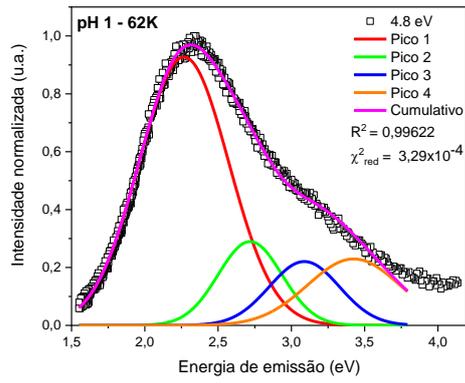
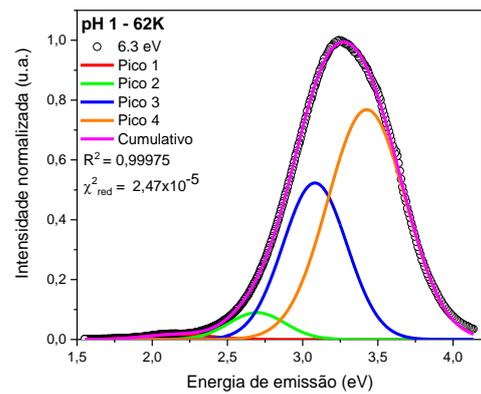
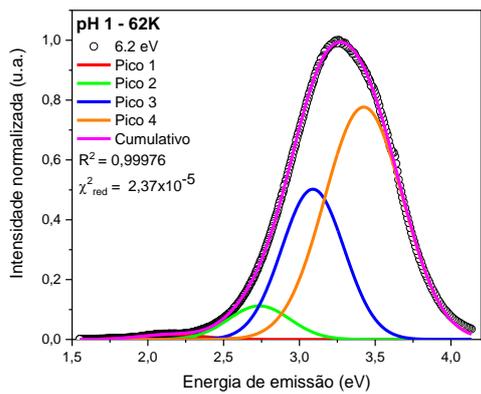
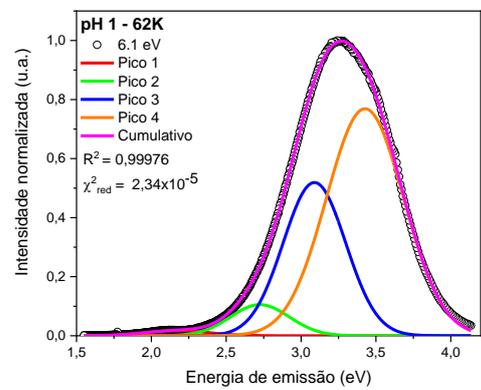
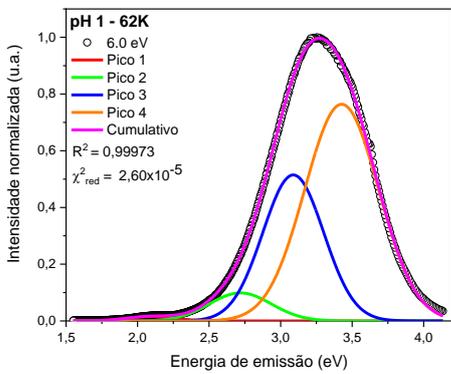
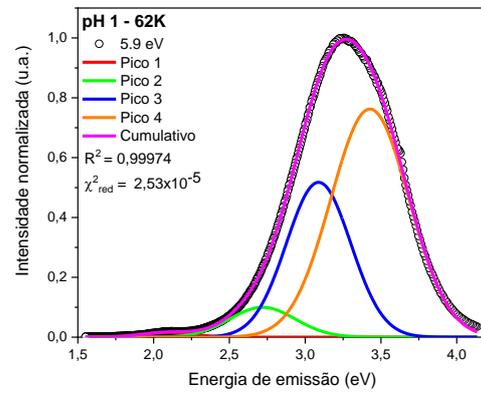
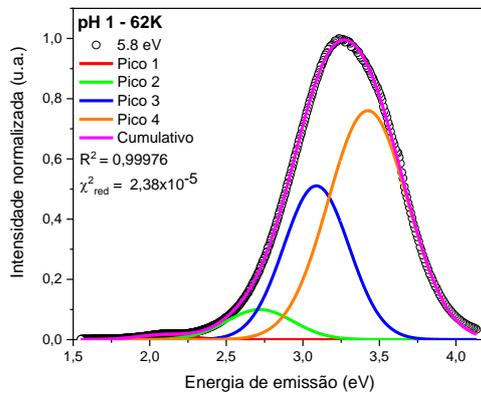
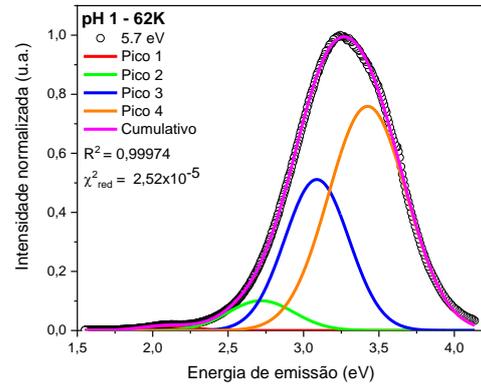
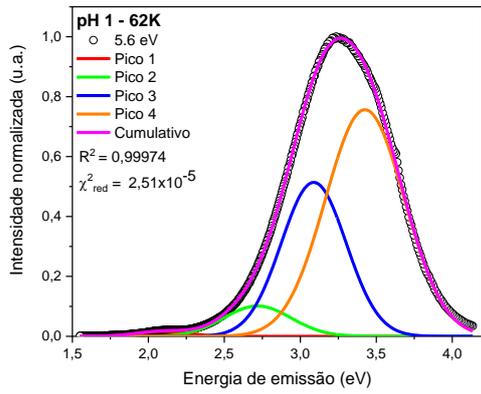


Figura 47: Decomposição das curvas de emissão em diferentes temperaturas para a amostra de pH 9,0, excitada em 5,4 eV.







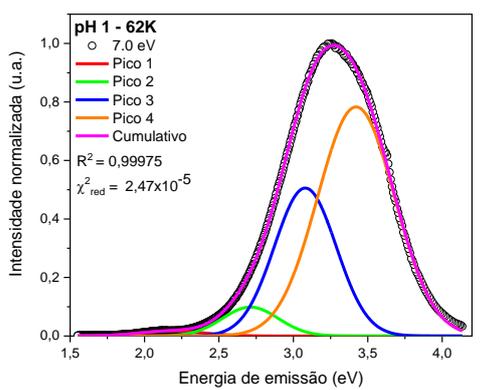
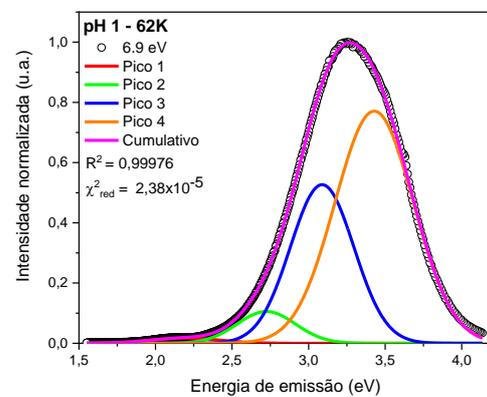
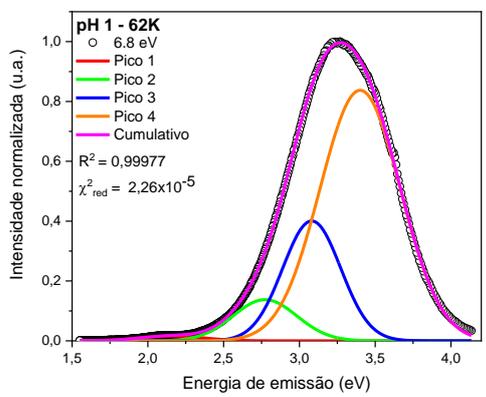
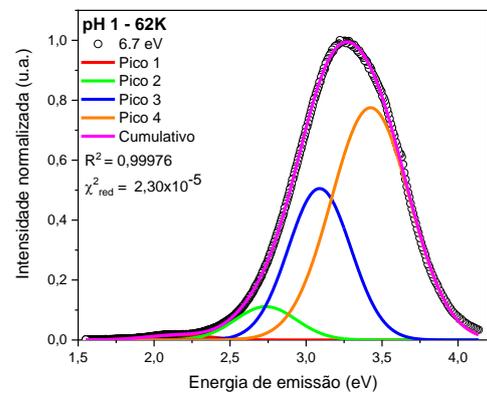
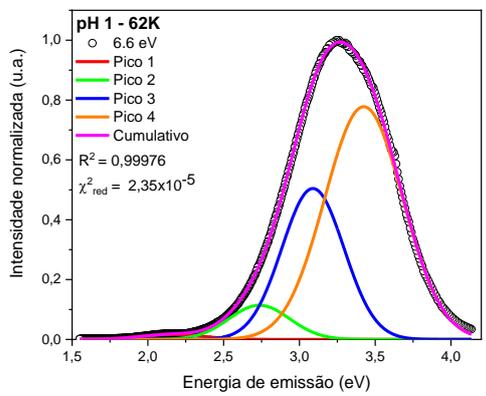
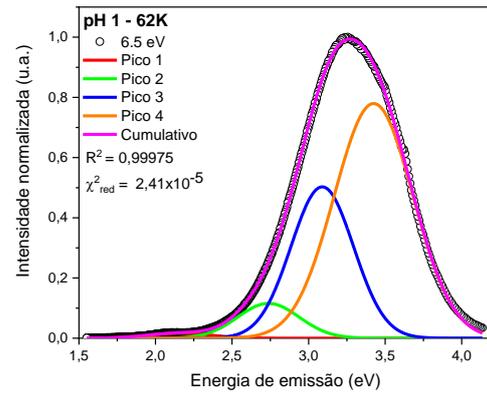
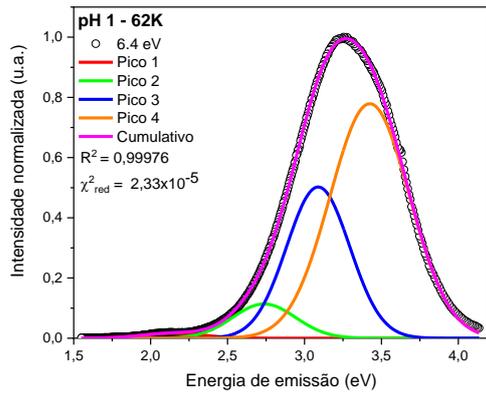
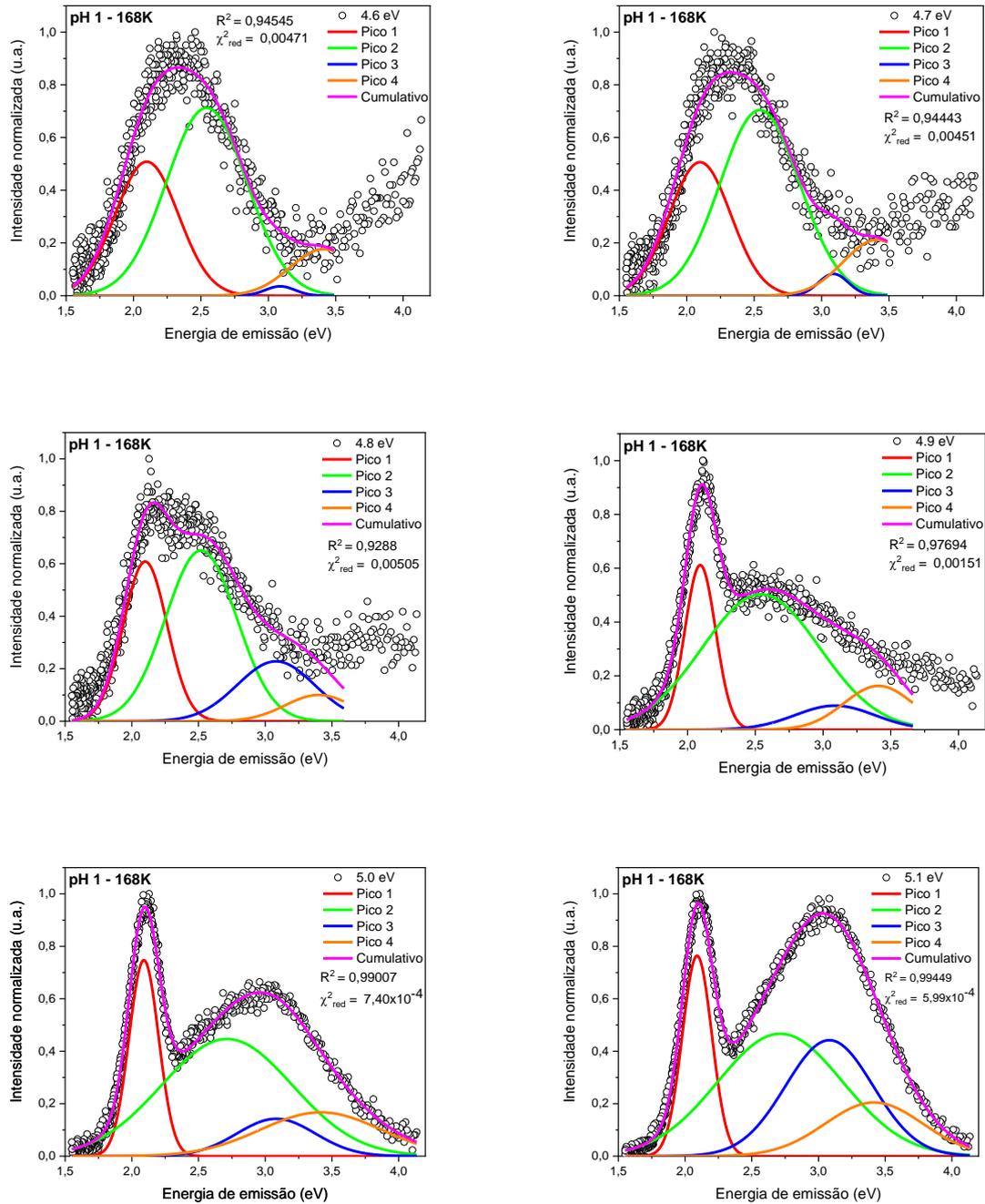
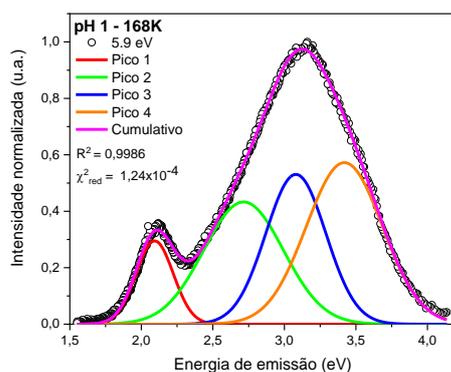
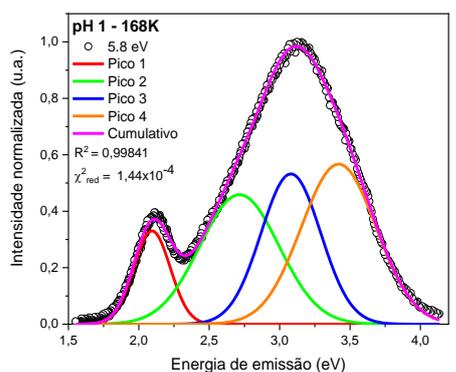
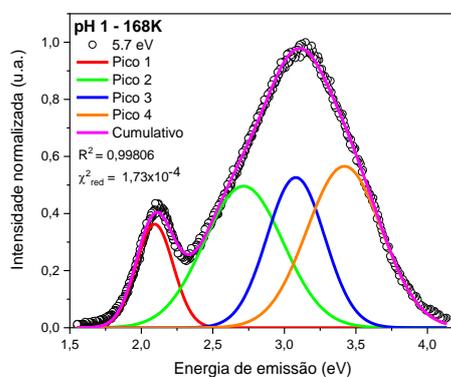
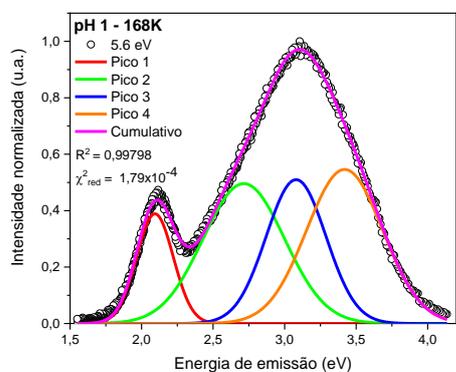
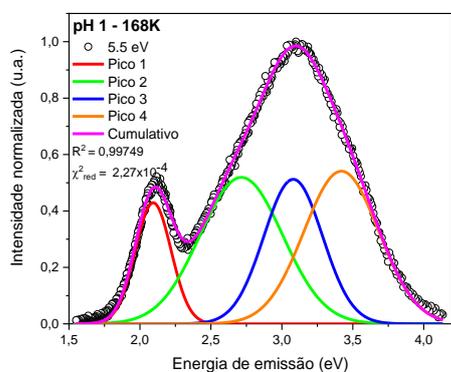
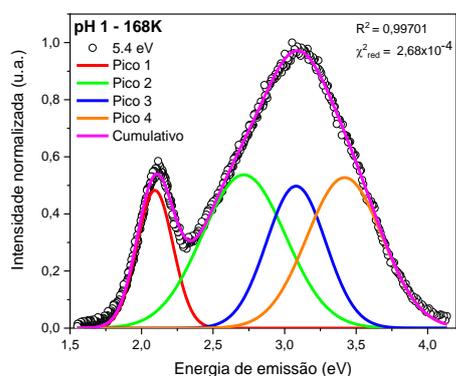
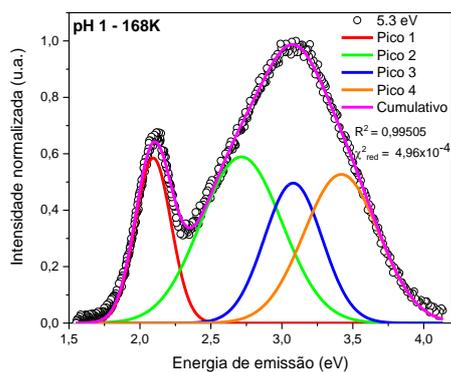
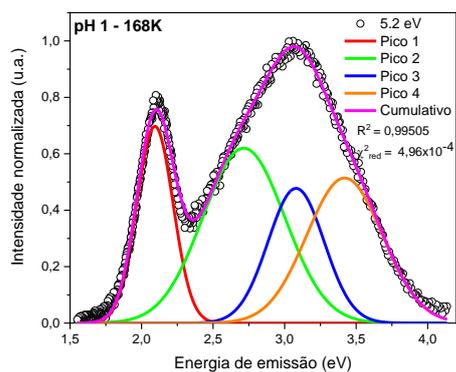
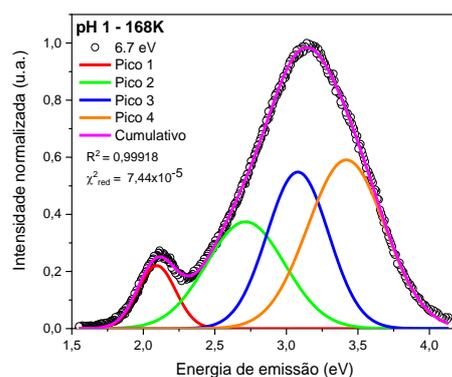
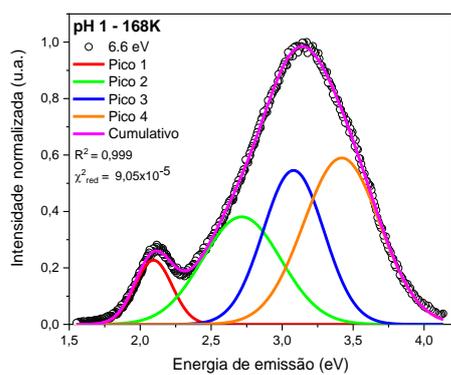
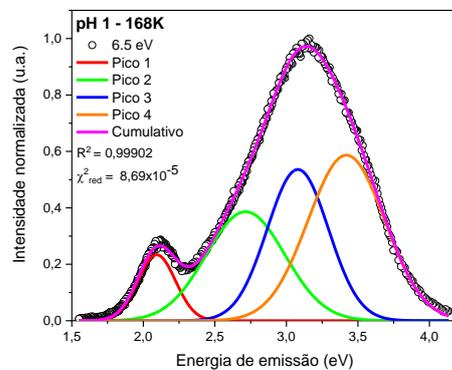
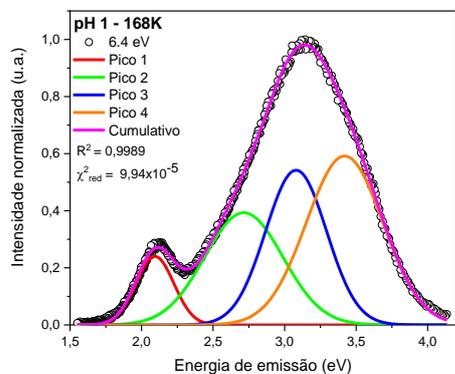
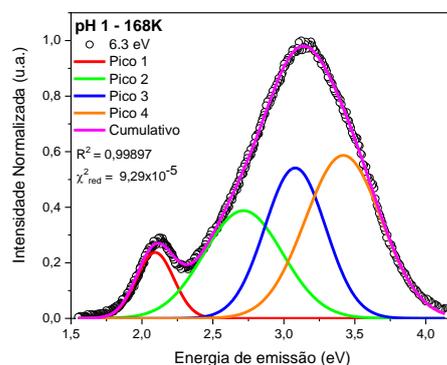
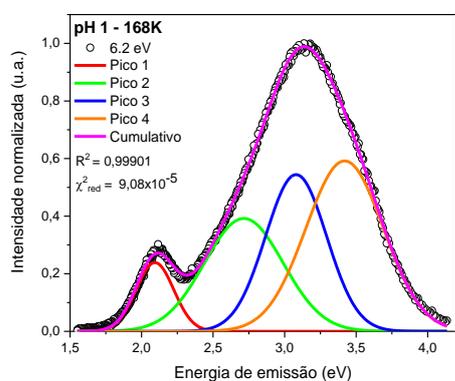
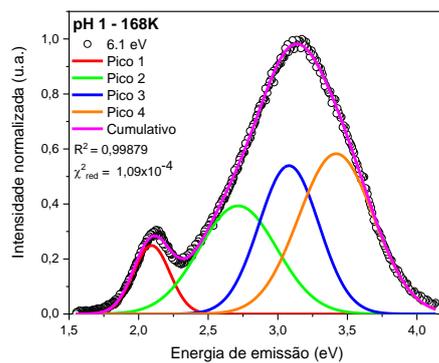
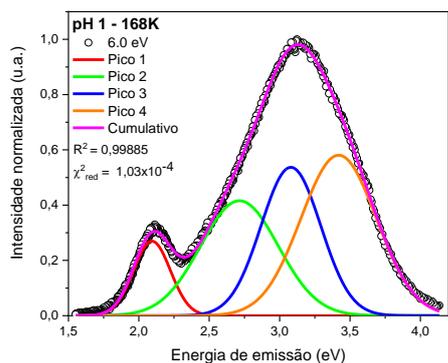


