



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS (*P<sup>2</sup>CEM*)**

**DAMON FERREIRA FARIAS**

***CARACTERIZAÇÃO DOS DEFEITOS PONTUAIS E DAS PROPRIEDADES  
FOSFORESCENTES DO SILICATO DE CÁDMIO***

Orientadora: Professora Dr<sup>a</sup>. Zélia Soares Macedo

Setembro, 2018  
SÃO CRISTÓVÃO, SE.

***CARACTERIZAÇÃO DOS DEFEITOS PONTUAIS E DAS PROPRIEDADES  
FOSFORESCENTES DO SILICATO DE CÁDMIO***

DAMON FERREIRA FARIAS

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

Examinada por:

---

Dra. Iara de Fatima Gimenez

---

Dr. Euler Araújo Santos

---

Dra. Suellen Maria Valeriano Novais

---

Dr. Marcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

24/09/2018

SÃO CRISTÓVÃO, SE.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pela sabedoria, paciência e coragem para superar os momentos difíceis dessa caminhada.

Agradeço em especial a minha mãe Alcione, pelo grande amor e pelo apoio incondicional. Aos meus irmãos Ila e Delton (*in memoriam*). Ao meu pai, por te me proporcionado tudo que estava ao seu alcance. Aos meus avôs Francisco (*in memoriam*) e Rosa (*in memoriam*), pela grande importância que tem em minha vida.

A minha noiva Maria Erisfagna, pelo apoio, paciência, companheirismo e incentivo.

Aos colegas e amigos da FAMÍLIA NUPEG, em especial a Suellen, Adriano, Giordânio e Maria. A Carolina Melo de Abreu pela troca de conhecimento, pelo apoio e por estar comigo em todos os momentos que precisei.

Aos meus amigos, em especial a Alberto Júnior, André, Camila, Helton, Keyte, Paulo Henrique, Iure, Gilberto e Givanilson pelo companheirismo, amizade, motivação e apoio em momentos de aflições e aos meus alunos pelo apoio.

A minha orientadora, Dr<sup>a</sup>. Zélia Macedo, pelo apoio, confiança, incentivo e conhecimento transmitido.

Ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano) e o Laboratório de Preparação e caracterização de Materiais (LPCM).

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Por fim à Universidade Federal de Sergipe (UFS), à CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo da tese apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

***CARACTERIZAÇÃO DOS DEFEITOS PONTUAIS E DAS PROPRIEDADES  
FOSFORESCENTES DO SILICATO DE CÁDMIO***

DAMON FERREIRA FARIAS

09/2018

Orientadora: Professora Dr<sup>a</sup>. Zélia Soares Macedo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O silicato de cádmio na composição  $\text{CdSiO}_3$  é um material fosforescente com potencial de aplicação em áreas como sinalização de emergência, armazenamento óptico de dados e revestimentos cerâmicos para uso em salas de radiodiagnósticos. Neste trabalho, o principal objetivo foi investigar o mecanismo de luminescência intrínseca de longa duração do material cristalino  $\text{CdSiO}_3$  avaliando a influência dos parâmetros de síntese na estrutura do material e em suas propriedades ópticas. Os efeitos dos parâmetros de síntese (pH, tempo e temperatura de calcinação) foram investigados para a obtenção da melhor condição de preparo das amostras de  $\text{CdSiO}_3$ . As amostras com uma única fase cristalina foram obtidas com sucesso utilizando soluções de pH de partida de 1,0, 3,0 e 7,0, com temperatura e tempo de calcinação mínimos iguais a 1000 °C/3h ou a 700 °C/3h para amostras produzidas com pH 1 ou 7, respectivamente. As propriedades ópticas dos pós sintetizados foram estudadas via absorção óptica (AO), fotoluminescência (PL), termoluminescência (TL) e decaimento luminescente. Os espectros de absorção revelaram a presença de éxciton autoarmadilhado no  $\text{CdSiO}_3$  a cerca de 4,70 eV e uma dependência da energia de *bandgap* ao ajustar o pH de partida utilizado, sendo 5,37 eV ou 5,62 eV para pH 7,0 ou 1,0, respectivamente. Os espectros de emissão de luminescência foram compostos por duas bandas principais a 590 nm e 460 nm, com intensidades relativas variadas com os parâmetros de síntese. Uma banda em 460 nm com maior intensidade foi observada a partir da amostra produzida a partir de solução com pH = 1,0, enquanto uma banda em 590 nm com maior intensidade corresponde à produzida com pH 7,0. A banda em 590 nm da amostra produzida a partir de solução com pH = 7,0 apresentou maior persistência de luz, que estava relacionada com os defeitos na rede de Si, além dos efeitos vacâncias Cd e O. Neste trabalho, verificamos que a emissão de luz pode ser melhorada através do ajuste do pH durante a síntese sol-gel e possibilitou o entendimento da influência do pH na formação da fase cristalina e o seu efeito nos defeitos produzidos e nas propriedades ópticas do material.

Abstract presented to P2CEM as a requirement for obtaining the PhD degree in Materials Science and Engineering.

Cadmium silicate in composition  $\text{CdSiO}_3$  is a phosphorescent material with potential applications in areas such as emergency lights, opto-electronic devices and coating of ceramic tiles for use in radiodiagnostic rooms. In this work, the main goal was to investigate the mechanism of intrinsic luminescence of the crystalline material  $\text{CdSiO}_3$  evaluating the influence of the synthesis parameters on the structure of the material and its optical properties. The effects of the synthesis parameters (pH, calcination temperature and time) were investigated to obtain best synthesis conditions for sample preparation. Samples with single crystalline phase have been successfully obtained using starting solutions with pH of 1.0, 3.0 and 7.0, with minimum temperature and time of calcination equal to 1000 °C/3h or 700 °C/3h for samples departing from solutions pH 1.0 or 7.0, respectively. The optical properties of the synthesized powders were studied by a combination of Optical Absorption (OA), Photoluminescence (PL), thermoluminescence (TL) and luminescent decay. Absorption spectra revealed a self-trapped exciton band characteristic of  $\text{CdSiO}_3$  at around 4.70 eV, and a dependency of the bandgap energy on the starting pH used, being 5.37 eV or 5.62 eV for pH 7.0 or 1.0, respectively. Luminescence emission spectra are composed of two main bands at 590 nm and 490 nm, with varied relative intensities with the synthesis parameters. A band at 460 nm with higher intensity was observed from the sample produced from solution with pH = 1.0, while a band at 590 nm with higher intensity corresponds to the one produced with pH 7.0. The band at 590 nm of the sample produced from solution with pH = 7.0 presented higher light persistence, which was related to defects in the Si network, in addition to the vacancy effects Cd and O. In this work, we verified that the light emission can be improved by adjusting the pH during the sol-gel synthesis and made possible the understanding of the influence of the pH on the crystalline phase formation and its effect on the defects produced and the optical properties of the material.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Absorção de fótons via transição (a) direta e (b) indireta. Em (a) o limiar óptico está em  $\omega = E_g/\hbar$ ; em (b) ele ocorre em  $E_g - \omega(q)$ , já que o fônon de vetor de onda  $q$  deve ser absorvido para suprir o momento cristalino faltante também fornece uma energia  $\hbar\omega(q)$ .

Figura 2.2: Ilustração do processo de transição interbanda em materiais com *band gap* direto.

Figura 2.3: Representação esquemática do defeito tipo Frenkel e Schottky em um sólido iônico.

Figura 2.4: Representação do SiO<sub>2</sub> na fase (a)  $\alpha$ -quartzo (b)  $\beta$ -quartzo e (c) estrutura tridimensional do SiO<sub>2</sub> amorfo. Átomo em vermelho: oxigênio e cinza ou amarelo: o silício. Figura adaptada da referência.

Figura 2.5: Representação da molécula tetraédrica SiO<sub>4</sub>. Em vermelho, temos os átomos de oxigênio e em roxo, átomos de silício. Figura elaborado pelo autor.

Figura 2.6: Representação da estrutura cristalina do CdSiO<sub>3</sub>.

Figura 2.7: Modelo de banda de energia que mostra as transições eletrônicas em um material TL de acordo com um modelo simples de dois níveis: (a) geração de elétrons e buracos; (b) armadilha de elétrons e buracos; (c) liberação de elétrons devido à estimulação térmica; (d) recombinação. Os círculos sólidos são elétrons, os círculos abertos são buracos. Nível T é uma armadilha de elétrons, o nível R é um centro de recombinação,  $E_f$  é o nível de Fermi,  $E_g$  é o *bandgap*.

Figura 2.8: Esquema ilustrativo da reação de hidrólise (a) completa ou (b) incompleta no processo sol-gel. Figura elaborada pelo autor.

Figura 2.9: Esquema ilustrativo da reação de condensação com (a) liberação de molécula de água ou (b) álcool no processo sol-gel.

Figura 3.1: Fluxograma da síntese do CdSiO<sub>3</sub> via rota sol-gel.

Figura 3.2: Curva genérica de um experimento de DTA: (a), (b) e (c) Reação endotérmica e (d) e (e) Reação exotérmica.

Figura 3.3: Ilustração da difração de raios X por um cristal.

Figura 3.4: Esquema de um interferômetro de Michelson.

Figura 3.5 Interferograma.

Figura 3.6: (a) Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura e (b) Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra.

Figura 3.7: Representação esquemática da ionização de uma camada interna e subsequente desexcitação por transições dos elétrons.

Figura 3.8: (a) Espectrofluorímetro PC1 utilizado nas medidas de fotoluminescência e (b) esquema de funcionamento e obtenção dos dados no espectrofluorímetro PC1.

Figura 3.9: Imagem do aparato experimental para medidas de termoluminescência.

Figura 3.10: Esquema da montagem das irradiações UV.

Figura 4.1: Curvas de DTA/TG dos xerogéis produzidos com pH inicial igual a 1,0 (precursor -1, curva a) e 7,0 (precursor -7, curva b).

Figura 4.2: Padrão de difração das amostras produzidas com diferentes pH, e calcinados a 1000 °C/3h. Os símbolos representa a referência do padrão do  $\text{CdSiO}_3$  (JCPDS 35-0810) e  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  (JCPDS 27-0062).

Figura 4.3: Padrões de difração das amostras obtidas calcinadas a (a) precursor -1 a 900 °C/3h, 1000 °C/1h, 1000 °C/2h e 1000 °C/3h e (b) precursor-7 a 700 °C/3h e 1000 °C/3h. Os símbolos representa as referências do padrão do  $\text{CdSiO}_3$  (JCPDS 35-0810) and  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  (JCPDS 27-0062).

Figura 4.4: Representação esquemática da estrutura de um vidro silicato contendo cádmio onde os oxigênios ligantes e não ligantes são indicados.

Figura 4.5: Refinamento das amostras CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000.

Figura 4.6: Espectro de FTIR das amostras CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000.

Figura 4.7: MEV dos pós (a) e (c) CSO1-1000, (b) e (d) CSO7-1000.

Figura 4.8: MEV dos pós (a) CSO7-700, (b) CSO7-1000 e (c) CSO1-1000.

Figura 4.9: (a) AO dos espectros das amostras CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000, medidas realizadas em modo de transmissão (b) determinação do *bandgap*, calculados com os valores da eq. (4.1), considerando gap direto. *E<sub>g</sub>* foram obtidos fazendo a extrapolação na região linear com o eixo horizontal.

Figure 4.10: Intensidade de emissão PL em função das energias de excitação e emissão para o (a) CSO1-1000 e (b) CSO7-1000.

Figura 4.11: Curva de nível do espectro de emissão PL em função das energias de excitação e emissão da amostra (a) CSO1-1000 e (b) CSO7-1000 para excitação acima do *band gap* e (c) CSO1 e (d) CSO7 para excitação abaixo do *bandgap*.

Figura 4.12: Curvas de decaimento luminescente para o CSO7-1000 e CSO1-1000. Linhas Sólidas são respectivamente resultados ajustados.

Figura 4.13: Curva de emissão termoluminescente da calcita natural ilustrando a subtração da incandescência.

Figure 4.14: Curvas TL a uma taxa de aquecimento  $2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  para (a) CSO1-1000 e (b) CSO7-1000.

Figura 4.15: Curva TL do CSO7-1000 a diferentes taxas de aquecimento irradiada com luz UV a 5 minutos.

Figura 4.16: Ajuste da curva TL (a) CSO1-1000 e (b) CSO7-1000 f  $\text{CdSiO}_3$  irradiado com luz UV durante 5 minutos e taxa de aquecimento  $2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ .

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tipos de luminescência classificados pelo tipo de estímulo. Tabela adaptada da referência.

Tabela 2.2: Algumas condições de síntese e propriedades ópticas relatadas na literatura sobre  $\text{CdSiO}_3$ .

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados na produção do  $\text{CdSiO}_3$ .

Tabela 3.2: Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas em análise térmica.

Tabela 4.1: Tabela com os valores percentuais de perda de massa de acordo com a faixa de temperatura.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000. Em todos os casos, o  $\text{CdSiO}_3$  apresenta uma estrutura monoclínica e grupo espacial  $P2_1/c$ .

Tabela 4.3: O tamanho de cristalito das amostras com diferentes valores de pH.

Tabela 4.4: Bandas identificadas dos espectros FTIR no CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000.

Tabela 4.5: Composição das amostras preparadas com diferentes pH. Valores correspondentes a % de massa e com erro experimental de 2%. O valor esperado para a amostra estequiométrica também é apresentado.

Tabela 4.6: Parâmetros dos ajustes de três exponenciais para o decaimento da fosforescência do  $\text{CdSiO}_3$ .

Tabela 4.7: Faixas de fotoluminescência identificadas nos espectros em nosso trabalho, e os tipos de defeitos que podem ser associados de acordo com a literatura.

Tabela 4.8: Algumas condições de síntese e propriedades termoluminescentes relatadas na literatura sobre  $\text{CdSiO}_3$ .

Tabela 4.9: Algumas informações dos parâmetros cinéticos relatadas na literatura sobre  $\text{CdSiO}_3$ .

Tabela 4.10: Parâmetros cinéticos do CSO1-1000 e CSO7-1000 calculado pelo método do ajuste da curva.

## Sumário

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1. INTRODUÇÃO .....	13
1.2. OBJETIVOS .....	14
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	15
2.1. LUMINESCÊNCIA .....	16
2.3. O SILICATO DE CÁDMIO (CdSiO <sub>3</sub> ) .....	23
2.4. MODELO GERAL PARA A TERMOLUMINESCÊNCIA .....	26
2.4.2. <i>Garlick-Gibson model (Cinética de segunda ordem)</i> .....	29
2.4.3. <i>Cinética de ordem geral</i> .....	31
2.5. MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS .....	33
2.5.1. <i>Variação das taxas de aquecimento</i> .....	33
2.5.2. <i>Método do ajuste da curva</i> .....	34
2.6. ROTA SOL GEL PARA COMPOSTOS DE SILÍCIO .....	37
2.6.1. <i>Aplicações da rota sol – gel</i> .....	37
2.7. Etapas do processo sol – gel .....	38
2.7.1. <i>Hidrólise e condensação</i> .....	38
2.8. Fatores que influenciam o processo sol – gel .....	42
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA</b> .....	44
3.1 - PREPARAÇÃO DO SILICATO DE CÁDMIO (CdSiO <sub>3</sub> ) .....	45
3.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	47
3.2.1 - <i>Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG)</i> .....	47
3.2.2 - <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i> .....	49
3.2.3 - <i>Refinamento Rietveld</i> .....	50
3.2.4 - <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	51
3.2.5 - <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	53
3.2.6 - <i>Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia</i> .....	54
3.2.7 - <i>Absorção óptica (AO)</i> .....	56
3.2.8 - <i>Fotoluminescência (PL)</i> .....	57
3.2.9 - <i>Termoluminescência (TL)</i> .....	59
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	61

<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL</b> .....	62
4.1.1. <i>Análises Térmicas e Difração de Raios X</i> .....	62
4.1.2. <i>Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX)</i> .....	71
4.1.3. <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	72
4.1.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	74
<b>4.2. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA</b> .....	77
4.2.1. <i>Absorção Óptica</i> .....	77
4.2.2. <i>Fotoluminescência 3D</i> .....	78
4.2.3. <i>Tempo de Decaimento</i> .....	82
<b>4.3. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)</b> .....	85
4.3.1. <i>Curvas de Termoluminescência</i> .....	85
4.3.2. <i>Cálculo dos parâmetros cinéticos</i> .....	89
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES</b> .....	92
<b>5.1. Conclusões</b> .....	93
<b>5.2 Sugestões de trabalhos futuros</b> .....	94
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	95

---

# ***CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO***

---

## 1.1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais luminescentes para aplicação em diversas áreas está se tornando cada dia mais intensa. Os materiais luminescentes, também chamados de fósforos, estão presentes na vida moderna, como por exemplo, em TVs, na detecção de doenças por imageamento biológico, dispositivos eletrônicos e em sistemas de iluminação. Especificamente para iluminação, fósforos tais como  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  são de importância comercial para uso em novos dispositivos de iluminação utilizando lâmpadas eficientes de LEDs. O material  $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$  é o fósforo padrão mais utilizado comercialmente, por exemplo, para a iluminação de emergência e outros dispositivos que utilizam propriedades fotônica [1-6].

Entretanto, nos últimos anos tem havido um grande interesse em utilizar o silicato de cádmio ( $CdSiO_3$ ) como matriz hospedeira devido a facilidade em implantar outros íons em sua rede e criar armadilhas a profundidades adequadas que permitam o armazenamento de energia de excitação e posteriormente a emissão de luz [7-10], uma vez que a literatura se concentra em estudar o  $CdSiO_3$  com a presença de dopantes e associar normalmente o seu comportamento luminescente ao mesmo sem levar em conta a luminescência intrínseca da matriz [7-10]. Em um trabalho anterior, nosso grupo de pesquisa produziu o  $CdSiO_3$  dopado com metais de transição (Mn, Ni e Cr), com luminescência em toda a região do espectro visível [11]. Além do mais, há relatos na literatura que a emissão intrínseca do  $CdSiO_3$  ocorra por desexcitação dos grupos  $SiO_4$  presentes no material, e que a luminescência extrínseca ocorra após excitação direta do íon dopante ou por transferência de energia da matriz hospedeira para esse íon [7-10]. Dessa forma, é importante que surjam novas pesquisas e alternativas nessa área, no sentido de se obter materiais que apresentam luminescência persistente sem a presença de terras raras, utilizando metais de transição, ou até mesmo, sem a presença de dopantes.

No presente trabalho, um estudo sobre o efeito dos parâmetros de síntese nos defeitos produzidos e nas propriedades ópticas no  $CdSiO_3$  foi realizado. Para isso, realizou-se um estudo experimental sobre a luminescência intrínseca do material, no qual foi investigado os efeitos dos parâmetros de síntese (pH, tempo e temperatura de calcinação) no mecanismo de formação do  $CdSiO_3$ . Através do conhecimento e controle desses mecanismos, foi possível a produção de fósforos com maior intensidade luminescente e com uma variação de cores de emissão. O  $CdSiO_3$  foi produzido pela rota sol-gel e as medidas experimentais envolvem sua caracterização estrutural,

microestrutural e óptica. Além disso, o estudo sobre a influência do pH na formação da fase cristalina e nas propriedades ópticas do CdSiO<sub>3</sub> é inédito. Então, o entendimento da influência do pH na formação da fase cristalina e o efeito do pH nos defeitos produzidos e nas propriedades ópticas é de bastante importância para bom entendimento e controle dos canais luminescentes do material estudado.

## 1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é produzir o silicato de cádmio (CdSiO<sub>3</sub>) através da rota sol-gel e investigar o mecanismo de luminescência intrínseca avaliando a influência dos parâmetros de síntese nos defeitos produzidos na estrutura do material e em suas propriedades ópticas.

Objetivos específicos:

- a) Identificar os defeitos pontuais mais prováveis e que propiciam de forma direta a fosforescência de longa duração do material;
- b) Analisar o efeito do pH na formação do CdSiO<sub>3</sub> e seus reflexos nas propriedades ópticas;
- c) Analisar a influência do pH nos defeitos produzidos no CdSiO<sub>3</sub>;
- d) Investigar as propriedades fotoluminescentes do CdSiO<sub>3</sub> através de seus espectros de excitação e emissão e determinar o valor do *band gap*;
- e) Determinar os parâmetros cinéticos associados a emissão termoluminescente do material.

---

## ***CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA***

---

## 2.1. LUMINESCÊNCIA

Os fenômenos de luminescência persistente foram observados há mais de 2000 anos e foram relatados pela primeira vez em um trabalho científico no início do século XVII. Nos últimos 30 anos, materiais que apresentam luminescência persistente têm atraído muita atenção na comunidade científica e no campo da indústria [1-3,12-14]. Até o momento, os materiais fosforescentes mais amplamente estudados são os aluminatos e silicatos dopados com terras raras (TR), tais como  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ , respectivamente [3,6].

A luminescência persistente pode ser definida como a emissão obtida após a remoção de uma fonte de excitação, que pode ser luz visível, radiação UV, raios-X ou mesmo raios- $\gamma$ . O termo luminescência é uma generalização do fenômeno, uma vez que, dependendo do tipo de fonte de excitação a luminescência pode ser classificada em diversas categorias [1-3], como pode ser visto na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1: Tipos de luminescência classificados pelo tipo de estímulo. Adaptada da referência [1].**

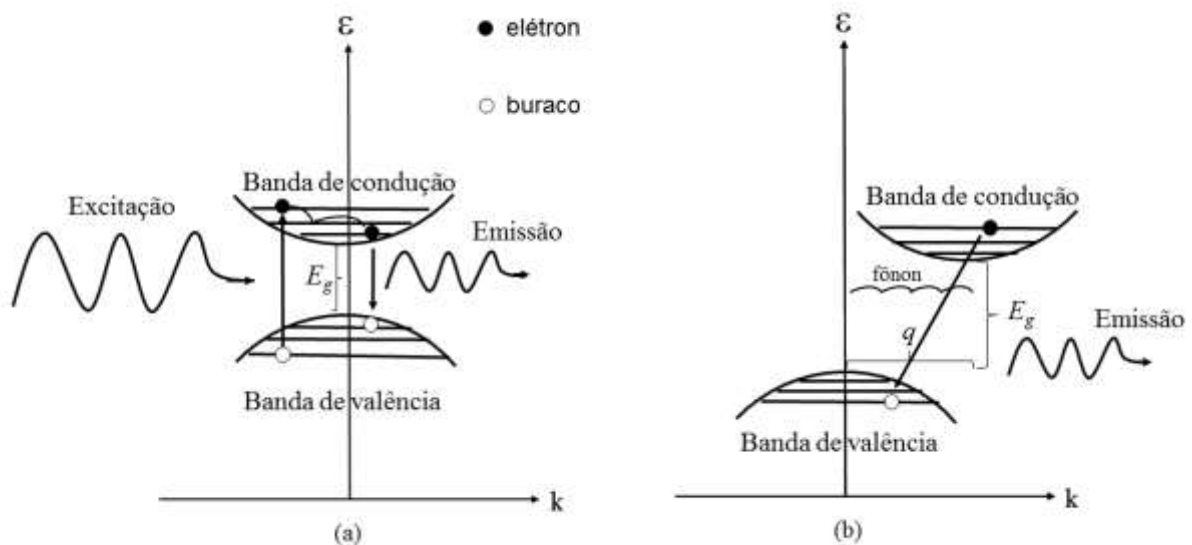
<i>Tipo de luminescência</i>	<i>Fonte de excitação</i>
Fotoluminescência	Estímulo por fótons
Termoluminescência	Energia estimulada por aquecimento
Radioluminescência	Estímulo por radiação ionizante
Bioluminescência	Energia proveniente de mecanismos biológicos
Eletroluminescência	Energia gerada através da corrente elétrica
Catodoluminescência	Energia produzida através de raios catódicos

No sólido cristalino isolante ou semicondutor, a banda de valência (BV) é a última banda de energia preenchida pelos elétrons que estão em estados ligados na rede. A banda de condução (BC) é a primeira banda de energia com estados disponíveis para os elétrons. Entre a BC e a BV, há uma região sem estados disponíveis para os elétrons chamada de *band gap*, cuja separação em energia é denominada  $E_g$  [15-17].

As transições ópticas, interbanda acontecem quando os elétrons, na banda de valência, absorvem energia podendo ser promovido a estados excitados mais altos na banda de condução. Esse processo é considerado a criação de pares elétrons-buracos, uma vez, que com a excitação, um buraco é deixado na banda de valência e um elétron passa a ocupar um estado eletrônico na banda de condução. O retorno do elétron ao estado inicial, dar-se-á com a emissão de fótons, por meio da

recombinação radiativa entre o par elétron – buraco, ou através de processos não-radiativos através da produção de fônons [15-17].

As transições interbanda dependem da estrutura de bandas dos sólidos e necessita que duas condições sejam satisfeitas: a conservação de energia e a conservação de momento do sistema. O valor do *band gap* é determinado pela distância entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução. Em materiais com *gap* direto, o topo da BV e a base da BC acontecem no mesmo ponto da zona de Brillouin, ou seja, num mesmo valor de  $\vec{k}$  (vetor de onda). No caso daqueles que têm *gap* indireto, a posição da base da BC é encontrada em vetores de  $\vec{k}$  diferente da posição do topo da BV. A natureza do *gap* do material é muito importante nas propriedades ópticas de um sólido, pois influenciam diretamente o processo de transição interbanda [15-17]. A Figura 2.1 ilustra exemplos de materiais com (a) *gap* direto e (b) *gap* indireto.



**Figura 2.1: Emissão de fótons via transição (a) direta e (b) indireta. Em (a) o limiar óptico está em  $\omega = E_g/\hbar$ ; em (b) ele ocorre em  $E_g - \omega(\vec{q})$ , já que o fônon de vetor de onda  $\vec{q}$  deve ser absorvido para suprir o momento cristalino faltante também fornece uma energia  $\hbar\omega(\vec{q})$ . Figura adaptada da referência [17].**

A Figura 2.2 ilustra o processo de excitação e emissão em um material com *gap* direto. Nesta transição, o vetor de onda do elétron não sofrerá grandes variações, já que o topo da BV e a base da BC tem o mesmo valor de  $\vec{k}$ . O processo de luminescência acontece quando um fóton é absorvido e um elétron é elevado a níveis mais altos da BC. Esse elétron sofrerá transições em cascata e relaxará rapidamente a estados mais baixos da BV. Nesta configuração, o par elétron – buraco poderá se

recombinar de forma radiativa, através da emissão de fótons em processos de decaimento muito rápido, da ordem de nanossegundos [15-17].

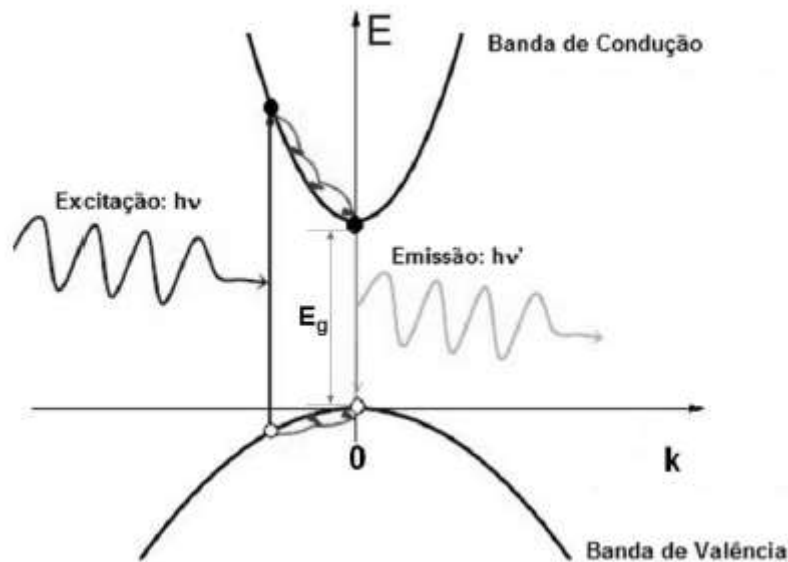


Figura 2.2: Ilustração do processo de transição interbanda em materiais com *band gap* direto. Figura adaptada da referência [17].

Em materiais com gap indireto, há mudanças significativas no vetor de onda dos elétrons, devido a absorção ou emissão de fônons. Esse tipo de transição é menos provável e os tempos de decaimento são muitos longos quando comparados as transições diretas [15-18]. A presença de defeitos ou centros ativadores da luminescência, como dopantes, faz com que os níveis sejam gerados na região do *band gap*, criando novos canais para a relaxação da rede [15-18]. Desta maneira a luminescência passa a ser determinada pela probabilidade relativa de que aconteçam as transições permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas, que são as regras de *spin* e a regra de Laporte [18].

