UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

MIGUEL AGUIRRE STOCK GREIN BARBARÁ

**Um estudo estrutural e óptico do material
ortossilicato de cádmio dopado com terras raras**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
29/03/2018

MIGUEL AGUIRRE STOCK GREIN BARBARÁ

**Um estudo estrutural e óptico do material
ortossilicato de cádmio dopado com terras raras**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

B229e Barbará, Miguel Aguirre Stock Grein
Um estudo estrutural e óptico do material
ortossilicato de cádmio dopado com terras raras /
Miguel Aguirre Stock Grein Barbará. - São Paulo,
2018.
111 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.
Orientador: Rodrigues, Lucas Carvalho Veloso

1. Química Inorgânica. 2. Terras Raras. 3.
Espectroscopia Eletrônica. 4. Defeitos. 5. Estrutura
Cristalina. I. T. II. Rodrigues, Lucas Carvalho
Veloso, orientador.

*Aos meus pais por apoiarem com amor
todas as minhas escolhas.*

*Aos meus amigos por estarem sempre
lá quando foi necessário.*

*Ao Professor e amigo Lucas, pela
paciência, tempo e pelos
ensinamentos de química.*

Agradecimentos

Aos meus pais Júlio e Zeli, por serem as pessoas mais incríveis que conheci.

Aos meus amigos, Sushi, Dodô, Túlio, Nikolas e Yasmin, pela presença e pelos rolês no mestrado.

Aos meus amigos do Bonde do Macaco, Covanzi, Dudu, Graciel, Jujubão, Lia, Beatriz, Thompson e tantos outros pelas macacadas.

Aos meus amigos de longa data João, Mark, Lelê, Mendes pela amizade.

A galera do grupo LD – Pinga a Land/Bate no Weegee, Griloso, Heitor, Takao, Who, Casagrande, Sugai, Pedro Vidal, Funk, Greenboy, Fio e outros.

Aos amigos do Laboratório de Elementos do bloco-f, Ian, Leonnam (Mannoel), Cezar, Helio, Andreza.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Fotônicos, Danilo, Buli, Matheus, Nemo, Lost, Putão, Heitor e o Leandro.

Ao meu amigo e irmão que a vida me deu Luidgi, pelas risadas, paciência, amizade e pela ajuda na reta final do mestrado.

A minha namorada Gio, pela melhor companhia, carinho, por estar ali sempre que podia e por ajudar na reta final do mestrado.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues, pela segunda chance, amizade, comidas, ensinamentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Hermi Brito, por me introduzir nos estudos dos elementos Terras Raras e pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Fabio Rodrigues, pela amizade e ajuda.

Ao Prof. Dr. Flávio Maron Vichi, pelo auxílio e dicas na síntese dos materiais e pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Erick Bastos Leite, pelo auxílio instrumental.

À Prof^a. Dr. Ana Maria da Costa Ferreira, pelo auxílio instrumental.

Aos Prof^o. Dr. Henrique Eisi Toma e Koiti Araki. Pelo auxílio instrumental.

Ao Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion, pelos ensinamentos de química de coordenação e pelas contribuições no exame de qualificação.

Aos técnicos Alceu e Welber pela paciência e pelo auxílio.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e à equipe das linhas TGM, SXS, XAFS2, XPD -2.

Ao Pesquisadores Doutores da linha de luz TGM Verônica (mainha), Douglas pela amizade e os ensinamentos sobre Luz Síncrotron.

Aos amigos tanto da graduação quanto da pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo pelas conversas e risadas.

*"Insanidade é continuar fazendo
sempre a mesma coisa e esperar
resultados diferentes."*

Albert Einstein.

Resumo

Barbará, Miguel Aguirre Stock Grein. **Um estudo estrutural e óptico do material ortossilicato de cádmio dopado com terras raras**. 2018. 95p. Dissertação (Mestrado) -Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo

Atualmente, os materiais luminescentes que apresentam a luminescência persistente tem ganhando um destaque devido a capacidade de emitir luz por um período de tempo que pode variar de minutos à horas depois de cessada a excitação. Todavia, não há um grande número de estudos quantitativos a respeito dos fatores que influenciam esse fenômeno. Dessa forma, para o estudar do efeito do *band gap* na luminescência persistente comparou-se as propriedades de duas matrizes similares. A matriz ortossilicato de cádmio, Cd_2SiO_4 , foi comparada com a matriz metassilicato de cádmio, CdSiO_3 , já descrita na literatura. A matriz ortossilicato de cádmio não dopada e dopada com íons terra rara foi sintetizada via síntese de estado sólido pelo método cerâmico a 1050 °C. A caracterização e o estudo da pureza se deram através das técnicas difração de raios X (DRX) usando radiação Síncrotron e $\text{CuK}\alpha$. O estado de oxidação foi estudado usando espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda (XANES) com radiação Síncrotron. As propriedades luminescentes foram compreendidas pelos experimentos de fotoluminescência no UV-Vis e espectroscopia com radiação Síncrotron na região do UV vácuo. Os difratogramas mostraram a presença de pequenas porcentagens de impurezas e a obtenção da fase pura para o $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$. O espectro de XANES mostrou a presença apenas de íons terras raras trivalentes. O valor do *band gap* para a matriz ortossilicato de cádmio em 4,1 eV foi determinado utilizando espectros de excitação e emissão em 77 K dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$. Os espectros de excitação e emissão dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ permitiram a comparação das propriedades luminescentes entre a fase ortossilicato e metassilicato, além de indicar a posição de alguns níveis 5d dentro da banda de condução. Com os dados obtidos foi proposto um mecanismo de luminescência persistente para o íon Pr^{3+} que mostrou-se muito mais eficiente nessa matriz em relação ao metassilicato de cádmio, comportamento oposto ao observado com os íons Tb^{3+} , devido às suas posições dentro do *band gap* da matriz.

Palavras-chave: Luminescência persistente, band gap, ortossilicato de cádmio, metassilicato de cádmio, terras raras.

Abstract

Barbará, M. A. S. G. **An optical and structural study on rare earths doped cadmium orthosilicate** 2018. 95p. Dissertation (Master) -Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo

Persistent luminescence materials have gained special attention lately due to their special property of emitting light for long time after ceased irradiation. However, hitherto, there is no deep quantitative analysis on the factors that affects this phenomenon. On this way, we compared the persistent luminescence properties on two similar inorganic hosts differing only in their band gap energies. The cadmium orthosilicate (Cd_2SiO_4) was compared to the cadmium metasilicate (CdSiO_3) already well described in literature. The non-doped and rare earth doped cadmium orthosilicate were prepared with solid state synthesis at 1050 °C. The characterization and phase purity study were made with X-ray diffraction techniques using both Synchrotron and $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ radiation. The oxidation state was studied with Synchrotron radiation X-ray absorption Near Edge structure measurements (XANES). The photoluminescence study was done with UV-Vis and VUV-UV emission and excitation spectroscopies. The XRD patterns allowed the determination of the phase purity and confirmed the preparation of pure $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$. XANES data confirmed the presence of only trivalent rare earths. The band gap was determined as 4.1 eV with the 77 K excitation spectra of Cd_2SiO_4 and $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$. The excitation spectra of $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ and $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ allowed the comparison between the optical properties of meta- and orthosilicate crystal phases like the position of 5d levels which are inside Cd_2SiO_4 conduction band. The obtained data allowed the proposition of a persistent luminescence mechanism for Pr^{3+} ion, considerably more efficient on orthosilicate when compared to metasilicate. This behavior is on the opposite way to the one observed for Tb^{3+} ions, due to their position in the band gap.

Keywords: Persistent Luminescence, Band gap, Cadmium orthosilicate, Cadmium metasilicate, Rare earths.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Densidade de carga radial para os elétrons 4f, 5p e 6s do Gd [20].	20
Figura 2	As energias de ionização dos elementos terras raras. [21]	21
Figura 3	Desdobramento dos níveis de energia (parcial) para o Eu^{3+} pela interação com o campo ligante.	22
Figura 4	Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr, modificado [17]	23
Figura 5	Diagrama esquemático de um processo geral de luminescência em materiais inorgânicos isolantes. Os estados fundamentais e excitados do íon ativador são representados por A e A^* , respectivamente. Os processos não-radiativos (NR) e radiativos (R) são representadas pelas setas verde e azul, respectivamente. [25]	25
Figura 6	Diagrama do processo geral de luminescência em materiais inorgânicos sensibilizados. Os estados fundamentais e excitados do íon sensibilizador são representados por S e S^* , respectivamente. Os processos são radiativos (R), não-radiativos (NR) e de transferência de energia (TE). [25]	25
Figura 7	Esquema das bandas de valência, condução e band gap de um material e suas propriedades associadas, modificado de [26].	26
Figura 8	Posição dos níveis fundamentais 4f e dos primeiros níveis 5d dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ na matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [29].	28
Figura 9	Representação dos defeitos pontuais na rede cristalina do NaCl. A) Defeito do tipo Schottky e B) defeito do tipo Frenkel, alterado de [26].	31
Figura 10	Mecanismo da luminescência persistente do sistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$; TR^{3+} proposto por Aitasalo et al [10].	35
Figura 11	Mecanismo proposto por Rodrigues et al. sobre a luminescência persistente dos sistemas $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [38].	36
Figura 12	A estrutura cristalina do CdSiO_3 gerada pelo software DIAMOND [30].	37
Figura 13	A estrutura cristalina do Cd_2SiO_4 gerada pelo software DIAMOND.	38
Figura 14	Fluxograma da obtenção dos fósforos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ – Método cerâmico	43