Figura 48: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 1, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 62K.







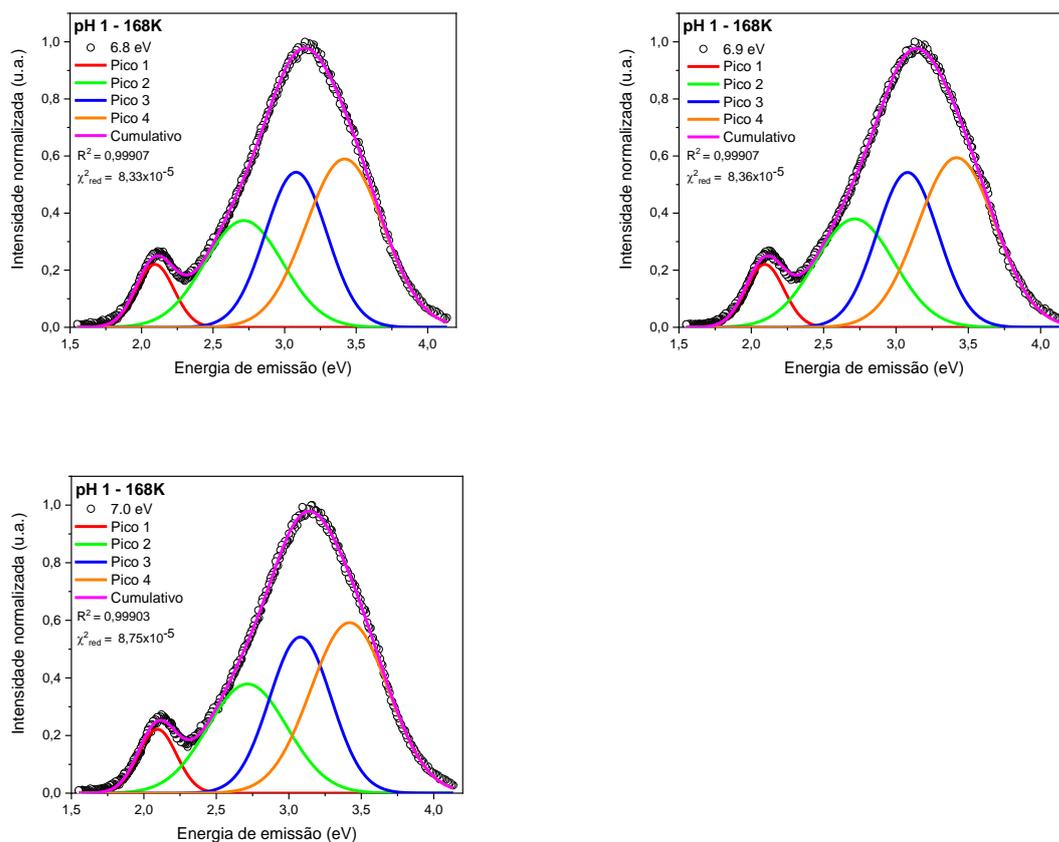
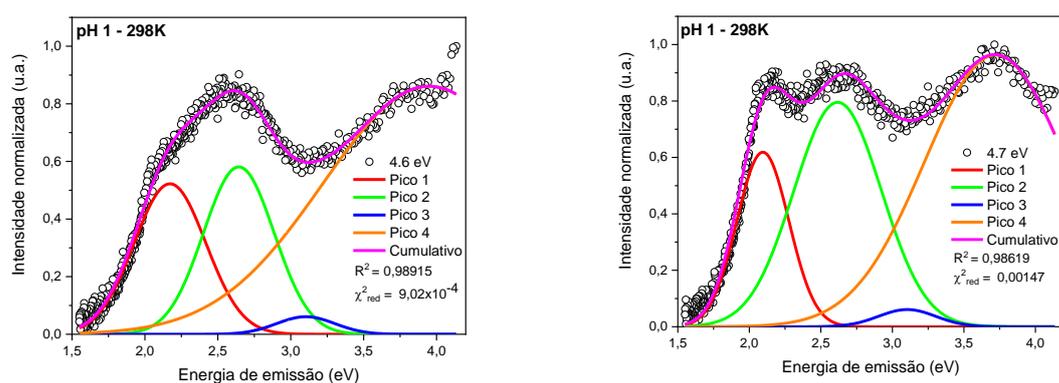
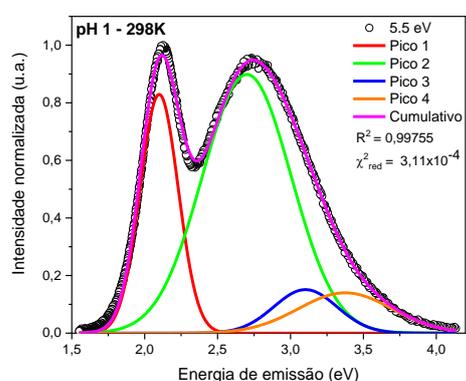
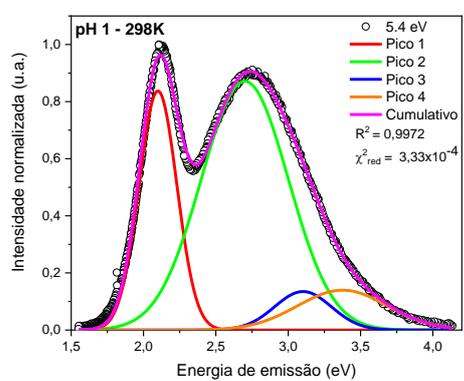
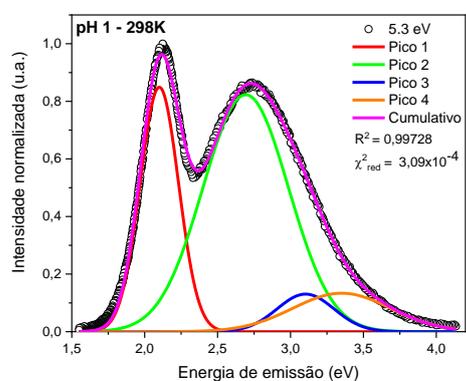
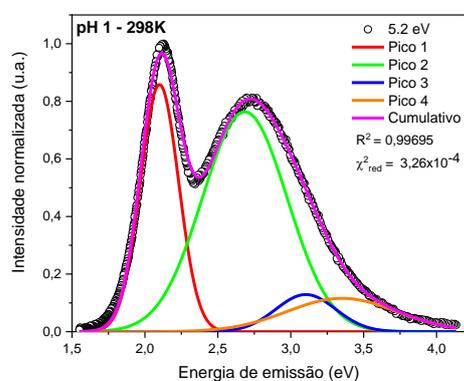
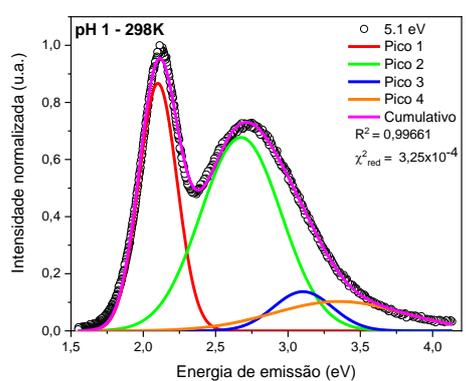
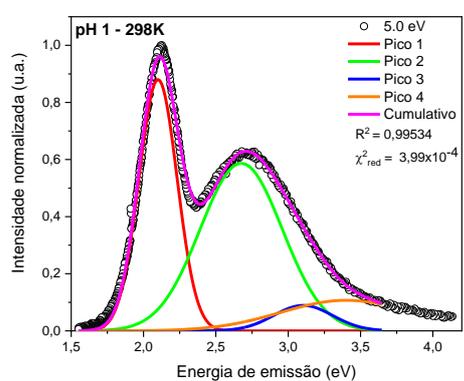
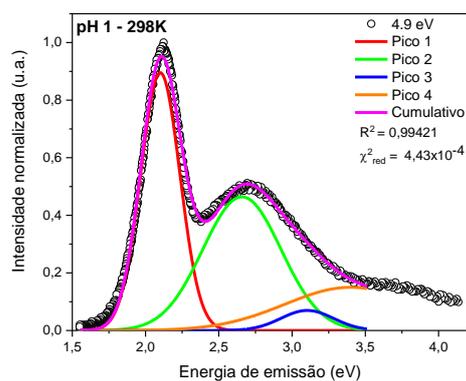
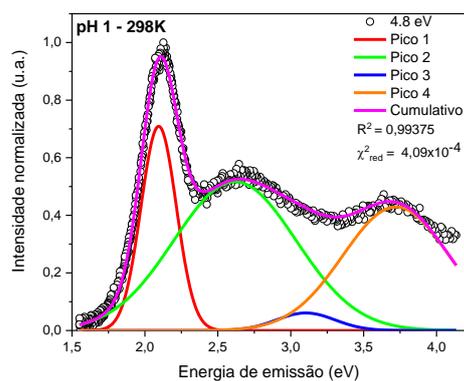
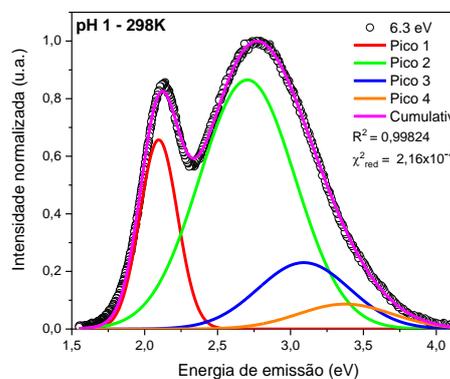
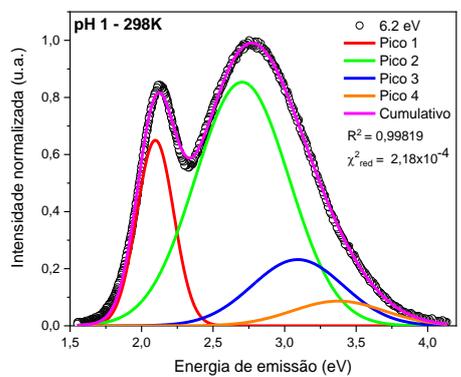
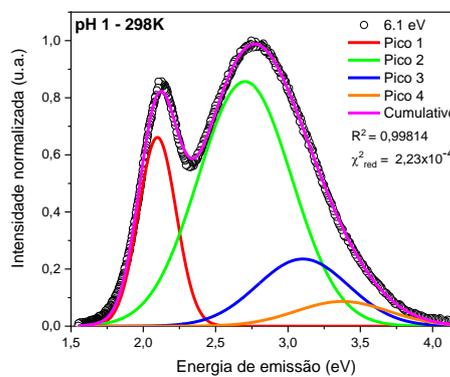
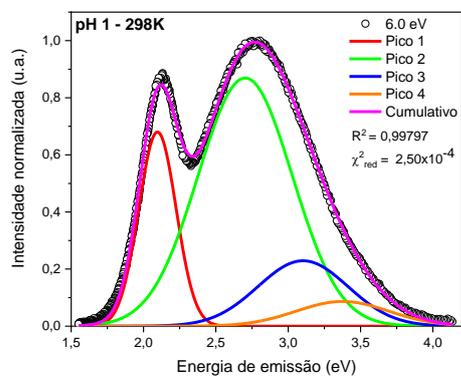
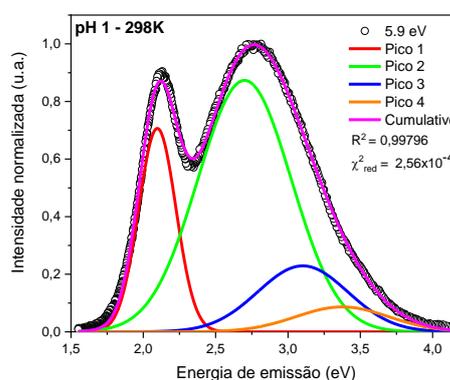
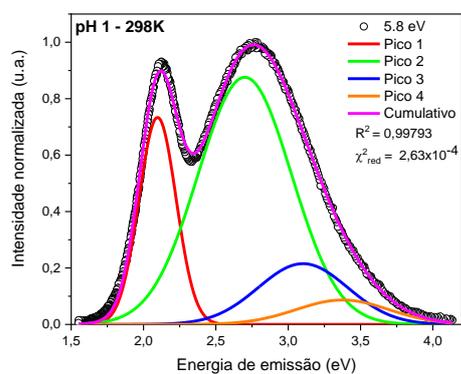
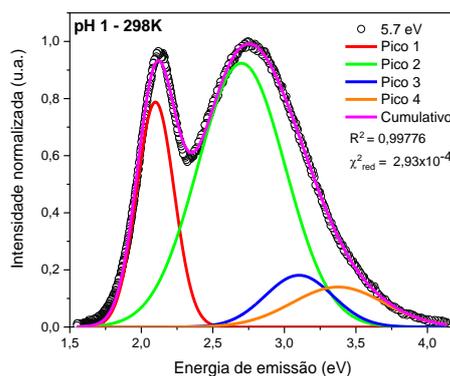
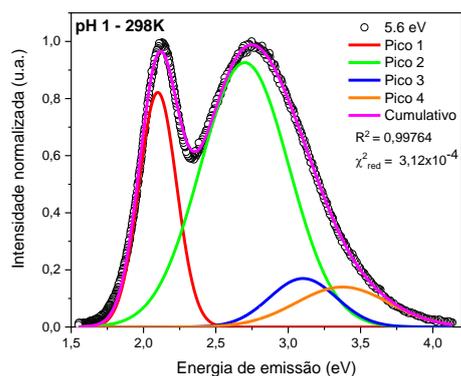


Figura 49: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 1, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 168K.