A regra de *spin* está associada as transições em que o momento angular de *spin* total é conservado ( $\Delta S = 0$ ) e a regra da paridade ou de Laporte, diz que uma transição eletrônica é permitida apenas entre estados com paridades diferentes ( $\Delta l = \mp 1$ ). Isso significa que transições, nas quais há mudança no *spin* total do elétron ou transições entre estados de uma mesma camada, por exemplo,  $f - f$ ,  $d - d$ , são proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas [18].

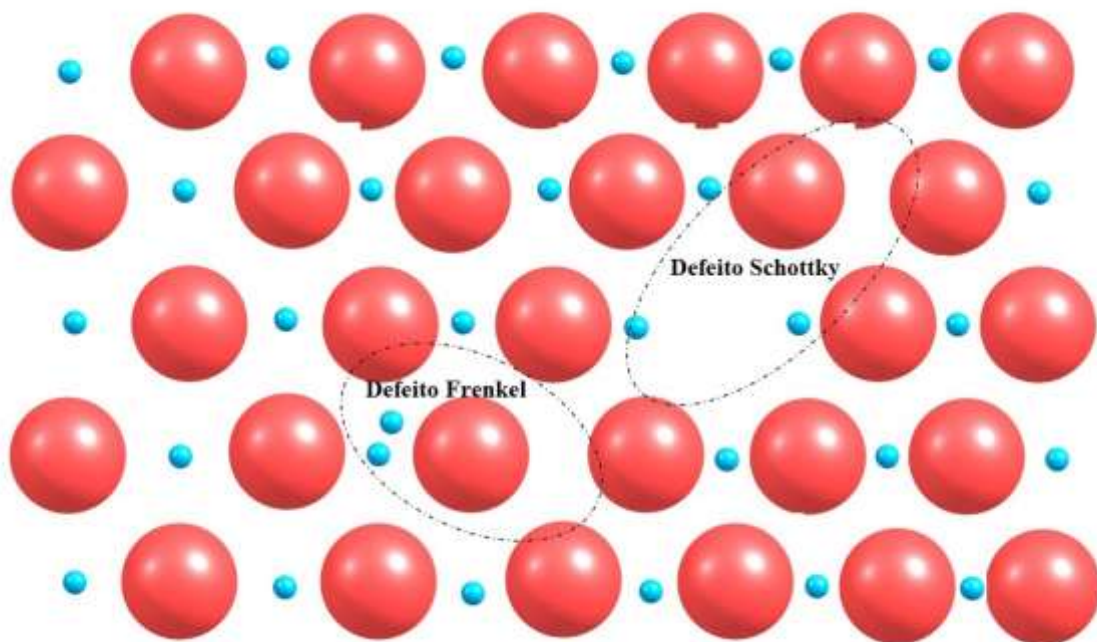
Existem dois tipos de processos radiativos de emissão: a fluorescência e a fosforescência. Denomina-se fluorescência ao processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma

multiplicidade de spins e de fosforescência o que envolve estados de multiplicidades de spins diferentes. As regras de seleção espectroscópicas mostram que transições envolvendo estados com mesma multiplicidade de spin são permitidas, enquanto que as que envolvem multiplicidades de spins diferentes são proibidas, segundo este mesmo critério. Entretanto, deve-se destacar que o fato das transições serem permitidas por multiplicidade de spin não garante que estas sejam permitidas, já que existem outros critérios para isto. Isso se deve porque diversas transições podem ocorrer na molécula como: cruzamento intersistemas, que representa transições não radiativas, isoenergéticas, envolvendo estados de multiplicidades de spin diferentes; conversão interna, associada às transições isoenergéticas envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin. Uma transição deve também ser permitida por simetria. Estas regras de seleção valem tanto para a espectroscopia de absorção quanto de emissão [15-18].

## 2.2. DEFEITOS INTRÍNSECOS NO DIÓXIDO DE SILÍCIO (SiO<sub>2</sub>)

Vários tipos de defeitos em materiais são conhecidos na literatura. Neste trabalho, serão abordados os defeitos pontuais (vacâncias e átomos intersticiais). A notação usada para os defeitos será a notação de Kröger – Vink [19-20].

Em um cristal, podem existir tanto defeitos intrínsecos como extrínsecos. Os defeitos intrínsecos são aqueles que já existem nos materiais inicialmente, sem a presença de elementos externos. Os defeitos intrínsecos são termodinamicamente ativados e podem ser do tipo Frenkel e Schottky. Os defeitos do tipo Frenkel são formados pela remoção de um íon na rede e a deposição deste num interstício. Os defeitos tipo Schottky consiste em um par formado por uma vacância de cátion e uma vacância de ânion [19-21]. A Figura 2.3 mostra um exemplo de defeito Frenkel e Schottky em um sólido iônico.



**Figura 2.3:** Representação esquemática do defeito tipo Frenkel e Schottky em um sólido iônico. Figura adaptada da referência [21].

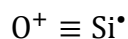
Pouco se sabe sobre a origem da luminescência intrínseca do CdSiO<sub>3</sub>. Alguns autores afirmam que defeitos intrínsecos como vacância de cádmio e vacância de oxigênio estariam envolvidos no processo luminescente desse material, porém não há evidências que comprovem o envolvimento desses defeitos [8,10]. A vacância de oxigênio pode estar relacionada a presença de

defeitos na matriz de sílica no qual pode mudar radicalmente suas propriedades estruturais, elétricas e ópticas [22]. Parâmetros, como processos de fabricação, irradiação e mudança de temperatura podem causar a formação de defeitos e/ou levar à transformação dos defeitos existentes em outros tipos de defeitos [23-29]. Sendo assim, é de suma importância apresentar neste trabalho os principais defeitos encontrados na sílica.

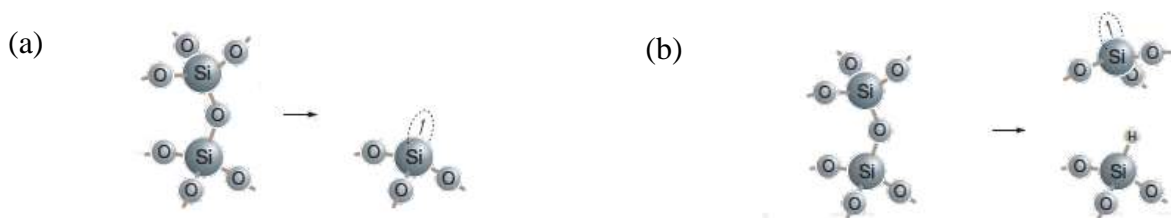
Os centros relacionados à deficiência de oxigênio estão entre os defeitos opticamente ativos mais investigados na matriz vítrea. A presença de deficiências de oxigênio na sílica pode produzir diferentes defeitos "intrínsecos" para a sua estrutura de acordo com o número de coordenação (o número de oxigênio ligados ao átomo de Si) do átomo de Si. Um tetraedro inteiramente ligado à rede através de quatro oxigênios em ponte é designado de unidade  $Q_4$ , enquanto que um tetraedro é designado unidade  $Q_0$ . Assim, a conectividade de rede pode estar relacionada às unidades estruturais existentes, que podem ser:  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  e  $Q_4$  [27].

As variantes mais comuns propostas na literatura para centros de deficiência de oxigênio (*Oxygen-deficient centers* (ODC's)) na proximidade de um Si são: Centros  $E'$  [23,28] e vacância neutra de oxigênio (*neutral oxygen vacancy* (NOV)) [23,28]. A estrutura destas duas variantes de ODC é mostrada na Figura 2.6 juntamente com a estrutura do  $SiO_4$ .

- a) Centros  $E'$  [23,28], foi definido como um tipo de vacância de oxigênio, a qual compreende um elétron não emparelhado num orbital tetraédrico ( $sp^3$ ) de um único átomo de silício que está ligado a apenas três oxigênios na rede do  $SiO_2$ . A estrutura  $E'$  é indicada por



onde o símbolo ( $\equiv$ ) indica as ligações de Si com três átomos de O e ( $\bullet$ ) indica o elétron não emparelhado. Os centros  $E'$  podem ser  $E'_\alpha$  e  $E'_\beta$ .



**Figura 2.4: Modelos esquemáticos para o centro  $E'$ . Em (a) temos  $E'_\alpha$  e (b)  $E'_\beta$  e um fragmento de uma rede perfeita de  $SiO_2$ . A seta denota um elétron desemparelhado (*unpaired spin*). Figura adaptada da referência [23].**

- b) Vacância neutra de oxigênio [23, 28], consistindo numa ligação entre dois átomos de Si indicada como

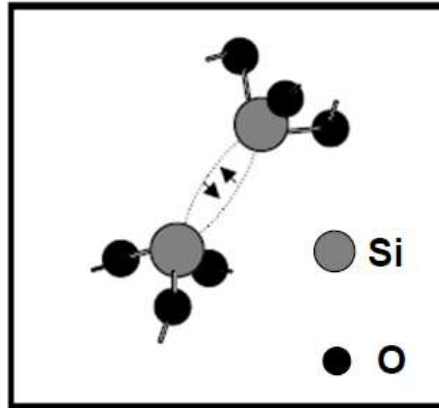
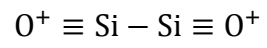
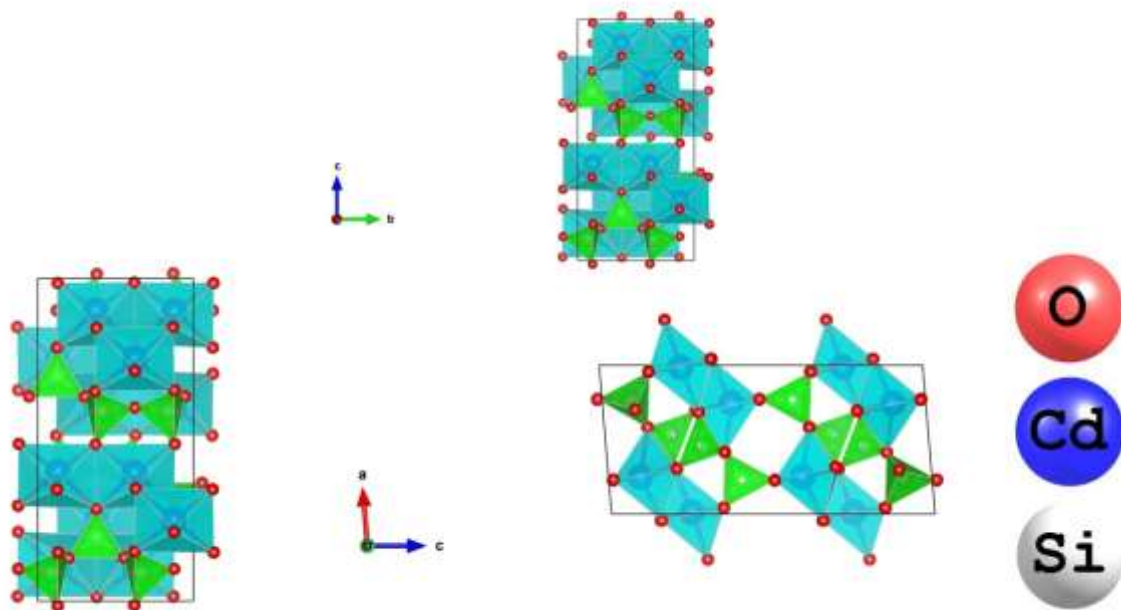


Figura 2.5: Modelo para o centro NOV. Figura adaptada da referência [23].

## 2.3. O SILICATO DE CÁDMIO ( $\text{CdSiO}_3$ )

O silicato de cádmio apresenta-se em três compostos estáveis:  $\text{CdSiO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$ . Estes três compostos estão relacionados estruturalmente com o  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  e o  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , respectivamente [30-32]. Na fase  $\text{CdSiO}_3$ , o material apresenta fosforescência de longa duração, o que traz grande interesse tanto na área acadêmica quanto na área industrial devido ao grande potencial de aplicação em sinalização de emergência, decoração de ambientes, cerâmicas luminosas, dentre outras [1-3, 5].

O silicato de cádmio ( $\text{CdSiO}_3$ ) cristaliza na forma monoclinica com grupo espacial  $P21/c$  do tipo *parawollastonita*. A sua estrutura cristalina é representada por poliedros ( $\text{CdO}$ ), na qual os íons de cádmio (Cd) estão ligados a seis átomos de oxigênio (O) formando um arranjo octaédrico (ver Figura 2.6). A rede poliédrica por sua vez está conectada a tetraedros  $\text{SiO}_4$ , com o átomo de silício no centro e os átomos de oxigênio nos vértices [30-32].



**Figura 2.6:** Representação da estrutura cristalina do  $\text{CdSiO}_3$ . Figura elaborada pelo autor.

A Tabela 2.2 resume as condições de síntese e as propriedades relatadas na literatura, o que aponta para o maior interesse exigido para as amostras de  $\text{CdSiO}_3$  dopadas. Vários estudos sobre  $\text{CdSiO}_3$  empregam a síntese via estado sólido deste material [33-40], que é um método relativamente simples, embora apresente as desvantagens do alto consumo de energia e uma mistura não homogênea. As rotas químicas, como o método de combustão [41-43] e o processo sol-gel [44,45] também foram relatados. As principais vantagens do método sol-gel são a mistura homogênea de

precursores que impedem a formação de conglomerados e a produção de pós muito finos. A influência do valor do pH na taxa de gelificação dos sistemas de sílica é geralmente conhecida [46], mas esse controle durante a síntese sol-gel de CdSiO<sub>3</sub> e sua influência nas propriedades ópticas não foram reportadas até o momento.

O CdSiO<sub>3</sub> tem sido estudado com a presença de diferentes dopantes, em sua grande maioria íons terras raras, visando otimizar a intensidade da fosforescência, variar a cor de emissão e aumentar o tempo de vida da emissão [7-11,22,33-35]. Muitos resultados experimentais revelam que a matriz hospedeira, CdSiO<sub>3</sub>, apresenta uma facilidade em implantar outros íons (terras raras ou metais de transição) em sua rede e criar armadilhas a profundidades adequadas que permitam o armazenamento de energia de excitação e posteriormente a emissão de luz [1,2]. Recentemente, descobriu-se que todos os íons de terra rara, podem ser facilmente implantados na rede do CdSiO<sub>3</sub> apresentando uma excelente fosforescência de longa duração que variam desde o azul até o vermelho [8,10]. Além disso, a luminescência extrínseca ocorra após excitação direta do íon dopante ou por transferência de energia da matriz hospedeira para esse íon [1,2]. No entanto, até o momento não há evidências diretas desses mecanismos de excitação.

**Tabela 2.2: Algumas condições de síntese e propriedades ópticas relatadas na literatura sobre CdSiO<sub>3</sub>.**

<i>Síntese</i>	<i>Precursores</i>	<i>Dopantes</i>	<i>Temperatura de síntese</i>	<i>Luminescência intrínseca</i>	<i>Referência</i>
Estado sólido	CdO, SiO <sub>2</sub>	Bi, Dy	1000 °C	Sim	[34]
	CdO, SiO <sub>2</sub>	Bi, Zr	1000 °C	Sim	[33]
	CdCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Pr	1050 °C	Sim	[36]
	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>	Bi	1050 °C	Sim	[35]
	CdCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Mn, Dy	1050 °C	Não	[37]
	CdCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Mn, Tb	1050 °C	Não	[38]
	CdCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Sm	1050 °C	Não	[40]
	CdCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Mn, Sm, Dy, Eu	1050 °C	Não	[39]
	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>	Tb	800 °C	Não	[41]
	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>	Eu	800 °C	Não	[42]
Combustão	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , TEOS	-	700 - 900 °C	Não	[43]
	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , TEOS	Mn, Tb, Eu, Nd	1050 °C	Sim	[44]
Sol – gel	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , TEOS	Mn, Eu	850–1050 °C	Não	[45]
	CdO, TEOS	-	700–1000 °C	Sim	Esse trabalho

Entretanto, pouco se sabe sobre a origem da luminescência intrínseca do  $\text{CdSiO}_3$ . Vários trabalhos na literatura relatam que a luminescência intrínseca do  $\text{CdSiO}_3$  apresenta três canais luminescentes aproximadamente em 400, 467 e 560 nm [8,10]. A banda em 400 pode ser atribuída à criação de éxcitons autoarmadilhados (*STE – self-trapped excitons*), que são pares elétron-buraco ligados entre si por interação Coulombiana. Essas emissões são atribuídas aos defeitos intrínsecos existentes na matriz não dopada. Os possíveis defeitos existentes na matriz são vacância de cádmio e vacância de oxigênio, porém não há evidências que comprovem o envolvimento desses defeitos [22]. Nesse caso, as vacâncias de cádmio seriam possíveis centros de armadilhamento de buracos, enquanto que vacâncias de oxigênio típicas de compostos do tipo silicatos seriam possíveis centros de armadilhamento de elétrons [8,10]. Além disso, informações a respeito do centro luminescente do  $\text{CdSiO}_3$  ainda é bastante limitada, de modo que não há evidências que comprovem o centro emissor desse material.

## 2.4. MODELO GERAL PARA A TERMOLUMINESCÊNCIA

A termoluminescência é um fenômeno apresentado por materiais sólidos (usualmente isolantes ou semicondutores) quando aquecidos depois de irradiados em baixas temperaturas ou temperatura ambiente. As fontes de radiação podem ser raios X, gama, beta, luz ultravioleta (UV), etc. O processo de termoluminescência pode ser entendido baseado no modelo de bandas para sólidos (Figura 2.7) [47]. As imperfeições no cristal gerados por impurezas e defeitos na estrutura cristalina podem produzir novos níveis de energia localizados no intervalo de banda proibida. As posições dos níveis de energia dependem da natureza das imperfeições/defeitos na estrutura cristalina. Alguns desses defeitos são capazes de capturar elétrons nos centros de armadilhamento de elétrons (T) e buracos nos centros de armadilhamento de buracos (R) [47].



**Figura 2.7: Modelo de banda de energia que mostra as transições eletrônicas em um material TL de acordo com um modelo simples de dois níveis: (a) geração de elétrons e buracos; (b) armadilha de elétrons e buracos; (c) liberação de elétrons devido à estimulação térmica; (d) recombinação. Os círculos sólidos são elétrons, os círculos abertos são buracos. Nível T é uma armadilha de elétrons, o nível R é um centro de recombinação,  $E_f$  é o nível de Fermi,  $E_g$  é o *band gap*. Figura elaborada pelo autor.**

Do ponto de vista da TL, quando o material é exposto a radiação ionizante, recebe energia, fazendo com que os elétrons da banda de valência são excitados atingindo a banda de condução. A maioria destes elétrons volta quase que instantaneamente para a banda de valência através de decaimentos por fônons, gerando aquecimento no material ou por fótons, gerando a radioluminescência. Parte destes elétrons, no entanto, podem ser retidos em níveis de energia metaestáveis na banda proibida, gerados por impurezas e defeitos na estrutura cristalina do sólido [47].

Ao fornecer energia térmica ao sistema, os elétrons ganham energia e são promovidos novamente à banda de condução, onde se movem livremente podendo ser recapturados pelas armadilhas, voltar a banda de valência ou então se recombinarem com os buracos armadilhados dando

origem aos chamados centros de recombinação. Se ao aumentarmos continuamente a temperatura da amostra e o processo de recombinação elétron-buraco se der com emissão de fótons, dizemos que essa emissão é a termoluminescência, que significa a emissão de luz por estimulação térmica. Desta forma podemos inferir que a quantidade de luz que é emitida durante o processo TL deve ser proporcional ao número de elétrons originalmente armadilhados que, por sua vez, deve ser proporcional à quantidade de irradiação recebida pelo material. Desta forma, a termoluminescência pode ser utilizada para monitorar e estudar as características dos centros de defeitos [47].

A energia térmica necessária a liberação dos elétrons está diretamente relacionada com a profundidade das armadilhas, ou seja, com os níveis de energia das armadilhas de elétrons. Estes níveis são determinados pela distância que as armadilhas se encontram da base da banda de condução: quanto mais próxima, menor a energia térmica necessária para provocar o desarmadilhamento [47].

#### ***2.4.1. Modelo de Randall e Wilkins para a cinética de primeira ordem***

O modelo da cinético da primeira ordem proposto em 1945 por Randall e Wilkins [48,49] para a TL supõe um nível de armadilhamento e outro de recombinação. A possibilidade de rearmadilhamento dos elétrons termicamente liberados não é considerada. Fundamentalmente, supõe-se que o número de elétrons liberados por unidade de tempo é proporcional a concentração de elétrons armadilhados quando o cristal sofre uma estimulação térmica. Os elétrons que chegam a banda de condução (BC) são imediatamente recombinados com os buracos nos chamados centros de recombinação (armadilhas e buracos). Sabe-se que  $p$  é a probabilidade, por unidade de tempo, do elétron escapar da armadilha

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) \quad (2.1)$$

Onde:

$E$  = energia de ativação requerida para libertar um portador de carga armadilhado (profundidade da armadilha)

$K_B$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura absoluta (K)

$s$  = fator de frequência ( $s^{-1}$ )

O tempo de vida ( $\tau$ ) do portador de carga (isto é, elétron) no estado metaestável à temperatura  $T$  é dado por

$$p = \tau^{-1} \quad (2.2)$$

Se  $n$  é o número de portadores de carga aprisionados, e se a temperatura for mantida constante, então  $n$  diminui com o tempo  $t$  de acordo com a seguinte relação

$$\frac{dn}{dt} = -pn$$

Integrando essa equação

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\int_0^t p dt \quad (2.3)$$

Obtém-se a seguinte expressão

$$n = n_0 \exp \left[ -s \exp \left( -\frac{E}{K_B T} \right) t \right] \quad (2.4)$$

Onde  $n_0$  é o número de elétrons armadilhados no tempo inicial  $t_0=0$ .

Levando em consideração que no modelo de Randall e Wilkins [47,48] que a probabilidade de rearmadilhamento é desprezível e que o tempo de vida dos elétrons na banda de condução é pequeno, conseqüentemente todos os elétrons desarmadilhados se recombinarão nos centros de luminescência provocando a emissão de luz. Então,

$$I = c \left( \frac{dn}{dt} \right) = c p n \quad (2.5)$$

Onde  $c$  é uma constante cujo valor pode ser definido como unidade. A equação (2.5) representa o decaimento exponencial da intensidade luminescente.

Substituindo, a equação (2.4) em 2.5, obtemos:

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) \exp\left(-st \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right)\right) \quad (2.6)$$

O aquecimento do material a uma taxa de temperatura constante,  $\beta = dT/dt$ , da equação (2.3) a expressão para  $n$  se torna

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{K_B T'}\right) dT'\right] \quad (2.7)$$

Em seguida, utilizando a equação (2.7), a Intensidade  $I(T)$  é dada por

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{K_B T'}\right) dT'\right] \quad (2.8)$$

A primeira exponencial cresce rapidamente com a temperatura enquanto a segunda decresce lentamente. Em altas temperaturas, o decréscimo da segunda exponencial acontece mais rapidamente que o crescimento da primeira exponencial e, portanto, a curva atinge um valor máximo, em algum valor  $T_m$  de temperatura, e decresce até que o sinal cai para um valor nulo em altas temperaturas, pois o número de elétrons desarmadilhados é maior do que o número de elétrons armadilhados. Este modelo é considerado de primeira ordem [47-50].

#### 2.4.2. Garlick-Gibson model (Cinética de segunda ordem)

Garlick e Gibison [51] diferente de Randall e Wilkins [47,48], assumiram que o rearmadilhamento era dominante, ou seja,

$$\frac{m}{(N-n)+m} = \frac{n}{N} \quad (2.9)$$

onde:

$n$  - o número de armadilhas preenchidas com elétrons.

$m$  - centros de recombinação ocupadas com buracos.

Esta equação mostra que a probabilidade de rearmadilhamento é muito maior que a de recombinação, portanto os elétrons termicamente estimulados podem ser rearmadilhado várias vezes

antes da recombinação no centro de luminescência. A intensidade termoluminescente é, agora, proporcional a  $n^2$ .

$$I = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) \quad (2.10)$$

Onde  $s' = s/N$ .

Integrando a equação (2.10) em relação a  $n$ , e usando uma taxa de aquecimento linear  $\beta = dT/dt$  temos:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = \left(\frac{s'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) dT$$

ou

$$n = n_0 \exp\left[1 + s' n_0 t \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right)\right]^{-1} \quad (2.11)$$

Tem-se então, para a intensidade  $I(T)$ :

$$I = -\left(\frac{dn}{dt}\right) = \left(\frac{n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right)}{\exp\left[1 + n_0 \frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{K T'}\right) dT'\right]^2}\right) \quad (2.12)$$

No modelo de Randall e Wilkins [47,48] de primeira ordem o crescimento do pico TL é aproximadamente proporcional a  $n_0$ ; porém, no modelo de Garlick e Gibson [51] a posição do pico é que depende do  $n_0$ , enquanto a intensidade  $I$  depende de  $n_0^2$ . Outra característica do modelo de Garlick e Gibson (cinética de segunda ordem) é o fato de que os picos são simétricos. Isto pode ser explicado a partir do fato de que no pico de segunda ordem de elétrons liberados são recapturados antes de poderem se recombinar, resultando em uma diminuição relativa na taxa de recombinação ao mesmo tempo que a extinção das armadilhas dos eletros demora mais tempo para ocorrer [51-53].

### 2.4.3. Cinética de ordem geral

Quando as condições de vários picos TL não são satisfeitas pela cinética de primeira ordem ou cinética de segunda ordem. Esta equação é conhecida como equação de cinética de ordem geral. De acordo com o conceito a equação cinética de ordem geral, se  $A$  e  $B$  são as probabilidades de captura e recombinações respectivamente e  $n$  e  $m$  são as concentrações instantâneas de armadilhas e centros de recombinação respectivamente, então o número de portadores de carga liberados que se recombinam no centro de recombinação é dado por

$$\frac{Bmn}{Bm + A(N - n)} \quad (2.13)$$

A intensidade da luminescência,  $I$ , é diretamente proporcional à

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} = cs \frac{Bmn}{Bm + A(N - n)} \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) \quad (2.14)$$

Em contraste com as equações de cinética de primeira ordem e de segunda ordem, esta equação não pode ser resolvida diretamente e é válida em condições muito mais exigentes do que o indicado (Maxia, 1978). Para  $A = B$ , obtemos a equação de cinética de segunda ordem de Garlick e Gibson [51], e para  $A \ll B$ , obtemos a equação de cinética de primeira ordem de Randall e Wilkins [47,48]. Alguns autores [54] descobriram que, em certas amostras de halogenetos alcalinos, a cinética não era nem primeira nem de segunda ordem. Por conseguinte, assumiram que o número  $n$  de portadores de carga presentes num único nível de energia é proporcional a  $n^b$ , geralmente  $b$  varia entre os intervalos 1 e 2. Em seguida, é dada a taxa de probabilidade de escape dos portadores de carga da armadilha e recombinação

$$\frac{dn}{dt} = -s'n^b \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right)$$

ou

$$\frac{dn}{n^b} = -s' \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) \quad (2.15)$$

Onde  $s'$  é o fator pré-exponencial dado por  $s' = s/N$ . Integrando a equação (2.15), tem-se

$$n = n_0 \exp \left[ 1 + s' n_0^{(b-1)} (b-1) t \exp \left( -\frac{E}{K_B T} \right) \right]^{\frac{1}{(b-1)}} \quad (2.16)$$

Usando a taxa de aquecimento constante podemos expressar  $I(T)$ , como:

$$I(T) = -\left( \frac{dn}{dt} \right) = \left( \frac{n_0 s'' \exp \left( -\frac{E}{K_B T} \right)}{\left[ 1 + \left( \frac{b+1}{\beta} s'' \right) \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{K T'} \right) dT' \right]^{\frac{b}{b-1}}} \right) \quad (2.17)$$

Esta equação é conhecida como equação da cinética da ordem geral. Em geral, quando  $b=1$  dá a equação de cinética de primeira ordem e para  $b=2$  dá a equação cinética de segunda ordem. Embora a expressão seja empírica, tem uma base teórica que a relaciona com o mesmo modelo físico proposto por Randall e Wilkins, Garlick e Gibson [47,48,51]. O modelo de cinética de ordem geral pressupõe a condição de neutralidade que a concentração do centro de recombinação disponível em qualquer instante é igual à concentração das armadilhas preenchidas. Além disso, a abordagem para descrever a emissão de TL e o modelo de abordagem generalizada foram analisados usando várias combinações de parâmetros [54].