Figura 15	Esquema ilustrativo da perda de um elétron interno pela absorção de raios X.	45
Figura 16	Estrutura cristalina da matriz Cd_2SiO_4 gerada no software VESTA [52].	50
Figura 17	Átomo de cádmio em um sítio octaédrico distorcido, gerado no software VESTA [52].	50
Figura 18	Lacuna entre sítios de cádmio na rede cristalina, gerado no software VESTA [52].	51
Figura 19	Difratograma de raios X da matriz Cd_2SiO_4 com diferentes excessos de acetato de cádmio, sintetizada em barquinha de aluminossilicato.	53
Figura 20	Difratograma de raios X da matriz Cd_2SiO_4 com diferentes excessos de acetato de cádmio, sintetizada em barquinha de alumina.	53
Figura 21	Difratogramas de raios X do Cd_2SiO_4 preparados pelo método cerâmico a 1050°C variando o excesso de acetato de cádmio.	54
Figura 22	Difratogramas de raios X dos materiais Cd_2SiO_4 preparados pelo método cerâmico a 1050°C variando o tempo de síntese.	55
Figura 23	Curva de aquecimento do Cd_2SiO_4 pelo método cerâmico com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.	57
Figura 24	Curva de aquecimento dos materiais Cd_2SiO_4 preparados pelo método cerâmico com resfriamento de $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$.	58
Figura 25	Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.	60
Figura 26	Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Nd}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.	60
Figura 27	Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.	61
Figura 28	Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.	61
Figura 29	Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.	62
Figura 30	Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.	62
Figura 31	Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.	63
Figura 32	Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Yb}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.	63

Figura 33	Difratogramas de raios X dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ com diferentes dopantes e 2% de excesso de Cd.	64
Figura 34	Difratogramas de raios X dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ preparados em barquinha de aluminossilicato a 1050°C com diferentes dopantes.	65
Figura 35	Espectro XANES por radiação síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ monitorado na borda L_{III} do Eu em 298K.	66
Figura 36	Espectro de emissão do material Cd_2SiO_4 preparado pelo método cerâmico, a 77 K.	68
Figura 37	Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 77 K.	69
Figura 38	Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, excitado em 306 nm, a 300 K.	70
Figura 39	Espectros de excitação do material Cd_2SiO_4 preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 420 nm, a 77 K.	71
Figura 40	Espectro de excitação dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico, a 77 K.	72
Figura 41	Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 504 nm, a 300 K.	72
Figura 42	Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 77 K.	74
Figura 43	Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 300 K.	74
Figura 44	Espectros de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 613 nm, a 77 K.	75
Figura 45	Espectros de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 613 nm, a 300 K.	76
Figura 46	Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 77 K.	77
Figura 47	Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, excitado em 392 nm, a 300 K.	78
Figura 48	Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 611 nm, a 77 K.	79
Figura 49	Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 611 nm, a 300 K.	79