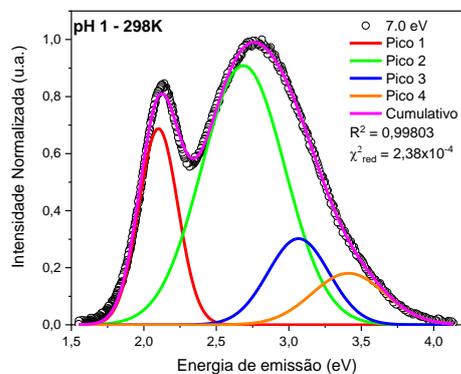
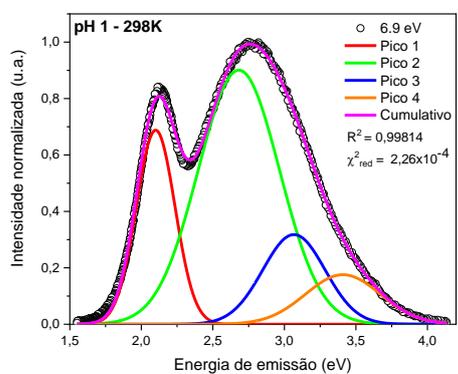
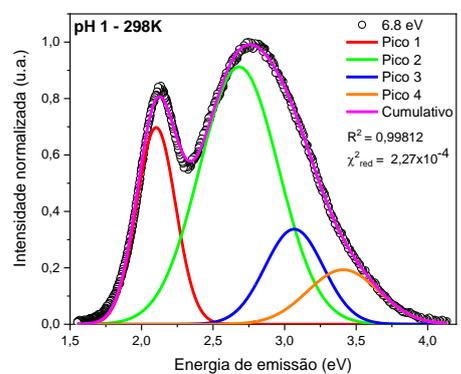
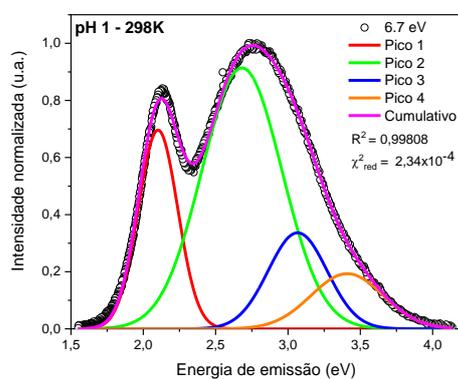
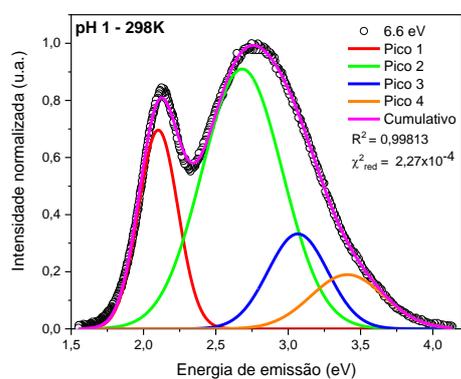
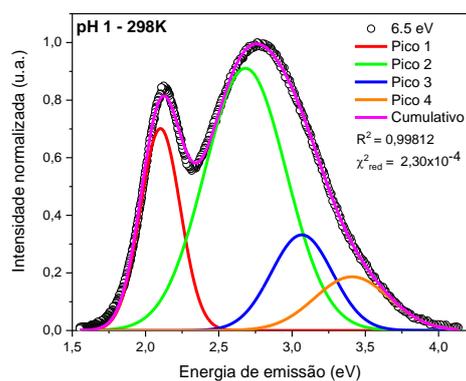
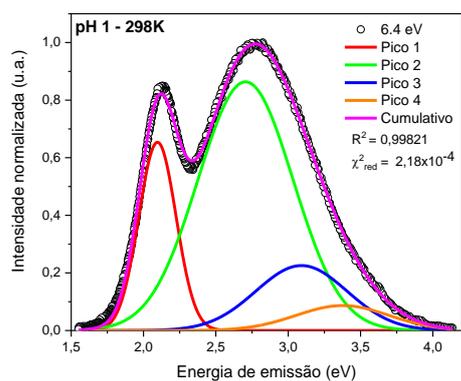
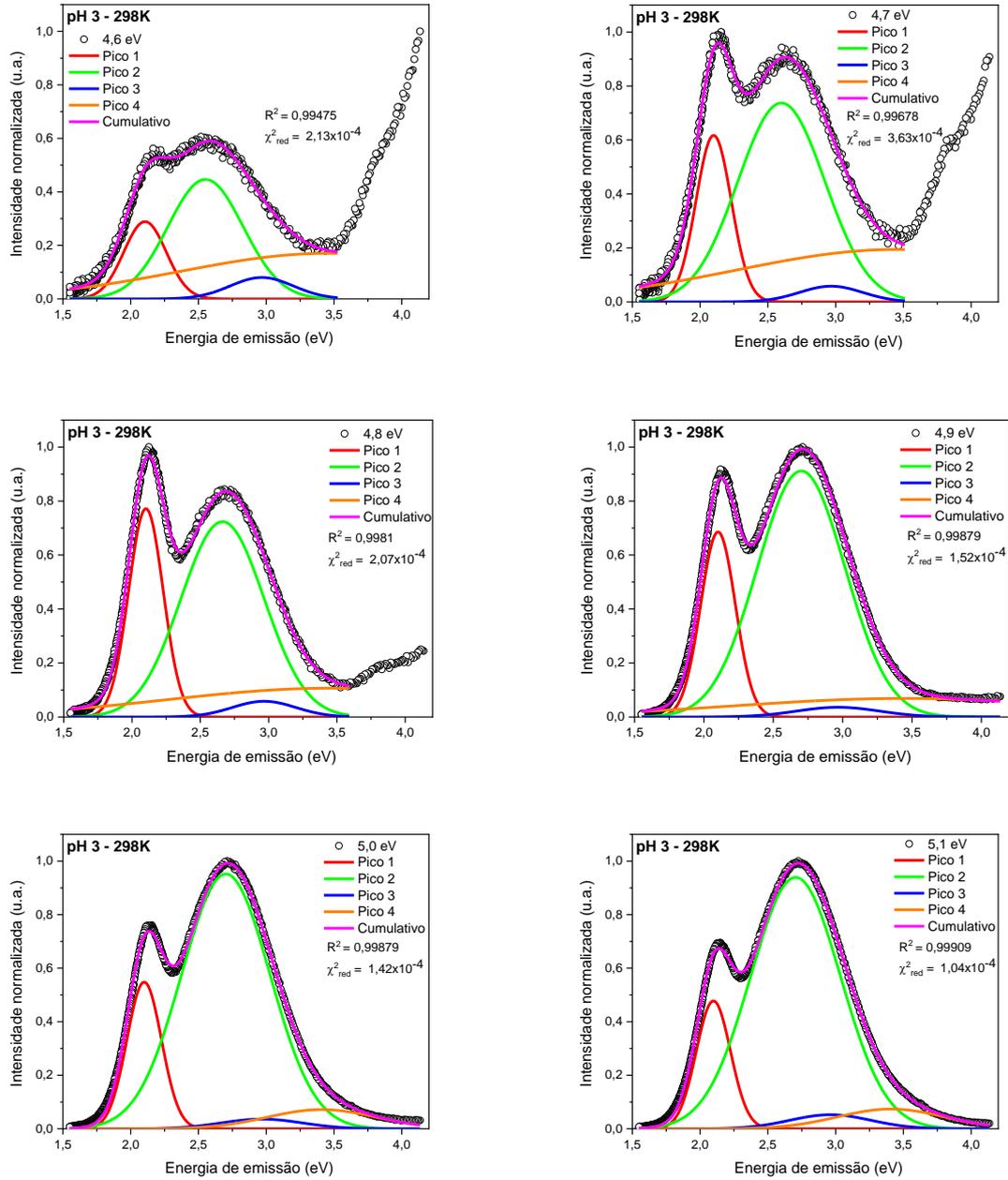
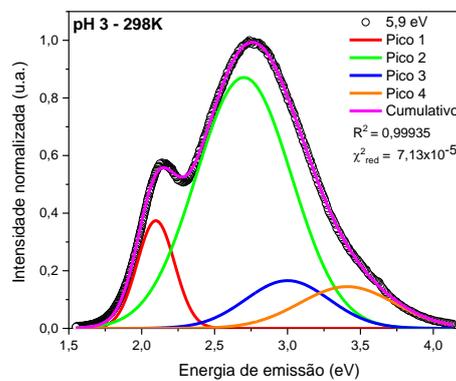
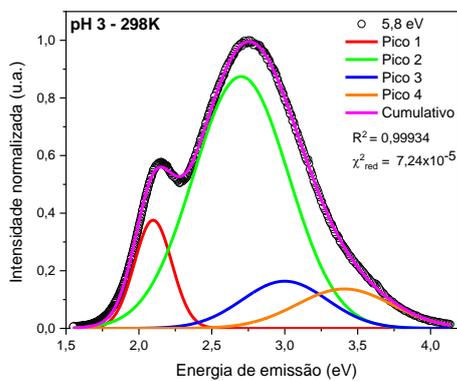
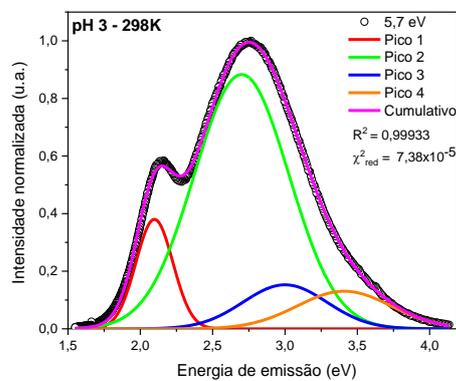
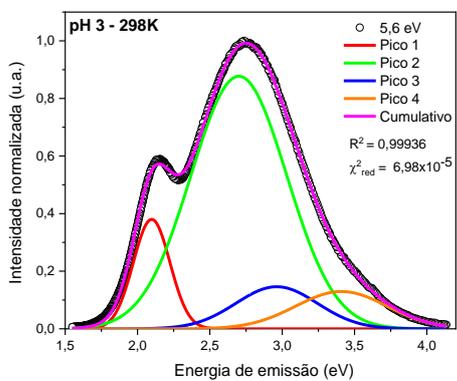
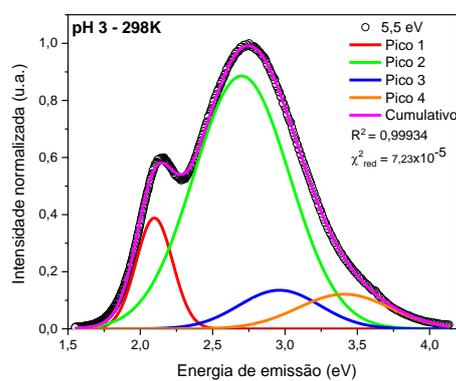
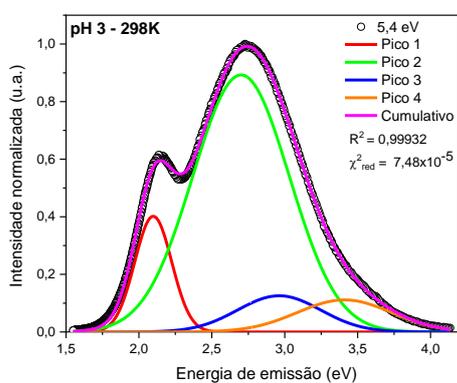
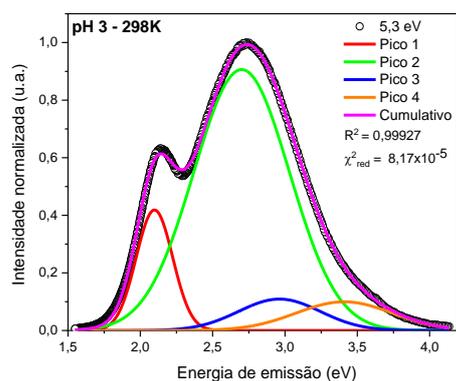
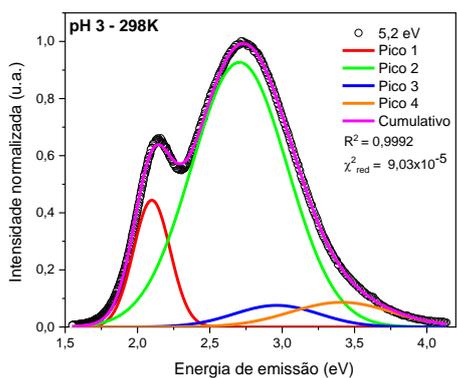
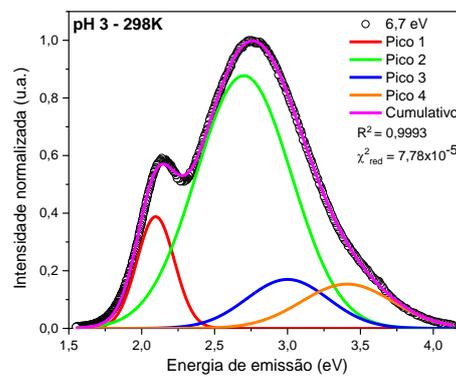
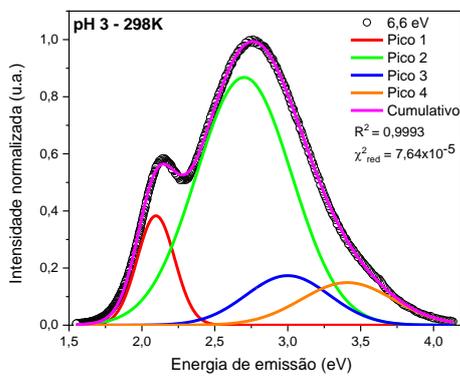
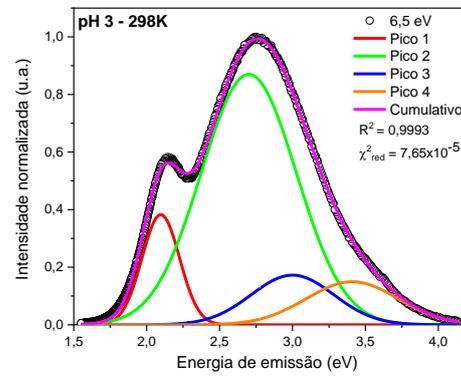
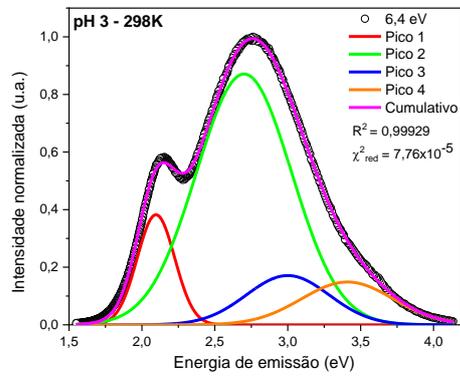
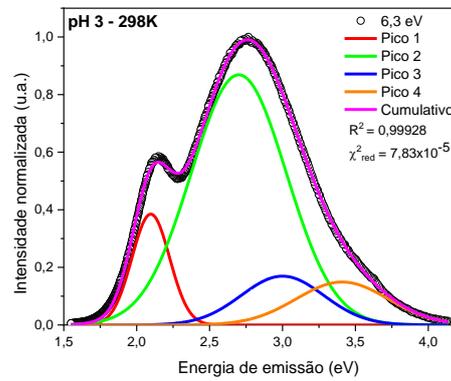
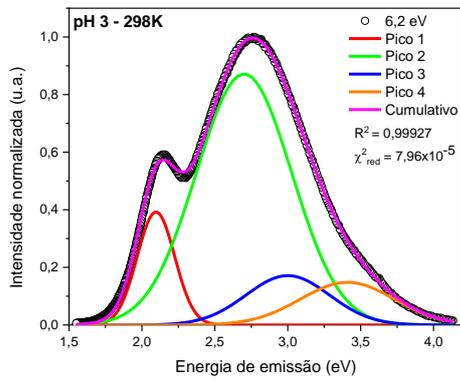
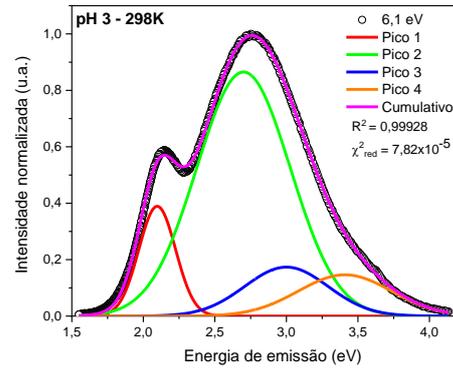
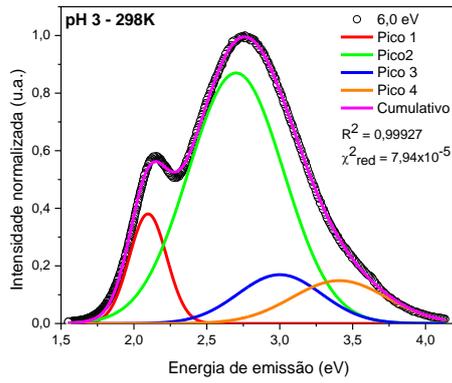


Figura 50: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 1, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.