## 2.5. MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os fósforos termoluminescente (TL) geralmente exibem curvas com um ou mais picos quando os portadores de carga são liberados. A curva de TL é característica dos diferentes níveis de armadilha que se situam no *band gap* do material. As armadilhas são caracterizadas por certos parâmetros físicos que incluem a profundidade da armadilha  $E$  (também chamada energia de ativação), fator de frequência  $s$  e ordem cinética  $b$ . Para muitas aplicações TL e para uma melhor compreensão do fenômeno TL, é importante um conhecimento claro desses parâmetros [43,45,55]. Existem vários métodos teóricos e experimentais para calcular esses parâmetros. Os métodos utilizados em nosso trabalho são discutidos abaixo.

### 2.5.1. Variação das taxas de aquecimento

O método da taxa de aquecimento baseia-se na mudança da curva de emissão, principalmente, na posição e altura de cada pico [56-57]. A posição da temperatura do pico TL ( $T_m$ ) é obtida tomando a derivada da equação de Randall-Wilkins [47,48] em relação à temperatura  $T$  e, em seguida, igualando-a a zero [58] e é dada por

$$\left( \frac{\beta E}{K_B T_m^2} \right) = s \exp \left( - \frac{E}{K_B T_m} \right) \quad (2.18)$$

Onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento da leitura TL,  $E$  a energia de ativação do pico em  $T_m$  e  $K_B$  é a constante de Boltzmann.

Bohun e Booth [59,60], usaram duas taxas de aquecimento diferentes  $\beta_1$  e  $\beta_2$  e usaram a equação (2.18) para calcular a energia de ativação ( $E$ ) e o fator de frequência ( $s$ ). A expressão para  $E$  dada na equação (2.19) é estabelecida na variação experimental de  $T_m$  com as taxas de aquecimento linear  $\beta$ .

$$E = K_B \frac{T_{m_1} T_{m_2}}{T_{m_1} - T_{m_2}} \ln \left[ \frac{\beta_1 \left( \frac{T_{m_2}}{T_{m_1}} \right)^2}{\beta_2} \right] \quad (2.19)$$

Onde  $T_{m1}$  e  $T_{m2}$  são as temperaturas correspondentes as intensidades máximas das curvas de emissão TL para as taxas de aquecimento  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , respectivamente. O valor do fator de frequência  $s$  pode ser calculado substituindo o valor de  $E$  na equação (2.16).

$$s = \frac{E}{K_B} \exp \left[ \left( \frac{T_{m_2} \ln \frac{T_{m_2}^2}{\beta_2} - T_{m_1} \ln \frac{T_{m_1}^2}{\beta_1}}{T_{m_1} - T_{m_2}} \right) \right] \quad (2.20)$$

Em um método ligeiramente diferente, Hoogenstraaten [61], a partir da equação (2.18), sugeriu o uso de várias taxas de aquecimento para avaliar  $E$ . Uma relação linear é obtida entre  $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$  e  $1/K_B T_m$  como indicado abaixo:

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{E}{sK_B}\right) + \frac{E}{K_B T_m} \quad (2.21)$$

Das curvas de emissão obtidas para diferentes taxas  $\beta$  de aquecimento, traça-se o gráfico de  $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$  em função de  $1/T_m$  que dá uma reta de inclinação igual a  $E/K_B$ . A interseção com o eixo vertical dá o valor de  $\ln\left(\frac{sK_B}{E}\right)$ , tendo com isto os valores de  $E$  e  $s$ .

### 2.5.2. Método do ajuste da curva

Se o modelo que descreve um determinado pico de TL é supostamente conhecido, os parâmetros podem ser obtidos a partir da curva experimental através de um ajuste pelo método dos mínimos quadrados ou por outros métodos de minimização. O problema mais imediato é, naturalmente, a adequabilidade do modelo escolhido. Os picos de 1° ordem são bastante característicos, assimétricos e, não alteram sua posição com variações na população das armadilhas [55,62,63].

Antes de realizar um ajuste qualquer, é necessário, portanto obter informações que justifiquem o uso do modelo escolhido. Outra questão que deve ser levantada quanto aos ajustes é o princípio da superposição implicitamente adotado, ou seja, ao realizar os ajustes, procuramos representar as curvas TL de um cristal real como uma superposição de picos que se seguem um determinado modelo. Esse procedimento é justificável no caso de uma cinética de 1° ordem, pois,

uma vez que a taxa de recaptura é insignificante, as armadilhas podem ser consideradas não interagentes [55,62,63].

O ajuste foi realizado através do software *GlowFit* [63], este programa baseia-se no modelo de cinética de 1º ordem de Randall – Wilkins [40,39]. A intensidade TL do pico da curva TL é dada pela seguinte expressão:

$$I(T) = I_m \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT_m^2} \int_{T_m}^T \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (2.22)$$

Onde I é a intensidade do pico;

E (eV) é a energia de ativação;

$K_B$  é a constante de Boltzmann;

$T(t) = T_0 + \beta t(K)$  é o perfil de aquecimento linear;

$T_m$  e  $I_m$  são a temperatura e intensidade máxima do pico.

A integral é aproximada pela expressão

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \approx \frac{E}{k} \int_s^\infty x'^{-2} \exp(-x') dx' = \frac{E}{k} \frac{1}{x} E_2(x) \quad (2.23)$$

Onde

$$x = E/K_B T, \quad x' = E/K_B T', \quad \text{e } E_2(x) = \alpha(x) \exp(-x)$$

$$\alpha(x) = 1 - \frac{a_0 X + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + X^4}{b_0 X + b_1 X + b_2 X^2 + b_3 X^3 + X^4}$$

Então, a seguinte equação é usada para descrever um único pico de TL

$$I(T) = I_m \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \exp\left(\frac{E}{kT_m} \left(\alpha\left(\frac{E}{kT_m}\right) - \frac{T}{T_m} \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \alpha\left(\frac{E}{kT}\right)\right)\right) \quad (2.24)$$

Conforme mostrado na equação (2.24), a curva de TL é uma função não linear dos parâmetros de  $T_m$  e  $E$ . Para encontrar os melhores valores ajustados dos parâmetros do pico, um método iterativo deve ser usado. O software *GlowFit* é capaz de deconvoluir simultaneamente 10 picos. Uma função  $\chi^2$  deve ser definida e os parâmetros de menor ajuste são dados pelo valor mínimo da função  $\chi^2$  [55,62,63].

No software *GlowFit*, os resultados são apresentados na tela e armazenados no arquivo de relatório. O arquivo de relatório contém todas as informações importantes, como o fator de frequência, energia de ativação, a posição de temperatura no máximo do pico e as integrais de cada pico ajustado. O parâmetro que descreve a qualidade do ajuste, denominado Figura de Mérito (*Figure of Merit* (FOM)) também é armazenado no arquivo de relatório. A expressão da *FOM* é dada por [55,62,63]

$$FOM[\%] = \frac{\sum_i |y_i - y(x_i)|}{\sum_i y_i}$$

Onde  $y_i$  representa o conteúdo do canal  $i$ ,  $y(x_i)$  é o valor da função de ajuste no centro do canal  $i$ . O procedimento de montagem é repetido até o valor mínimo de *FOM* ser obtido. Além disso, um gráfico de resíduos, ou seja, das diferenças relativas entre valores medidos e ajustados em cada canal também é apresentado na tela [55,62,63].

## 2.6. ROTA SOL GEL PARA COMPOSTOS DE SILÍCIO

A química do processo sol-gel se baseia em reações de polimerização cujos precursores geralmente são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Um sol é uma dispersão de partículas coloidais na fase líquida que são pequenas o suficiente para permanecerem suspensas pelo movimento browniano. Um gel é um sólido que consiste em pelo menos duas fases: uma fase sólida que forma uma rede que aprisiona e imobiliza uma fase líquida [64-67]. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define um sistema coloidal como uma dispersão de uma fase em outra onde “*as moléculas ou partículas dispersas em um meio têm pelo menos em uma direção uma dimensão aproximadamente entre 1 nm e 100 nm*”.

O processo sol-gel também pode ser classificado em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado. A dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. Atualmente, a rota mais explorada utiliza precursores do tipo alcóxidos. Existem, disponíveis comercialmente, alcóxidos de titânio, zircônio, zinco, estanho, entre outros, sendo o alcóxido de silício o mais utilizado [65-67].

Apesar do termo alcóxido ser aplicável apenas a produtos obtidos a partir de álcoois, a sua utilização generalizou-se aos compostos do tipo



Independentemente do seu processo de obtenção. Onde

**M** – O átomo metálico ou não metálico

**R**- Radical orgânico

**n** – 1, 2, 3 ou 4

### 2.6.1. Aplicações da rota sol – gel

Através da rota sol-gel pode-se prever a formação de diferentes materiais, derivados tanto do sol, como do gel: monólitos, filmes finos, filme de xerogel e fibras cerâmicas, que podem ser empregados na manufatura de diversos produtos [64-67].

Monólitos: componentes ópticos, super isolantes transparentes e vidro com muito baixa expansão térmica.

Fibras: reforços em materiais compostos e têxteis refratários

Filmes finos e revestimentos: é possível encontrar aplicações para produzir revestimentos ópticos, protetores ou porosos.

Compósitos: produção de géis com materiais hospedeiros, tais como partículas metálicas ou orgânicas.

## **2.7. Etapas do processo sol – gel**

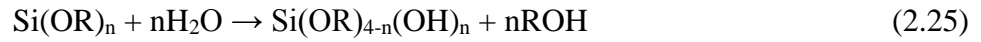
O processo sol-gel pode ser resumido nas seguintes etapas [65-67]:

- (i) Síntese do "sol" por meio da hidrólise e condensação dos alcóxidos;
- (ii) Formação do gel por policondensação para formar ligações Si-O-Si;
- (iii) Envelhecimento onde a condensação continua dentro da rede do gel, muitas vezes encolhendo-a e resultando em expulsão de solvente.
- (iv) Secar o gel para formar um "xerogel";
- (v) Remoção de grupos M-OH de superfície através da calcinação em alta temperatura.

### **2.7.1. Hidrólise e condensação**

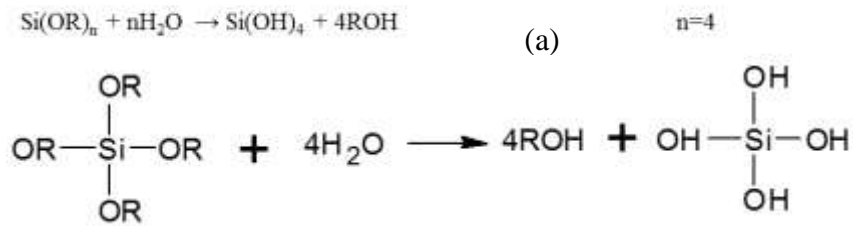
O processo sol – gel inicia-se com a preparação de uma solução inicial, contendo os precursores alcóxidos, água, álcool, bem como um catalisador. Na síntese da sílica um dos precursores mais utilizados no processo sol – gel é o TEOS, imiscível em água, justificando-se, assim, a necessidade de utilizar um solvente alcoólico, que funciona como agente homogeneizante [67].

A hidrólise do alcóxido metálico dá origem à formação de grupos hidróxido, os quais constituem locais de ligação privilegiados durante as reações de condensação. Na reação de hidrólise há um ataque nucleófilo de oxigênio da água no átomo de M (M=Si), ocorrendo a substituição parcial ou total dos grupos OR por a substituição por grupos OH de acordo com a reação [65-69]:



Dependendo da quantidade de água presente, a hidrólise pode se processar até o final, de forma que todos os grupos OR são substituídos por OH (Figura 2.8(a)), ou parar enquanto o precursor está parcialmente hidrolisado (Figura 2.8(b)) [65-69].

### Hidrólise completa do TEOS



### Hidrólise incompleta do TEOS

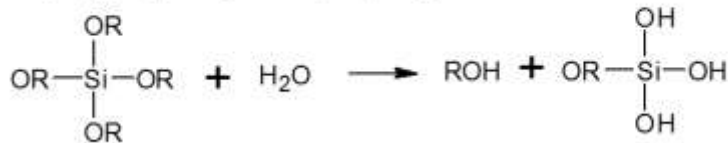
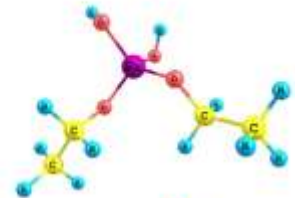
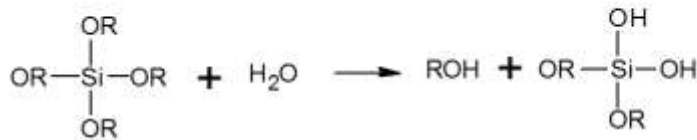
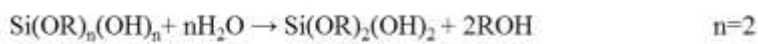
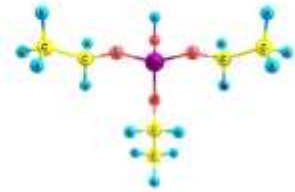
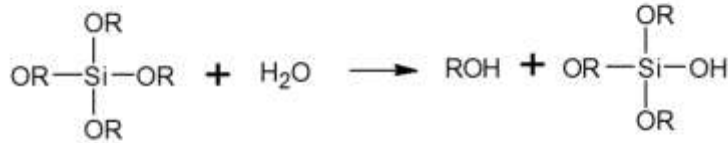
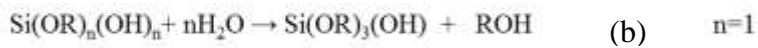
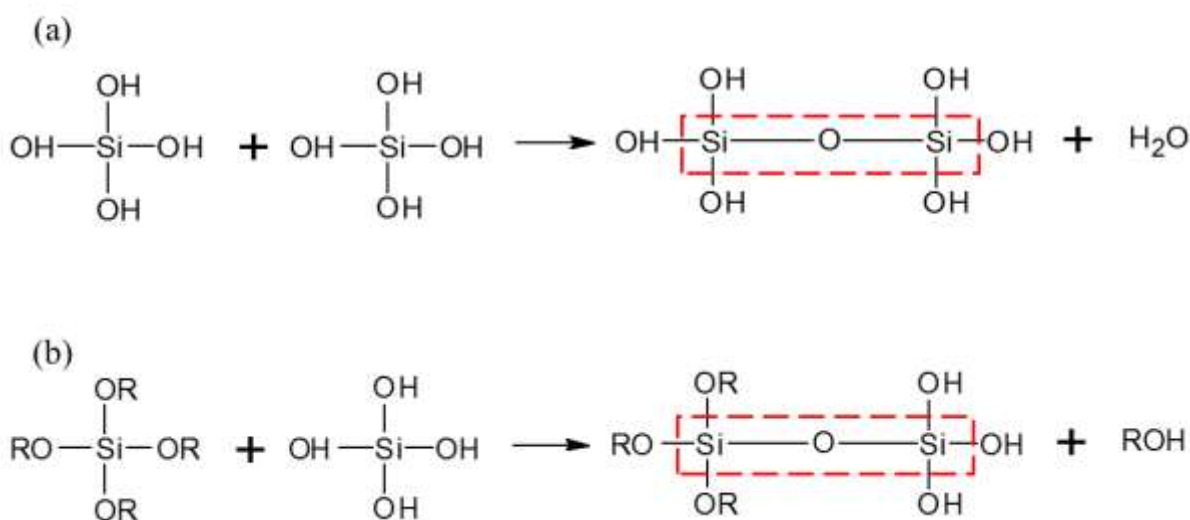


Figura 2.8: Esquema ilustrativo da reação de hidrólise (a) completa ou (b) incompleta no processo sol-gel. Figura elaborada pelo autor.

A segunda etapa do mecanismo reacional do processo sol – gel corresponde à etapa da condensação, no qual os grupos silanóis (Si-OH) se ligam formando uma ligação do tipo siloxano (Si-O-Si), liberando – se água (Figura 2.9(a)) ou álcool (Figura 2.9(b)) [65-69].

Tais reações podem continuar pelo processo de polimerização do alcóxido, resultando em um polímero ramificado porque o monômero Si(OR)<sub>4</sub> é tetrafuncional. Por outro lado, sob certas condições, como baixa concentração de água, as reações de hidrólise incompleta podem capacitar a condensação, resultando em cadeias poliméricas com braços relativamente pequenos [65-69].

### Condensação do TEOS



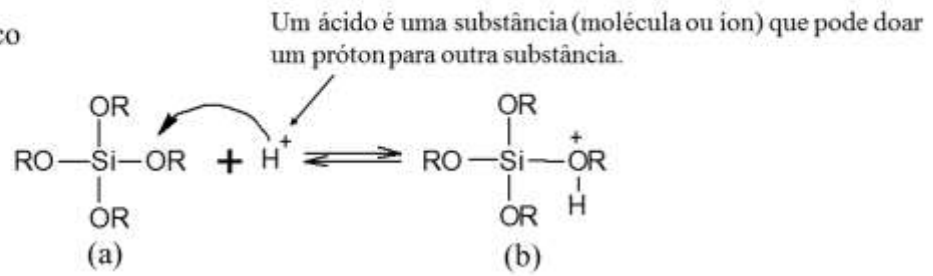
**Figura 2.9: Esquema ilustrativo da reação de condensação com (a) liberação de molécula de água ou (b) álcool no processo sol-gel. Figura elaborada pelo autor.**

Além do mais, a hidrólise pode ocorrer sem adição de catalisadores, mas é mais rápida e completa quando estes são utilizados. No Esquema 1(a) tem-se as reações de hidrólise do TEOS. Sabe-se que a cinética das reações de hidrólise e condensação depende fortemente do pH da solução. Ao pH ácido, o grupo alcóxido (etóxi) poderia ser protonado, de modo que uma molécula de água pudesse reagir com o silício e realizar uma substituição nucleofílica com um desses grupos, liberando assim uma molécula de álcool (etanol) e gerando um grupo silanol (Si-OH) (Esquema 1(c)). Estas reações são relativamente lentas em meio ácido, considerando as espécies intermediárias e a sua estabilidade. No entanto, a cinética dessas reações também é fortemente dependente do grupo –OR [65,70-72]. No entanto, em meio neutro ou alcalino, a reação envolve o ataque nucleófilo de um grupo silanol desprotonado, formando a ligação em ponte silício-oxigênio (Si-O<sup>-</sup>).

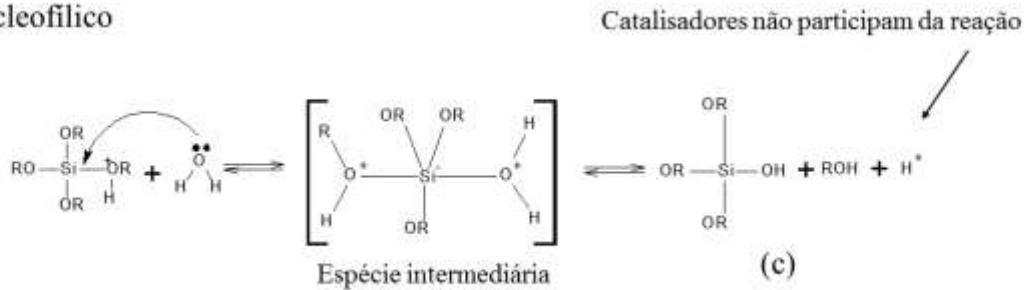
Esquema 1: Reação de hidrólise na rota sol-gel.

Quando o catalisador for ácido a reação de hidrólise ocorre em duas etapas :

Ataque eletrofílico



Ataque nucleofílico



A etapa final do processo sol-gel corresponde ao processo de secagem do gel. Esse processo, ocorre quando os líquidos presentes nos poros são removidos da estrutura por evaporação do solvente provocando o encolhimento da rede. Além da diminuição no tamanho dos poros com o processo de secagem, a resistência do gel aumenta. Ao gel seco sob condições normais de temperatura e pressão dá-se o nome de xerogel, enquanto que o gel seco acima de uma pressão crítica tem o nome de aerogel. Neste tipo de estrutura, o volume dos poros não diminui, mas aumenta, diferenciando-se desse modo da estrutura do xerogel [65,68,69].

## 2.8. Fatores que influenciam o processo sol – gel

O processo sol-gel permite o controle rigoroso da homogeneidade e das características estruturais dos materiais obtidos mediante a escolha criteriosa das condições de reação. Os parâmetros que podem influenciar as reações de hidrólise e condensação, são [65-72]:

- Tipo de precursor;
- A razão  $H_2O/TEOS$ ;
- O tipo de catalisador;
- O tipo de solvente;
- A temperatura;
- pH.

O tipo de precursor utilizado influencia a reação principalmente por efeitos indutivos e estéricos. Os fatores estéricos são os que influenciam a estabilidade hidrolítica desses compostos, de forma que qualquer ramificação do grupo alcóxido ou aumento do tamanho da cadeia diminui a taxa de hidrólise dos alcoxilanos. Já os efeitos indutivos dos substituintes ligados ao átomo de silício podem estabilizar ou desestabilizar estados de transição durante as reações de hidrólise e condensação [65-67].

A razão molar  $H_2O/TEOS$  é um dos parâmetros de processamento mais importantes no processo sol-gel, já que a quantidade de água disponível para a hidrólise tem uma influência muito grande no tempo de gelificação, ou seja, quanto maior a quantidade de água menor será o tempo de gelificação. Em geral, o aumento da quantidade de água favorece a reação de hidrólise [65-72].

O pH é um dos fatores determinantes nas modificações dos mecanismos de hidrólise e condensação do TEOS, que se traduzem em alterações na microestrutura e nas propriedades dos géis. Assim, para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, a hidrólise é muito incompleta e a solubilidade da sílica é muito baixa, ocorrendo preferencialmente reações de condensação entre espécies neutras e grupos silanol protonados, pertencentes a monômeros ou a grupos terminais de oligômeros. Neste caso, tem-se uma rede pouco ramificada de cadeias lineares, pois a formação e agregação das primeiras partículas em solução ocorre em simultâneo, fazendo com que o crescimento por adição de monômeros pouco contribua para o aumento das dimensões das partículas [65-72].

No caso de os valores de pH estarem acima do ponto isoelétrico, mas ainda com catalise ácida ( $pH < 7$ ), o aumento da concentração de  $OH^-$  (aumento de pH) provoca um aumento da

velocidade de condensação, e conseqüentemente, o crescimento de partículas ocorre por adição contínua de espécies, de menor peso molecular, a espécies mais condensadas. Assim, formam-se cadeias ramificadas e redes com elevada densidade de ligações cruzada [65-72], ocasionando uma estrutura com partículas aglomeradas, como, pode-se observar na Figura 4.6 e 4.7.

Finalmente, e à medida que o pH aumenta ( $\text{pH} > 7$ ), ocorre a formação de géis com microestruturas formadas por partículas coloidais de grandes dimensões, tanto maior quanto maior for o pH, e com largos interstícios entre elas. Este facto ocorre porque, com o aumento do pH, aumenta o tamanho das partículas em grande parte devido à adição de monômeros às partículas mais condensadas e não por agregação destas [65-72].

A hidrólise pode ocorrer sem adição de catalisadores, mas é mais rápida e completa quando estes são utilizados. Os catalisadores minerais, como o HCl, e a amônia são os mais usados, mas também se podem utilizar ácido acético, ácido fluorídrico. A extensão da reação de hidrólise é muito influenciada pela força e concentração do catalisador ácido ou básico [65-72]. Em nosso trabalho, utilizamos como catalisador o hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). O catalisador acelera a reação, mas não altera a composição química dos reagentes e produtos envolvidos.

Além disso, o próprio solvente é importante na homogeneização da mistura reacional, especialmente no início da reação. A polaridade, momento dipolar, viscosidade e o comportamento prótico ou aprótico do solvente podem influenciar também as taxas de reação e, conseqüentemente, a estrutura do material final. Por fim, a temperatura tende a acelerar todos os processos, seja uma gelificação ou uma precipitação [65-72].

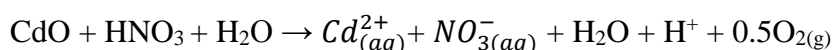
---

## ***CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA***

---

### 3.1 - PREPARAÇÃO DO SILICATO DE CÁDMIO (CdSiO<sub>3</sub>)

No presente trabalho, o silicato de cádmio (CdSiO<sub>3</sub>) foi produzido via rota sol-gel. Para a produção dos pós cerâmicos, foram utilizados como precursores o óxido de cádmio (CdO) e o tetraetoxissilano (TEOS, (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)). Na produção do CdSiO<sub>3</sub>, duas soluções foram preparadas separadamente. Primeiramente, na solução 1, 0,0053 mol de CdO foram dissolvidos em 5 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) em temperatura ambiente. Para garantir uma completa dissolução deste reagente, manteve-se a solução sob constante agitação magnética durante 15 minutos. Em seguida, água destilada foi adicionada a solução. Na solução 1 ocorre a dissolução do precursor,



Na solução 2, misturou-se 0,0053 mol de TEOS em 5 ml de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) sob constante agitação magnética durante 15 minutos. Em seguida, água destilada foi adicionada a solução para promover a hidrólise do TEOS.

Essas duas soluções (solução 1 e a solução 2) foram misturadas e homogeneizadas (solução 3) durante quatro horas formando o sol (para pH 1,0, e 3,0) a 80 °C ou durante duas horas (para pH 7,0, 10,0 e 12,0) à temperatura ambiente até formar um gel. Este sol se encontrava em meio ácido cujo valor do pH era igual a 1,0. O meio torna-se ácido devido a uma alta concentração de H<sup>+</sup>. Para ajustar o pH (3,0, 7,0, 10,0 ou 12,0), utilizou-se hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH). O gel obtido foi em seguida secado em estufa a 100 °C durante 24h, formando um xerogel que então, foi pré-calcinado a 400 °C durante 3h devido a sua natureza higroscópica. Estes produtos foram calcinados a temperaturas entre 700 °C - 1000 °C durante 1h, 2h, 3h ou 4h. Os parâmetros de síntese utilizados na produção do CdSiO<sub>3</sub> pela rota sol-gel estão listados na Tabela 3.1.

<b>Parâmetros de síntese</b>	
<b>pH</b>	1,0, 3,0, 7,0, 10,0 e 12,0
<b>Tempo de calcinação (h)</b>	1, 2, 3 e 4
<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>	700, 800, 900 e 1000

A razão molar H<sub>2</sub>O/TEOS é um dos parâmetros de processamento mais importantes no processo sol-gel, pois influencia fortemente a cinética de hidrólise e de gelificação. O aumento do valor da razão molar (H<sub>2</sub>O/TEOS) produz um aumento da taxa de hidrólise, quer se utilize um

catalisador ácido ou básico. Valores mais altos de  $H_2O/TEOS$  fazem com que a hidrólise dos monômeros seja mais completa antes que ocorra condensação, ou seja, para quantidades elevadas da razão molar ( $H_2O/TEOS$ ), o tempo de gelificação diminui [65-69], então, a razão molar  $H_2O/TEOS$  utilizada foi 30. A Figura 3.1 ilustra uma representação esquemática de todo procedimento experimental para a produção do  $CdSiO_3$ .

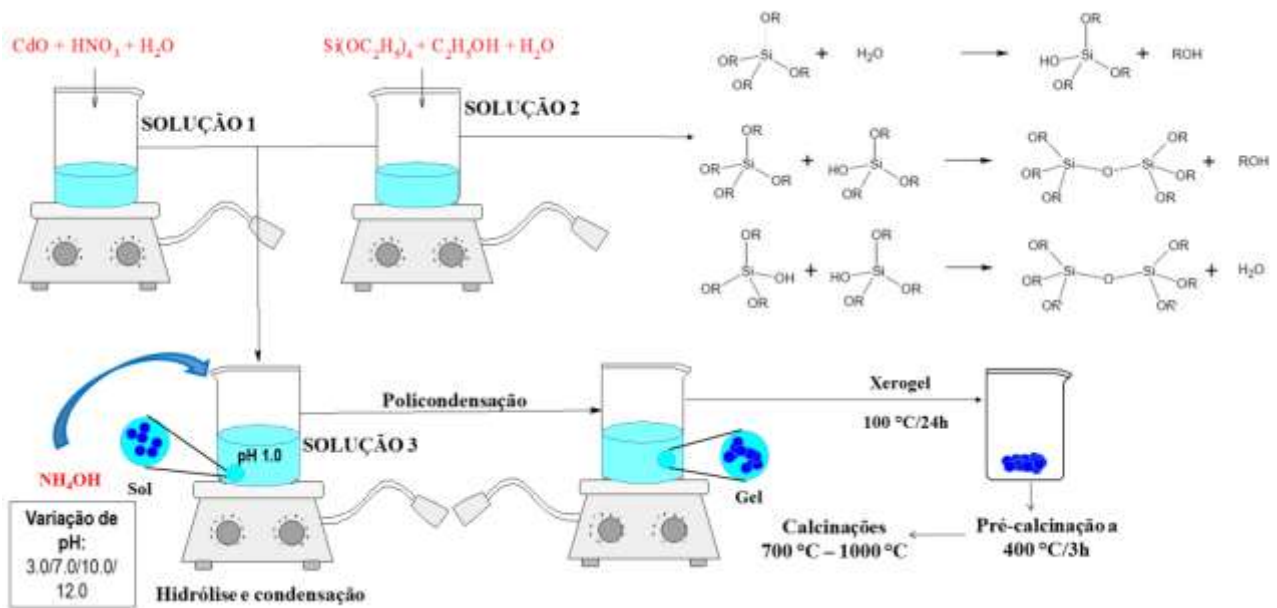


Figura 3.1: Fluxograma da síntese do  $CdSiO_3$  via rota sol-gel. Figura elaborada pelo autor.