Figura 50	Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 77 K.	81
Figura 51	Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 300 K.	81
Figura 52	Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 544 nm, a 77 K.	82
Figura 53	Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 544 nm, a 300 K.	83
Figura 54	Curva de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ registradas em 504nm, após cessada a irradiação em 302 nm por 5 min.	84
Figura 55	Curva de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ registradas em 613 nm, após cessada a irradiação em 302 nm por 5 min.	84
Figura 56	Curva de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ registradas em 611 nm, após cessada a irradiação em 302 nm por 5 min.	85
Figura 57	Curva de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ registradas em 544 nm, após cessada a irradiação em 302 nm por 5 min.	86
Figura 58	Espectros de excitação dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Pr, Eu, Gd, Tb), registrados a temperatura ambiente, sob excitação Síncrotron na região do UV vácuo.	87
Figura 59	Curvas de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ utilizando radiação Síncrotron na região do UV vácuo, a 300 K, após cessada a irradiação por 5 segundos.	88
Figura 60	Curvas de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ utilizando radiação Síncrotron na região do UV vácuo, a 300 K, após cessada a irradiação por 5 segundos.	89
Figura 61	Curva de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ utilizando radiação Síncrotron na região do UV vácuo, a 300 K, após cessada a irradiação por 5 segundos.	89
Figura 62	Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$.	90
Figura 63	Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material Cd_2SiO_4 .	91

Figura 64	Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$.	92
Figura 65	Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$.	93
Figura 66	Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$.	93
Figura 67	Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ na borda L_{III} do Cd.	95
Figura 68	Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ na borda K do Si.	95
Figura 69	Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ na borda L_{III} do Cd.	97
Figura 70	Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ na borda K do Si.	97
Figura 71	Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ na borda L_{III} do Cd.	98
Figura 72	Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ na borda K do Si.	98
Figura 73	Níveis de energia dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ na matriz Cd_2SiO_4 .	100
Figura 74	Mecanismo da luminescência persistente do Pr^{3+} dopado na matriz Cd_2SiO_4 .	101
Figura A1	Difratogramas de raios X do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ com diferentes excessos de cádmio.	110
Figura A2	Difratogramas de raios X do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ com diferentes excessos de cádmio.	110
Figura A3	Difratogramas de raios X do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ com diferentes excessos de cádmio.	111
Figura A4	Difratogramas de raios X do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ com diferentes excessos de cádmio.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Configurações eletrônicas, níveis fundamentais [22] e raios iônicos (RI) dos íons TR^{3+} e dos TR^{2+} e TR^{IV} mais estáveis [23].	20
-----------------	---	----

SUMÁRIO

1. Introdução	18
1.1 Terras Raras	19
1.2 Fotoluminescência das terras raras	22
1.3 Materiais Luminescentes	24
1.4 Defeitos Cristalinos	29
1.5 Luminescência Persistente	33
1.6 Silicatos de Cádmio dopados com íons TR^{3+}	36
2. Objetivos	40
3. Materiais e Métodos	42
3.1 Método cerâmico	42
3.1.1 Síntese do ortossilicato de cádmio	42
3.2 Medidas Instrumentais	44
3.2.1 Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)	44
3.2.2 Estrutura de alta resolução da borda de absorção (XANES)	44
3.2.3 Espectroscopia com radiação Síncrotron na região do UV-UV vácuo	46
3.2.4 Luminescência óptica excitada por Raios X (XEOL)	46
3.2.5 Espectroscopia de luminescência	47

4. Caracterização	49
4.1 Estrutura cristalina da matriz Cd_2SiO_4	49
4.2 Difração de Raios X dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$	51
4.2.1 Síntese em diferentes barquinhas	52
4.2.2 Otimização da síntese do ortossilicato de cádmio Cd_2SiO_4	54
4.3 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)	65
5. Estudo fotoluminescente dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^3$	68
5.1. Fotoluminescência dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$	68
5.1.1 Fotoluminescência dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$	68
5.1.2 Fotoluminescência dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^3$	73
5.1.3 Fotoluminescência dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$	76
5.1.4 Fotoluminescência dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3++}$	80
5.2 Luminescência persistentes dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$	83
5.3. Estudo de fotoluminescência na região do UV–UV vácuo	86
5.4 Luminescência persistentes dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ na região do UV vácuo.	87
5.5 Espectros 3D dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ na região do UV vácuo.	90
5.6 Mecanismo da luminescência persistente	99