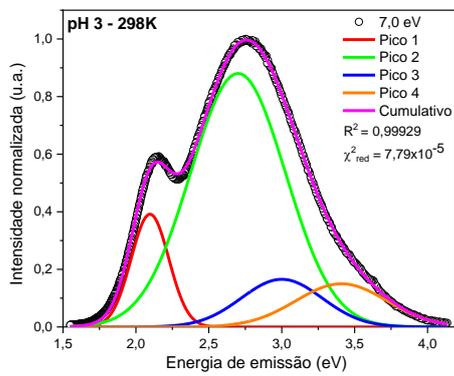
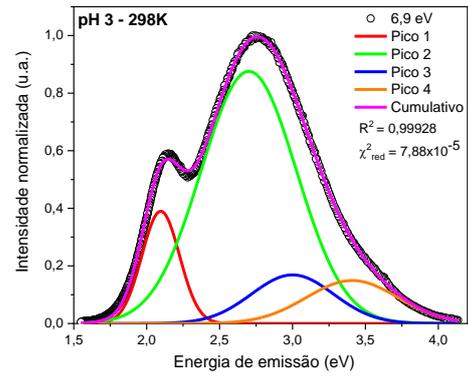
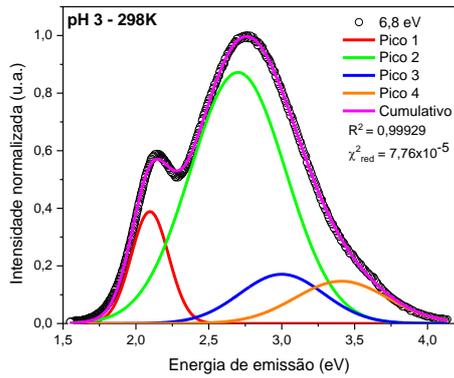
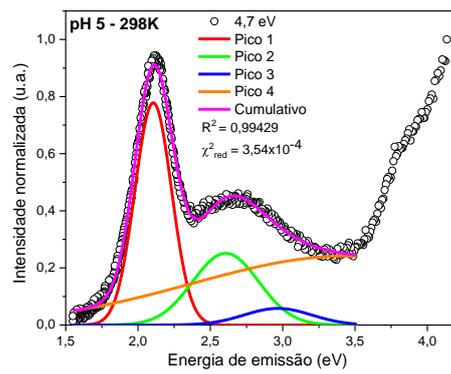
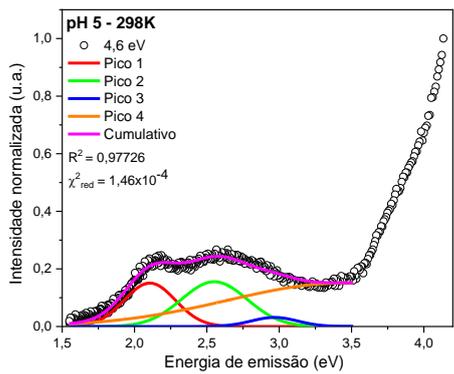
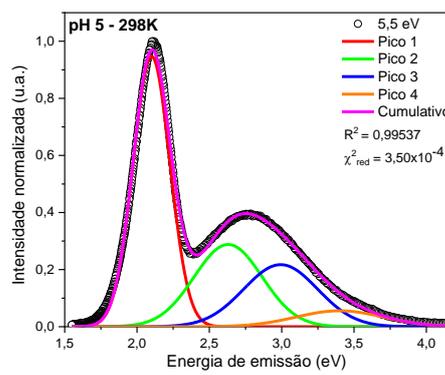
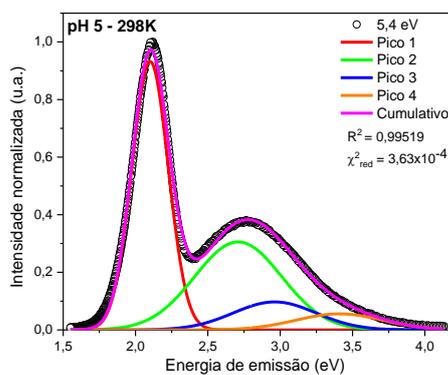
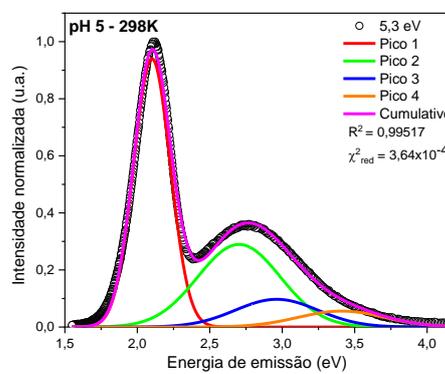
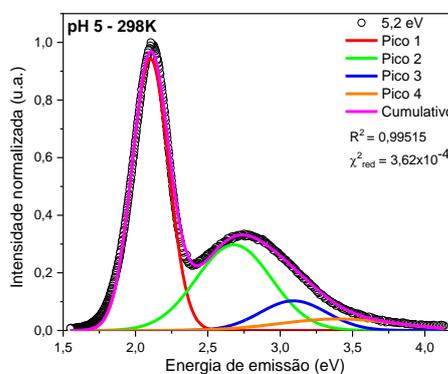
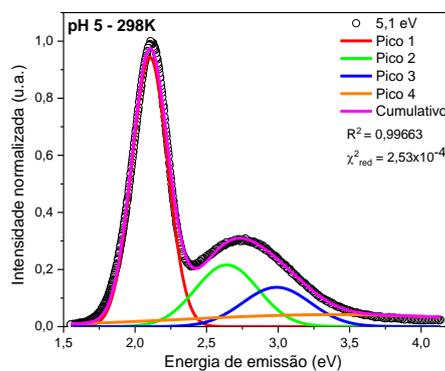
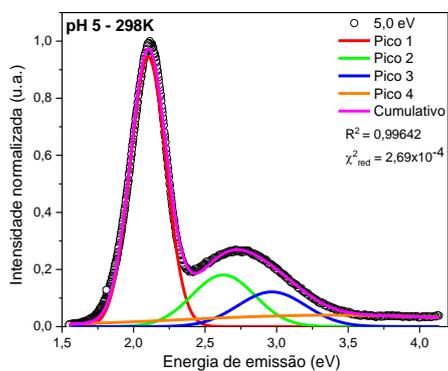
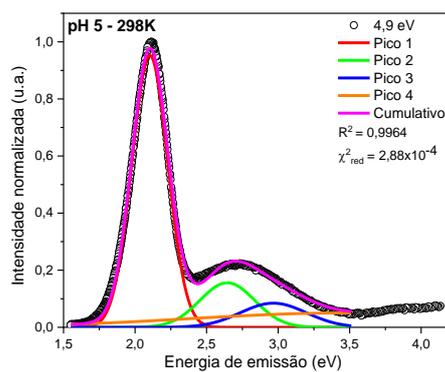
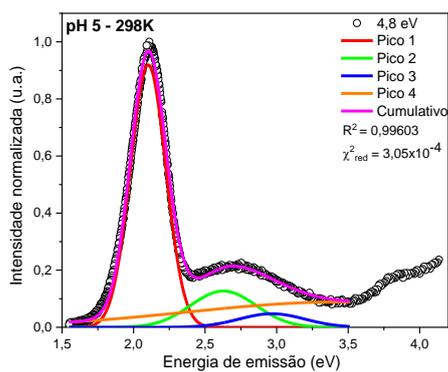
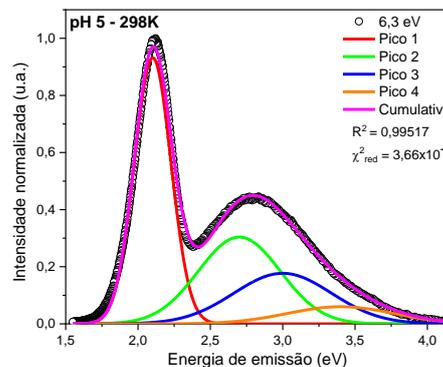
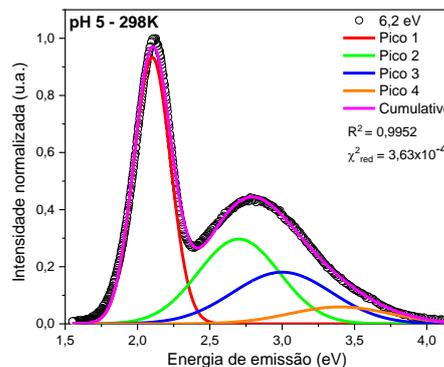
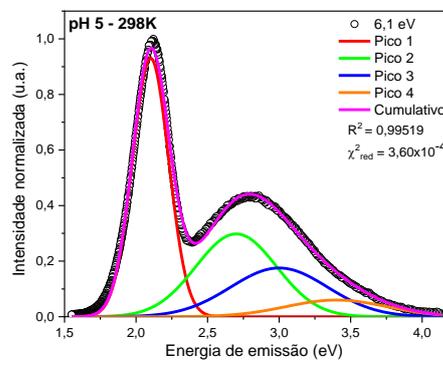
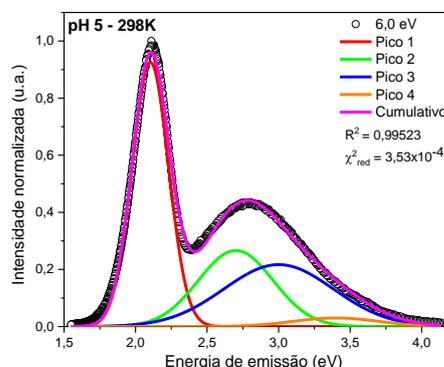
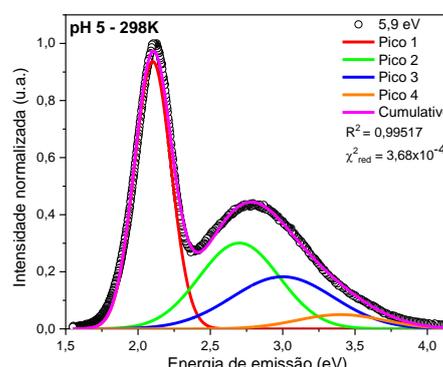
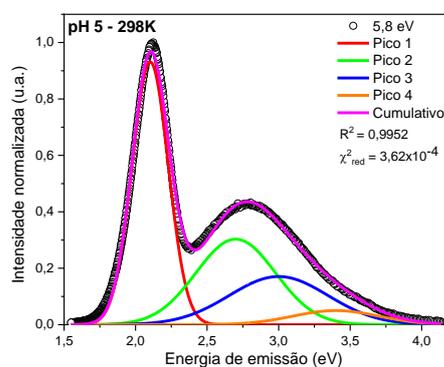
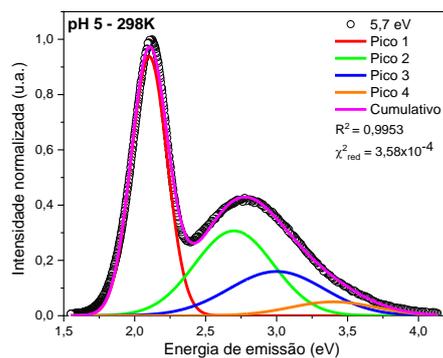
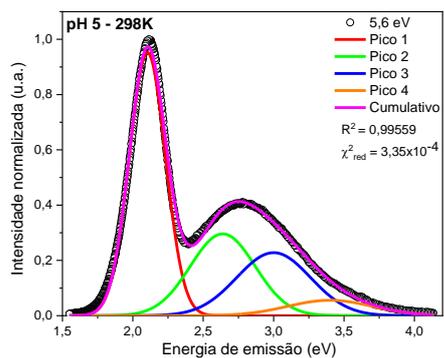


Figura 51: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 3, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.







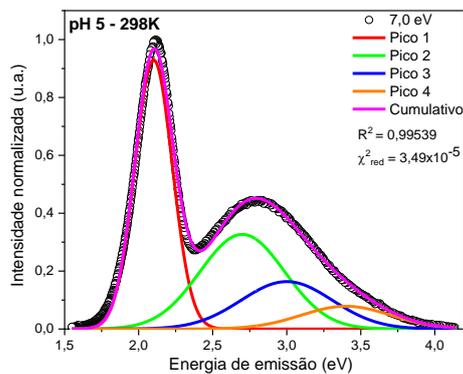
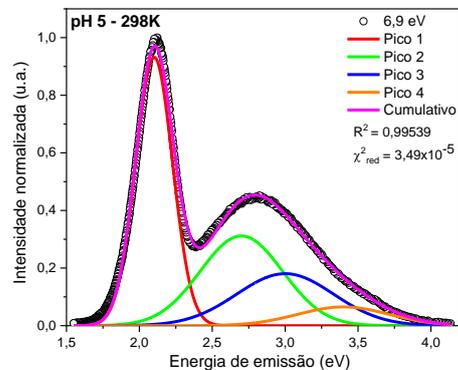
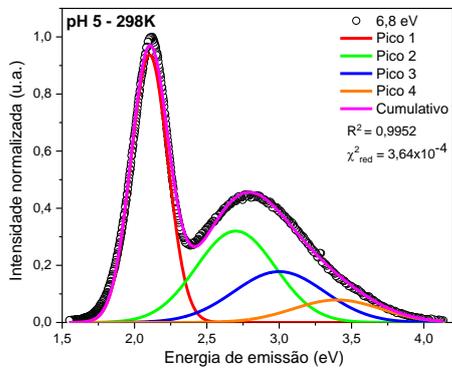
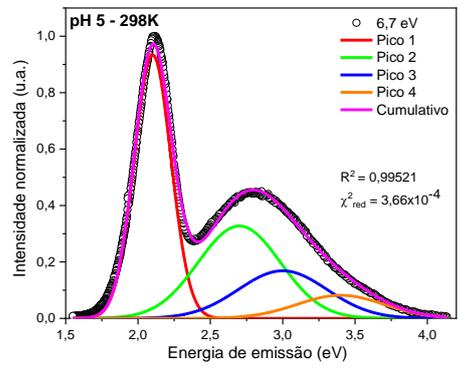
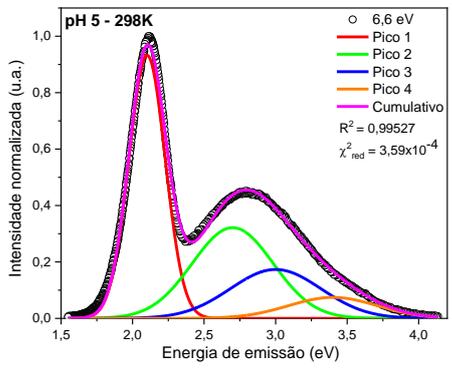
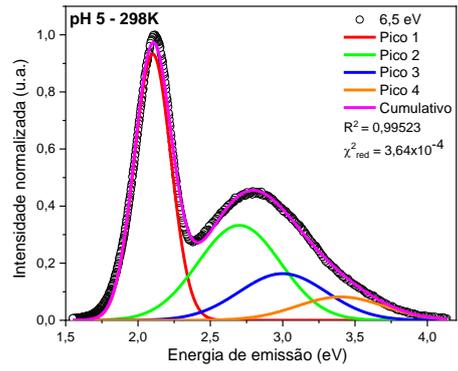
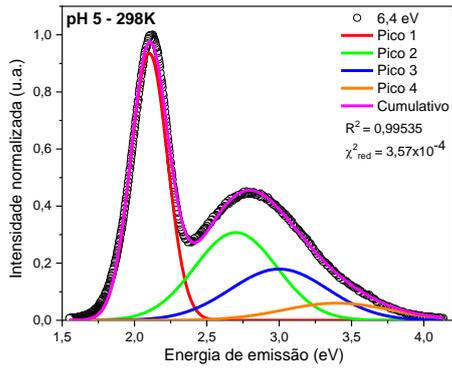
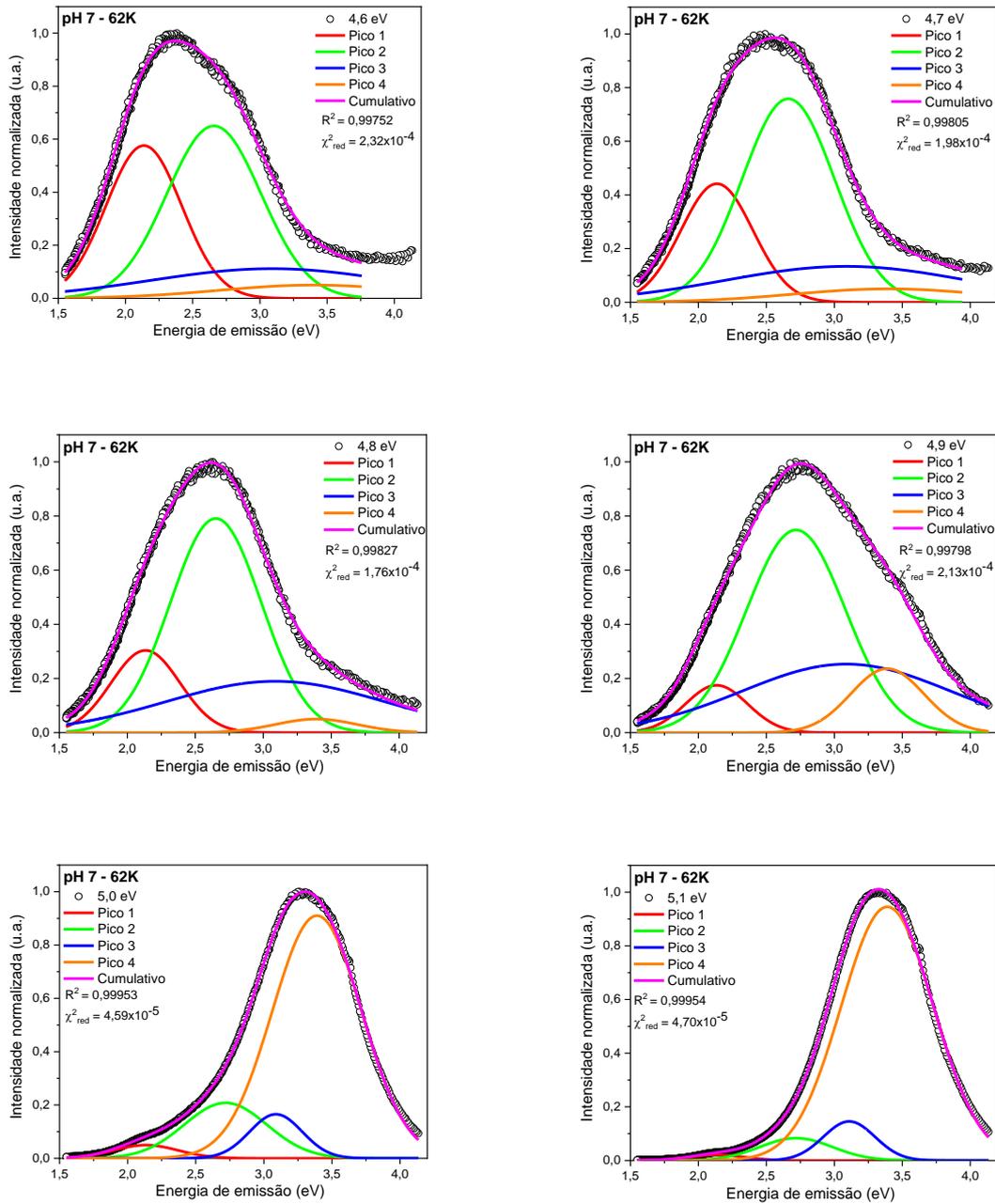
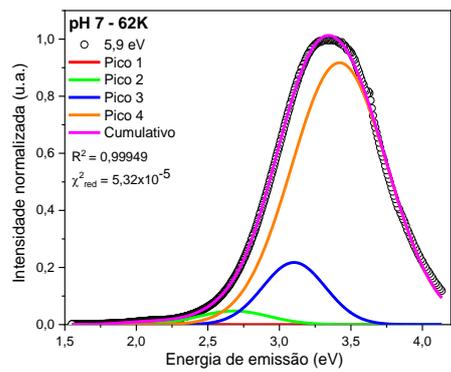
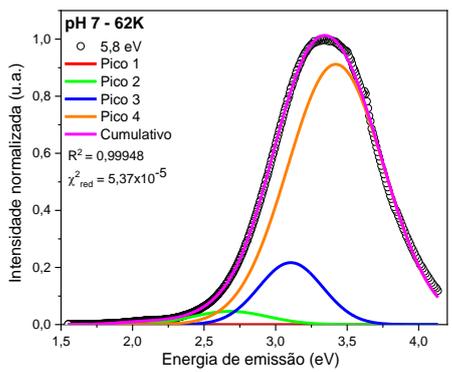
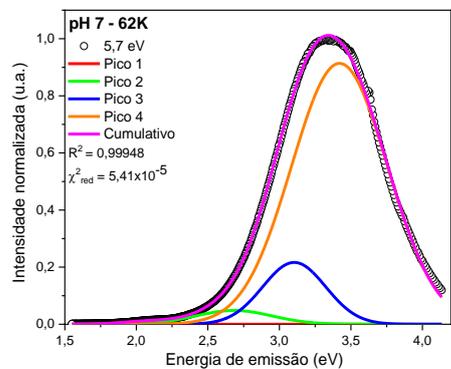
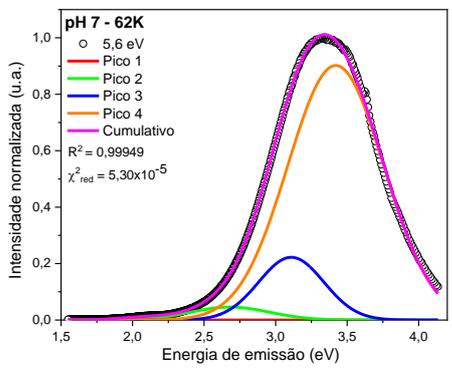
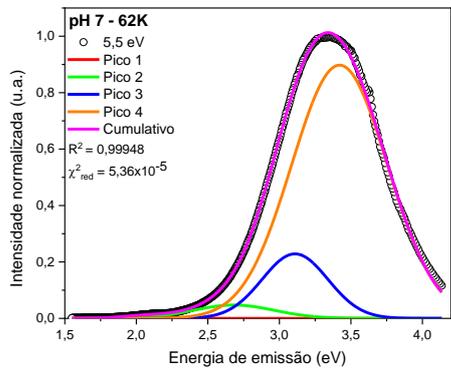
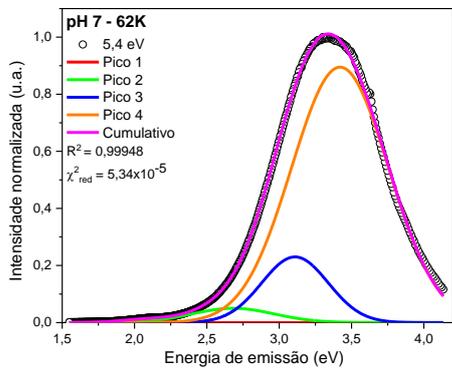
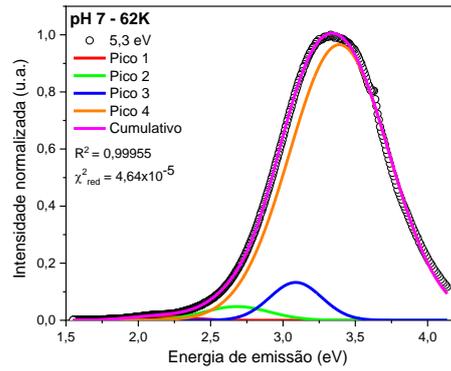
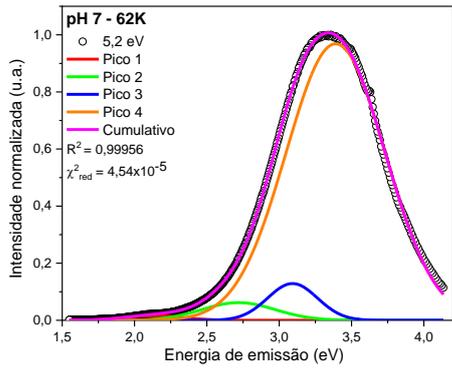
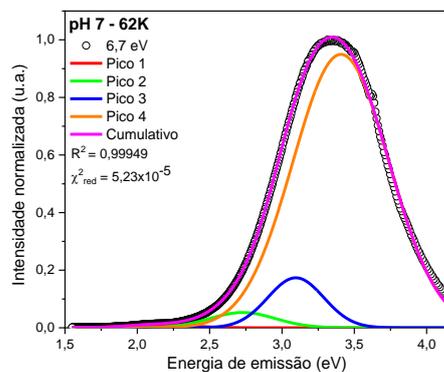
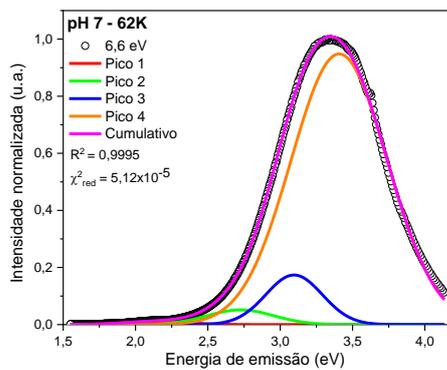
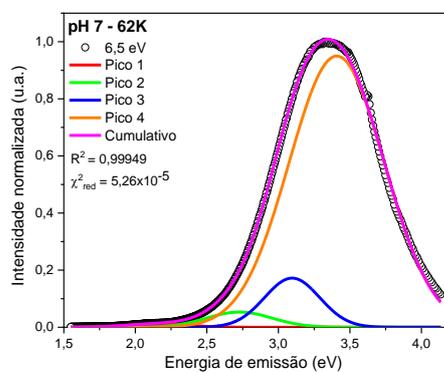
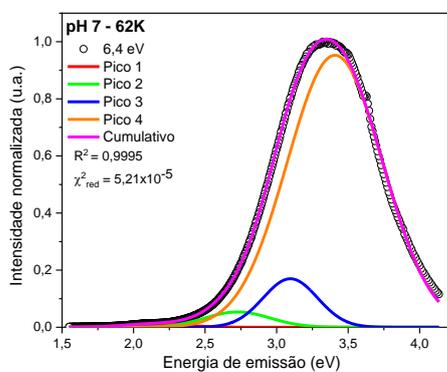
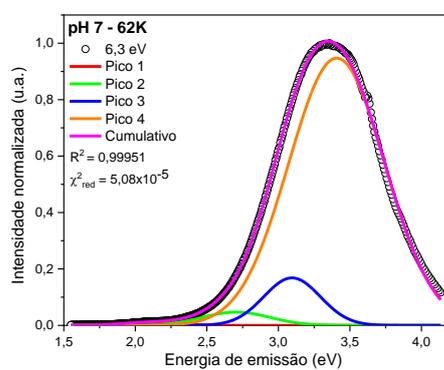
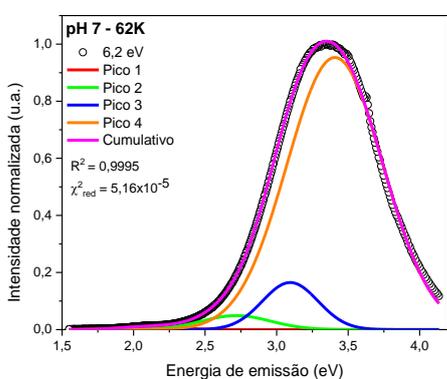
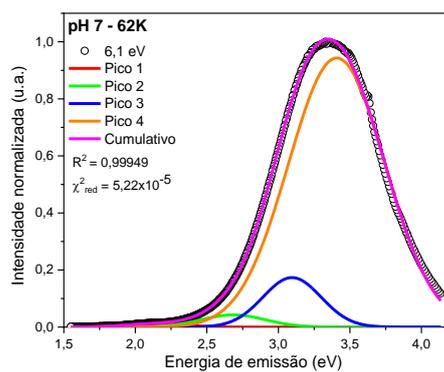
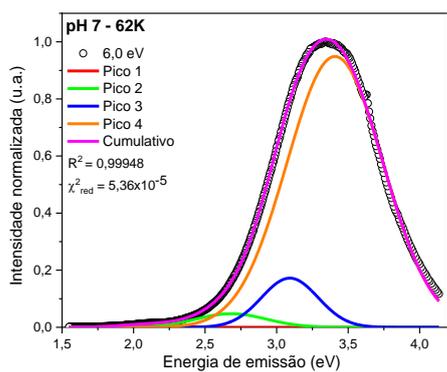