## 3.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

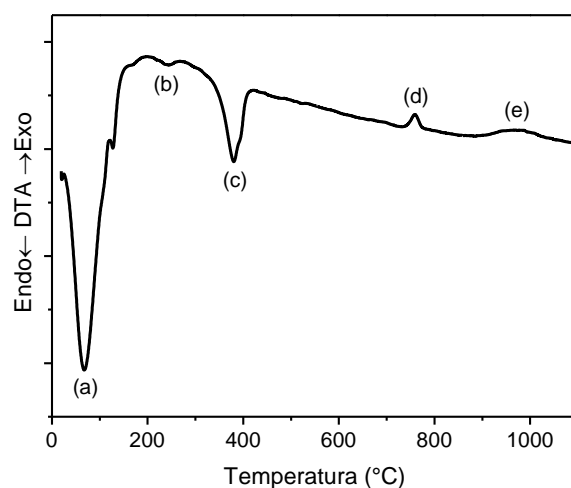
### 3.2.1 - *Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG)*

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [74,75]. A Tabela 3.2 ilustra as técnicas mais utilizadas e as respectivas propriedades físicas associadas a cada uma delas. Dentro desse conjunto de técnicas, as que foram utilizadas neste trabalho: Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Termogravimetria (TG).

**Tabela 3.2: Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas em análise térmica.**

<b>Técnica</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Propriedade</b>	<b>Uso</b>
<b>Análise Termogravimétrica</b>	TG	Massa	Decomposição
<b>Análise Térmica Diferencial</b>	DTA	Temperatura	Mudança de fase Reações
<b>Calorimetria Exploratória Diferencial</b>	DSC	Entalpia	Capacidade de Calor Mudança de fase Reações Calorimetria
<b>Análise Termomecânica</b>	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas Expansão

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Em geral, os eventos endotérmicos podem estar associados a fusão, sublimação, vaporização, desidratação, entre outros. Já a cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [74,75]. A Figura 3.2, ilustra uma curva genérica para o experimento de DTA, onde é possível visualizar os eventos térmicos descritos.



**Figura 3.2: Curva genérica de um experimento de DTA: (a), (b) e (c) Reação endotérmica e (d) e (e) Reação exotérmica. Figura elaborada pelo autor.**

De acordo com a Confederação Internacional para Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), a técnica termoanalítica conhecida como termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Os principais eventos medidos nesta técnica são evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, entre outros. A análise da medida de TG permite avaliar a estabilidade térmica da amostra [74,75].

As técnicas de DTA/TG foram utilizadas para determinar a melhor temperatura para calcinação. As medidas de DTA/TG foram realizadas simultaneamente, e neste trabalho foram feitas com o xerogel do  $\text{CdSiO}_3$  pré-calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ . O equipamento utilizado foi o NETZSCH STA 449 F1 Júpiter disponível no MULTLAB-UFS.

### 3.2.2 - Difractometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma ferramenta importante para se conhecer informações estruturais do material. A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Quando um feixe de raios X incide num material, os raios X são espalhados em todas as direções. A maior parte da radiação espalhada sofre interferência destrutiva, enquanto que os raios X incidentes em certos planos cristalográficos sofrem interferência construtiva caracterizando então a difração (Figura 3.3) [76,77].

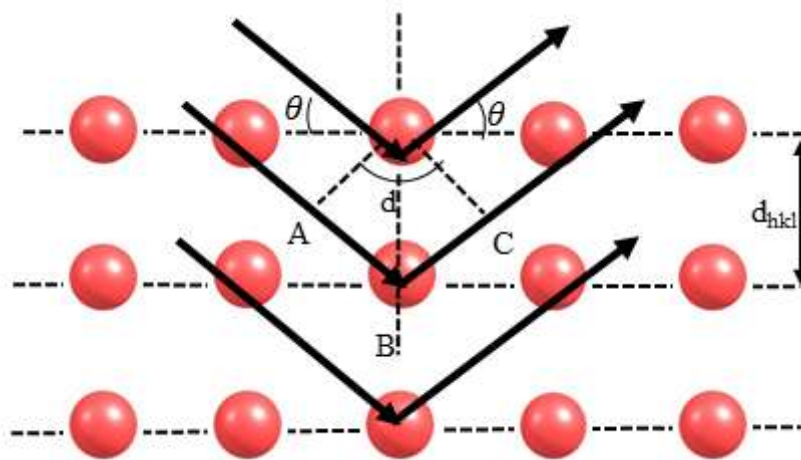


Figura 3.3: Ilustração da difração de raios X por um cristal. Figura elaborada pelo autor.

Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que a lei de Bragg (equação 3.1) seja obedecida

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \quad (3.1)$$

onde  $n$  é um inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da fonte de raios X,  $d_{hkl}$  o espaçamento entre os planos cristalográficos ( $hkl$ ) no cristal (definido pelos índices de Miller,  $h$ ,  $k$  e  $l$ ) e  $\theta$  o ângulo entre o feixe de raios X e os planos cristalográficos [76,77].

A técnica de difração de DRX foi utilizada para verificação das fases presentes nas amostras produzidas. Os difratogramas de raios X (método em pó) dos materiais foram registrados através do difratômetro de raios X da marca Rigaku RINT 2000/PC, pertencente ao Departamento de Física da UFS. Os difratogramas dos pós cerâmicos foram obtidos usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418740\text{\AA}$ ) em modo de varredura contínua com taxa de  $1^\circ/\text{min}$ . e em modo *step-scan* com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 10 s, no intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ . Para a análise qualitativa das fases detectadas

utilizou-se o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA*).

### **3.2.3 - Refinamento Rietveld**

O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal [78-80].

O modelo estrutural adaptado por Rietveld [78-80] inclui vários tipos de parâmetros, entre o qual foi utilizado: parâmetros da estrutura cristalina. Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária; os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos ( $\alpha,\beta,\gamma$ ) entre os vetores. Os parâmetros do perfil das reflexões englobam: a largura das reflexões e a forma do pico. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratogramas observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural [78-80].

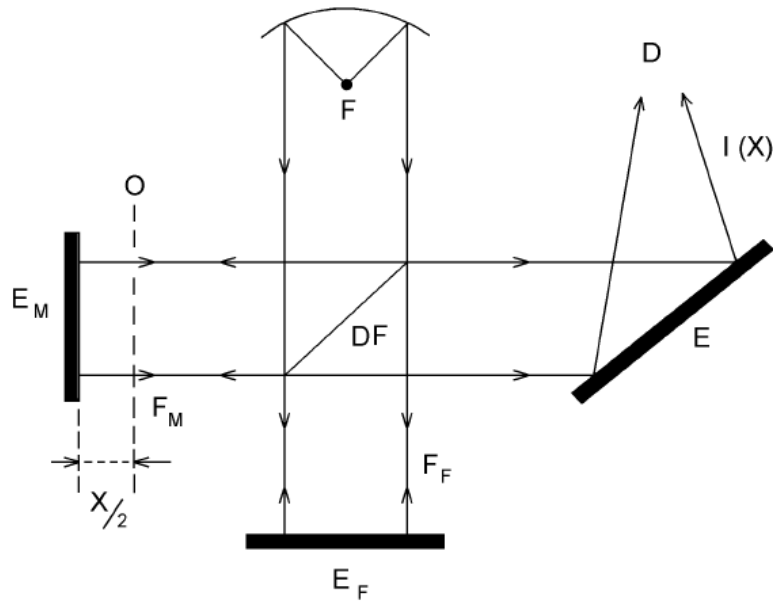
Desta forma, o método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases. O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais. No ajuste por parâmetros fundamentais de difração de raios X, o método de Rietveld considera: o comprimento e a largura das fendas de incidência e divergência; o comprimento e a largura da fonte, entre outros [78-80].

No presente estudo, o refinamento estrutural dos parâmetros de rede e as posições atômicas da fase cristalina obtida utilizou-se o método de Rietveld através do aplicativo Fullprof [80] utilizando a função Pseudo-Voigt [78-80].

### 3.2.4 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

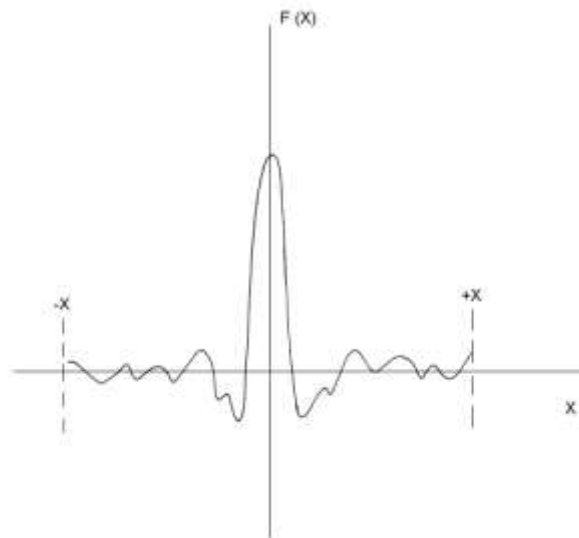
A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica muito útil para fornecer informações sobre a estrutura molecular de um composto, como por exemplo, a determinação de grupos funcionais. Os espectros de FTIR fornecem informação sobre as estruturas moleculares específicas presentes. Quando um material é excitado com fótons na região do infravermelho, a radiação infravermelha (IR) absorvida geralmente excita moléculas para um estado vibracional mais alto. O comprimento de onda da luz absorvida por uma determinada molécula é uma função da diferença de energia entre os estados vibratórios em repouso e excitado. Os comprimentos de onda que são absorvidos pela amostra são característicos da sua estrutura molecular. A FTIR consiste, basicamente, na geração de um interferograma, utilizando-se de um interferômetro tipo Michaelson. Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma [81-83].

A Figura 3.4 apresenta o esquema de um interferômetro típico, tipo Michelson. A radiação, proveniente da fonte F, atinge o detector D, após percorrer o caminho óptico indicado. A vista esquemática do espectrômetro de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR) é mostrada na Figura 3.4. Para propiciar tal percurso, uma lâmina fina, de faces paralelas, denominada divisor de feixe (“*beam-splitter*”), DF, é colocada num ângulo de  $45^\circ$  em relação aos espelhos  $E_F$  e  $E_M$ , respectivamente, espelho fixo e espelho móvel. O material com que é fabricado e a espessura do divisor de feixe, DF, são escolhidos de modo que seu poder de transmissão seja sensivelmente igual ao de reflexão na região de interesse, no infravermelho. Assim, o feixe proveniente da fonte é dividido em dois:  $F_F$  e  $F_M$  que têm aproximadamente a mesma intensidade. De acordo com o esquema da Figura 3.4, o feixe  $F_F$  é refletido pelo espelho  $E_F$ , e o feixe  $F_M$  pelo espelho  $E_M$ . Um dispositivo permite conhecer a distância  $X/2$  deste plano, relativamente ao plano O, simétrico ao espelho  $E_F$  em relação ao divisor do feixe [81-83].



**Figura 3.4: Esquema de um interferômetro de Michelson. Figura extraída da referência [83].**

Após as reflexões nos espelhos  $E_F$  e  $E_M$ , os feixes  $F_F$  e  $F_M$  são recombinados no divisor de feixe, dando origem a um interferograma, como o representado na Figura 3.5 No interferograma, a interferência construtiva (máximo) corresponde a uma situação na qual os caminhos ópticos dos feixes  $F_F$  e  $F_M$  são idênticos (em fase). A interferência destrutiva, por outro lado, se apresenta quando os feixes estão fora de fase [81-83].



**Figura 3.5 Interferograma. Figura extraída da referência [83].**

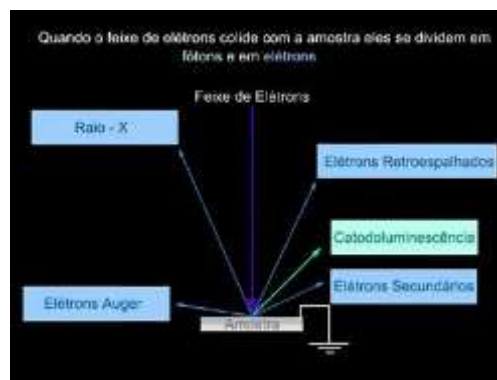
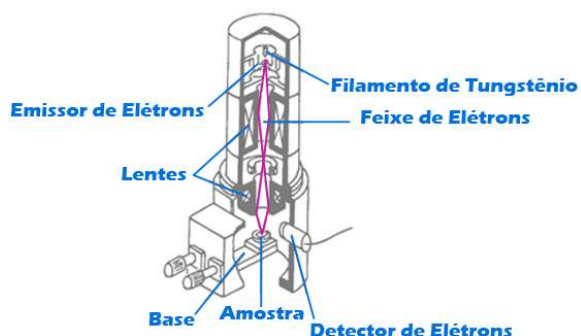
O espectro de absorção no infravermelho, neste trabalho, foi obtido usando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. Este tipo de equipamento faz uso de um interferômetro para manipular a energia enviada à amostra. Essa energia atravessa um divisor de

feixes formado por um espelho posicionado em um ângulo de  $45^\circ$  em relação à fonte de energia, de modo que o feixe incidente se divide em dois feixes perpendiculares que serão refletidos por um espelho estacionário e um espelho móvel. Quando esses dois feixes retornam ao divisor de feixes, eles se recombinaem causando interferências construtivas e destrutivas. Os padrões de interferências observados originam o interferograma, que é um sinal complexo que contém toda a energia proveniente da fonte em forma de ondas cujas frequências formam o espectro infravermelho. Portanto, o feixe gerado pela recombinação atravessa a amostra, de modo que a amostra sofre um processo de absorção. Logo, o sinal do interferograma modificado que chega ao detector contém informações sobre a quantidade de energia absorvida em cada frequência pela amostra. Esse interferograma final apresenta um espectro no domínio temporal, de modo que é necessário utilizar a operação matemática conhecida como transformada de Fourier (FT) para converter o espectro no domínio da frequência.

A técnica de FTIR foi usada para determinar a adsorção e eliminação de moléculas orgânicas nas amostras tratadas termicamente. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais foram registrados no intervalo de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , em pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier de modelo Spectrum 100 (Perkin Elmer).

### ***3.2.5 -Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio (W) operando numa faixa de tensões de aceleração de  $0,5$  a  $30\text{ kV}$ , que é controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, conforme a Figura 3.6, incide sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.), os quais são captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal [84,85].



**Figura 3.6:** (a) Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura e (b) Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra. Figura extraída da referência [86].

Em um microscópio eletrônico de varredura, a exploração da superfície da amostra é feita utilizando um feixe de elétrons focalizado. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Para serem detectados, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo [84,85].

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra [84,85].

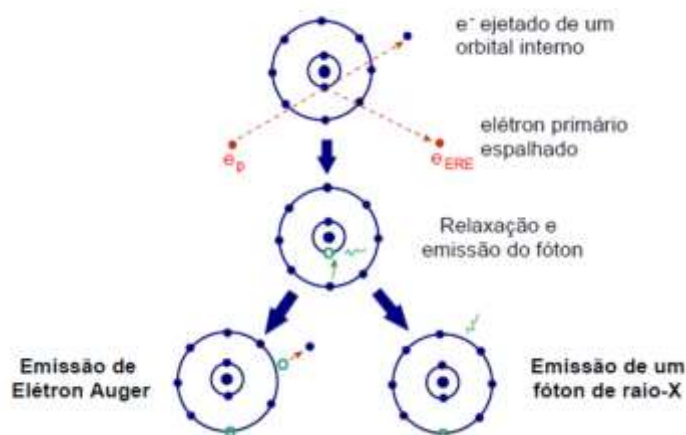
As medidas de MEV foram utilizadas para analisar a morfologia, o tamanho e o grau de aglomeração das amostras produzidas. Como o  $\text{CdSiO}_3$  não é um condutor de corrente elétrica, as amostras preparadas foram previamente metalizadas com ouro. As medidas de MEV foram realizadas em um microscópio Philips, modelo XL 30 FEG no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de materiais (DEMa) da Universidade de São Carlos (UFScar).

### **3.2.6 - Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia**

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foi utilizada para a análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras produzidas. Uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de

caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento [84,85,87].

As energias dos elétrons nas camadas externas são altamente definidas com valores característicos para cada átomo. A diferença de energia na transição de camadas mais externas para camadas mais internas, é também característica de cada átomo e pode ser liberada de duas maneiras, conforme representado na Fig. 3.7 A energia do fóton de raios X emitido é uma função dos níveis de energia do átomo. Como o nível de energia dos átomos são bem definidos e característicos de cada tipo de átomo, a energia do fóton de raios X é específica de cada elemento e contém as informações sobre a composição química de cada espécie. Como o espectro total de raios X coletado é formado pela radiação característica e, como a radiação característica fornece as principais informações sobre a composição da amostra, a separação da radiação contínua é um importante procedimento para a quantificação da composição da amostra [84,85,87].



**Figura 3.7: Representação esquemática da ionização de uma camada interna e subsequente desexcitação por transições dos elétrons. Figura extraída da referência [87].**

As medidas de EDX foram utilizados para identificar os elementos contido nas amostras. Inicialmente uma amostra de um padrão com composição conhecida é analisada, então os parâmetros de energia do instrumento são calibrados de forma que as posições de energia encontradas para os elementos constituintes concorde com os valores teóricos. Normalmente, a calibração é executada em dois pontos: para um elemento com uma energia alta (Sn) e para um elemento com uma baixa energia (Cu). O porta amostra e o filme utilizado para analisar o CdSiO<sub>3</sub> é feito de polietileno e mylar,

respectivamente. As medidas de EDX foram realizadas no equipamento Shimadzu EDX-7000 no laboratório de preparação e caracterização de materiais (LPCM).

### 3.2.7 - Absorção óptica (AO)

A absorção óptica (AO) é a técnica mais fundamental no estudo das propriedades ópticas dos materiais. De maneira geral, quando um feixe de luz monocromática atravessa uma solução, parte da luz pode ser absorvida pela solução, transmitida através do material e ainda espalhada em vários ângulos diferentes. A absorção de luz depende basicamente da concentração das moléculas absorventes e da espessura da solução – caminho óptico. Mais de uma destas possibilidades podem acontecer simultaneamente [88-90].

Para um fluxo de feixe incidente de fótons ( $I_0$ ), a conservação de energia requer que a soma das intensidades dos feixes absorvido ( $I_A$ ), transmitido ( $I_T$ ) e refletido ( $I_R$ ) seja igual ao do feixe incidente, portanto:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R \text{ ou } 1 = A + T + R$$

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

Lambert [88] observou a relação entre a transmissão de luz e a espessura da camada do meio absorvente. Quando um feixe de luz monocromática, atravessava um meio transparente homogêneo, cada camada deste meio absorvia igual a fração de luz que atravessava, independentemente da intensidade da luz que incidia. A partir desta conclusão foi enunciada a seguinte lei:

*" A intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente "*.

Esta lei pode ser expressa pela seguinte equação:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

onde  $I$  é a intensidade da luz transmitida,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente,  $\alpha$  é denominada o coeficiente de absorção que depende do meio e  $l$  é a espessura do meio analisado.

A energia de *bandgap* ( $E_g$ ) foi determinada pelo método proposto por Wood e Tauc [91]. De acordo com estes autores, o  $E_g$  está associado com a absorvância e a energia do fóton pela seguinte equação:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} \approx (h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

Em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia do fóton, e  $n$  é uma constante que depende do tipo de transição entre bandas. Conhecendo-se o coeficiente de absorção  $\alpha$ , o *bandgap* do material pode ser estimado pela equação 3.2. Os valores possíveis são  $n = 1/2, 2, 3/2$  ou  $3$  para transições diretas permitidas ou proibidas, ou transições permitidas ou proibidas indiretas, respectivamente. De acordo com a literatura o  $\text{CdSiO}_3$  tem transição permitida direta [92-94]. De fato, considerando essa informação, os valores do  $E_g$  do  $\text{CdSiO}_3$  foram calculados com base em  $n = 1/2$  para uma transição direta, equação (3.2), e extrapolando a porção linear da curva.

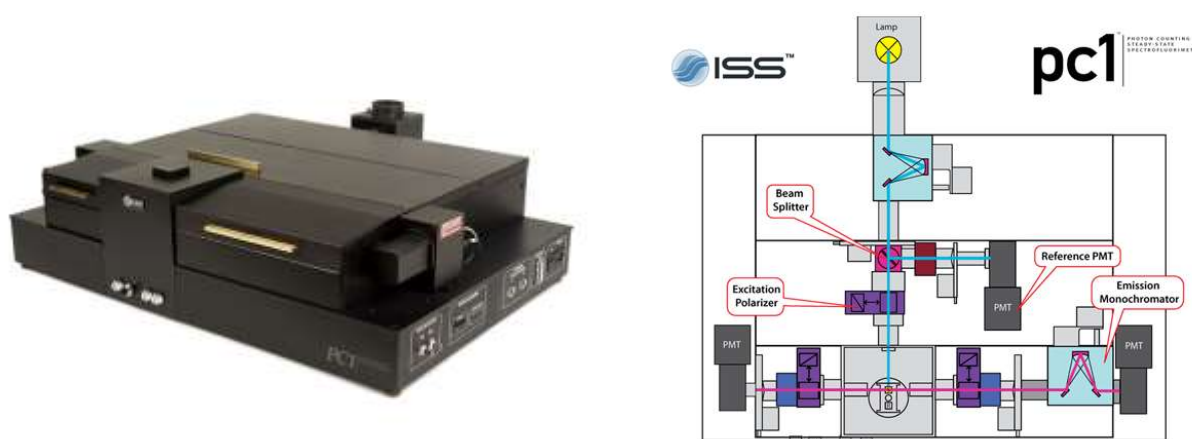
Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de transmitância óptica e reflectância difusa para a obtenção dos espectros de absorção óptica dos pós produzidos. As medidas de transmitância foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 100 scan, UV-Visible da Varian. Neste tipo de medida, o intervalo de maior interesse foi à região ultravioleta. Para medir nesta região, cubetas de quartzo foram utilizadas devido a sua transparência à radiação ultravioleta. O preparo das suspensões foi feito utilizando um ultrassom de ponta. Suspensões de concentração 3:1 de soluto/solvente foram preparadas, utilizando como solvente água ultra pura. Os espectros de absorção óptica foram medidos de 190 a 800 nm.

### **3.2.8 - Fotoluminescência (PL)**

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton emitido pela amostra está intimamente relacionada com o material que a compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica. Como os elétrons excitados estão em uma posição instável, eles podem fazer uma transição para um nível de energia mais baixa a fim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética. O fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos de cada material radiante que é, em primeira aproximação, independente da excitação [95-96].

Existem dois tipos de processos radiativos de emissão: a fluorescência e a fosforescência. Denomina-se fluorescência ao processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins e de fosforescência o que envolve estados de multiplicidades de spins diferentes. As regras de seleção espectroscópicas mostram que transições envolvendo estados com mesma multiplicidade de spin são permitidas, enquanto que as que envolvem multiplicidades de spins diferentes são proibidas, segundo este mesmo critério. Entretanto, deve-se destacar que o fato das transições serem permitidas por multiplicidade de spin não garante que estas sejam permitidas, já que existem outros critérios para isto. Uma transição deve também ser permitida por simetria. Estas regras de seleção valem tanto para a espectroscopia de absorção quanto de emissão [95-96].

A Figura 3.8 apresenta o esquema de um espectrofluorímetro. Um espectrofluorímetro é, em geral, composto por dois monocromadores, um de excitação e um de emissão, um sistema de excitação (que é uma lâmpada de xenônio de 300 W) e um sistema de detecção (que é um tubo fotomultiplicador). A luz proveniente da fonte é focalizada sobre a amostra através de um conjunto de lentes e filtros. A radiação emitida pela amostra é coletada por um conjunto de lentes que a direciona para um monocromador, que faz a varredura do espectro ao longo da faixa de comprimento de onda de interesse. O sinal luminoso é convertido em sinal elétrico por meio de uma fotomultiplicadora. Após isto, o sinal elétrico vindo da fotomultiplicadora é aplicado a um contador de carga que o relaciona com os fótons recebidos. A saída é normalmente apresentada em forma gráfica e armazenada digitalmente. Nas medidas realizadas no modo de emissão, o sistema de captação da luz emitida foi feito através de uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro da *Ocean Optics* (HR2000). Nesse tipo de medida, o comprimento de onda de excitação foi fixado em 260 nm.



**Figura 3.8:** (a) Espectrofluorímetro PC1 utilizado nas medidas de fotoluminescência e (b) esquema de funcionamento e obtenção dos dados no espectrofluorímetro PC1. Figura extraída da referência [97].

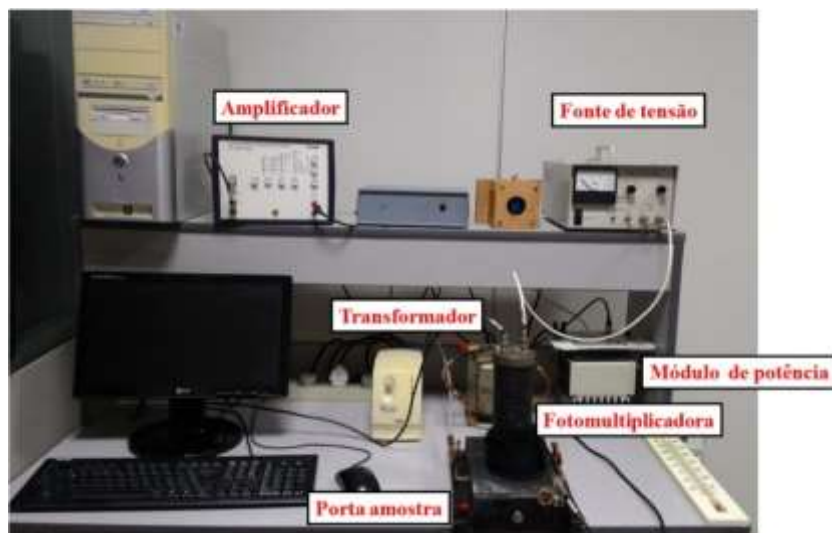
A técnica de PL foi utilizada para verificar a emissão intrínseca do  $\text{CdSiO}_3$  e identificar novos centros luminescentes que possam ter sido criados com a variação do pH durante a síntese. As medidas foram realizadas no modo de emissão (excitação fixa), usando um espectrofluorímetro *ISS PCI*, com uma lâmpada de Xenônio de 300 W e fendas de 2 mm. Nas medidas realizadas no modo de emissão, o sistema de captação da luz emitida foi feito através de uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro da Ocean Optics (HR2000). Nesse tipo de medida, o comprimento de onda de excitação foi fixado em 260 nm. O ângulo entre a amostra e o feixe incidente foi fixado em 34°.

As medidas ópticas na região Ultravioleta e Ultravioleta de Vácuo (UV-VUV) foram realizadas utilizando o suporte experimental da linha de luz TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (propostas TGM#13493, TGM#15218, TGM#17070, TGM#18991, TGM#20150249). Para que se possa obter um espectro de boa qualidade nessa faixa de excitação é necessária uma fonte de excitação intensa e ajustável. A radiação síncrotron preenche esse requisito.

### **3.2.9 - Termoluminescência (TL)**

Neste trabalho as medidas de TL foram realizadas para avaliar a natureza e a densidade dos defeitos na estrutura do  $\text{CdSiO}_3$ , de maneira a complementar a formulação do mecanismo luminescente. A Figura 3.9 apresenta uma ilustração do aparato utilizado nas medidas TL. Todas as medidas TL foram realizadas no intervalo de temperatura de 25 °C a 400 °C. O método de aquecimento consiste em colocar a amostra sobre uma prancheta de platina de alta resistência, que é alimentada por uma fonte de corrente elétrica, cuja intensidade é governada por um controlador de temperatura, através de um termopar tipo J, soldada a prancheta de platina.