6. Conclusão

103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

' : carga relativa negativa

x : carga relativa neutra

• : carga relativa positiva

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

DFT: Teoria do Funcional da Densidade

DRX: Difração de raios X

e⁻: elétron

eV: elétron-Volt, 1 eV = 8065 cm⁻¹

EI: Energia de Ionização

EXAFS: Estrutura fina de absorção de raios X estendida

h⁺: buraco

G: Energia de Gibbs

UV: Ultravioleta

S: Entropia

H: Entalpia

LMCT: Transferência de carga ligante metal

NC: Número de Coordenação

O_i^{''} : Íon óxido intersticial com duas cargas negativas

RI: Raio Iônico

UV: Ultravioleta

V_C['] : Vacância catiônica com uma carga relativa negativa

V_O^{••} : Vacância de óxido com duas cargas relativas positivas

XANES: Estrutura de alta resolução da borda de absorção

XAS: Absorção de raios X

XEOL: Luminescência Ótica Excitada por Raios X

Capítulo 1

Introdução

Introdução

Os primeiros elementos terras raras foram descobertos por volta de 1800 na forma do mineral negro Gadolinita, composto por silicatos de cério, lantânio, neodímio, ítrio, berílio, e ferro. Nos anos subsequentes separaram os demais elementos terras raras (TR) que englobam os elementos Sc, Y, La e os Lantanídeos Ce, Pr, Nd, Pm (artificial), Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu que começaram a ser muito estudados devido a vasta aplicabilidade desses elementos.

Atualmente, os íons desses elementos são aplicados em diversas áreas, como catalisadores automotivos, “craqueamento” de petróleo, materiais magnéticos e em materiais luminescentes na forma de lâmpadas fluorescentes, lasers, diodos emissores de luz (LEDs e OLEDs) *etc* [1-6] devido as propriedades luminescentes únicas dos terras raras [7-14].

Dentre os materiais luminescentes existem os que apresentam a luminescência persistente emitindo luz por um período de tempo que pode variar de minutos à horas depois de cessada a excitação. Apesar de serem amplamente aplicados em tintas luminescentes, sensores de temperatura e pressão, detectores de radiação *etc*, o seu mecanismo ainda não está completamente esclarecido [15-18]. Os mecanismos mais estudados são dos compostos baseados em aluminatos e silicatos dopados com íons Eu^{2+} , mas não há um acordo final sobre os mecanismos, apenas sobre o armazenamento da energia luminosa nos defeitos do material. Por exemplo, ainda não foi estudada profundamente a influência dos níveis de energias dos íons TR^{3+} , do *band gap* das matrizes inorgânicas e dos defeitos pontuais de forma quantitativa na luminescência persistente. Tendo em vista a escassez de estudos relacionados com estes fatores, o trabalho realizado pretende elucidar a influência do *band gap* nas propriedades ópticas de matrizes inorgânicas utilizando a matriz ortossilicato de cádmio dopada com íons TR^{3+} (TR: Ce-Yb), $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$, tendo como referencial a matriz metassilicato de cádmio ($\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$) que foi um sistema extensamente estudado [19-21]. As sínteses foram conduzidas por reação em estado

sólido, variando temperatura, tempo e estequiometria. É importante citar que não havia estudos estruturais, termodinâmicos e luminescentes acerca da matriz de interesse.

1.1 Terras Raras

Os elementos que atendem por terras raras compreendem os lantanídeos (Ln: Ce-Lu), incluindo Sc, Y e La. Esses 17 elementos são assim denominados, principalmente, pela dificuldade de obtenção devido às propriedades químicas muito semelhantes. O termo “terra rara” causa confusão, visto que o elemento terra rara menos abundante na crosta terrestre é o Tm (0,5 ppm), que é mais abundante que elementos como Ag (0,07 ppm) e Pt (0,04 ppm), por exemplo [1].

Os lantanídeos, também chamados elementos do bloco f, possuem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{N+1}6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^N5d^16s^2$ e, portanto, os elétrons de valência encontram-se nas subcamadas 5d e 6s. Portanto na formação dos íons TR^{3+} , os elementos perdem esses elétrons ficando com a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$. Os orbitais 5s e 5p são mais externos que os orbitais 4f (Figura 1), dessa forma, os elétrons 4f são blindados por esses orbitais mais externos, sofrendo uma pequena influência do ambiente químico. Isso confere um forte caráter iônico a sistemas contendo íons TR^{3+} formando ligações não direcionais, portanto, apresentam pequeno desdobramento do campo ligante e linhas espectrais muito finas e definidas, gerando cores de elevada pureza, facilitando a interpretação dos dados experimentais a partir de seus espectros de absorção e emissão [22].

Outra característica importante dos terras raras é a contração lantanídica. O raio dos íons TR^{3+} decresce em torno de 20% com o aumento do número atômico, pois apesar do número de elétrons e prótons aumentar igualmente em toda a série, os elétrons $4f^N$ ($1 \leq N \leq 14$) blindam de maneira pouco eficiente outro elétron 4f, levando a um aumento da carga nuclear efetiva (Tabela 1).