Figura 52: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 5, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.







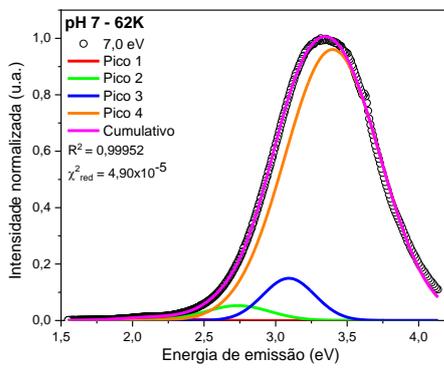
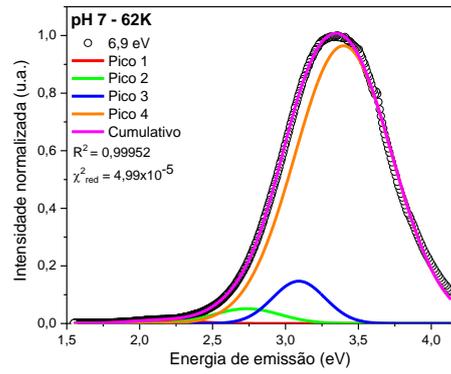
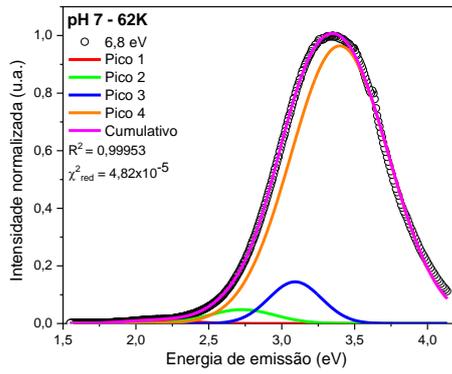
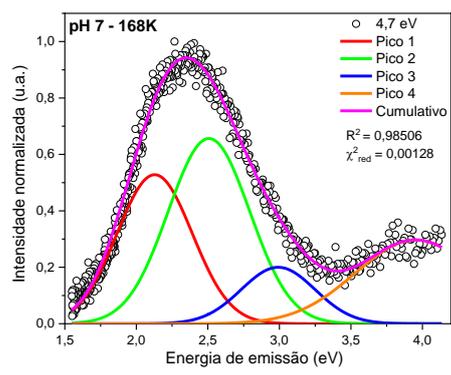
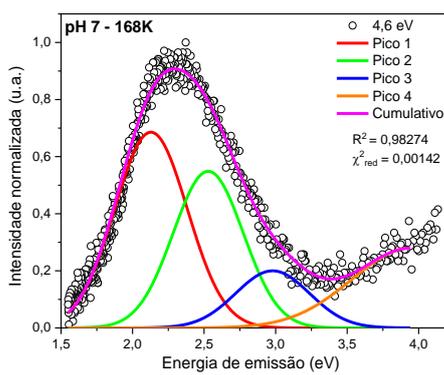
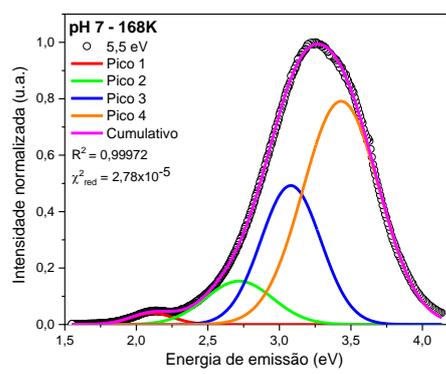
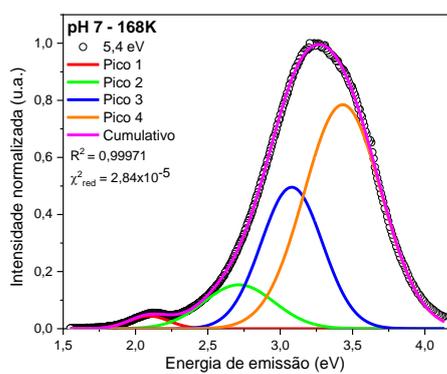
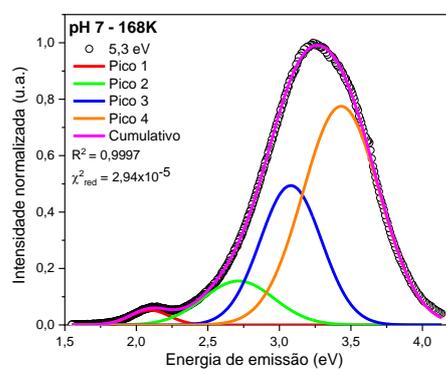
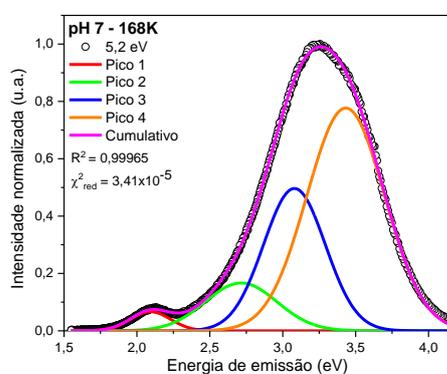
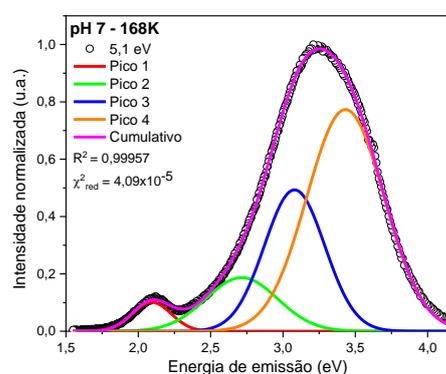
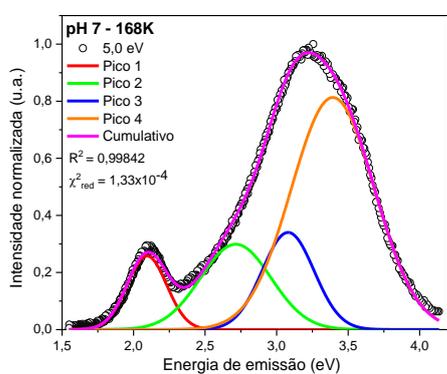
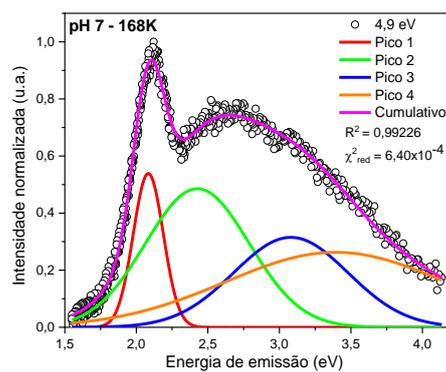
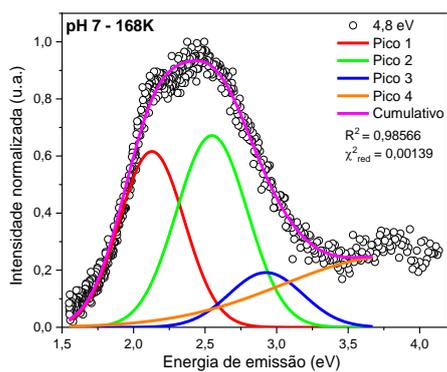
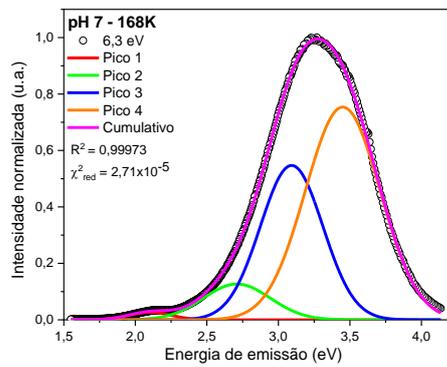
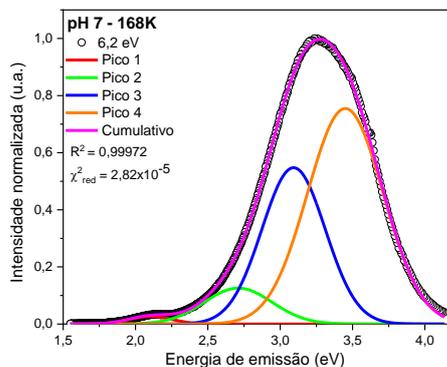
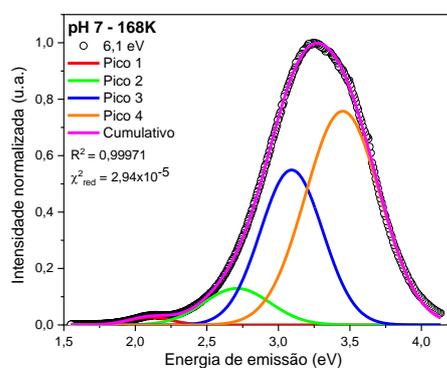
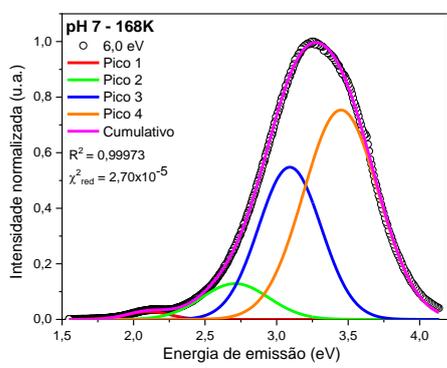
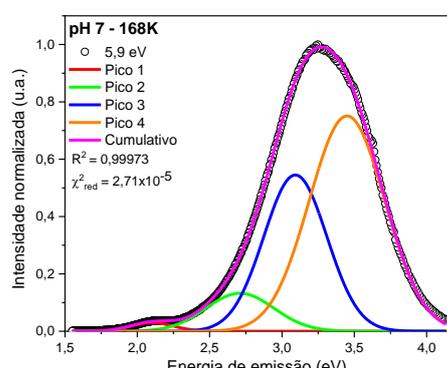
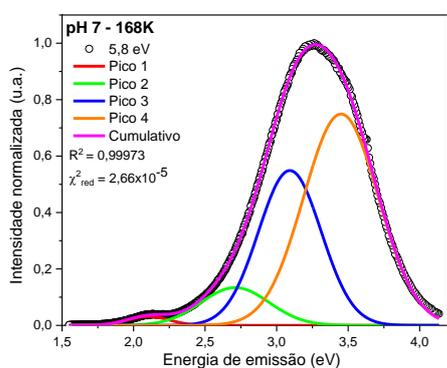
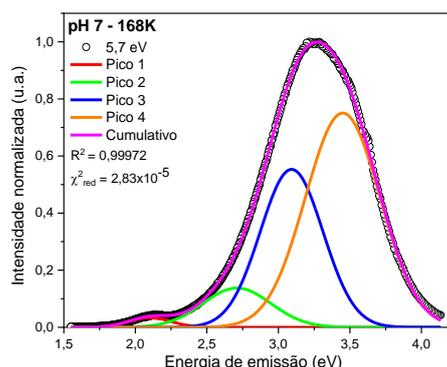
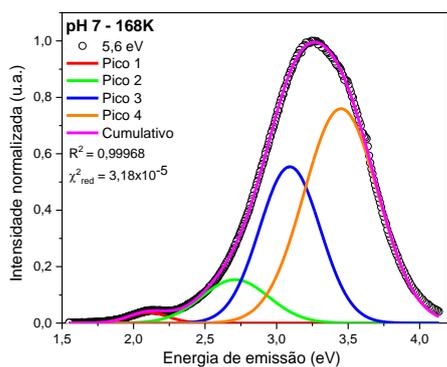


Figura 53: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 7, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 62K.