A fotomultiplicadora faz a coleta da luminescência transformando-a em um sinal elétrico, cuja resposta é transmitida ao computador. A fotomultiplicadora (EMI QB9789) opera com uma fonte de alta tensão e um amplificador de corrente (*Gleichstrom-Messverstärker DC Amplifier da Phywe*) conectado a um conversor de sinal analógico-digital. Para obter o sinal de TL devido, unicamente, à termoluminescência do material e evitar a influência do sinal de incandescência na placa de platina, são feitas duas leituras consecutivas da mesma amostra e assim, subtrai-se a segunda leitura (ruído de fundo) para obter o sinal de TL. Utilizou-se um filtro entre a amostra e a fotomultiplicadora com o objetivo de proteger a fotomultiplicadora, diminuindo a radiação do corpo negro produzido pela prancheta durante o aquecimento em altas temperaturas.



**Figura 3.9:** Imagem do aparato experimental para medidas de termoluminescência.

A excitação das amostras foi feita com uma fonte de luz UV proveniente de uma lâmpada de Hg de potência 400 W. As irradiações foram feitas colocando-se as amostras a uma distância de 20 cm da lâmpada. A Figura 3.10 mostra o esquema de montagem do aparato utilizado. Para cada leitura do material na forma de pó foram utilizadas aproximadamente 5 mg da amostra.



**Figura 3.10:** Esquema da montagem das irradiações UV.

---

## ***CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES***

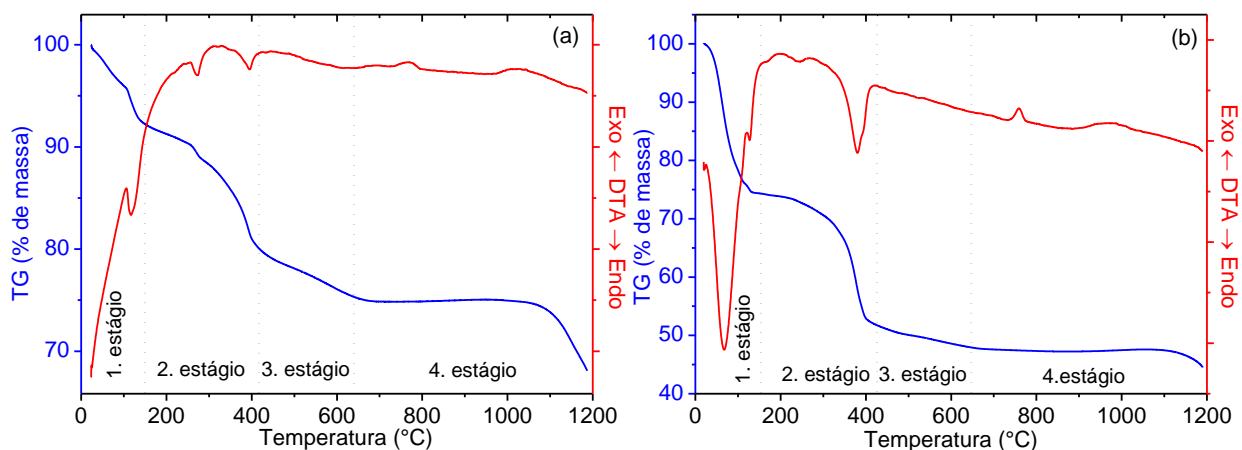
---

## 4.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

### 4.1.1. Análises Térmicas e Difração de Raios X

Através do estudo de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica foi possível obter informações a respeito da provável temperatura de formação da fase cristalina desejada. Estas análises foram feitas com o objetivo de verificar a menor temperatura de calcinação das amostras. Essas técnicas permitiram medir a perda de massa associadas aos processos de queima da parte orgânica e à eliminação de nitratos da amostra e determinar os possíveis eventos térmicos associados à formação de fases cristalinas no material.

A Figura 4.1 apresenta a decomposição térmica de pós precursores obtidos a partir de xerogel produzido com pH 1,0 (precursor-1) ou 7,0 (precursor-7). Os fenômenos térmicos observados nas curvas DTA/TG podem ser divididos em quatro estágios. O primeiro e o segundo estágio são caracterizados por dois picos endotérmicos e uma alta perda de massa. Esses eventos podem ser atribuídos principalmente à desidratação e à decomposição de compostos de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos reagentes iniciais. Resultados semelhantes foram apresentados por Manjunatha *et al.* [98]. Deve-se notar que para precursor-7 a intensidade do pico a 380 °C é mais elevada, possivelmente devido ao hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) que foi adicionada a esta amostra. O terceiro estágio corresponde à perda de massa de cerca de 4% observada para ambas as amostras, que pode ser devida a desidratação do nitrato de cádmio (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [99,100]. No estágio final, as reações exotérmicas sem perda de massa significativa ocorrem entre 650 °C e 1000 °C. Para o precursor-1, três pequenos picos com latências a 655 °C, 731 °C e 970 °C são observadas e pode ser associado com a cristalização de fases intermediárias antes da formação de CdSiO<sub>3</sub>. Segundo Nikolal *et al.* [101], os picos entre 700 °C a 900 °C corresponde a cristalização da fase Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Para o precursor-7, o pico com início a 740 °C pode ser, possivelmente, atribuída a cristalização de CdSiO<sub>3</sub>.



**Figura 4.1:** Curvas de DTA/TG dos xerogéis produzidos com pH inicial igual a 1,0 (precursor -1, curva a) e 7,0 (precursor -7, curva b).

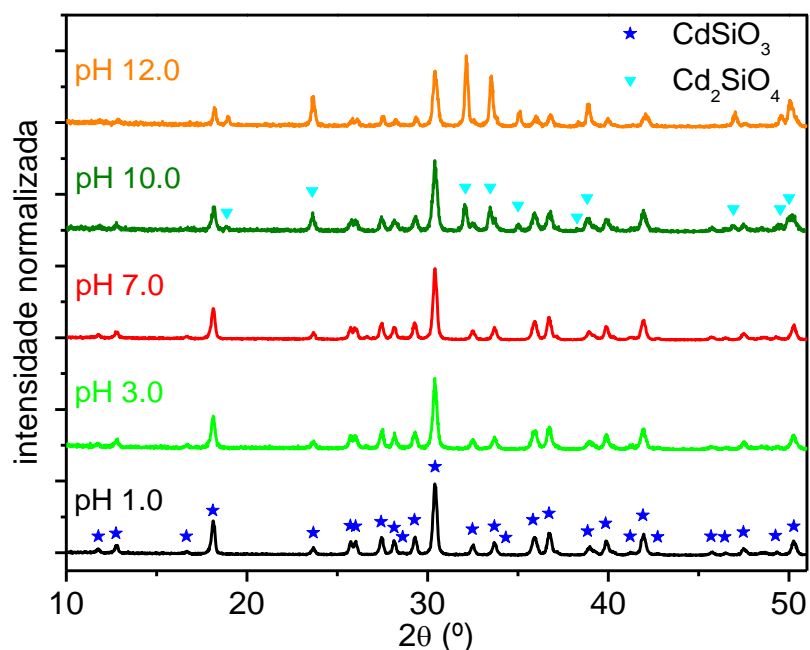
A Tabela 4.1 apresenta as perdas de massa observadas nas diferentes faixas de temperatura o para precursor-1 e o precursor-7.

**Tabela 4.1:** Tabela com os valores percentuais de perda de massa de acordo com a faixa de temperatura.

Amostra	Intervalo de Temperatura	Perda de massa
precursor-1	30–150 °C	8%
	150 –417 °C	13%
	417 –640 °C	4%
	640 – 1000 °C	Sem perda de massa significativa
precursor-7	30–150 °C	25%
	150 –417 °C	24%
	417 –640 °C	4%
	640 – 1000 °C	Sem perda de massa significativa

Mas por que utilizar apenas as amostras com pH 1,0 (precursor-1) e 7,0 (precursor-7)?

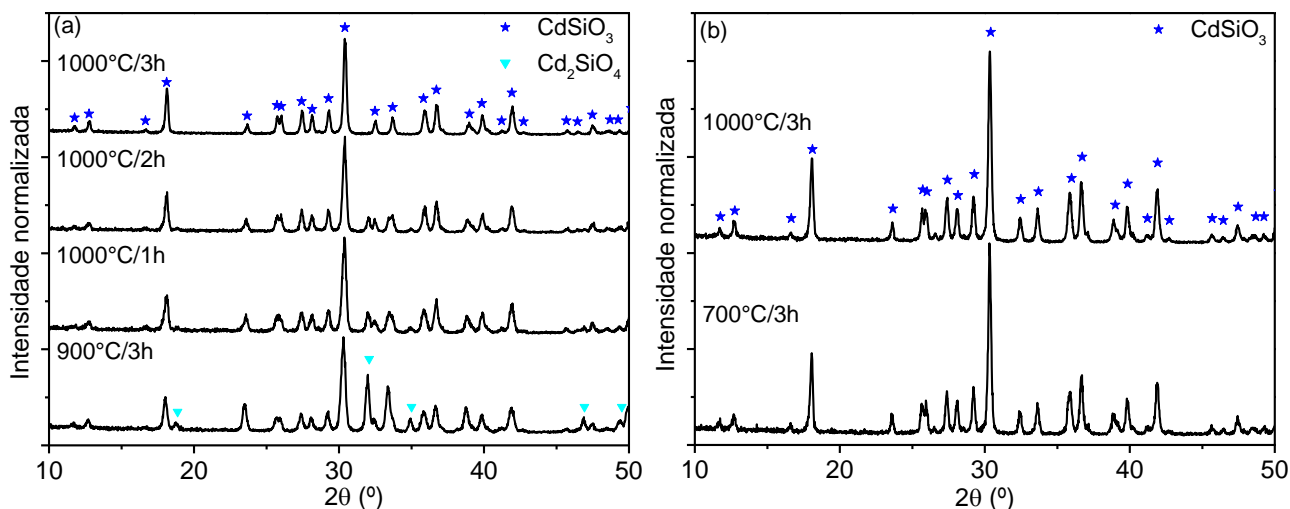
Para verificar a influência do pH na formação do  $\text{CdSiO}_3$ , inicialmente, foram realizadas medidas de DRX das amostras preparadas com diferentes valores de pH calcinadas a 1000 °C durante 3h. A Figura 4.2 mostra os padrões de DRX dessas amostras. Pode-se observar que, para as amostras produzidas com pH inicial (1,0, 3,0 ou 7,0), a fase cristalina do  $\text{CdSiO}_3$  é formada com sucesso, enquanto para as amostras produzidas com pH inicial (10,0 ou 12,0) uma fase secundária correspondente ao  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  foi detectada, cuja proporção foi maior para valores de pH mais elevados. A partir destes resultados, concluiu-se que o pH abaixo ou igual a 7,0 é o mais adequado para a produção do  $\text{CdSiO}_3$ . As etapas subsequentes deste trabalho envolveram a investigação de amostras preparadas com pH 1,0 e 7,0.



**Figura 4.2: Padrão de difração das amostras produzidas com diferentes pH, e calcinados a 1000 °C/3h. Os símbolos representam os padrões do  $\text{CdSiO}_3$  (JCPDS 35-0810) e  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  (JCPDS 27-0062).**

O precursor-1 e precursor-7 foram utilizados para determinar as condições mínimas de tempo e temperatura para se obter a fase cristalina única do  $\text{CdSiO}_3$ . A Fig. 4.3(a) apresenta os padrões DRX do precursor-1 calcinados a 900 °C durante 3h e a 1000 °C durante 1h, 2h ou 3h. A presença de  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  foi detectada para amostras calcinadas a 900 °C e a 1000 °C com tempos de calcinação menores que 3h. Portanto, o  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  é uma fase intermediária para a formação do  $\text{CdSiO}_3$  e este resultado explica os picos exotérmicos observados na Fig.4.2(a). No entanto, a fase secundária ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ) é reduzida pelo aumento da temperatura e do tempo de calcinação. A amostra calcinada a 1000 °C durante 3h apresenta fase cristalina única do  $\text{CdSiO}_3$ , correspondente à condição mínima para o precursor-1 formar o composto desejado. Por outro lado, a Fig.4.3(b) apresenta padrões de DRX do precursor-7 calcinado a 700 °C e 1000 °C durante 3h, e em ambos os casos, apenas o  $\text{CdSiO}_3$  é detectada. Assim, a síntese usando pH 7,0 permitiu obter  $\text{CdSiO}_3$  a temperatura mais baixa, o que confirma que o pico exotérmico perto de 700 °C observada na Fig. 4.2(b) corresponde à cristalização desta fase. Esse evento pode ser conectado com a polimerização do TEOS durante o processo sol-gel, no qual devem ocorrer reações de hidrólise e condensação. A baixos níveis de pH, a hidrólise é lenta e a sílica tende a formar moléculas lineares que se entrelaçam e formam ramos adicionais resultando na gelificação. À medida que o pH é aumentado, a hidrólise é acelerada e aglomerados mais altamente ramificados são formados [102], o que favorece a cristalização do

$\text{CdSiO}_3$  a pH 7,0, sem fases intermédias. Para valores de pH muito superiores a 7,0, é possível que a gelificação ocorra muito rapidamente, de modo que induz a formação de aglomerados que resulte em fases secundárias (ver Fig. 4.2). As amostras que apresentaram fase cristalina única foram escolhidas para caracterização adicional. A seguir, serão nomeados como CSO1-1000 (precursor-1 calcinado a 1000 °C/3h), CSO7-700 e CSO7-1000 (precursor-7 calcinado a 700 °C/3h e 1000 °C/3h, respectivamente).



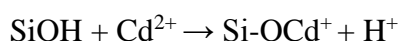
**Figura 4.3:** Padrões de difração das amostras obtidas calcinadas a (a) precursor -1 a 900 °C/3h, 1000 °C/1h, 1000 °C/2h e 1000 °C/3h e (b) precursor-7 a 700 °C/3h e 1000 °C/3h. Os símbolos representa as referências dos padrões do  $\text{CdSiO}_3$  (JCPDS 35-0810) e  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  (JCPDS 27-0062).

A presença da fase intermediária,  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ , que contém mais Cd, observada na figura 4.3(a) ocorre devido a uma competição entre os íons de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{H}^+$  para formar ligações com os grupos silanóis ocasionando uma segregação de fases cristalinas durante o processo de síntese, consequentemente, a homogeneidade do gel é comprometida. Esta segregação pode ocorrer, apesar do equilíbrio estequiométrico da mistura precursora.

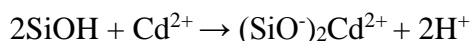
Nath *et al.* [103], relataram a coexistência das fases do  $\text{CaSiO}_3$  e  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  para o sistema do silicato de cálcio ( $\text{CaO-SiO}_2$ ). A coexistência dessas fases ocorre devido a um processo lento de difusão associado a pouca homogeneidade do sistema. Este processo de difusão relatado ocorre necessariamente com a presença de vacâncias, no qual os íons adjacentes podem se mover pela rede para as posições desocupadas. Portanto, é possível que a coexistência das fases de silicato de cádmio em baixas temperaturas também esteja relacionada a um processo de difusão por vacâncias. Neste caso, o aumento da temperatura seria fundamental para aumentar a taxa de difusão no material, favorecendo a formação da fase  $\text{CdSiO}_3$ .

Na Figura 4.3(b), quando a solução se encontra em pH inicial igual a 7,0 não ocorre competição dos íons de  $\text{Cd}^{2+}$  com os grupos silanóis, pois os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  estão em equilíbrio, e conseqüentemente, uma maior concentração de oxigênios não ligantes é prevista nessas estruturas. Phan *et al.* [104] propuseram algumas reações entre os grupos silanóis e o  $\text{Cd}^{2+}$ ,

1. Um complexo monodentado (possui apenas um átomo capaz de efetuar ligação coordenada) onde um  $\text{Cd}^{2+}$  reage com um único grupo  $\text{SiOH}$  de acordo com a seguinte reação,



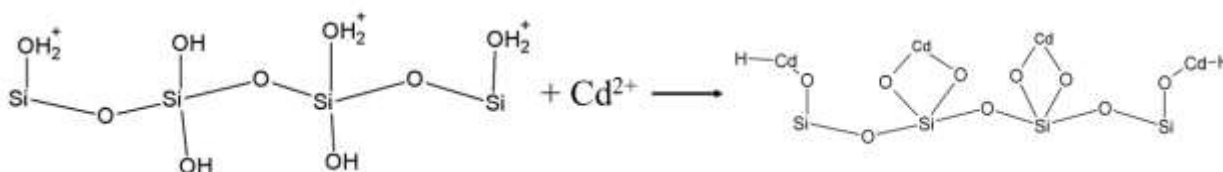
2. Ou, um complexo bidentado (possui dois átomos capazes de efetuar ligação coordenada) onde um  $\text{Cd}^{2+}$  reage com dois grupos de superfície do  $\text{SiOH}$ ,



O complexo bidentado é o mecanismo de adsorção predominante. A Figura abaixo representa os tipos de interações envolvendo os íons de  $\text{Cd}^{2+}$  e os grupos silanóis.

**Figura meramente ilustrativa**

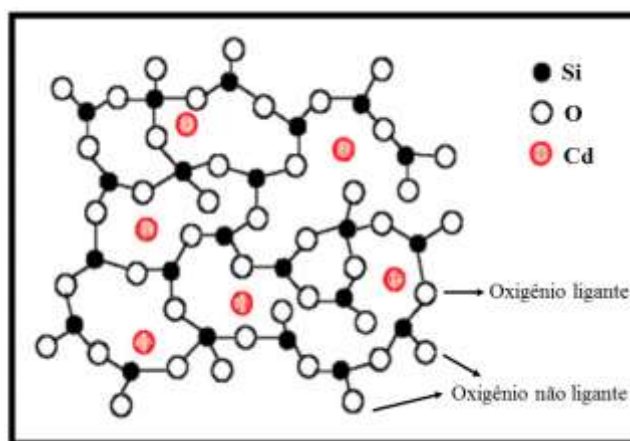
Íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  em equilíbrio (meio neutro) e incorporação dos íons de  $\text{Cd}^{2+}$



Zhong *et al.* [105] relataram que a rede tridimensional do vidro silicato pode ser modificada pela adição de cátions, tais como, alcalinos e alcalino-terrosos. A ruptura das ligações covalentes  $\text{Si-O}$  da estrutura dos vidros silicatos leva a formação dos chamados oxigênios não ligantes (NBO, *non-bonding oxygen*), isto é,  $(\text{O}_3\equiv\text{Si-O}\cdot)$ . O efeito desses elementos chamados de modificadores, que geralmente são introduzidos como óxidos de composição geral  $\text{B}_n\text{O}$ , é romper a rede tridimensional contínua, quebrando as ligações dos oxigênios ligantes (BO, *bonding oxygen*).

Com base nesse estudo, consideramos que quando o pH do meio é neutro há uma grande concentração de oxigênios não ligantes. Os oxigênios não ligantes foram causados devido a adição dos íons de  $\text{Cd}^{2+}$  no TEOS, solução 3 (ver Figura 3.1). O efeito da adição do  $\text{Cd}^{2+}$  ao TEOS foi romper

a rede tridimensional contínua, quebrando as ligações dos oxigênios ligantes (ver Figura 4.4). Os átomos de oxigênio não ligantes produzem vazios existentes na rede, que os cátions do Cd, em seguida, ocupam, e se mantêm nestas posições por ligações fracas. Em consequência, o Cd, se difunde com facilidade. Após os tratamentos térmicos, há uma maior agitação dos átomos ocasionando quebra nas ligações dos grupos silanóis ocasionando interações entre os íons de cádmio com o oxigênio, proporcionando mobilidade aos componentes ajudando na organização para formar a estrutura cristalina a baixa temperatura. De acordo com Zhong *et al.* [105], os oxigênios não ligantes provocam uma diminuição na conectividade da rede, ocasionando uma diminuição da  $T_g$  (transição vítrea) e a viscosidade do material. Além do mais o surgimento de NBO é diretamente proporcional a descontinuidade dos tetraedros de Si da rede vítrea, que por sua vez dá origem a unidades estruturais denominadas de  $Q_n$ , onde o valor de  $n$  representa o número de oxigênio ligante, dos vértices do tetraedro [65]. Um tetraedro inteiramente ligado à rede através de quatro oxigênios em ponte é designado de unidade  $Q_4$ , enquanto que um tetraedro é designado unidade  $Q_0$ . Assim, a conectividade de rede pode estar relacionada às unidades estruturais existentes, que podem ser:  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  e  $Q_4$ .

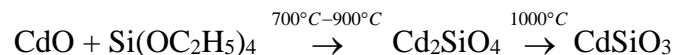


**Figura 4.4:** Representação esquemática da estrutura de um vidro silicato contendo cádmio onde os oxigênios ligantes e não ligantes são indicados. Figura adaptada da referência [105].

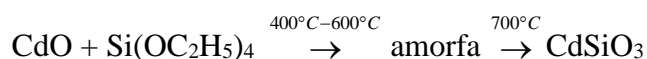
A amostra produzida com pH inicial igual a 10,0 ou 12,0 apresentou a fase secundária  $Cd_2SiO_4$ , como pode ser observada na Figura 4.1. A presença dessa fase é devido a alta concentração de  $OH^-$ , pois, o íon de  $Cd^{2+}$  será facilmente capturado pela superfície altamente reativa formada por cargas negativas. Esta carga negativa é capaz de atrair facilmente  $Cd^{2+}$ , que pode reagir com  $OH^-$  formando  $Cd(OH)_2$  e  $CdOH^+$ . Wang *et al.* [106] relataram que o íon de  $Cd^{2+}$  combina-se com  $OH^-$  para formar  $CdOH^+$  em meio alcalino. A quantidade de  $CdOH^+$  obteve um máximo a  $pH = 10,0$ . O  $CdOH^+$  foi precipitado sob a forma de hidróxido de cádmio ( $Cd(OH)_2$ ), ocasionando a formação de agregados que resulta em fases secundárias, como visto na Fig. 4.1.

Então, a etapa de formação do CdSiO<sub>3</sub> produzido em meio ácido, neutro e alcalino pode ser escrita como segue:

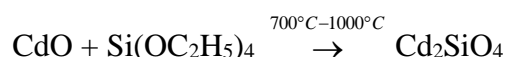
A amostra produzida a partir de solução ácida,



A amostra produzida a partir de solução neutra,



A amostra produzida a partir de solução alcalina,



O refinamento estrutural, baseado no método de Rietveld, em amostras de CdSiO<sub>3</sub> produzidas via sol-gel com diferentes condições de preparo é fundamental para avaliar melhor a estrutura cristalina formada identificando os parâmetros de rede e as posições atômicas nessas amostras. O refinamento Rietveld dos dados de DRX são apresentados na Figura 4.5. O ajuste empregou uma função Pseudo-Voigt e os parâmetros de confiabilidade  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $R_{Bragg}$  são apresentados na Tabela 4.2, confirmando que um bom refinamento estrutural foi alcançado. As amostras são bem cristalizadas na estrutura monoclinica, grupo espacial P21/c, com parâmetros de rede de acordo com os relatados na referência [31] (ver Tabela 4.2). Então, pode-se concluir que o pH inicial e a temperatura de calcinação não influenciaram significativamente nos parâmetros cristalinos do material.

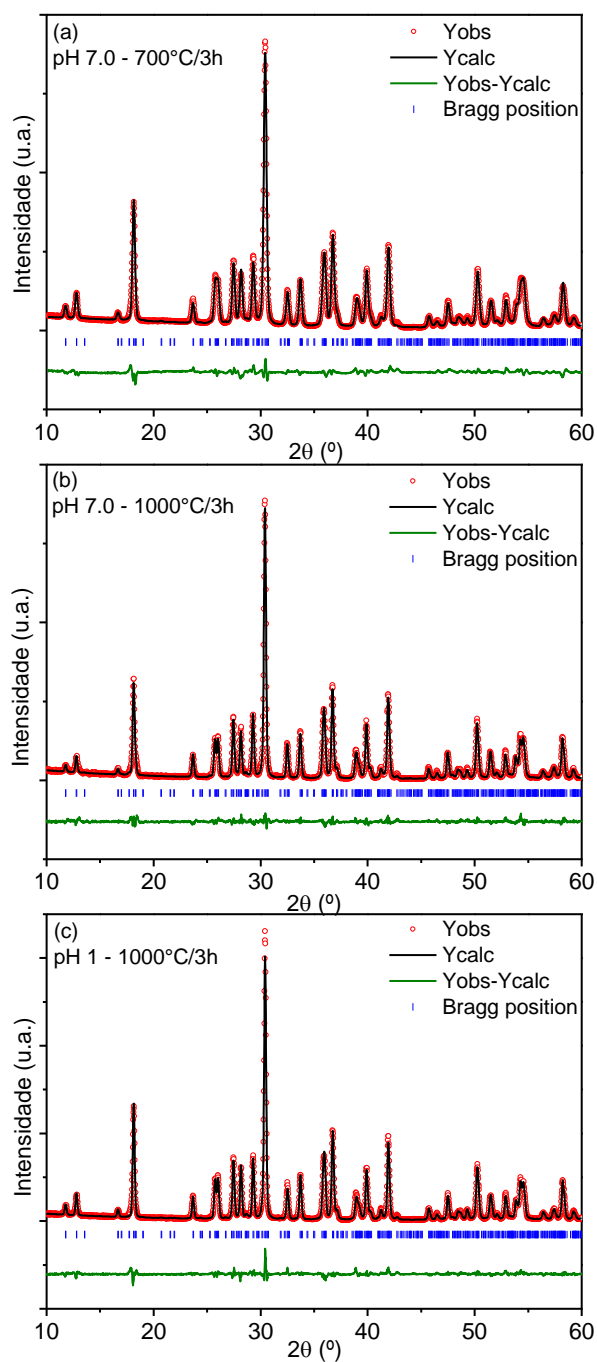


Figura 4.5: Refinamento das amostras CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000.

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000. Em todos os casos, o  $\text{CdSiO}_3$  apresenta uma estrutura monoclinica e grupo espacial  $P2_1/c$ .

	CSO1-1000	CSO7-700	CSO7-1000	[31]
a ( $\text{\AA}$ )	$6.942 \pm 0.001$	$6.944 \pm 0.001$	$6.947 \pm 0.001$	6.946
b ( $\text{\AA}$ )	$7.254 \pm 0.001$	$7.256 \pm 0.001$	$7.260 \pm 0.001$	7.256
c ( $\text{\AA}$ )	$15.077 \pm 0.001$	$15.077 \pm 0.001$	$15.080 \pm 0.001$	15.069

$\beta$ (°)	94.800±0.001	94.793±0.001	94.787±0.001	94.791
Volume (Å <sup>3</sup> )	756.69±0.001	757.18±0.001	758.04±0.001	756.93
<b>Parâmetros refinados</b>				
R <sub>wp</sub>	9.94	11.5	14.9	-
R <sub>exp</sub>	9.34	6.74	7.81	-
R <sub>bragg</sub>	4.373	3.722	7.87	-

Os tamanhos de cristalito dos dados da Figura 4.3 são apresentados na Tabela 4.3. O tamanho de cristalito CdSiO<sub>3</sub> foi calculado pela equação de Scherer [77,79]. Como pode ser observado os tamanhos de cristalito variam entre 30,6 nm e 36,3 nm. Pode-se observar ainda ao variar o pH de 1 para 3 que o tamanho do cristalito diminui, voltando a aumentar ao elevar o pH para 7. Fazendo-se um comparativo, Manjunatha *et al.*[98] produziram o CdSiO<sub>3</sub> por síntese de combustão, e a fase desejada foi obtida a uma temperatura de 800 °C e apresentando um tamanho de cristalito de 69 nm. Entretanto, R. Kavian *et al.*[107], produziram o BaTiO<sub>3</sub> pela rota sol-gel e um tamanho médio de cristalito entre 50-100 nm foram obtidos variando-se o pH (em 1, 3, 4, 5 e 9) e a temperatura de calcinação, e observaram que quanto menor o pH maior o tamanho médio do cristalito. Segundo os autores, acredita-se que exista um tamanho crítico de cristalito para transição de fase do BaTiO<sub>3</sub> de cúbico para tetragonal. Se o tamanho de cristalito é menor que o tamanho crítico (50 nm), a fase deve ser cúbica. De maneira similar, possivelmente, exista um tamanho crítico (30,6 nm) de cristalito para obter a fase desejada do CdSiO<sub>3</sub>. Se o tamanho do cristalito for inferior ao tamanho crítico, a fase deve ser ortorrômbica (Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). No futuro, mais investigações serão realizadas para confirmar essa hipótese. Pode-se concluir que ao variar o pH e a temperatura ocorre um aumento do tamanho de cristalito. No CSO7-700, no qual conseguiu-se obter a fase desejada a temperatura mais baixa obteve-se um tamanho de cristalito de 32,9 nm.