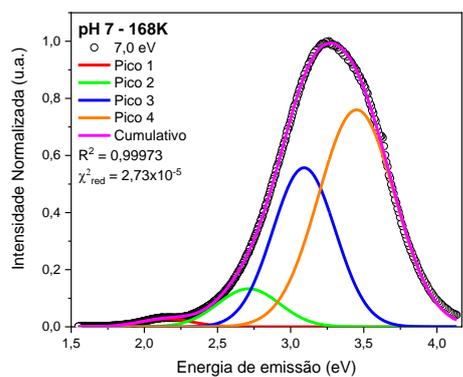
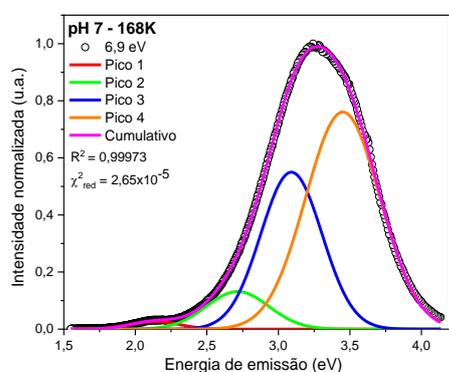
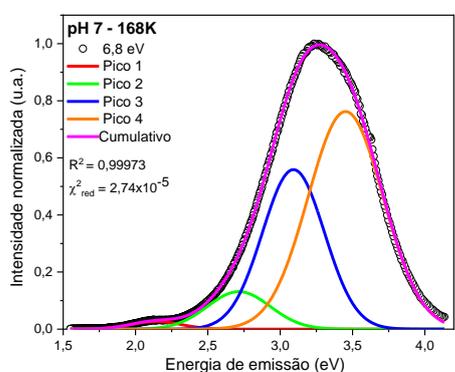
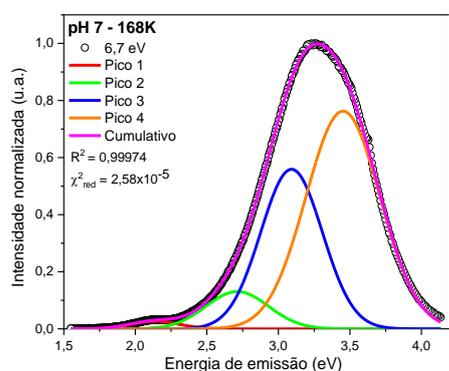
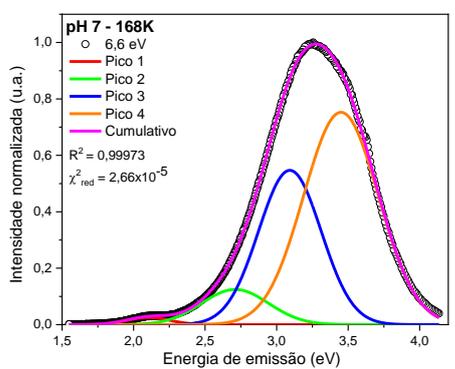
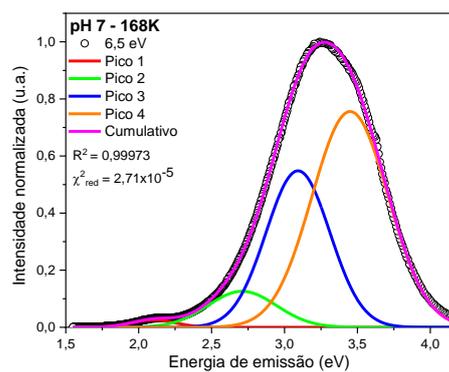
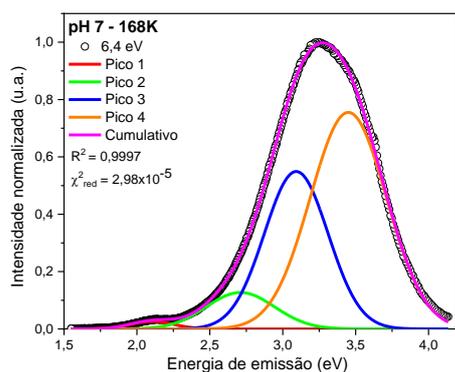
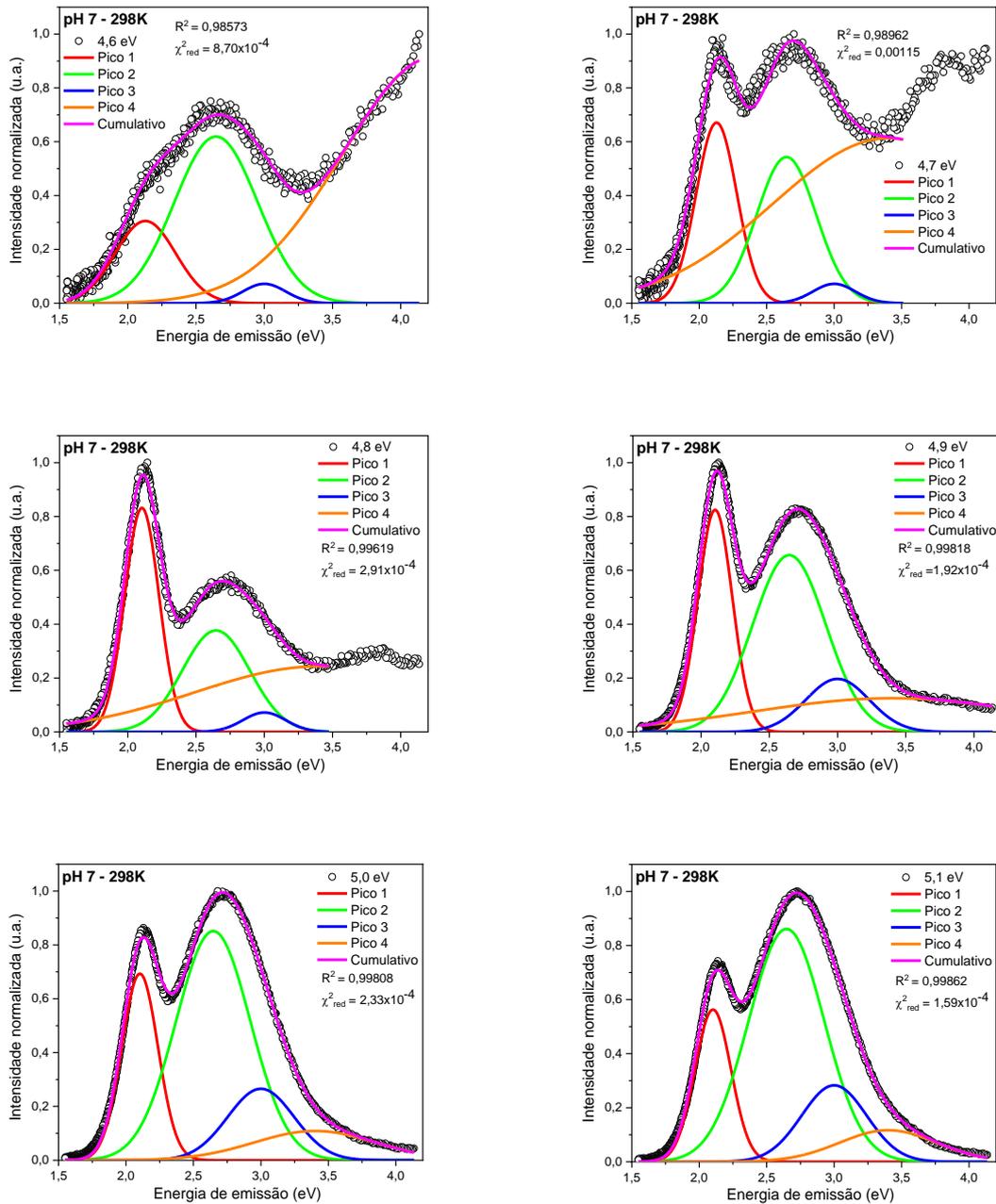
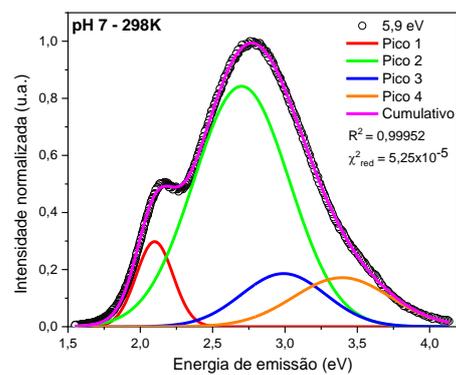
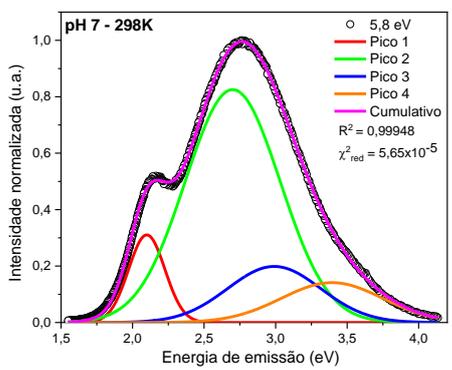
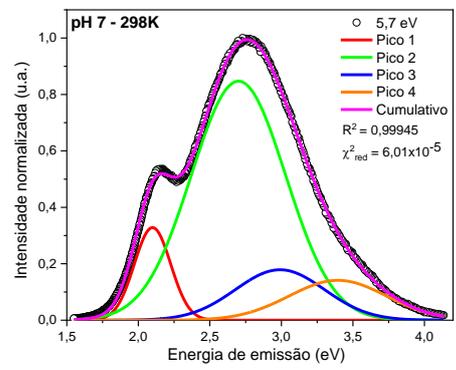
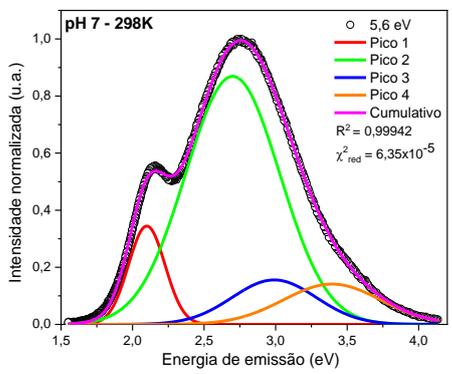
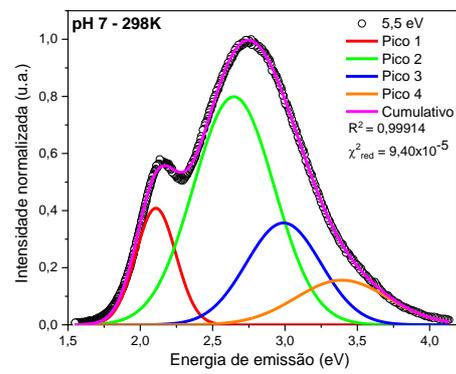
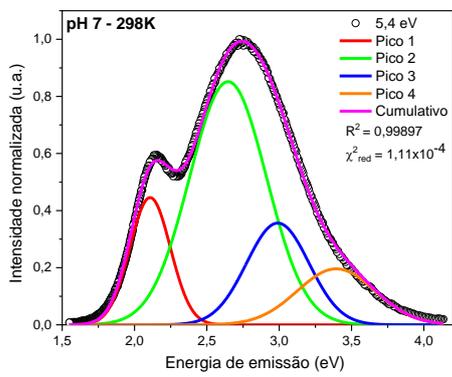
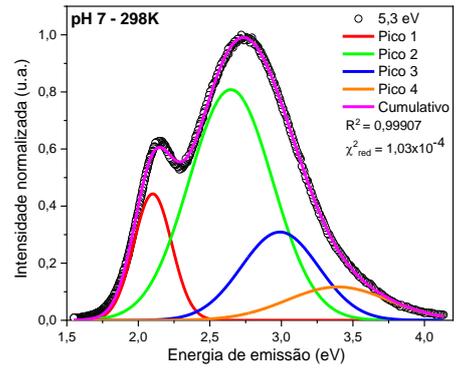
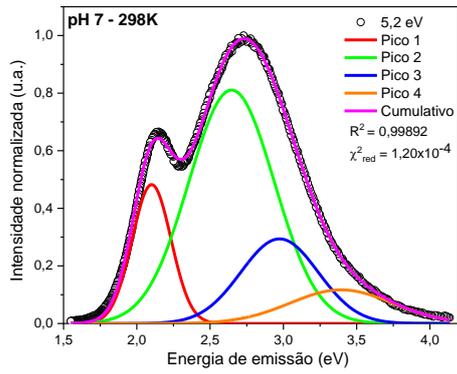
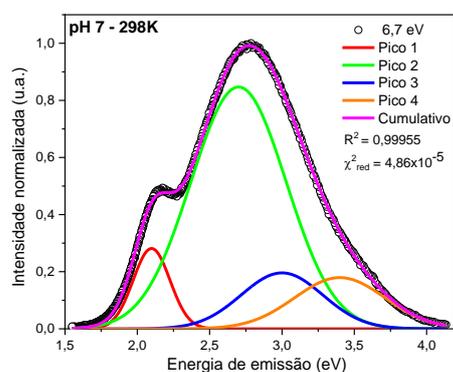
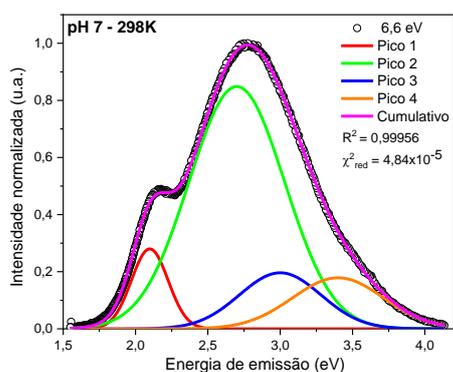
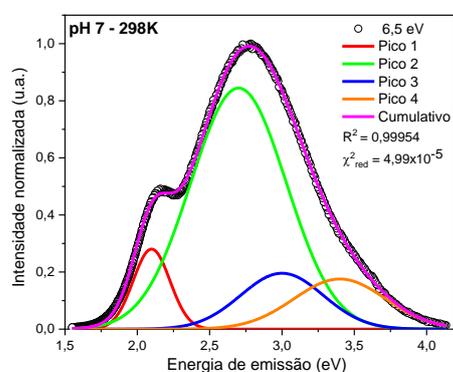
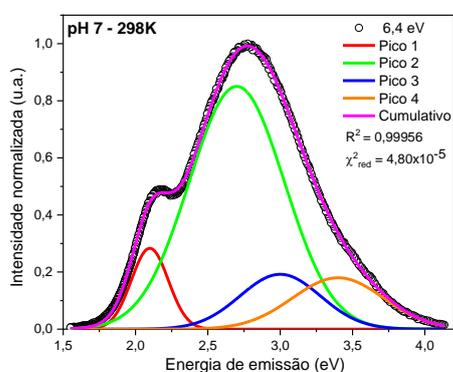
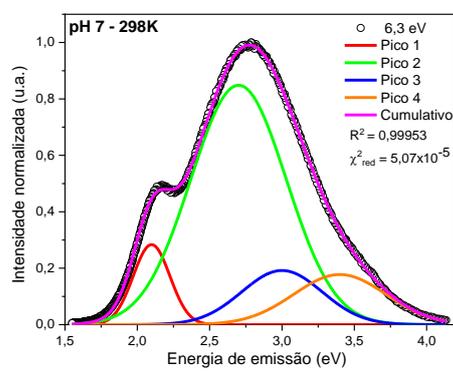
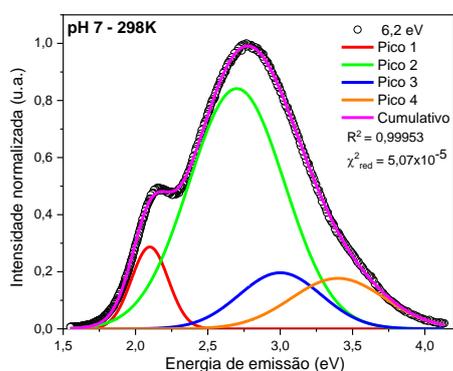
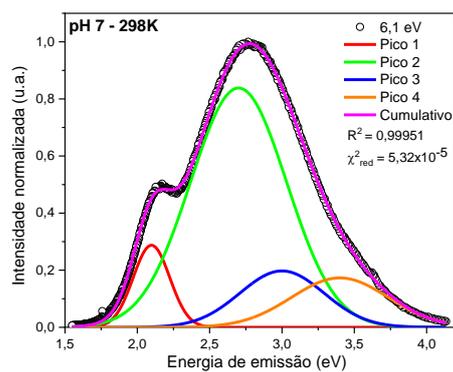
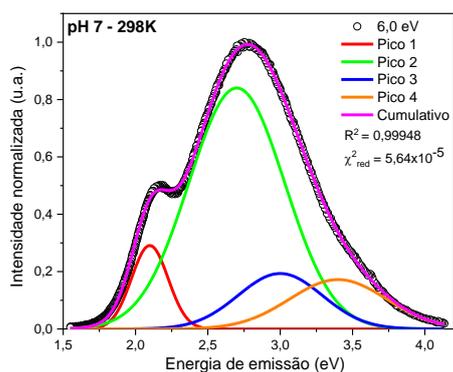


Figura 54: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 7, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 168K.







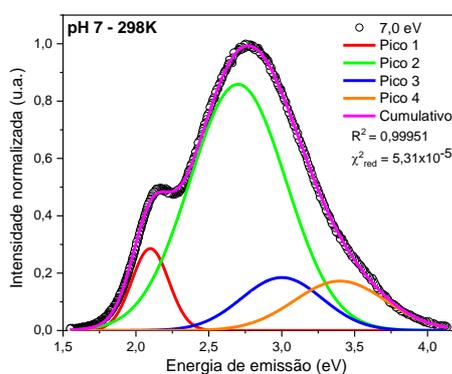
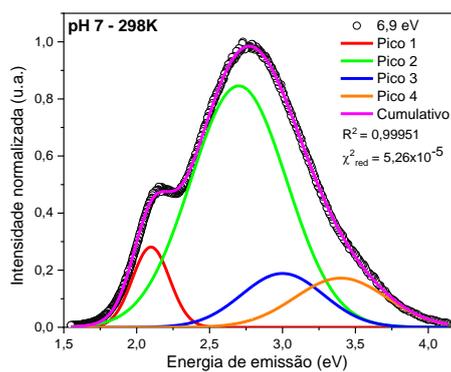
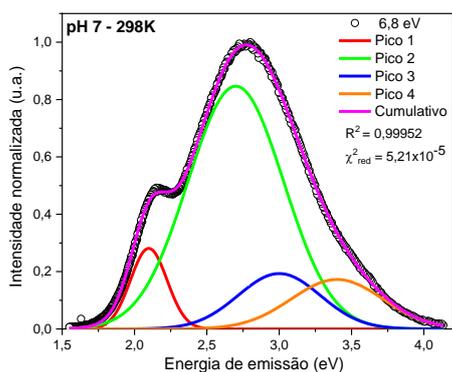
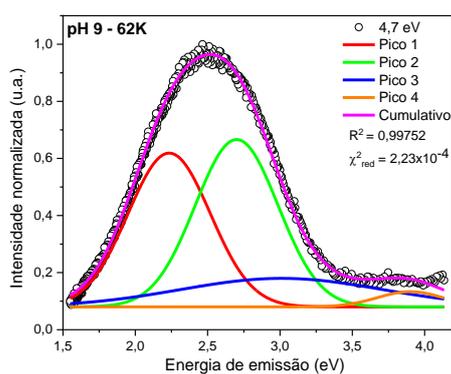
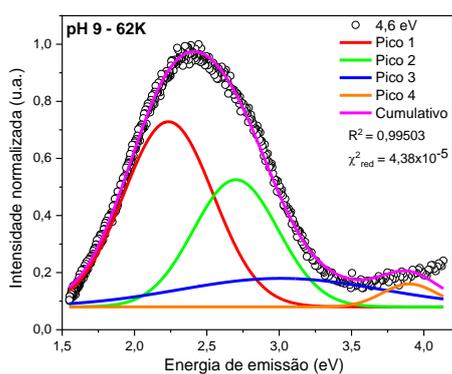
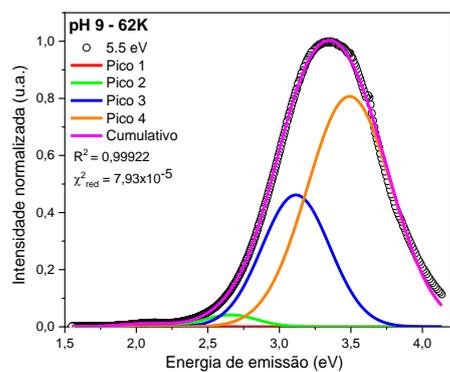
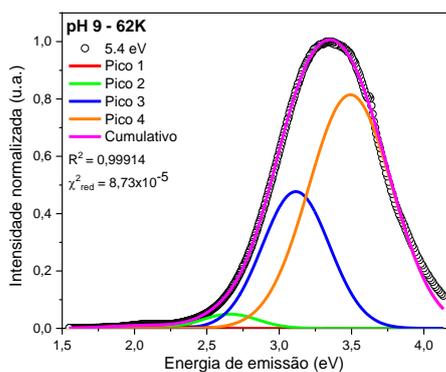
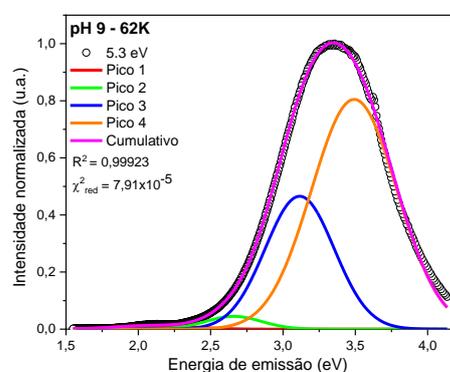
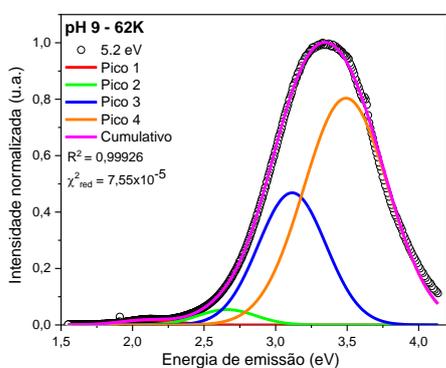
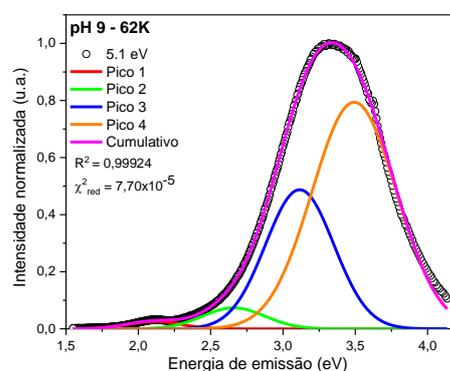
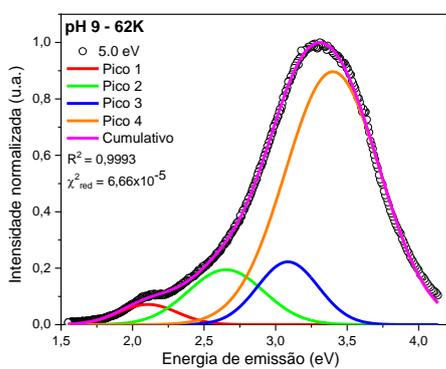
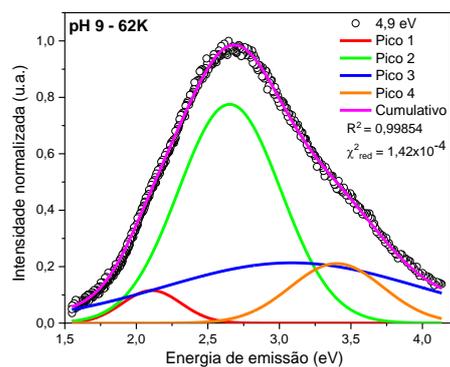
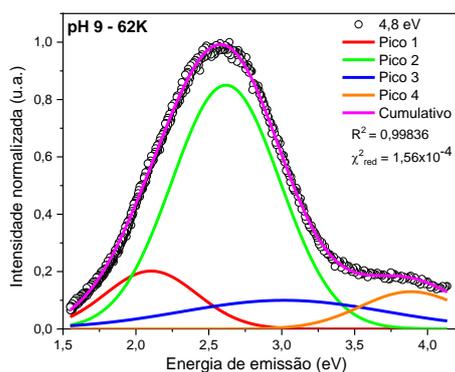
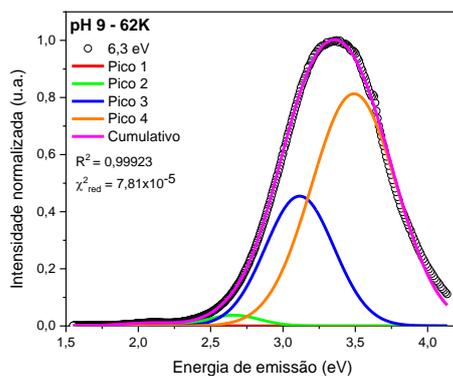
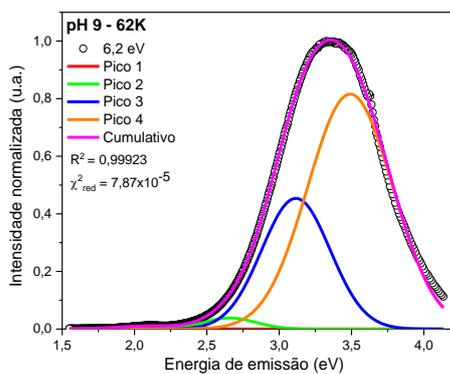
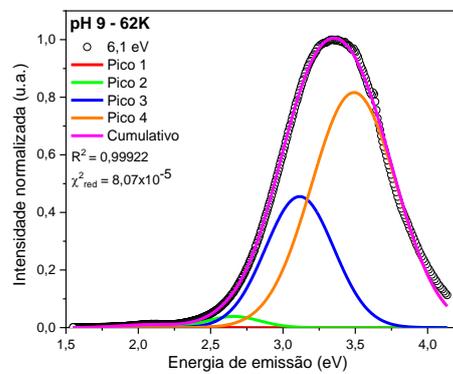
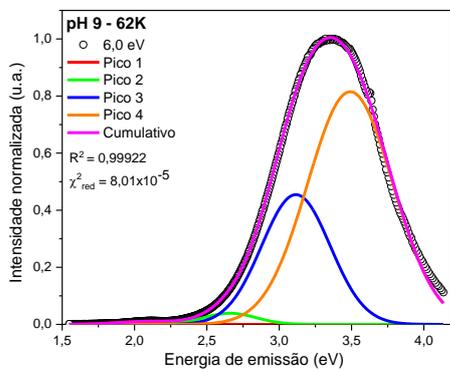
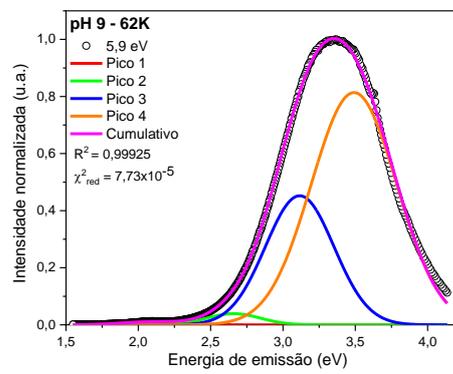
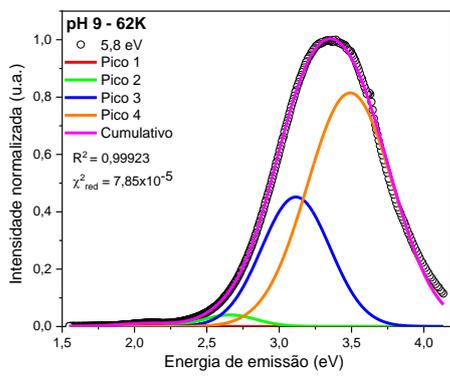
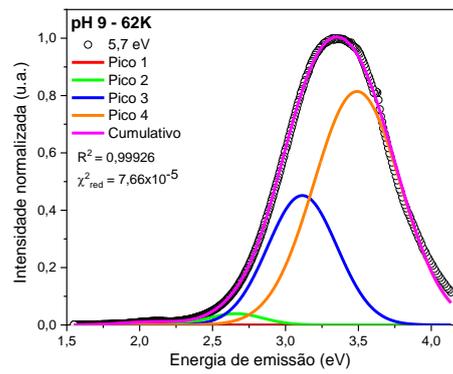
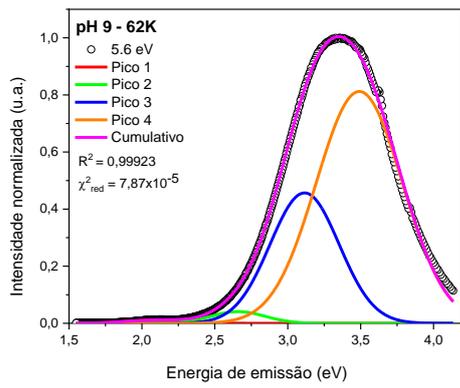