**Tabela 4.3: O tamanho de cristalito das amostras com diferentes valores de pH.**

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)</b>
<b>CSO1-1000</b>	31,6
<b>(CdSiO<sub>3</sub>) CSO3-1000</b>	30,6
<b>CSO7-1000</b>	36,3
<b>CSO7-700</b>	32,9

#### 4.1.2. Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX)

Também foi realizada análise de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) para confirmar as composições elementares das amostras CSO7-1000 e CSO1-1000. A Tabela 4.4 mostra os valores das porcentagens de massa determinadas, para cada elemento químico presente nas amostras produzidas. Ambos os valores de porcentagem de massa estão de acordo com os valores esperados e mostrando semelhança entre as amostras, independentemente do valor de pH inicial. Devido às limitações experimentais do equipamento, a porcentagem de oxigênio não pode ser medida. O nível de impureza de cerca de 1% corresponde a vestígios de K, Cu, S e Fe, também encontrados na composição dos reagentes.

**Tabela 4.4: Composição das amostras preparadas com diferentes pH. Valores correspondentes a % de massa e com erro experimental de 2%. O valor esperado para a amostra estequiométrica também é apresentado.**

	<b>Cd</b>	<b>Si</b>	<b>Impurezas</b>
<b>CSO1-1000</b>	78%	20%	1.2%
<b>CSO7-1000</b>	80%	18%	1.1%
<b>Valores esperados</b>	78.0%	20%	1.4%

### ***4.1.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)***

Com o objetivo de entender os efeitos do pH sobre as características das amostras, realizou-se medidas de FTIR (Figura 4.6) e em todos os casos, revelaram a presença dos três principais modos de vibração dos grupos siloxano (Si-O-Si) para as amostras CSO1-1000, CSO7-1000 e CSO7-700.

A banda localizada na faixa entre  $1300-985\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada ao modo de estiramento assimétrico em Si-O-Si, enquanto que a banda em  $800\text{ cm}^{-1}$  pode ser identificada como a vibração de flexão em Si-O-Si e a banda em  $460\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de balanço em Si-O-Si [108]. Além disso, bandas próximas de  $640\text{ cm}^{-1}$  e  $550\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às vibrações de estiramento simétrico em Si-O-Si [103,108]. Além disso, uma pesquisa bibliográfica sobre as atribuições das bandas em  $975-840\text{ cm}^{-1}$  estar relacionada à vibração de estiramento em Si-O, possivelmente sobrepostas com vibrações de Si-OH [98,108-109], mas também a vibrações Si-H (ver Tabela 4.5) [110-113]. Esta banda é mais proeminente para a amostra CSO1-1000, o que pode ser explicado pelo fato de que a reação catalisada por ácido produz mais grupos silanol não reagidos do que aqueles em meio alcalino. A banda localizada em  $1700-1570\text{ cm}^{-1}$  é característica da vibração de flexão da água molecular absorvida, corroborada pela presença da banda entre  $3610$  e  $3350\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento de OH [114,115]. Também observa-se para a amostra produzida com pH neutro há um considerável aumento da intensidade das bandas em  $875-1300\text{ cm}^{-1}$  com o aumento da temperatura de  $700\text{ °C}$  para  $1000\text{ °C}$ . Esse comportamento pode indicar que há uma menor concentração de grupos silanol não reagido, ou seja, existe uma menor quantidade de grupos de silanol livre (Si-OH). Também foi observado uma melhor definição das bandas com o aumento da temperatura.

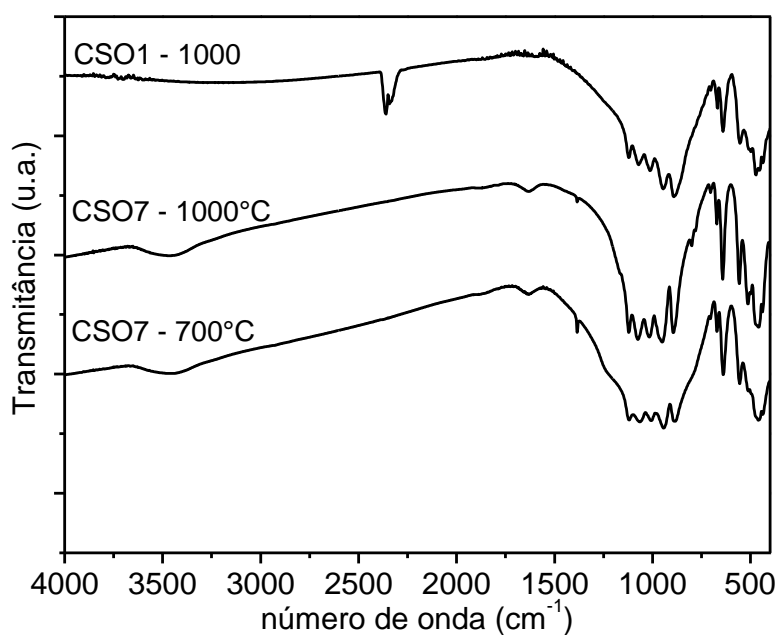


Figura 4.6: Espectro de FTIR das amostras CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000.

A Tabela 4.5 resume as atribuições para cada banda que foram relatadas anteriormente na literatura. Diferenças importantes devido à intensidade e presença ou ausência de algumas dessas bandas também explicam os diferentes comportamentos estruturais e luminescentes dos materiais.

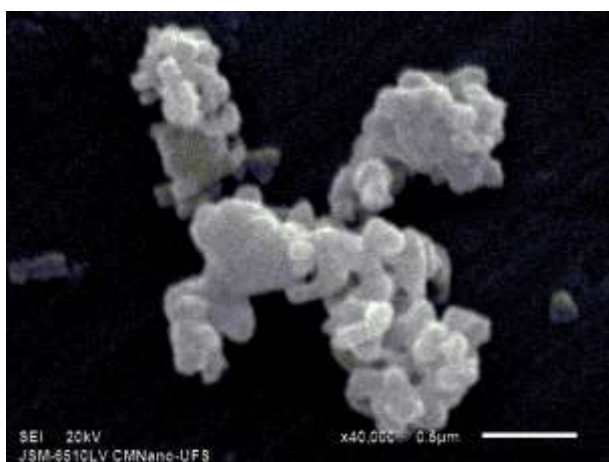
Tabela 4.5: Bandas identificadas dos espectros FTIR no CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modos vibracionais	Ref.
460	$\delta(\text{Si-O-Si})$	108
640 e 550	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	103, 108
800	$\delta(\text{Si-O-Si})$	108
975-840	H-Si-O hybrid vibration (830-875 cm <sup>-1</sup> ) Si-H Si-OH	98,108-109
1300-985	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	108
1700-1570	$\delta(\text{H-O-H})$	114,115
3610-3350	$\nu(\text{Si-OH})$	114,115

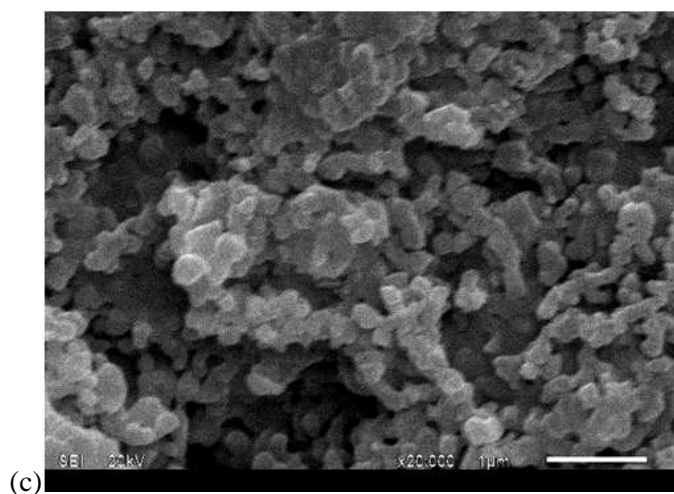
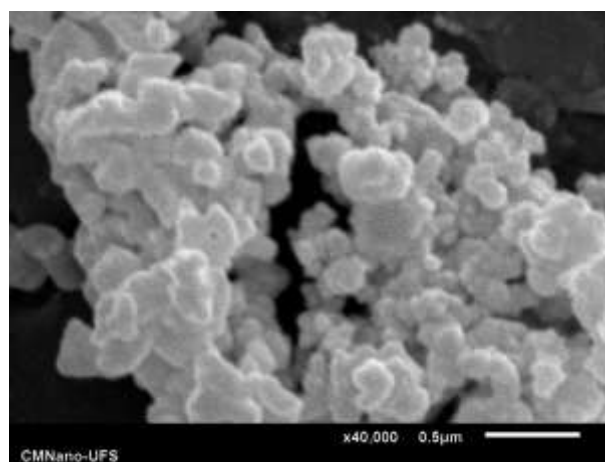
#### 4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na análise de microscopia eletrônica de varredura é observada a morfologia das partículas dos pós CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000, como podemos observar na Figura 4.7. Nestas imagens é possível observar uma larga distribuição de tamanhos de partículas esféricas submicrométricas com forte tendência a aglomeração, independentemente do pH da solução de partida. Entretanto, para as amostras CSO7-700 (Figura 4.7(a)) e CSO7-1000 (Figura 4.7(b)) não se observou influência significativa da temperatura na morfologia e no grau de aglomeração das partículas.

(a)



(b)

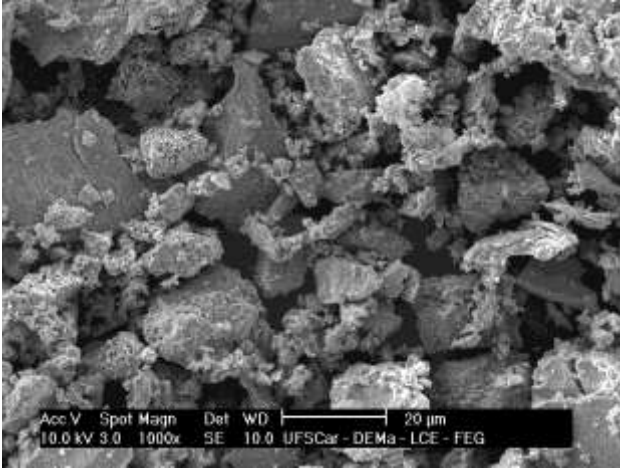


**Figura 4.7:** MEV dos pós (a) CSO7-700, (b) CSO7-1000 e (c) CSO1-1000.

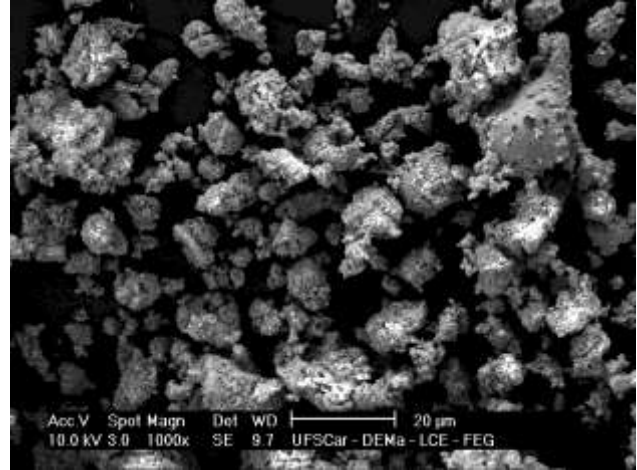
Na Figura 4.8 de modo geral, observar-se que o pH afeta o tamanho e a homogeneidade das partículas. Na Figura 4.8(a,c), para o CSO1-1000, verifica-se uma superfície irregular e aglomeradas de partículas não uniforme. Também pode-se observar a presença de poros com diversos tamanhos. Esses poros apresentam estrutura com espaços vazios em seu interior. Além disso, a não uniformidade de tamanhos de aglomerados é observada. Isso pode ser devido as diferentes reações de hidrólise e condensação no material, pois, sob condição ácida, a velocidade de policondensação é muito maior do que a velocidade hidrolítica e a hidrólise é causada pelo mecanismo eletrofílico de  $H_3O^+$ . A policondensação já começou antes da conclusão da hidrólise [65-67]. Isso pode ter influenciado a uma estrutura irregular e com presenças de poros.

Por outro lado, o CSO7-1000 (Figura 4.8(b,d)) apresentou uma larga distribuição de tamanhos de partículas esféricas relativamente uniforme e homogênea. Além do mais, observa-se na Figura 4.8(d) aglomerados formados por pequenas partículas esféricas. Ao alterar o pH, a velocidade de hidrólise torna-se mais rápida do que a da polimerização em meio neutro e alcalino, isto é, a hidrólise é completada mais rapidamente e a formação de gel é principalmente controlada por policondensação, de modo que o desempenho da estrutura do gel é formada por aglomerados mais altamente ramificados [65-67]. Esta alteração do pH pode ter ocasionando uma estrutura homogênea e uma distribuição de partículas esféricas relativamente uniforme. Portanto, esses resultados mostram que o pH é um parâmetro fundamental para obtenção de partículas com diferentes graus de aglomeração.

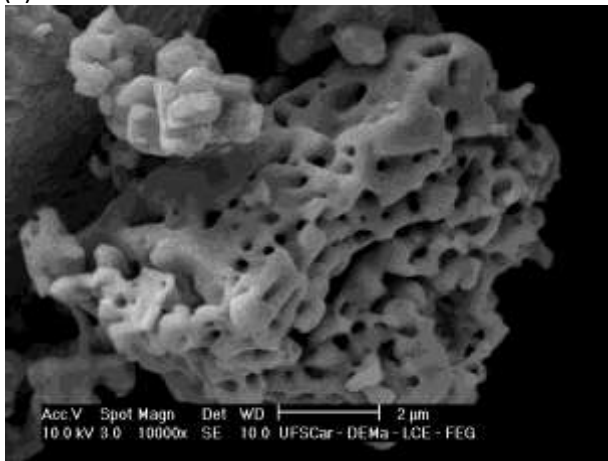
(a)



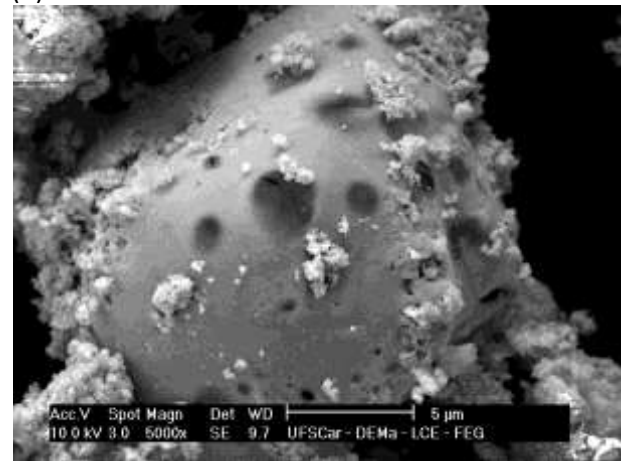
(b)



(c)



(d)



**Figura 4.8: MEV dos pós (a) e (c) CSO1-1000, (b) e (d) CSO7-1000.**

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

### 4.2.1. Absorção Óptica

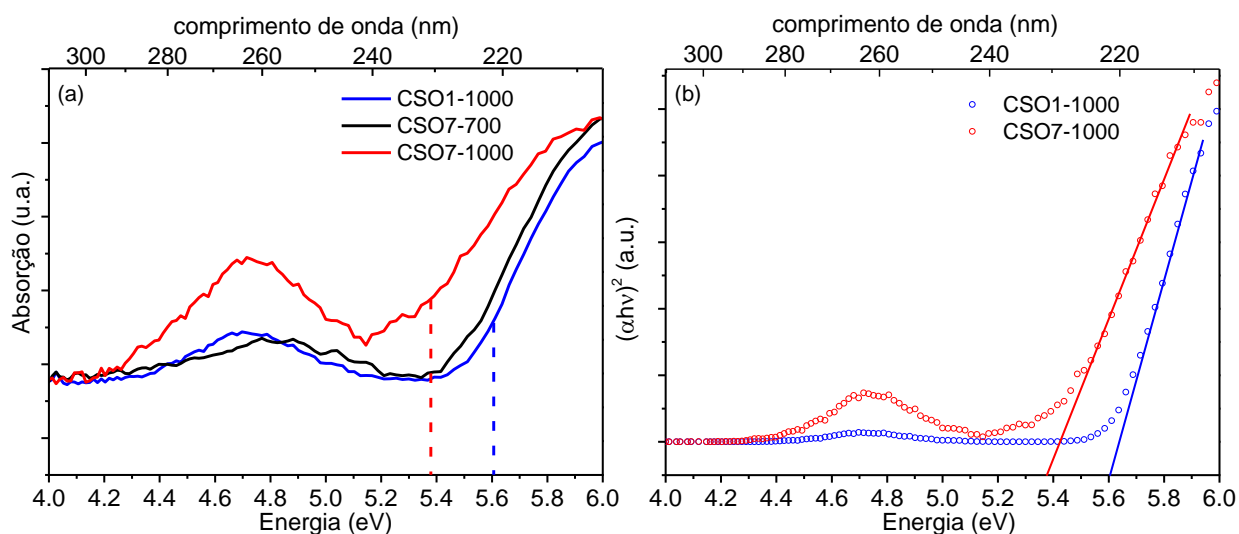
Os espectros de absorção óptica (OA) são apresentados na Figura. 4.9(a), onde se pode ver uma banda pré-borda próxima a 4,70 eV (264 nm), relacionada à absorção de éxcitons autoarmadilhados [8,10]. Os éxcitons autoarmadilhados são pares elétron-buraco ligados entre si por interação Coulombiana. Entre as amostras estudadas, pode-se notar que a faixa pré-borda é maior para a amostra CSO7-1000, indicando assim a maior concentração de  $V_{Cd}$  nesta amostra. Perda Cd não é suficiente para resultar em desvio estequiométrico mensurável pelo equipamento EDX (ver Tabela 4.4), mas a caracterização óptica é muito mais sensível à presença de concentrações de defeitos muito baixas.

A borda de absorção é representada por uma banda intensa que é aproximadamente 1 eV acima da banda de éxciton. No  $CdSiO_3$ , o topo da banda de valência é formado pelos níveis  $2p$  de oxigênio, enquanto que o fundo da banda de condução é formado por níveis de  $5s$  e  $5p$  de níveis de Cd e  $3p$  de Si [116,]. A energia de *bandgap* ( $E_g$ ) foi determinada a partir da adaptação dos dados experimentais à equação (4.1), proposto por Wood e Tauc [92],

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} \approx (h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

Em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia do fóton, e  $n$  é uma constante que depende do tipo de transição entre bandas. Os valores possíveis são  $n = 1/2, 2, 3/2$  ou  $3$  para transições diretas permitidas ou proibidas, ou transições permitidas ou proibidas indiretas, respectivamente. De acordo com as referências [47,93-94] o  $CdSiO_3$  tem transição permitida direta, então  $n = 1/2$  foi usado. A Fig. 4.9(b) apresenta os dados calculados de modo que  $E_g$  pode ser determinado pela extrapolação da porção de linha reta de  $(\alpha h\nu)^2$  contra a curva  $h\nu$  para zero. Os  $E_g$  valores determinados foram 5,37 eV para CSO7-1000 e 5,62 eV para CSO1-1000. Estes resultados são comparáveis aos valores relatados para as amostras produzidas através da síntese da combustão [93-94], mas é evidente que o  $E_g$  é dependente do pH de partida para  $CdSiO_3$  preparado através do método de sol-gel. A partir da análise atual, pode-se sugerir que um pH maior pode levar à formação de novos estados eletrônicos na região proibida. Ao ajustar o pH a estrutura de bandas se sobrepõem fortemente e o sistema ganha energia. Devido às interações da sobreposição as energias de estrutura de banda resultantes são modificadas.

Os estados no mínimo da banda de condução e no máximo da banda de valência são agora afetados e, como resultado, a energia fundamental *bandgap* é reduzido.



**Figure 4.9:** (a) AO dos espectros das amostras CSO1-1000, CSO7-700 e CSO7-1000, medidas realizadas em modo de transmissão (b) determinação do *bandgap*, calculados com os valores da eq. (4.1), considerando gap direto. *E<sub>g</sub>* foram obtidos fazendo a extrapolação na região linear com o eixo horizontal.

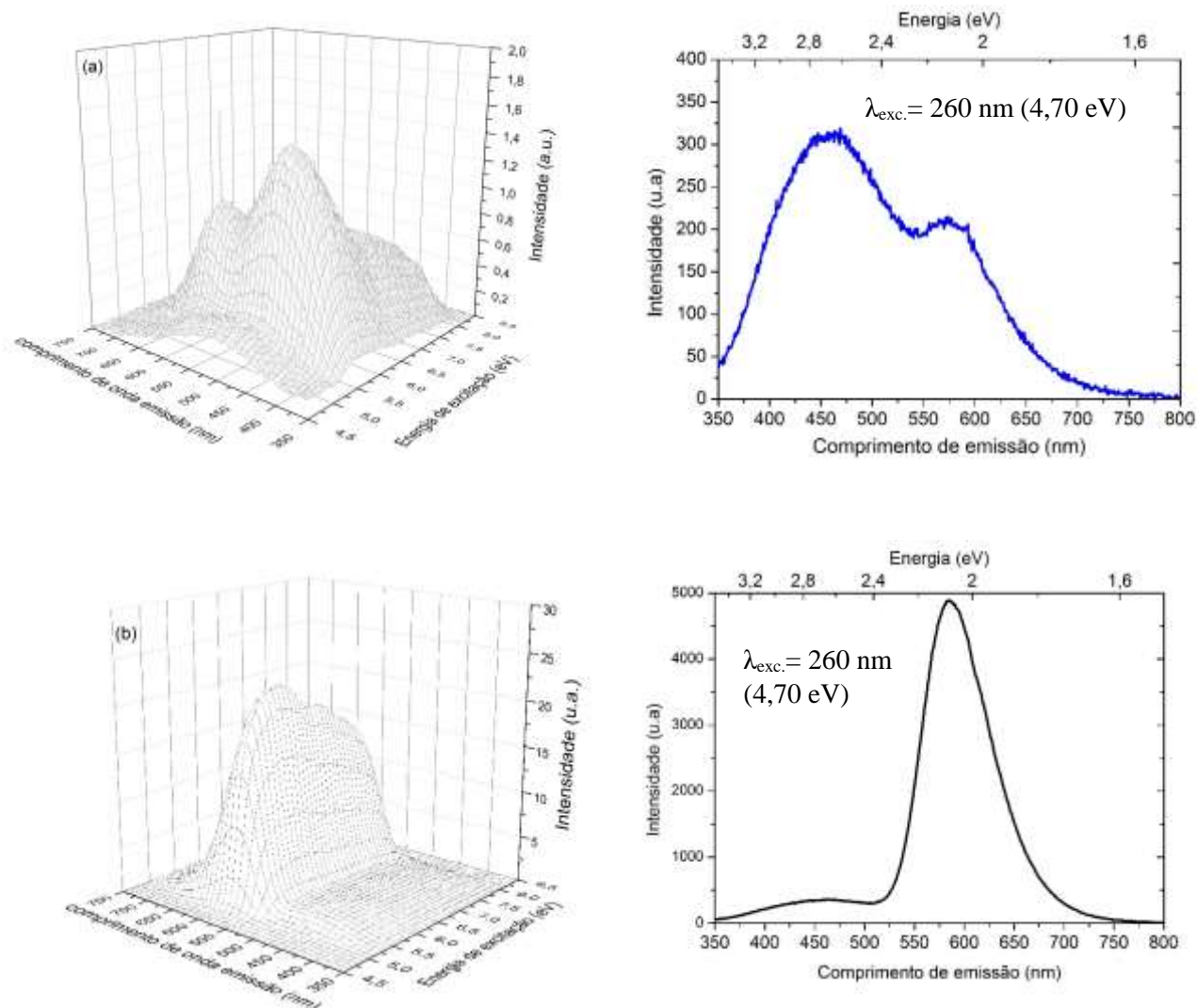
Quanto à natureza dos defeitos envolvidos Farias, D. *et al.* [117] verificou uma correlação entre as  $V_{Cd}$  e o espectro XEOL para o CSO7-1000 calcinadas a diferentes temperaturas. Apesar da formação do  $CdSiO_3$  com pH inicial igual a 7 a 700 °C que, foi a temperatura de calcinação mais baixa para a formação da fase monocristalina, a luminescência intrínseca só foi observada para amostras calcinadas a 900 °C e 1000 °C. Esse comportamento pode ser explicado considerando que a alta temperatura favoreceu a perda de Cd, ou seja, a formação de  $V_{Cd}$ . Além disso, foram realizadas medidas para as amostras CSO7-1000 e CSO1-1000 em comparação com as amostras calcinadas sob atmosfera saturada de Cd. Com o ambiente dificultando a perda de Cd, a concentração de  $V_{Cd}$  é reduzida e este efeito é notado na intensidade da luminescência dessas amostras. Com a diminuição geral do rendimento luminescente, pode-se inferir que todos os canais luminescentes intrínsecos estão relacionados aos centros de armadilhas induzidas por vacâncias de Cd neste material.

#### 4.2.2. Fotoluminescência 3D

A Figura 4.10 apresenta as curvas 3D da intensidade PL em função da emissão e da excitação para as amostras CSO1-1000 e CSO7-1000. O comprimento de onda de emissão variou no intervalo de 200 a 1000 nm, e foi repetida para diversos valores fixos de comprimento de onda de excitação. As respectivas curvas de nível foram divididas para comprimento de onda de excitação acima e abaixo

(Figura 4.11) do valor do *bandgap* do material. Vale ressaltar que o espectro de excitação corrobora com o valor de *bandgap* determinado por absorção óptica.

Verifica-se que a amostra CSO1-1000 (Fig. 4.10(a)) apresenta bandas a 2,60 eV (460 nm) e 2,15 eV (577 nm). No entanto, a banda a 577 nm apresenta menor intensidade relativa. Estas bandas também podem ser observadas para a amostra CSO7-1000 (Fig. 4.10(b)), embora com diferentes intensidades relativas, ou seja, as bandas a 2,12 eV (585 nm) e uma banda de emissão de baixa intensidade a 2,67 eV (464 nm). É importante dizer que a posição das bandas de emissão observadas concorda com a luminescência intrínseca de amostras produzidas pela síntese convencional de estado sólido [33-36]. Até o momento, poucos relatos podem ser encontrados a respeito da luminescência do CdSiO<sub>3</sub> produzido pelo método sol-gel, mas os resultados apontam para um comportamento semelhante [44]. No entanto, a partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que a emissão de luz pode ser melhorada através do ajuste do pH durante a síntese sol-gel.



**Figura 4.10: Intensidade de emissão PL em função das energias de excitação e emissão para o (a) CSO1-1000 e (b) CSO7-1000. As Figuras ao lado são representados os espectros de emissão monitorado em  $\lambda_{exc.} = 260$  nm.**

Um gráfico de curvas de nível foi confeccionado na região entre 219 nm a 145 nm (energias entre 5,65 – 8,5 eV, que está acima do *bandgap*) para a amostra CSO1-1000, a fim de visualizar de forma mais detalhada o comportamento da emissão sob diferentes excitações (Figura 4.11(a)). Na Figura 4.11(a), pode-se ver uma banda de emissão principal centrada em torno de 460 nm (2.60 eV). Ainda analisando este intervalo de excitação, entre 219 nm a 145 nm, foi notado que a emissão máxima ocorreu em aproximadamente em 218 nm (5,69 eV). Além da banda de emissão principal, existe uma banda de menor energia em torno de 577 nm (2,15 eV) e mostra um máximo quando a energia de excitação está em aproximadamente em 245 nm (5,00 eV).

Um gráfico de curvas de nível também foi confeccionado na região entre 229 nm a 145 nm (energias entre 5,4 – 8,5 eV, que está acima do *bandgap*) para a amostra CSO7-1000, a fim de visualizar de forma mais detalhada o comportamento da emissão sob diferentes excitações (Figura 4.11(b)). A curva de nível para a amostra CSO7-1000, como observado na Figura 4.11(b), mostra uma banda de emissão principal centrada em torno de 585 nm (2,12 eV) se estendendo por praticamente todo espectro de excitação e com máximo em aproximadamente em 210 nm (5,90 eV). Além da banda de emissão principal, existe uma banda de menor energia em torno de 464 nm (2,67 eV) e mostra um máximo quando a energia de excitação está em aproximadamente em 213 nm (5.80 eV). A Figura 4.11(b) não mostra claramente essa banda devido à baixa intensidade dela em relação a banda principal. É bem conhecido que, no material de SiO<sub>2</sub> de alta pureza, existe uma banda óptica localizada a cerca de 5,0 eV (245 nm) chamada banda B<sub>2</sub>. Foi apontado que esta banda B<sub>2</sub> é criada por vacância de oxigênio, típicas de compostos do tipo silicatos que seriam possíveis centros de armadilhamento de elétrons. Sob excitação a 5,0 eV (245 nm), havia sido relatado que existem duas bandas de luminescência localizadas a 2,7 eV (467 nm) e 3,26 eV (cerca de 380 nm), respectivamente [24,28,118]. A medida de fotoluminescência revelou que a banda de excitação em 250 nm também existe para a mostra CSO1-1000. No espectro de emissão do CdSiO<sub>3</sub> não dopado, há duas bandas de emissão localizadas em 460 e 580 nm, esses dois picos de emissão são similares aos relatados anteriormente nos filmes de SiO<sub>2</sub> térmicos implantados em Si<sup>+</sup> em silício cristalino sob excitação ultravioleta à temperatura ambiente [118]. Para as películas de SiO<sub>2</sub>, a emissão de azul (467 nm) foi encontrada como sendo causada por vacâncias de oxigênio enquanto a emissão de vermelho (540 nm) era devido à precipitação de Si nanocristalino. No CdSiO<sub>3</sub>, pode-se sugerir que, as vacâncias de oxigênio são um possível mecanismo de compensação de carga para vacâncias Cd. Sob a excitação, vacâncias Cd e O desempenha o papel de armadilhas de h<sup>+</sup> e e<sup>-</sup>, respectivamente, criando éxcitons autoarmadilhados que recombina emitindo luminescência a 460 nm. A emissão vermelha (590 nm) pode estar relacionada a defeitos pontuais na rede Si, evidenciada pela dependência desta emissão na

taxa de policondensação TEOS durante a síntese de sol-gel. A dependência da intensidade de emissão destes centros luminescentes sobre as vacâncias de Cd pode ser devida a processos de transferência de energia ou de carga, o que seria consistente com a maior constante de tempo observada para emissão de vermelho.

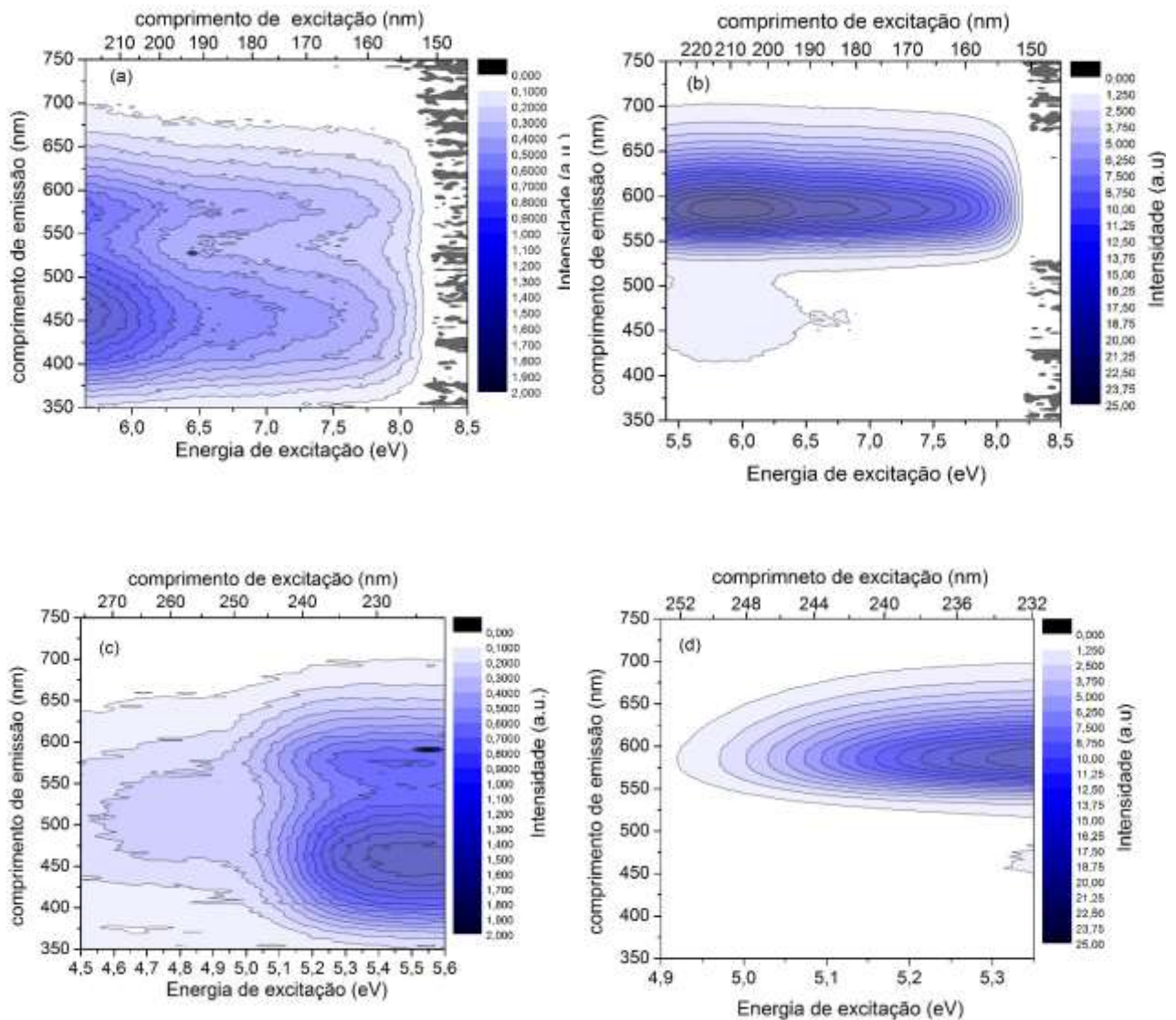


Figura 4.11: Curva de nível do espectro de emissão PL em função das energias de excitação e emissão da amostra (a) CSO1-1000 e (b) CSO7-1000 para excitação acima do *band gap* e (c) CSO1 e (d) CSO7 para excitação abaixo do *bandgap*.

Na região entre 253 nm a 231 nm (ou seja, energia entre de 4.9 eV - 5.35 eV, abaixo do valor do *band gap*) na Figura 4.11 (c,d) para a amostra CSO1-1000 e CSO7-1000. A intensidade da emissão PL diminuiu consideravelmente para a banda de emissão em torno de 464 nm (2.67 eV) para CSO7-1000. Também observa-se para a mostra CSO1-1000 e CSO7-1000, na Figura 4.11(c,d) que a banda de emissão muda não apenas a sua intensidade, mas também a sua forma.

### 4.2.3. Tempo de Decaimento

No estudo da luminescência do CdSiO<sub>3</sub> um fator de grande importância na determinação do tipo de aplicação é a obtenção da constante de tempo característica da intensidade de emissão luminescente [34,35,109]. Para algumas aplicações como *displays* de segurança, cerâmicas luminosas, tintas, iluminadores em estradas, iluminadores de emergência, quanto mais longo o tempo de vida mais eficiente se torna para a aplicação [1-3]. No entanto, para aplicações como dispositivos para formação de imagens médicas em serviços de tomografia computadorizada não é necessário tempo de vida muito longo, pois poderia atrapalhar o processo de aquisição de imagens [4,5]. Neste trabalho o objetivo foi realizar medidas de tempo de vida para identificar a influência dos defeitos intrínsecos.

O armadilhamento e o desarmadilhamento, bem como processos de transferência de energia, afetam a persistência de luz do material. A Figura 4.12 apresenta o decaimento luminescente do CSO7-1000 e CSO1-1000, após exposição de 1 min sob luz ultravioleta, onde se pode observar a maior persistência de luz da amostra CSO7- 1000, como observa-se na Tabela 4.6. Neste caso, o decaimento luminescente pode ser ajustado a uma função exponencial tripla, conforme apresentado na eq. (4.2). Na eq. (4.2),  $I(t)$  é a intensidade de luminescência em função do tempo,  $A_i$  representam a contribuição percentual de cada componente de decaimento e  $t_i$  são as constantes de decaimento.

$$I(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{t_2}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-t}{t_3}\right) \quad (4.2)$$

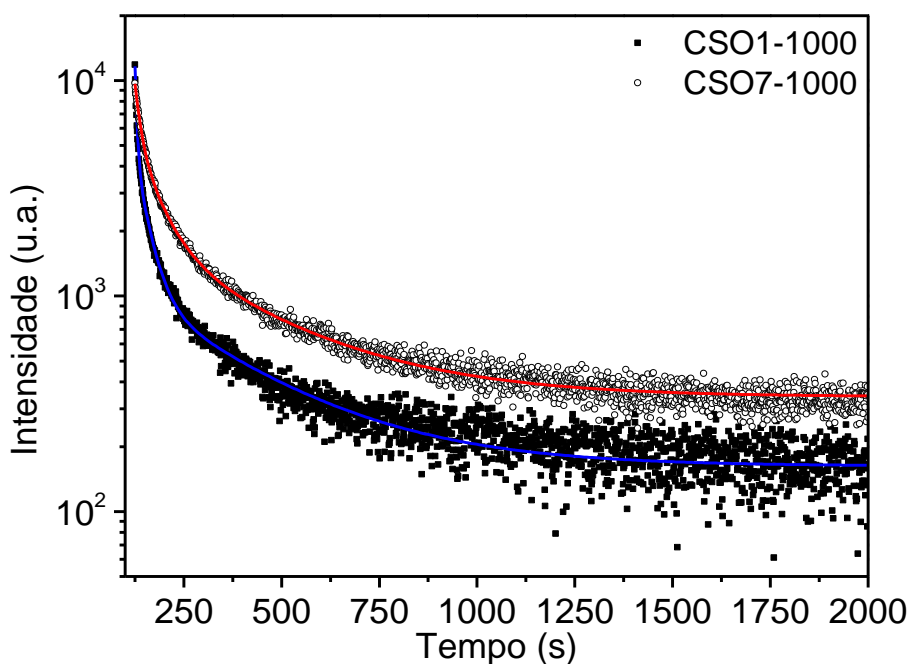
A partir dos resultados da Tabela 4.6, observar-se que as amostras apresentaram três tempos de vida, sendo um curto ( $t_1$ ), um intermediário ( $t_2$ ), e um mais longo ( $t_3$ ), sendo que, a contribuição principal de decaimento foi  $t_1 = 4,65$  s ( $A_1 = 100\%$ ) para a amostra CSO1-1000 e  $t_1 = 14,45$  s ( $A_1 = 99,86\%$ ) para a amostra CSO7-1000, ou seja, o tempo de vida mais curto para ambas as amostras domina o processo de decaimento, enquanto que o tempo de vida mais longo possui a menor contribuição. Lembrando que as maiores emissões de CSO1-1000 e CSO7- 1000 ocorreu em 460 nm

e 590 nm, respectivamente, pode-se dizer que a persistência de luz da banda vermelha é maior do que a da faixa azul.

Como a excitação está sendo realizada na energia de absorção associada a éxcitons é possível que este o tempo de vida curto ( $t_1$ ) esteja relacionado à recombinação de éxcitons no material. A terceira constante de tempo ( $t_3$ ) é maior para a amostra CSO7-1000 indicando que este decaimento está possivelmente relacionado a transições por centros de cor devido a defeitos intrínsecos na matriz cristalina ( $V_{Cd}$  e  $V_O$ ). Também se verifica que à medida que ajusta o pH o tempo de vida também aumenta devido ao aumento das concentrações dos defeitos.

**Tabela 4.6: Parâmetros dos ajustes de três exponenciais para o decaimento da fosforescência do CdSiO<sub>3</sub>.**

Amostra	A <sub>1</sub> (%)	t <sub>1</sub> (s)	A <sub>2</sub> (%)	t <sub>2</sub> (s)	A <sub>3</sub> (%)	t <sub>3</sub> (s)
<b>CSO1-1000</b>	1	4.65±0.06	5.15E-11	32.82±0.50	4.11E-13	292.49±4.13
<b>CSO7-1000</b>	99.86	14.45±0.39	0.13	58.81±1.68	0.01	303.80±4.23



**Figure 4.12: Curvas de decaimento luminescente para o CSO7-1000 e CSO1-1000. Linhas Sólidas são respectivamente resultados ajustados.**

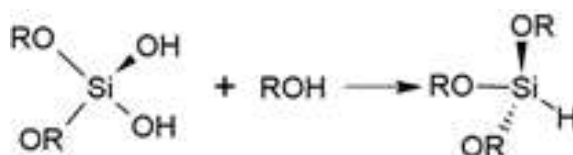
A Tabela 4.7 reúne informações relevantes do comprimento de onda para as bandas de maior emissão PL observadas, bem como os defeitos associados a essas emissões. Esses defeitos podem ser possíveis centros de luminescência.

**Tabela 4.7: Faixas de fotoluminescência identificadas nos espectros em nosso trabalho, e os tipos de defeitos que podem ser associados de acordo com a literatura.**

Comprimento de onda/nm (eV)	Amostra	Defeitos associados	Referências
590 (2,10)	CSO7-1000	Centros H (I) (Si–OH, Si–H)	[118-120]
460 (2,60)	CSO1-1000	Centros deficientes em oxigênio	[119-122]

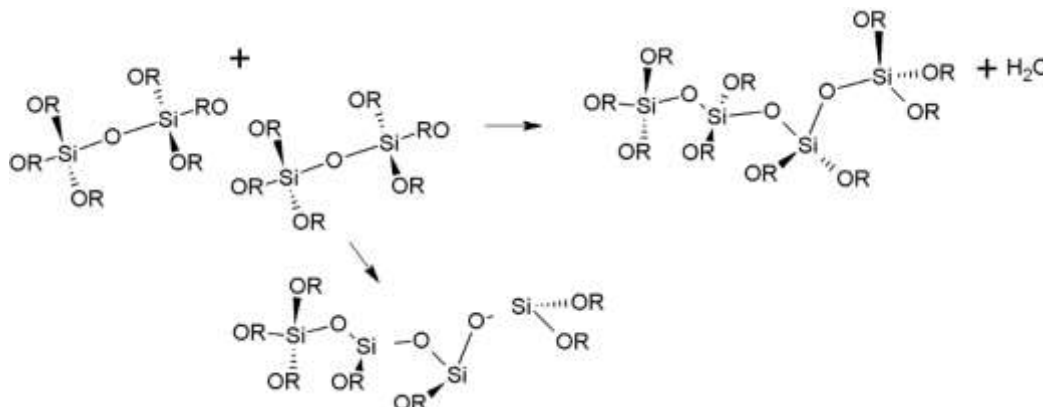
Como vimos anteriormente, na seção 2.9.1, a estrutura do TEOS, para o CSO1-1000 e CSO7-1000 podem formar espécies  $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n + n\text{ROH}$  ( $n = 1, 2, 3$  ou  $4$ ). As ligações O-H de moléculas de álcool presentes na amostra pode gerar ligações Si-H na rede formando defeitos relacionados a centros H(I) (Esquema 3) que são responsáveis pela emissão em 590 nm. Esses defeitos são mais proeminentes para a amostra CSO7-1000.

**Esquema 3: Produção dos defeitos relacionados a centros H (I) para a amostra CSO7-1000 na rota sol-gel.**



A emissão mais intensa em 460 nm para a amostra CSO1-1000 está relacionado há uma maior formação de defeitos do tipo centros  $E'$ , ou seja, uma região deficiente em oxigênio (ver Esquema 4). Esse tipo de defeito na amostra CSO1-1000 pode ser explicado, pelo fato das reações de hidrólise e condensação que ocorrem com este material conter uma certa quantidade de grupos etóxi não hidrolisados, ou seja, a reação catalisada por ácido produz mais grupos silanol não reagidos.

**Esquema 4: Produção dos defeitos relacionados a centros  $E'$  para a amostra CSO1-1000 na rota sol-gel.**

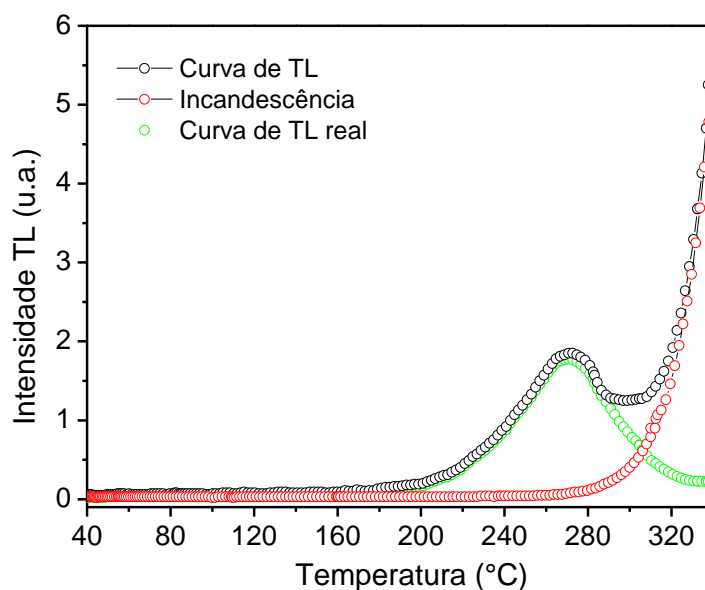


## 4.3. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

### 4.3.1. *Curvas de Termoluminescência*

A análise da emissão termoluminescente de um determinado material, pode fornecer informações sobre densidade dos defeitos, bem como a profundidade dessas armadilhas. Além do mais, os picos TL são fortemente influenciados, pela dose de radiação, taxa de aquecimento, temperatura em que a amostra é irradiada, entre outros. Adicionalmente, a determinação dos valores dos parâmetros cinéticos é de grande importância para o entendimento dos processos envolvidos no mecanismo de cintilação [43,123,124].

A curva de emissão termoluminescente é o gráfico da intensidade de luz em função da temperatura da amostra. As condições utilizadas nas medidas de termoluminescência foram: taxa de aquecimento de 2 °C/s, 6 °C/s e 10 °C/s no intervalo de temperatura 30 a 400 °C irradiadas com luz ultravioleta por 2 ou 5 minutos. Para medidas de termoluminescência acima da temperatura ambiente a emissão termoluminescente do material é somada a radiação de corpo negro do próprio material e do porta amostra (incandescência). Dessa forma, para obtenção da curva de TL real emitido pela amostra é necessário descontar a incandescência, que é obtida fazendo um segundo aquecimento. Na Figura 4.13 tem-se um exemplo para a curva de emissão TL da calcita natural, que é um material cujas propriedades termoluminescentes são bastante conhecidas [124], e em nosso trabalho utilizamos como padrão. Para obtenção da curva de TL real o primeiro ciclo de aquecimento é subtraído pela incandescência, obtendo-se a curva de TL real do material. Este procedimento foi feito para obtenção das curvas de emissão das amostras do CSO7-1000 e CSO1-1000. Todas as curvas de TL apresentadas já foram subtraídas da incandescência.



**Figura 4.13:** Curva de emissão termoluminescente da calcita natural ilustrando a subtração da incandescência.

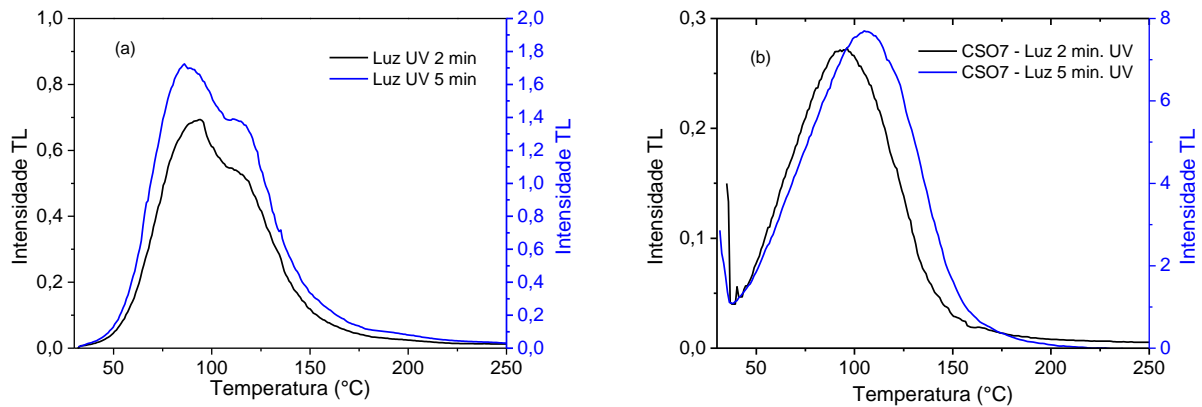
A Tabela 4.8, resume alguns estudos sobre as propriedades termoluminescente do  $\text{CdSiO}_3$  em função das condições de síntese e taxa de aquecimento. Nessa Tabela, verifica-se a presença de dois picos TL em aproximadamente  $73^\circ\text{C}$  e  $145^\circ\text{C}$ . A posição e a intensidade do pico varia de acordo com a taxa de aquecimento, a dose de radiação e com o método de síntese usado na etapa de produção [43,44,123,124]. Para Liu *et al.* [125] o pico de TL a  $73^\circ\text{C}$  pode ser atribuído à armadilha ( $\text{O}_3\equiv\text{Si}\equiv\text{O}_3$ ) que normalmente aparece no  $\text{SiO}_2$ . Para confirmar esta atribuição, o  $\text{SiO}_2$  foi aquecido e medida sob a mesma condição, apenas o pico de  $73^\circ\text{C}$  foi detectado na medição de TL.

**Tabela 4.8: Algumas condições de síntese e propriedades termoluminescentes relatadas na literatura sobre CdSiO<sub>3</sub>.**

<b>Rota de síntese</b>	<b>Precursores</b>	<b>Temperatura de síntese</b>	<b>Irradiação</b>	<b>Taxa de aquecimento (°C/s)</b>	<b>Pico (°C)</b>	<b>Ref.</b>
	CdCO <sub>3</sub> ,SiO <sub>2</sub>				73 145	36
<b>Método do estado sólido</b>	CdCO <sub>3</sub> ,SiO <sub>2</sub>	1050 °C	UV	2	73 145	10
	CdCO <sub>3</sub> ,SiO <sub>2</sub>				73 145	22
<b>Combustão</b>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , TEOS	900 °C	UV	5	110- 160	126
<b>Sol – Gel*</b>	CdO, TEOS	1000 °C	UV	2	105	esse trabalho
<b>Sol – Gel**</b>	CdO, TEOS	1000 °C	UV	2	89 112	esse trabalho

\*CSO7-1000 e \*\*CSO1-1000

A Fig.4.14 mostra as curvas de TL do CSO1-1000 ou CSO7-1000 irradiado com luz ultravioleta (UV) durante 2 minutos ou 5 minutos a uma taxa de 2 °C/s. A partir dessa Figura observa-se que, alterando o tempo de irradiação, a estrutura da curva TL permaneceu igual, mas a intensidade variou. A mudança na intensidade dos picos de TL pode estar associada a processos que ocorrem nos centros luminescentes, bem como a alteração da distribuição de armadilhas [43,44,124]. Além do mais, observa-se para a amostra CSO1-1000 (Figura 4.14(a)) a presença de dois picos de emissão TL em aproximadamente 89 °C e 112 °C. Esses picos podem ser associados a armadilhas de buracos relacionadas as vacâncias de cádmio e a armadilhas de elétrons relacionadas a vacâncias de oxigênio. O pico em 112 °C é bem característico dos cristais de quartzo, sendo observado em diversos estudos para amostras de quartzo natural de várias origens, como também em cristais sintéticos [121-122]. Este pico está intrinsecamente associado com as ligações Si-O da rede do quartzo.



**Figura 4.14: Curvas TL a uma taxa de aquecimento 2 °C/s para (a) CSO1-1000 e (b) CSO7-1000.**

Além disso, a influência de diferentes taxas de aquecimento (2 °C/s, 6 °C/s e 10 °C/s) foi estudada para o CSO7-1000 com radiação UV durante 5 minutos como observado na Fig. 4.15. Verifica-se que a matriz CSO7-1000 exibe um pico com máximo que depende da taxa de aquecimento. Esse resultado sugere que esse pico está associado a armadilhas de buracos relacionadas as vacâncias de cádmio. Também se observa com o aumento da taxa de aquecimento, a intensidade de TL e a área total da curva de incandescência aumentam e a temperatura máxima ( $T_m$ ) muda para uma temperatura mais alta. O aumento da intensidade de TL deve-se ao fato de que a baixas taxas de aquecimento, o tempo gasto pelo fósforo a uma certa temperatura é longo o suficiente para que a carga transporte para os centros de recombinação para produzir a luminescência desejada [43,44,124]. A temperatura da curva de incandescência TL varia de 105 °C - 138 °C com o aumento da taxa de aquecimento de 2-10 °C/s. As bandas com máximos em torno de 100 °C ainda estão situadas dentro do intervalo de temperatura ideal para a libertação da energia a temperatura ambiente gerando a luminescência persistente [109].

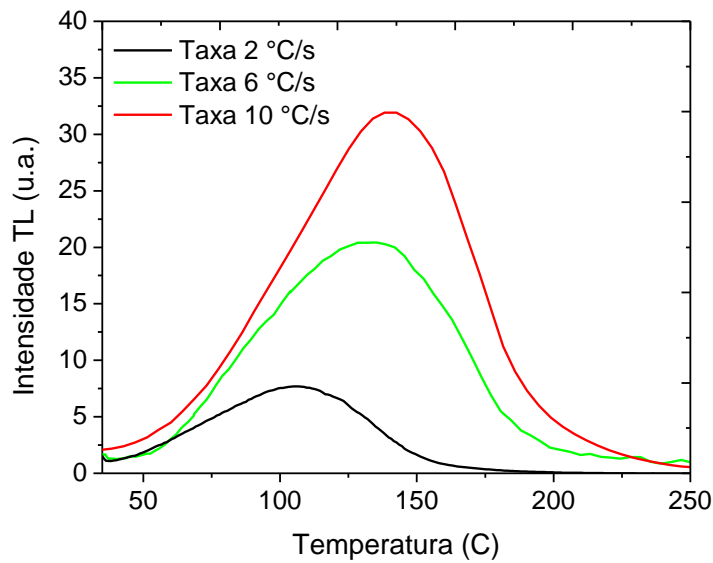


Figura 4.15: Curva TL do CSO7-1000 a diferentes taxas de aquecimento irradiada com luz UV a 5 minutos.

#### 4.3.2. Cálculo dos parâmetros cinéticos

Na literatura, vários métodos foram utilizados para calcular os parâmetros cinéticos do CdSiO<sub>3</sub> puro e dopado. Entre eles, seguem-se: o método do ajuste da curva, método da forma do pico e variação das taxas de aquecimento. A Tabela 4.9 tem-se algumas informações sobre as propriedades termoluminescente do CdSiO<sub>3</sub> dopado e não dopado.

Tabela 4.9: Algumas informações dos parâmetros cinéticos relatadas na literatura sobre CdSiO<sub>3</sub>.

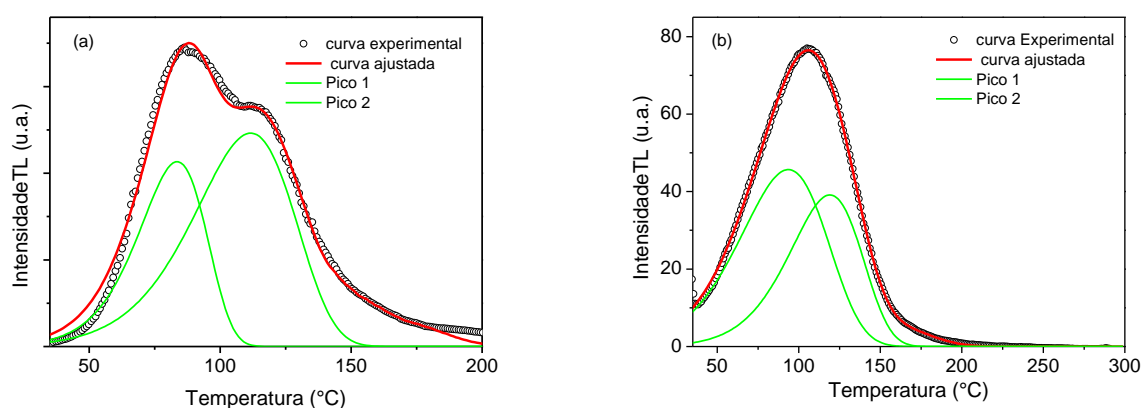
Método	Rota de síntese	Precusores	Dopante	Pico	T <sub>m</sub> (K)	Energia de ativação (eV)	Ref.
Forma do pico	Combustão	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , TEOS	-	1	366	0,72	126
				2	404	0,59	
				3	448	1,05	
Forma do pico	Síntese de estado sólido	CdCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	-	1	346	0,87	22
				2	418	0,66	
Ajuste da curva	Síntese de estado sólido	(Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, SiO <sub>2</sub>	Tb	1-3	383-523	0,66 0,76 0,84	109

			Gd	1-2	363-463	0,70 0,80	109
<b>Ajuste da curva</b>	Sol – gel*	CdO, TEOS	-	1	356,6	0,82	Esse trabalho
				2	384,6	0,64	
<b>Ajuste da curva</b>	Sol – gel**			1	366,6	0,41	
				2	392,1	0,57	

\*CSO1-1000 e \*\*CSO7-1000

As características do material dependem da sensibilidade, da resposta energética e dos parâmetros cinéticos que descrevem os centros de armadilhamento responsáveis pela emissão TL. Portanto, o estudo dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação/profundidade da armadilha ( $E$ ), o fator de frequência ( $s$ ), desempenha um papel importante na dosimetria TL [43,44,124]. Neste trabalho foram usados para avaliação dos parâmetros cinéticos o método da forma do pico e o método do ajuste da curva.