Figura 55: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 7, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.







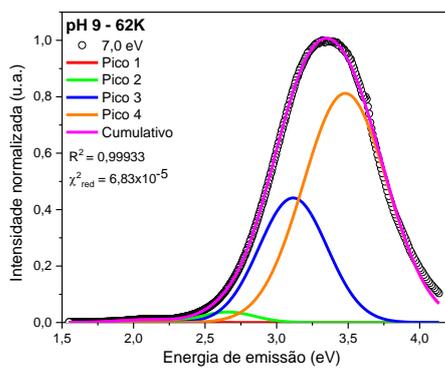
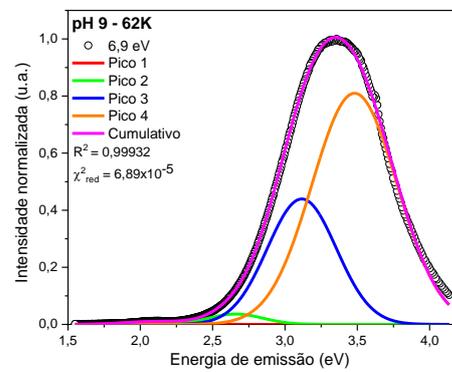
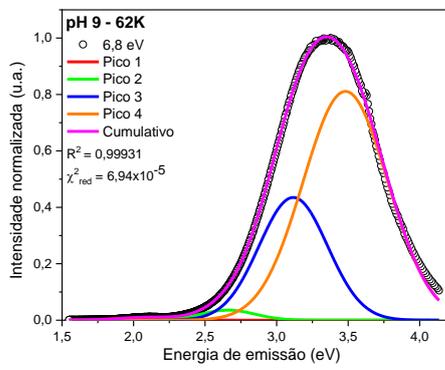
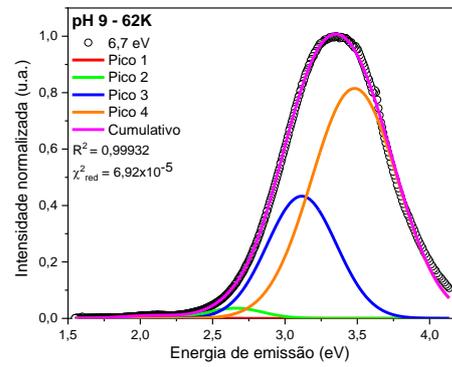
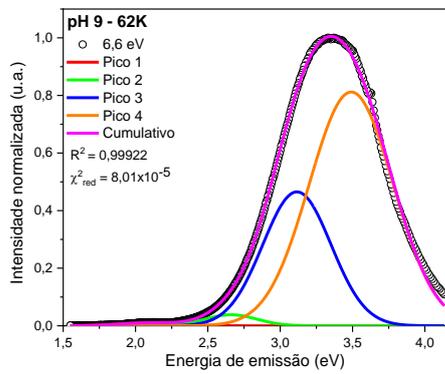
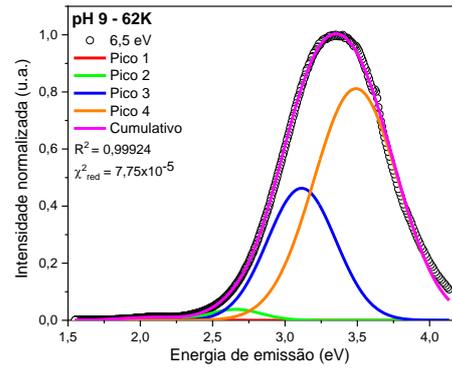
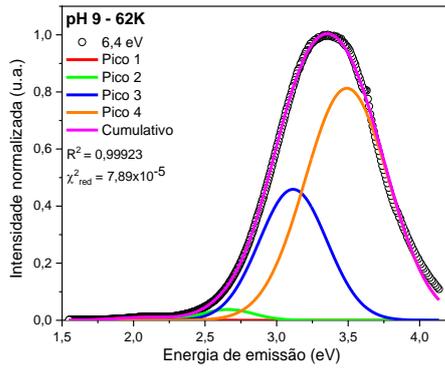
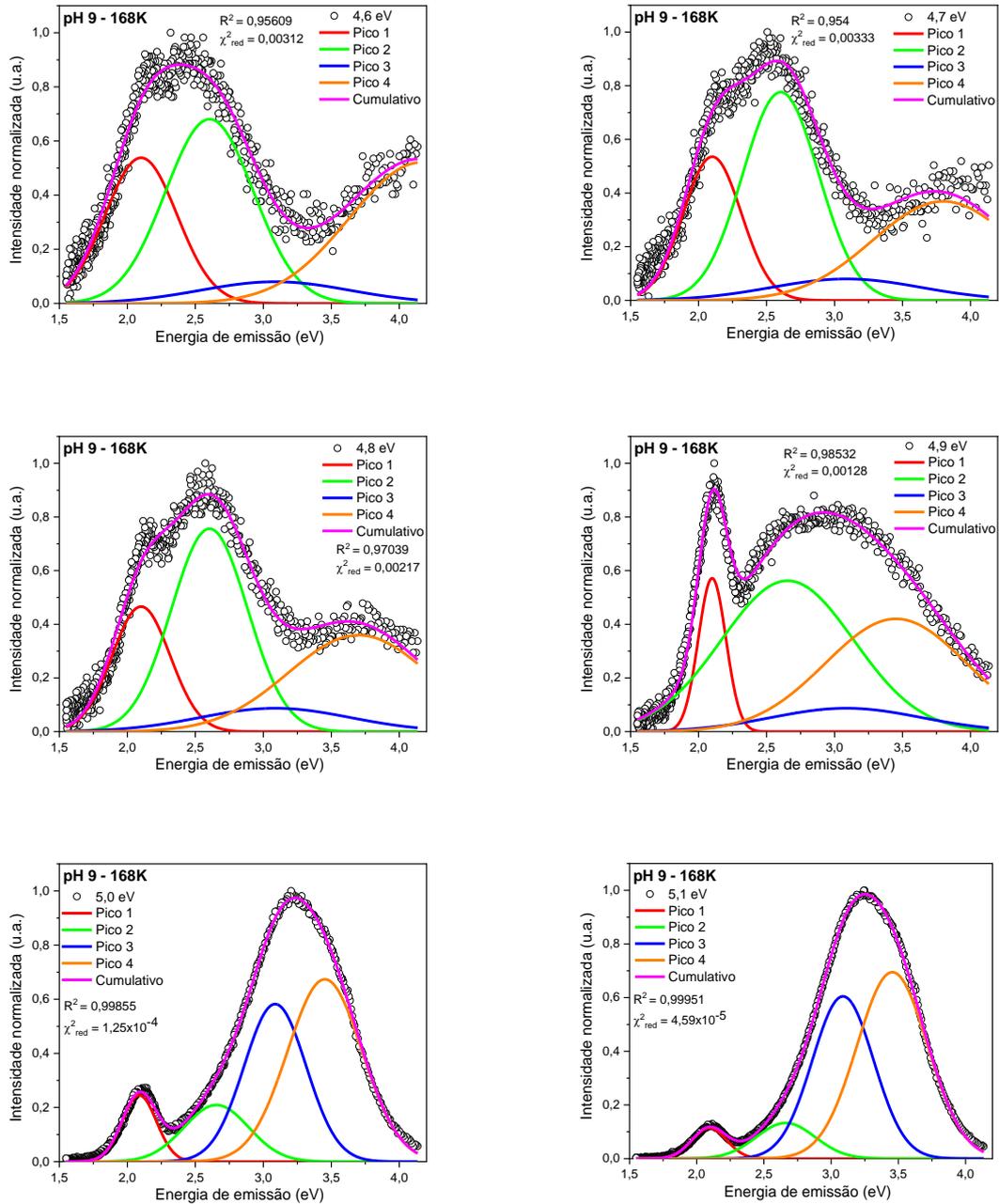
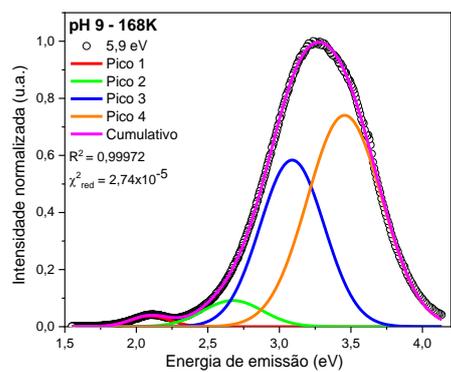
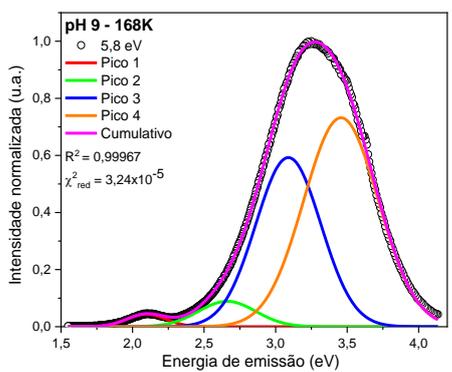
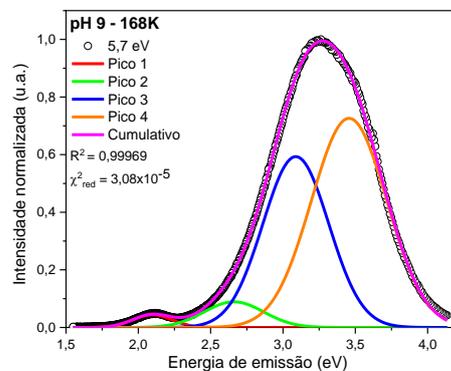
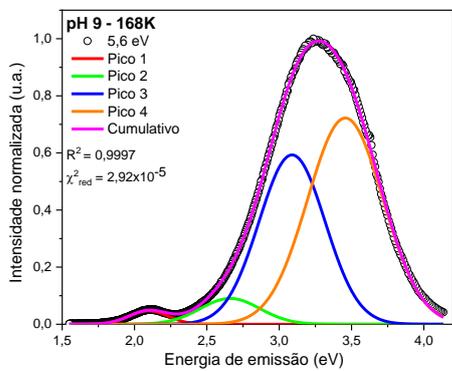
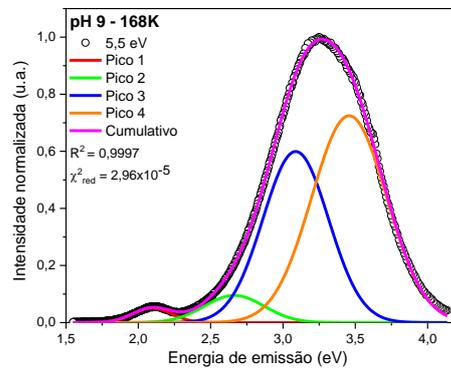
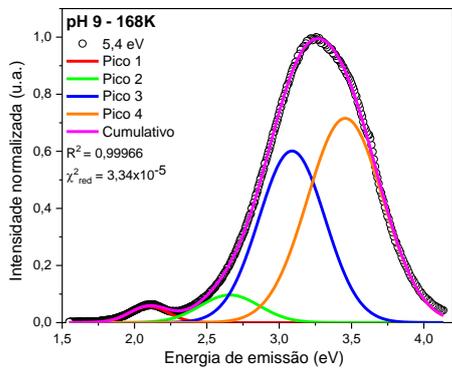
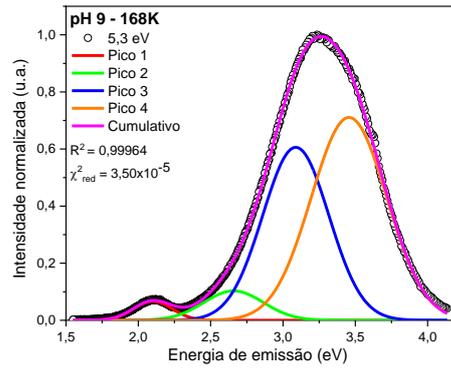
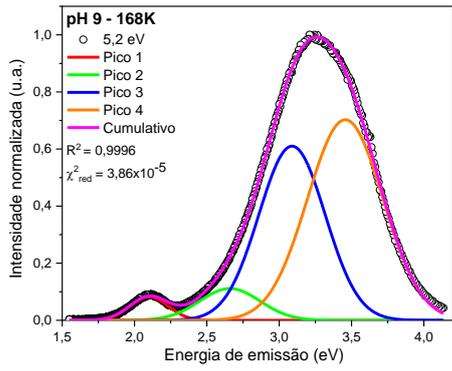
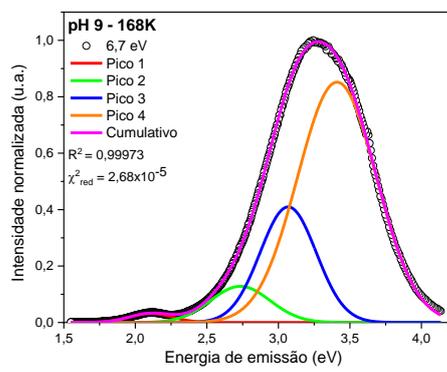
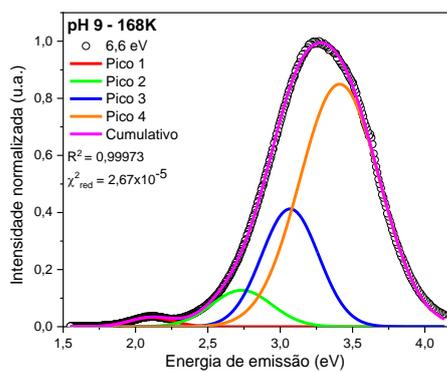
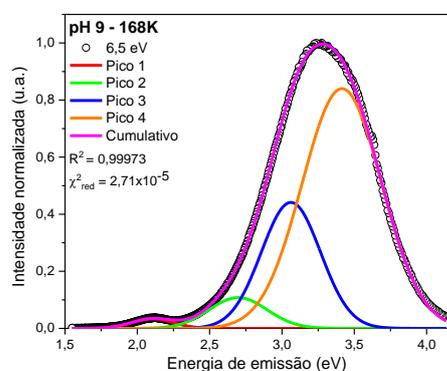
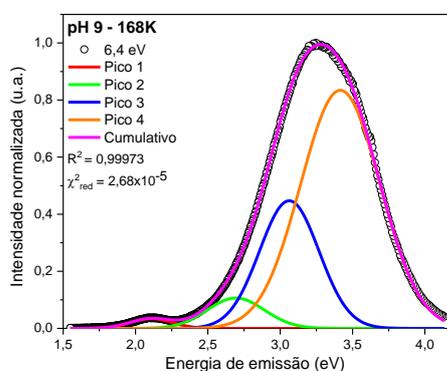
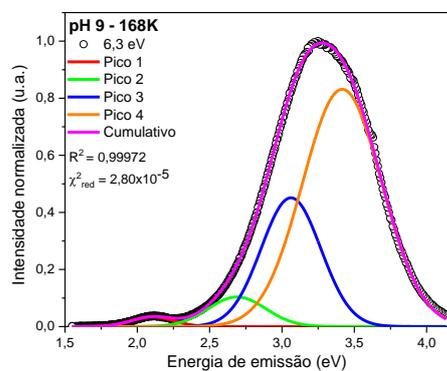
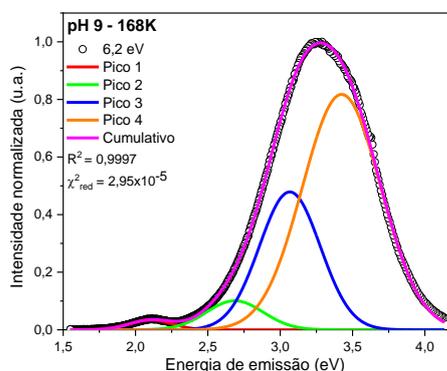
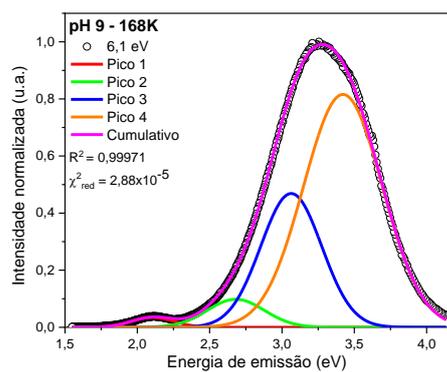
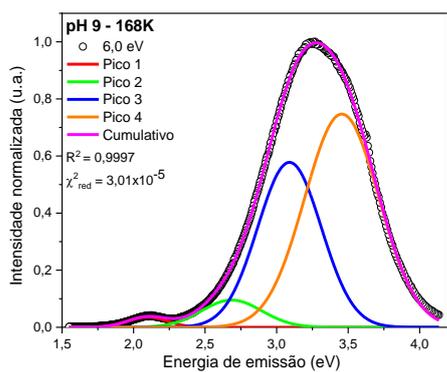