Um estudo mais detalhado relativo à estrutura dos defeitos foi realizado através do ajuste das curvas de emissão termoluminescente do CSO1-1000 e CSO7-1000 da Figura 4.16. O programa *GlowFit* [63] foi empregado para obter uma análise quantitativa das curvas TL. O ajuste da curva de emissão TL das amostras CSO1-1000 e CSO7-1000 mostram duas armadilhas, ver Figura 4.16. Essas são atribuídas aos defeitos intrínsecos da matriz do  $\text{CdSiO}_3$ . Os valores dos parâmetros cinéticos são mostrados na Tabela 4.10.



**Figure 4.16: Ajuste da curva TL (a) CSO1-1000 e (b) CSO7-1000 f CdSiO<sub>3</sub> irradiado com luz UV durante 5 minutos e taxa de aquecimento 2 °C/s.**

Nas medidas de tempo de vida (ver Tabela 4.6) detectou-se um decaimento rápido da ordem de 4,65 s para o CSO1-1000, quando a mesma foi excitada com luz UV. Este mecanismo luminescente pode estar relacionado a armadilhas rasas em torno da temperatura ambiente. Como podemos verificar o pico correspondente a este mecanismo foi detectado a 384 K. No entanto, para o CSO7-1000 como podemos observar na Tabela 4.10, a 392,1 K foi detectado um tempo de vida de 55,5 s (intermediário ( $t_2$ )) que está de acordo com as medidas de tempo de vida realizadas quando excitada com luz UV.

**Tabela 4.10: Parâmetros cinéticos do CSO1-1000 e CSO7-1000 calculado pelo método do ajuste da curva.**

Amostra	Taxa de aquecimento (°C/s <sup>-1</sup> )	Pico	T <sub>m</sub> (K)	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência (s <sup>-1</sup> )	Tempo de vida a temperatura ambiente (s)
CSO1-1000	2	1	356,6	0,82	6,81E+13	1,99
		2	384,6	0,64	2,14E+10	5,00
CSO7-1000	2	1	366,6	0,41	2,59E+7	4,48E-1
		2	392,1	0,57	1,20E+8	55,5

---

## ***CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES***

---

## 5.1. Conclusões

Neste trabalho, foram investigadas as condições de síntese para a produção de  $\text{CdSiO}_3$  monoclinico por método sol-gel e relacionadas às suas propriedades ópticas. As amostras com uma única fase cristalina foram obtidas com sucesso utilizando soluções de pH de partida de 1,0, 3,0 e 7,0, com temperatura e tempo de calcinação mínimos iguais a  $1000\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$  ou a  $700\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$  para amostras produzidas com pH 1 ou 7, respectivamente. Entretanto, verificou-se que para o CSO1-1000 à formação de uma fase intermediária antes da constituição do  $\text{CdSiO}_3$ . Para o CSO7-1000 ocorreu a cristalização do  $\text{CdSiO}_3$  sem fases intermediárias e para as amostras produzidas em meio alcalino não obtivemos a fase única devido a formação de agregados que resultaram em fases secundárias.

Os espectros de absorção revelaram a banda de éxciton autoarmadilhados característica de  $\text{CdSiO}_3$  a cerca de 4,70 eV e uma dependência da energia de *bandgap* no pH de partida utilizado, sendo 5,37 eV ou 5,62 eV para pH 7,0 ou 1,0, respectivamente. Os espectros de emissão de luminescência são compostos por duas bandas principais a 590 nm e 460 nm com intensidades relativas variadas com os parâmetros de síntese. Uma cor índigo é observada a partir da amostra produzida a partir de solução com pH = 1,0, enquanto uma emissão vermelha corresponde à produzida com pH 7,0. Além do mais, a cor índigo observada para a amostra CSO1-1000 está relacionado a uma maior formação de defeitos do tipo centros  $E'$ , ou seja, uma região deficiente em oxigênio. Esse tipo de defeito foi formado devido as reações de hidrólise e condensação que ocorrem com este material conter uma certa quantidade de grupos etóxi não hidrolisados e a emissão no vermelho (590 nm) que apresentou maior persistência de luz correspondendo a CSO7-1000 foi atribuída a defeitos do tipo centros H (I), ou seja, as ligações O-H de moléculas de álcool presentes na amostra gera ligações Si-H na rede polimérica formando esses defeitos.

Os resultados de termoluminescência mostraram dois picos TL para o CSO1-1000 em torno de  $89\text{ }^\circ\text{C}$  e  $112\text{ }^\circ\text{C}$  e um pico TL para o CSO7-1000 em aproximadamente em  $105\text{ }^\circ\text{C}$ . Esses picos foram associados a armadilhas de buracos relacionadas as vacâncias de cádmio e a armadilhas de elétrons relacionadas a vacâncias de oxigênio. Além disso, a menores energia de ativação foram observadas para a amostra CSO7-1000.

## 5.2 Sugestões de trabalhos futuros

Como a luminescência do composto puro apresentou variação com as condições de preparo, podem ser exploradas novas rotas de produção como a síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. Também pode-se estudar a luminescência do  $\text{CdSiO}_3$  em função da concentração dos dopantes Cr, Ni e Gd, com o intuito de analisar a ação do dopante na intensidade de emissão, tempo de persistência e cor de emissão; medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) com o intuito de obter maiores informações sobre as propriedades físicas e químicas do material e de TL usando excitação de raios X. Por fim, realizar uma simulação das amostras puras e dopadas para determinar a energia de formação e defeitos mais prováveis. A combinação de todas essas técnicas poderá fornecer mais informações necessárias para compreender as propriedades estruturais e luminescentes do  $\text{CdSiO}_3$ .

---

## ***REFERÊNCIAS***

---

1. Lumb, M. D. “**luminescence Spectroscopy**, New York, Academic Press, 1978.
2. Hermi F. Brito, Jorma Hölsä, Taneli Laamanen et al. **Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work**. *Optical materials express*, v.2, 2012.
3. Yang Li, Mindaugas Gecevicius, and Jianrong Qiu. **Long persistent phosphors—from fundamentals to applications**. *Chem. Soc. Rev.*, v. 45, pp. 2090-2136, 2016.
4. Feng, Lili and He. **NIR-driven graphitic-phase carbon nitride nanosheets for efficient bioimaging and photodynamic therapy**. *The Royal Society of Chemistry*. v. 4, pp. 8000-8008, 2016.
5. Martins, Tereza S. and Isolani, Paulo Celso. **Rare earths: industrial and biological applications**. *Quím. Nova* [online]. V.28, pp.111-117, 2005.
6. Huayna Terraschke and Claudia Wickleder. **UV, Blue, Green, Yellow, Red, and Small: Newest Developments on Eu<sup>2+</sup>-Doped Nanophosphors**. *Chem. Rev.*, V.115, pp 11352–11378, 2015.
7. R.B. Basavaraj, H. Nagabhushana, K. Lingaraju, et al. **Cationic surfactant assisted ultrasound synthesis of Dy<sup>3+</sup> doped CdSiO<sub>3</sub> nanostructures for white LED application**. *AIP Conference Proceedings*, V. 1832, pp. 050103-1–050103, 2017.
8. Lei Bingfu, Liu Yingliang, Ye Zeren et al. **Multi-color long-lasting phosphorescence of rare earth ions in CdSiO<sub>3</sub> matrix**. *Chinese Science Bulletin*, V. 48, pp. 2434-2437, 2003.
9. Pengfei Feng, Yudong Wei, Yanan Wang et al. **Long Persistent Phosphor CdSiO<sub>3</sub>:Gd<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup> and Potential Photocatalytic Application of CdSiO<sub>3</sub>:Gd<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup>@TiO<sub>2</sub> in Dark**. *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 1–8, 2016.
10. LIU, Y. KUANG, J. LEI, B. et al. **Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors**. *J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry*; V.15, pp. 4025–4031, 2005.
11. 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**. *J. Solid. State Chem.* V.200, pp.54–59, 2013.
12. Eeckhout, K., F. Smet, P., Poelman, D. **Persistent Luminescence in Eu<sup>2+</sup>-Doped Compounds: A Review**. *Materials*. V.3, pp. 2536-2566, 2010.
13. Koen Van den Eeckhout, Dirk Poelman and Philippe F. Smet. **Persistent Luminescence in Non-Eu<sup>2+</sup>-Doped Compounds: A Review**. *Materials*, V.6, pp. 2789-2818, 2013.
14. V. Shankera, D. Haranathb, G. Swati. **Persistence Mechanisms and Applications of Long Afterglow Phosphors**. *Defect and Diffusion Forum*, V. 361, pp 69-94, 2015.

15. Bøtter, J. L. **Luminescence techniques: instrumentation and methods.** *Radiat. Meas.* V.27, pp.749–768, 1997.
16. Tilley, R.J.D., **Colour and the Optical Properties of Materials.** 2011.
17. N.W.Ashcroft and N.D. Mermin, **Solid State Physics,** Philadelphia, Holt-Saunders, 1976.
18. Teresa D. Z. Atvars. **Espectroscopia de Luminescência.** *Chemkeys* ([www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com)).
19. Kroger, F. A., Vink, H. J. **Solid State Physics,** v. 3, Edited by seitz, F., Turnbull, D. Academic Press: New York, 1956.
20. **Notação de Kroger-Vink para defeitos pontuais em sólidos iônicos.** Laboratório de Química do Estado sólido – Instituto de Química – UNICAMP (<http://lqes.iqm.unicamp.br>).
21. Callister, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** John Wiley & Sons, Inc., 2002.
22. Kuang, J., Liu, Y. **Trapping effects in CdSiO<sub>3</sub>:In<sup>3+</sup> long afterglow phosphor.** *Chinese Physics Letters*, V.23, pp. 204-206, n.1, Aug.2006.
23. Trukhin, A. N. et al. **Luminescence of rutile structured crystalline silicon dioxide (stishovite).** *Solid State Communications*, v. 189, p. 10–14, 2014.
24. Abhilasha Jain, Ashwini Kumar, S.J.Dhoble, et al. **Persistent luminescence: An insight.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 65, pp.135-153, 2016.
25. Trukhin, A. N. et al. **UV and yellow luminescence in phosphorus doped crystalline and glassy silicon dioxide.** *Journal of Luminescence*, v. 166, p. 346–355, 2015.
26. R.A. Weeks, **Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz.** *J. Appl. Phys.* V. 27, pp. 1376, 1956.
27. Eoin P. O'Reilly and John Robertson. **Theory of defects in vitreous silicon dioxide.** *Phys. Rev. B.* V. 27, pp. 3780, 1983.
28. J. M. Baranowski.  **$\pi$ -bonded model of an oxygen-vacancy center in SiO<sub>2</sub>.** *Journal of Applied Physics.* V. 61, pp. 2904, 1987.
29. L.N. Skuja and A.N. Streletsky and A.B. Pakovich. **A new intrinsic defect in amorphous SiO<sub>2</sub>: Twofold coordinated silicon.** *Solid State Communications.* V. 50, pp. 1069 – 1072, 1984.
30. Glasser, L. S. D.; Glasser, F. P. **The preparation and crystal data of the cadmium silicates CdSiO<sub>3</sub>, Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Cd<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>.** *Inorganic Chemistry*, v.3, n.9, pp. 1228-1230, Set.1964.
31. Weil, M. **Parawollastonite-type Cd<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>].** *Acta Crystallogr. Sect. E, Inorg Compd.* V.61:102–104, 2005.
32. R. Miletich, F. Seifert and R. J. Angel. *Z. Kristallogr.* **Compression of cadmium orthosilicate, Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:high-pressure single-crystal diffraction study.** V. 213, pp. 288-295, 1998.

33. Lai, S., Yang, Z., Wu, H et al. **Effect of Zr<sup>4+</sup> ions doping on ultraviolet long afterglow property in CdSiO<sub>3</sub>: Bi<sup>3+</sup> phosphor powder.** *Optoelectronics and Advanced Materials*. V. 9, pp. 48-52, 2015.
34. Lai, S. Yang, Z. Liao, J. et al. **Investigation of persistent luminescence property of Bi<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> co-doped CdSiO<sub>3</sub> phosphor,** *Materials Research Bulletin*, V. 60, pp. 714-718, 2014.
35. Zhengwen Yang, Jiayan Liao, Tianyang Wang et al. **Ultraviolet long afterglow emission in Bi<sup>3+</sup> doped CdSiO<sub>3</sub> phosphors.** *Mater. Express*, V. 4, pp. 172-176, 2014.
36. Kuang, J., Liu, Y. **Observation of energy transfer from host to rare earth ions in Pr<sup>3+</sup>-doped CdSiO<sub>3</sub> long-lasting phosphor.** *Chem. Phys. Lett.*, V.424, pp.58–62, 2006.
37. Qu, X., Cao, L., Liu, W., et al. **Preparation and properties of CdSiO<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphor.** *J. Alloys. Compd.*, V.494, pp.196–198, 2010.
38. Xiaofei Qu and Lixin Cao and Wei Liu et al. **Preparation and properties of CdSiO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphor.** *Ceramics International*, V. 38, pp. 1765 – 1769, 2012.
39. Qu, X.; Cao, L.; Liu, W. et al. **Luminescence properties of CdSiO<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup>, RE<sup>3+</sup> (RE = Sm, Dy, Eu) phosphors.** *J. Alloys and Compd.*, V.487, pp. 387-390, 2009.
40. Lei, B., Liu, Y., Liu, J., et al. **Pink light emitting long-lasting phosphorescence in Sm<sup>3+</sup>-doped CdSiO<sub>3</sub>.** *J.Solid State Chem.* v.177, ed.4, pp.1333-1337, 2004.
41. B.M. Manohara and H. Nagabhushana and D.V. Sunitha et al. **Synthesis and luminescent properties of Tb<sup>3+</sup> activated cadmium silicate nanophosphor.** *Journal of Alloys and Compounds*. V. 592, pp. 319 – 327, 2014.
42. Nagabhushana, H. Sunitha, D. V, Sharma, S.C, et al. **CdSiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> red nanophosphors prepared by low temperature solution combustion technique, its structural and luminescent properties.** *J. Alloys. Compd.* v.616, pp.284–292, 2014.
43. B.M.Manohara, Nagabhushana, H. Sunitha, et al. **Self-propagating combustion synthesis of CdSiO<sub>3</sub> nano powder: structural and dosimetric applications.** *Mater. Res. Express.* v. 2, pp. 025005, 2015.
44. Qu, X., Cao, L., Liu, W., et al. **Sol–gel synthesis of long-lasting phosphors CdSiO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup>, RE<sup>3+</sup> (RE = Tb, Eu, Nd) and luminescence mechanism research,** *J. Alloys Compd.* V.533, pp. 83-87, 2012.
45. X. Qu, L. Cao, W. Liu, G. Su. **Sol–gel synthesis and luminescence properties of CdSiO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphor,** *J. Alloys Compd.* V. 533, pp. 83 – 87, 2012.

46. Kenneth G. Sharp. **A two-component, non-aqueous route to silica gel.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. V. 2, pp. 35–41, 1994.
47. Mckeever, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids**. 1.ed. Cambridge University Press, 1985.
48. Randall, J.T., Wilkins, M.H.F. **Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions.** *Proc. Roy. Soc. Lond.*, V. 184, pp. 366-389, 1945.
49. Randall, J.T., Wilkins, M.H.F. **Phosphorescence and electron traps II. The interpretation of long-period phosphorescence.** *Proc. Roy. Soc. Lond.*, V. 184, pp. 390-407, 1945.
50. C.M.Sunta, W.E.F.Ayta, J.F.D.Chubaci et al. **A critical look at the kinetic models of thermoluminescence: I. First-order kinetics.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* V. 34, pp. 2690–2698, 2001.
51. Garlick, G.F.J., Gibson, A.F. **The electron trap mechanism of luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors.** *Proc. Roy. Soc.*, V. A60, pp. 574-590, 1948.
52. Ahmed Kadari, Dahane Kadri. **New numerical model for thermal quenching mechanism in quartz based on two-stage thermal stimulation of thermoluminescence model.** *Arabian Journal of Chemistry*, V. 8, pp. 798–802, 2015.
53. C.M.Sunta, W.E.F.Ayta, J.F.D.Chubaci et al. **A critical look at the kinetic models of thermoluminescence—II. Non-first order kinetics.** *J. Phys. D:Appl. Phys.* V. 38, pp. 95–102, 2005.
54. C. M. Sunta, Munish Kumar, R. K. Kher. **Thermoluminescence emission from localized recombination model.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* V. 39, pp. 4557–4562, 2006.
55. May, C.E. and Partridge, J.A. **Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides.** *The Journal of Chemical Physics*, 40, pp. 1401-1409, 1964.
56. R. Chen, V. Pagonis, J.L. Lawless. **Evaluated thermoluminescence trapping parameterse What do they really mean?.** *Radiation Measurements*. V. 91, pp. 21-27, 2016.
57. Kitis, G., Spiropulu, M., Papadopoulos, J. et al. **Heating rate effects on the TL glow-peaks of three thermoluminescence phosphors.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, V. 73, pp. 367-372, 1993.
58. G. Kitis, C. Furetta, M. Prokic, et al. **Kinetic parameters of some tissue equivalent thermoluminescence materials.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* V.33, pp. 1252–1262, 2000.
59. Booth, A.H. **Calculation of electron trap depths from thermoluminescence maxima.** *Canad. J. Chem.*, V. 32, pp. 214-215, 1954.
60. Bohun, A. **Thermoemission und photoemission von Natriumchlorid.** *Czech. J. Phys.*, V. 4, pp. 91-93, 1954.
61. HOOGENSTRAATEN, W. **Electron traps in ZnS Phosphors.** *Philips Research Reports* V. 13, pp. 515-562, 1958.

62. Halperin, A. and Braner, A. A. **Evaluation of thermal activation energies from glow curves.** *Phys. Rev.*, V. 117, pp. 408-424, 1960.
63. M. Puchalska and P. Bilski. **The thermoluminescence glow-curve analysis using GlowFit the new powerful tool for deconvolution.** *Polish Academy of Sciences*, V. 152, pp. 335-342.
64. González Hernández, J.; Pérez Robles, J. F.; Ruiz, et al. **Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión.** *Superficies y vacío*, V. 11, pp. 1-16, 2000.
65. A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf. **The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis.** *Mater. Horiz.*, V. 3, pp. 91—112, 2016.
66. Brinker, C. J., and Scherer, G. W., **Sol-Gel Science—The Physics Chemistry of Sol-Gel Processing.** *Academic Press*, New York, 1990.
67. M. Guglielmi, G. Carturan. **Precursors for Sol-Gel Preparations.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.100, pp. 16-30, 1988.
68. S.Y. Chang and T.A. Ring. **Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 147-148, pp. 56-61, 1992.
69. H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser. **Principles of Hydrolysis And Condensation Reaction Of Alkoxysilanes.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 63, pp. 1-11, 1984.
70. S. Sakka And K. Kamiya. **The sol-gel transition in the hydrolysis of metalalkoxides in relation to the formation of glass fibers and films.** *Journal of Non-Crystalhne Solids*, V. 48, pp. 31-46, 1982.
71. J. CihlZ. **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 pp. 239-251, 1993.
72. Cesar R. Silva and Claudio Airoidi. **Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-Gel Process.** *journal of colloid and interface science*. V. 195, pp. 381–387, 1997.
73. J. Livage and C. Sanchez. **Sol-gel chemistry.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 45, pp. 11-19, 1992.
74. Ionashiro, Massao. **Principios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial.** São Paulo: Giz Editorial, 2004.
75. Denari, Gabriela Bueno. **Princípios e aplicações de análise térmica.** São Carlos: IQSC, 2012.
76. B.D. Cullity, S.R. Stock. **Elements of X-Ray Diffraction.** Pearson Education Limited, 2014.
77. C. Kittel. John Wiley & Sons. **Introduction to Solid State Physics**, 8th ed. New York, 2005.
78. Young, R. A. **The Rietveld Method.** Ed.: Oxford University Press. New York, 1993.

79. H. M. Rietveld. **A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures.** *J. Appl. Cryst.* v. 2, pp. 65-71, 1969.
80. Rodriguez-Carvajal, Juan. **Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data.**
81. Brian C. Smith. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy,** Second Edition, CRC, 2011.
82. A.A. Christy, Y. Ozaki, V.G. Gregoriou. **Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy,** Elsevier Science, 2001.
83. Luis A., Oswaldo. **Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier: Feliz combinação de velhos conhecimentos, de óptica, Matemática e informática.** LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP, 2002.
84. B., Dedavid, G., Anina, I., Carmem, *et al.* **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
85. Goldstein, J; Newbury D.E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.** Plenum Press, New York, 3rd ed., 2003.
86. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 10 de setembro de 2017.
87. Valadares, Eduardo De C. **Introduction to the scanning and tunnelling electron microscopes.** Revista brasileira de ensino de Física. Vol. 14, pp. 63-71, 1992.
88. Robert Eisberg, Robert Resnick. **Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles,** 2nd edition, John Wiley & Sons, 1985.
89. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. **Principles of instrumental analysis,** 5 ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998.
90. Adalberto B. M. S. Bassi. **Conceitos Fundamentais em Espectroscopia.** Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA), 2001.
91. WOOD, D. L.; TAUC, J. **Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors.** *Physical Review B*, V. 5, pp. 3144-3151, 1972.
92. Teresa D. Z. Atvars, Cláudia Martelli. **Espectroscopia Eletrônica de Absorção.** Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA), 2002.
93. Manjunatha, C.; Sunitha, D. V.; Nagabhushana, H. et al. **Structural characterization, EPR and thermoluminescence properties of Cd<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>SiO<sub>3</sub> nanocrystalline phosphors.** *Materials Research Bulletin*, v. 47, p. 2306–2314, 2012.

94. Manjunatha, C., Sunitha, D. V., Nagabhushana, H. *et al.* **Thermoluminescence properties of 100 MeV Si<sup>7+</sup> swift heavy ions and UV irradiated CdSiO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> nanophosphor.** *J. Lumin.* V.134, pp. 358–68, 2013.
95. C. R. Ronda. **Luminescence: From Theory to Applications.** John Wiley & Sons, 2008.
96. Joseph Simmons, Kelly S. Potter. **Optical Materials.** Academic Press, 1999.
97. Disponível em: <http://paralab-bio.pt/espectr%C3%B3metros.html>. Acesso em: 10 de setembro de 2017.
98. C. Manjunatha and D.V. Sunitha and H. Nagabhushana et al. **Combustion synthesis, structural characterization, thermo and photoluminescence studies of CdSiO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> nanophosphor.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* V. 93, pp. 140 – 148, 2012.
99. Chan Zheng and Chongchong Dai and Li Huang et al. **Self-assembly of cadmium metasilicate nanowires as a broadband optical limiter.** *Optical Materials,* V. 54, pp. 50 – 56, 2016.
100. Manjunatha, C. and Nagabhushana, B. M. and Nagabhushana et al. **Transformation of hydrothermally derived nanowire cluster intermediates into CdSiO<sub>3</sub> nanobelts.** *The Royal Society of Chemistry.* V. 22, pp. 22392-22397, 2012.
101. NIKOLAI I. MALIAVSKI, OLEG V. DUSHKIN, GIOVANNI SCARINCI. **Low-temperature synthesis of some orthosilicates.** *Ceramics – Silikáty,* v.45, pp. 48-54, 2001.
102. M. F. Lobato; C. P. Souza; R. H. Passos, et al. **Effect of changes in pH on the synthesis and properties of BaCe<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> obtained by EDTA-citrate complexing method.** *Cerâmica* [online], V.60, pp. 532-536, 2014.
103. Nath, S.; Tu, R.; Goto, T. et al. **Preparation of Ca-Si-O films by chemical vapor deposition.** *Surface & Coatings Technology,* V. 205, pp. 2618–2623, 2010.
104. T.N.T. Phan, N. Louvard, S.-A. Bachiri. **Adsorption of zinc on colloidal silica, triple layer modelization and aggregation data.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,* V. 244, pp. 131–140, 2004.
105. Z.H. Jiang, Q.-Y. Zhang, **The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach,** *Prog. Mater. Sci.* V. 61, pp. 144–215, 2016.
106. Yan Wang, Xiaowu Tang, Yunmin Chen. et al. **Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China.** *Journal of Hazardous Materials,* V.172, pp. 30–37, 2009.
107. R. Kaviani, A. Saidi. **Sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> nanopowders.** *Journal of Alloys and Compounds* v. 468, pp. 528–532, 2009.

108. H. Aguiar, J. Serra, P. González et al. **Structural study of sol–gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. V. 355, pp. 475-480, 2009.
109. L.C.V. Rodrigues, H.F. Brito, J. Holsa, Et al. **Discovery of the Persistent Luminescence Mechanism of CdSiO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>.** *J. Phys. Chem. C* 116, pp. 11232-11240, 2012.
110. Anikó Meiszterics, László Rosta, Herwig Peterlik. **Structural Characterization of Gel-Derived Calcium Silicate Systems.** *J. Phys. Chem. A*, V. 114, pp 10403–10411, 2010.
111. Bornhauser P, Calzaferri G. **Ring-opening vibrations of spherosiloxanes.** *J. Phys Chem*. V. 100, pp. 2035–2044, 1996
112. Dohnalova, K. Pelant I, Kusova, K. et al. **Closely packed luminescent silicon nanocrystals in a distributed-feedback laser cavity.** *New J. Phys.* V. 10, pp. 063014, 2008.
113. Luna-Lopez, J.A, Carrillo-Lopez, J. Aceves-Mijares, M. et al. **FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films.** *Superficies y Vacuo*. V. 22, pp. 11–14, 2009.
114. D.V. Sunitha and C. Manjunatha and C.J. Shilpa. **CdSiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> nanophosphor: Synthesis, characterization and thermoluminescence studies.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. V. 99, pp. 279 – 287, 2012.
115. Pretsch E, Buhlmann P, Badertscher M. **Structure determination of organic compounds: tables of spectral data**, 4<sup>th</sup> edn. Springer, Berlin, 2009.
116. Brito, H. F., Felinto, M.C., Jorma, H. et al. **Defects and charge compensation in CdSiO<sub>3</sub>: A DFT and synchrotron study.** *Physics Procedia*. V. 44, pp. 1–9, 2013.
117. Farias, Damon *et al.* **Tailoring luminescent colour and life persistence of undoped CdSiO<sub>3</sub>.** *Journal of Luminescence*, v. 194, pp. 535–541, 2018.
118. Z. Yang, J. Liao, T. Wang, et al., **Blue-, green-, and red-light emission from Si<sup>+</sup>-implanted thermal SiO<sub>2</sub> films on crystalline silicon.** *Mater. Express*, V. 4, pp.172, 2014.
119. Hinic, I. Stanisic, G., Popovic, Z. **Influence of the synthesis conditions on the photoluminescence of silica gels.** *J. Serb. Chem. Soc*, V. 68, pp. 953–959, 2003.
120. Sanchez, C. Rodriguez, J. Dominguez, C. **Synthesis of sol–gel SiO<sub>2</sub>-based materials using alkoxydisilane precursors: mechanisms and luminescence studies.** *J Sol-Gel Sci Technol*. V. 73, pp. 417–427, 2015.
121. Lin G-R, Lin C-J, Yu K-C. **Time-resolved photoluminescence and capacitance-voltage analysis of the neutral vacancy defect in silicon implanted SiO<sub>2</sub> on silicon substrate.** *Appl Phys Lett*. V. 96, pp. 3025–3027, 2004.

122. Skuja, L. **Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide.** *J.Non.Cryst. Solids*, V. 239, pp.16–48, 1998.
123. A.J.J. Bos. **Theory of thermoluminescence.** *Radiation Measurements*, pp. S45 – S56, 2007.
124. Macedo, Z.S., Valério, M.E.G., de Lima JF. **Thermoluminescence mechanism of Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> doped calcite.** *J. Phys. Chem. Solids*, V. 60, pp. 1973-1981, 1999.
125. Liu, Y., Lei, B., Shi, C. **Luminescent properties of a white afterglow phosphor CdSiO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup>.** *Chem. Mater.* V.17, pp. 2108–2113, 2005.
126. B.M. Manohara, H. Nagabhushana, K. Thyagarajan, et al. **Cadmium silicate nanopowders for radiation dosimetry application: Luminescence and dielectric studies.** *Journal of Asian Ceramic Societies.* V. 3, pp. 188-197, 2015.