Figura 56: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 9, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 62K.







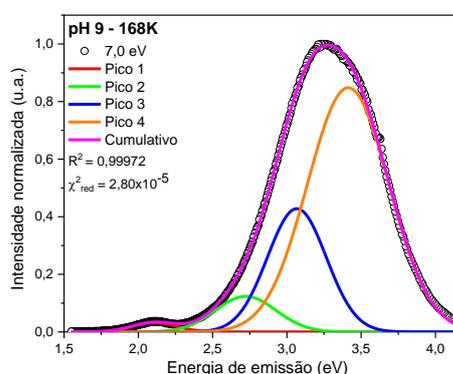
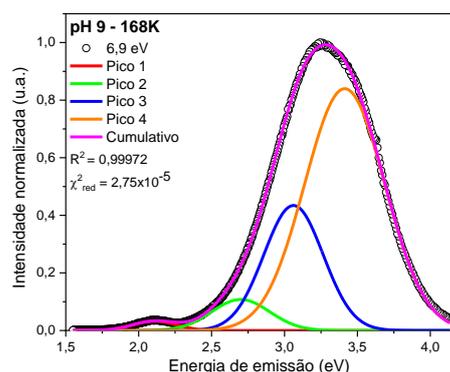
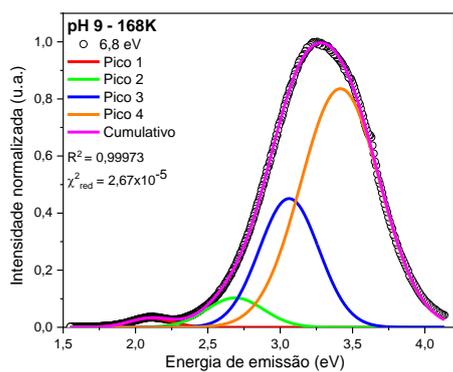
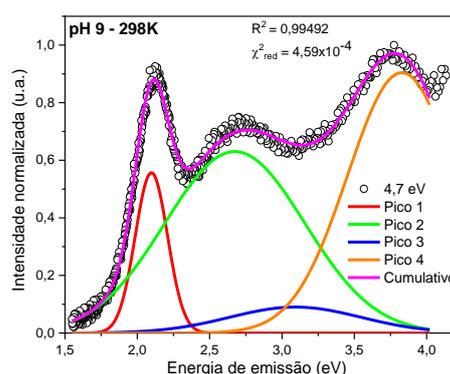
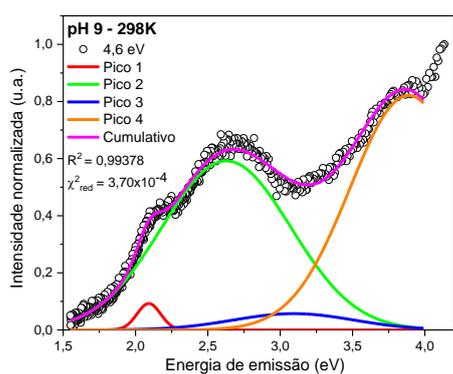
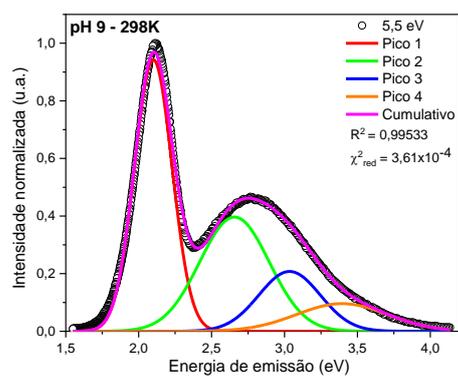
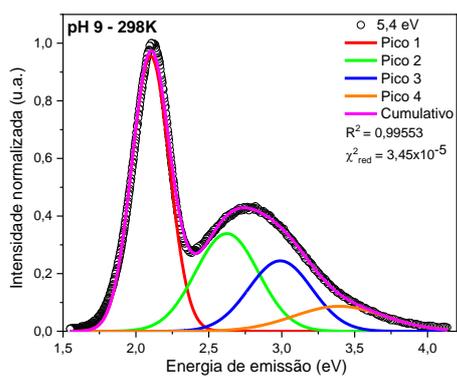
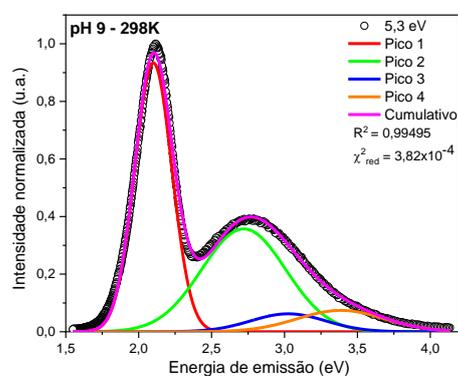
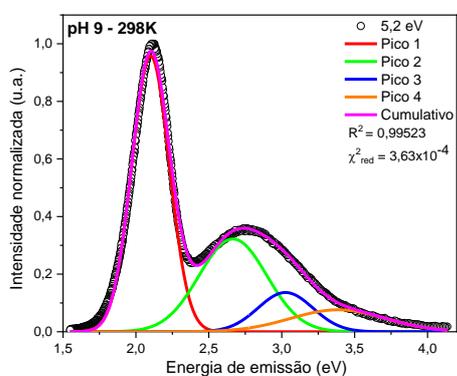
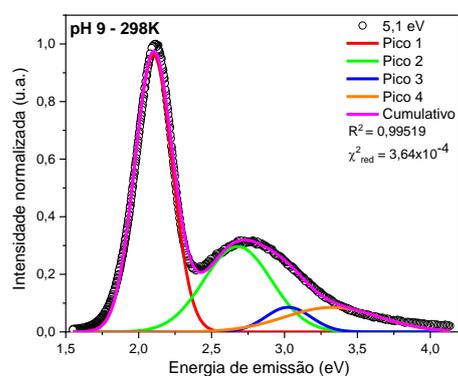
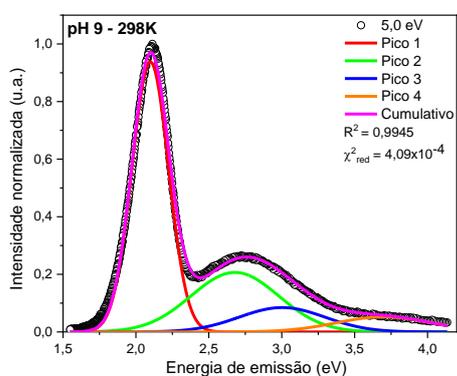
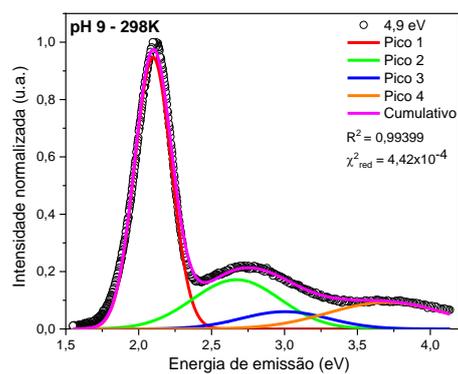
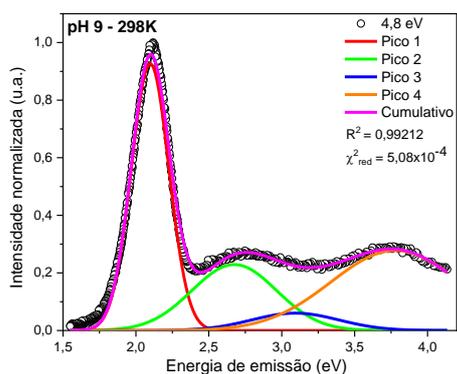
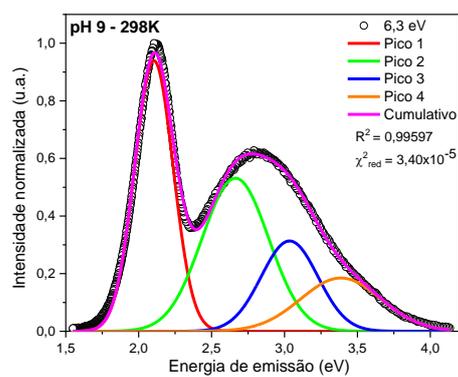
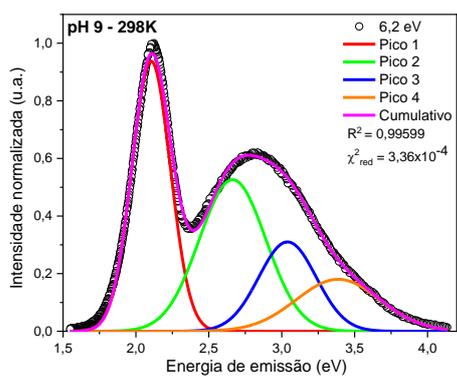
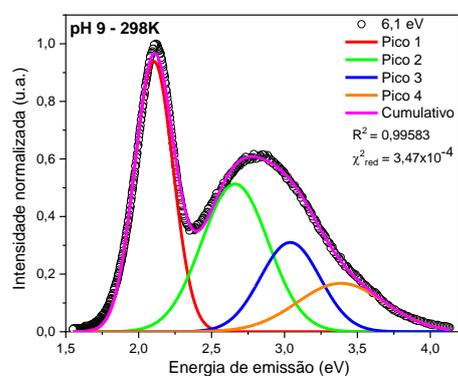
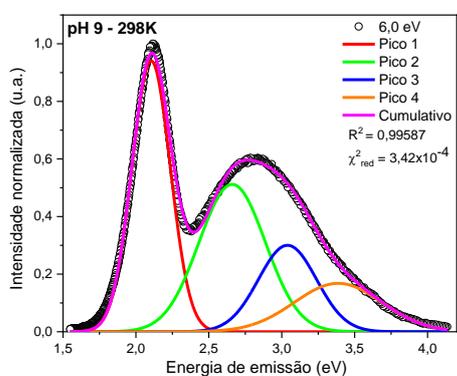
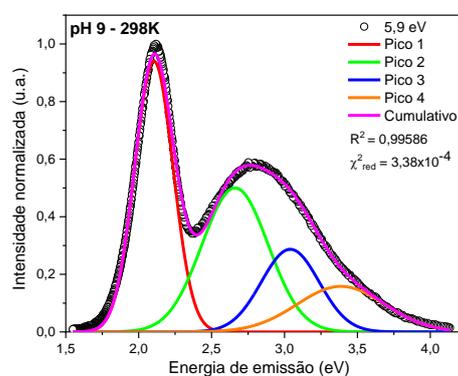
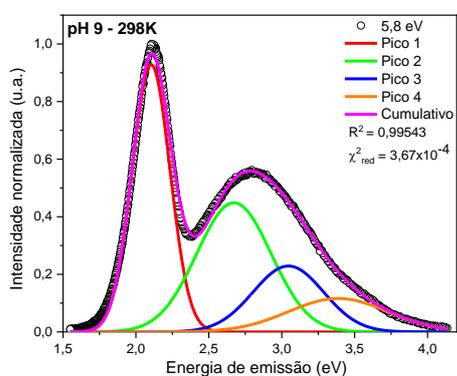
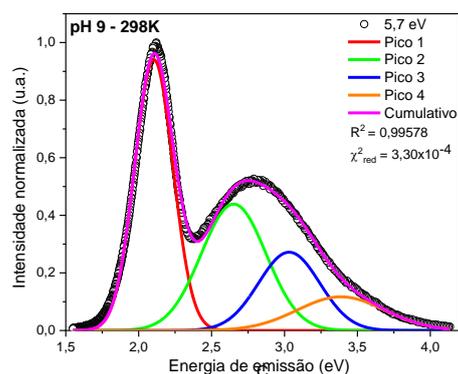
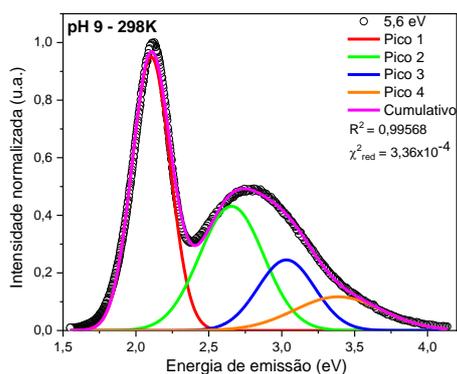
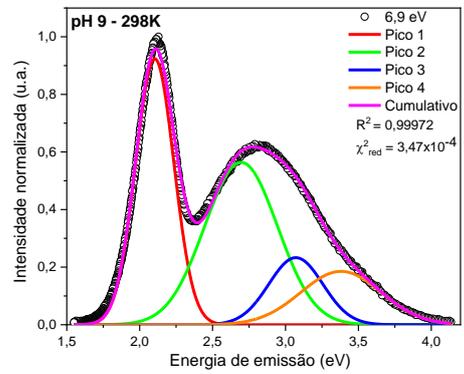
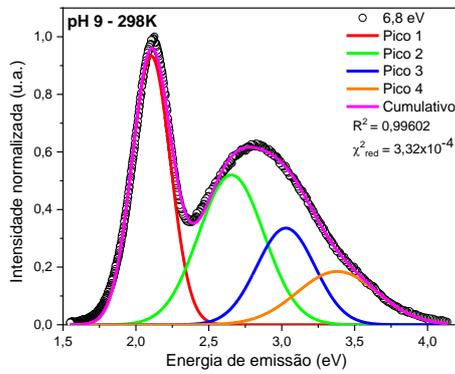
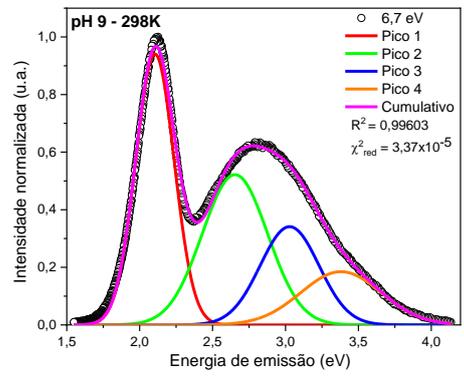
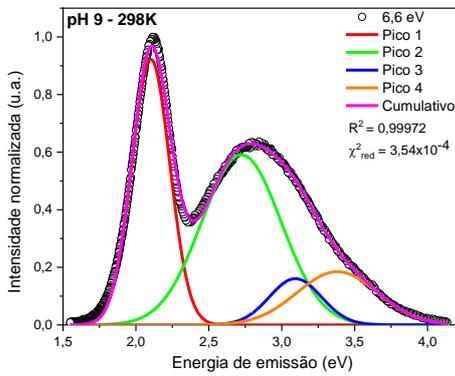
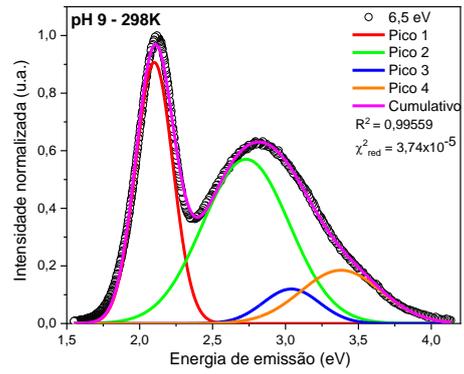
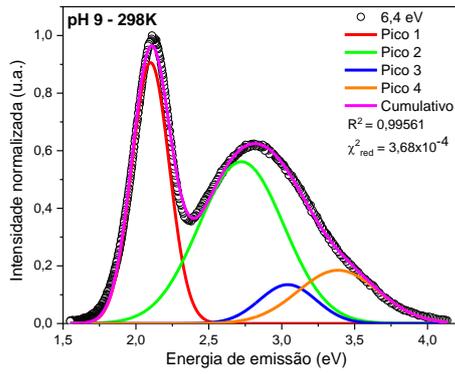


Figura 57: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 9, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 168K.









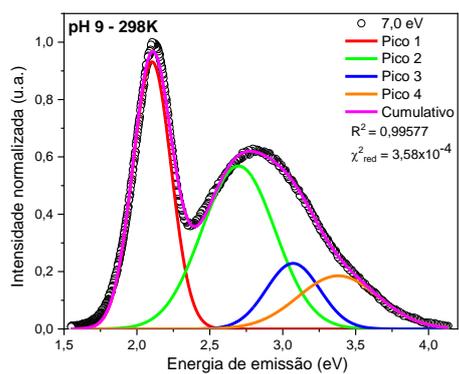


Figura 58: Decomposição das curvas de emissão da amostra de pH 9, excitadas em diferentes energias quando a amostra está sujeita a 298K.