Figura 1. Densidade de carga radial para os elétrons 4f, 5p e 6s do Gd

Fonte: Referência [23].

Tabela 1. Configurações eletrônicas, níveis fundamentais e raios iônicos (RI) dos íons TR^{3+} e dos TR^{2+} e TR^{IV} mais estáveis.

Elemento	TR^{2+}		TR^{3+}		TR^{IV}	
	RI / Å (NC = 7)	Nível fundamental	RI / Å (NC = 8)	Nível fundamental	RI / Å (NC = 8)	Nível fundamental
La			1,160	$4f^0 (^1S_0)$		
Ce			1,143	$4f^1 (^2F_{5/2})$	0,97	$4f^0 (^1S_0)$
Pr			1,126	$4f^2 (^3H_4)$	0,96	$4f^1 (^2F_{5/2})$
Nd			1,109	$4f^3 (^4I_{9/2})$		
Pm			1,093	$4f^4 (^5I_4)$		
Sm	1,22	$4f^6 (^7F_0)$	1,079	$4f^5 (^6H_{5/2})$		
Eu	1,20	$4f^7 (^8S_{7/2})$	1,066	$4f^6 (^7F_0)$		
Gd			1,053	$4f^7 (^8S_{7/2})$		
Tb			1,040	$4f^8 (^7F_6)$	0,88	$4f^7 (^8S_{7/2})$
Dy			1,027	$4f^9 (^6H_{15/2})$		
Ho			1,015	$4f^{10} (^5I_8)$		
Er			1,004	$4f^{11} (^4I_{15/2})$		
Tm	1,09	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	0,994	$4f^{12} (^3H_6)$		
Yb	1,08	$4f^{14} (^1S_0)$	0,985	$4f^{13} (^2F_{7/2})$		
Lu			0,977	$4f^{14} (^1S_0)$		

Fontes: Referências [1] e [24]

Nos íons terras raras, TR^{n+} , o estado de oxidação mais estável é o trivalente apresentando a configuração $[Xe]4f^N$. Entretanto, para alguns íons TR os estados divalente e tetravalente podem ser estáveis quando sua subcamada 4f encontra-se vazia, semipreenchida ou completamente preenchida. É possível prever as estabilidades dos íons $TR^{2+/3+/IV}$ a partir das energias de ionização destes (Figura 2). Para as duas primeiras ionizações a energia (EI) varia muito pouco na série lantanídica mantendo um comportamento quase linear, porém, a terceira e quarta energias de ionização apresentam um comportamento não linear.

Para a terceira EI, nota-se que o processo $TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$ apresenta menor energia para os elementos La, Gd e Lu, pois os íons La^{3+} ($4f^0$), Gd^{3+} ($4f^7$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$) apresentam, respectivamente, camada vazia, semicheia e completa. Em contrapartida, os elementos Eu e Yb apresentam as maiores EI para a terceira ionização, indicando que estes são os mais estáveis na forma divalente, Eu^{2+} ($4f^7$) e Yb^{2+} ($4f^{14}$). A quarta EI indica que os íons La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} são mais estáveis no estado trivalente por possuírem a maior EI para o processo $TR^{3+} \rightarrow TR^{IV}$. Já os íons Ce^{IV} ($4f^0$), Pr^{IV} ($4f^1$) e Tb^{IV} ($4f^7$) apresentam as menores energias podendo ser estabilizados na forma tetravalente.

Figura 2. As energias de ionização dos elementos terras raras.

Fonte. Referência [25]

1.2 Fotoluminescência dos terras raras

A presença de elétrons nas subcamadas 5s e 5p faz com que os elétrons dos orbitais 4f sejam blindados do ambiente químico. Essa blindagem leva a uma pequena influência do campo ligante afetando pouco a estrutura dos níveis de energia dos íons dos TR^{3+} (figura 3). Isso conduz um pequeno desdobramento dos subníveis $^{2S+1}L_J M_J$ em torno de 10^2 cm^{-1} , quando comparado com as configurações 3d ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$), 4d ($\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$) e 5d ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) [4]. Esse desdobramento dos subníveis faz com que as transições intraconfiguracionais dos íons TR^{3+} apresentem um caráter atômico, implicando em pouca variação na energia das linhas de absorção e emissão (figura 4). Esse fenômeno possibilita uma rápida e fácil interpretação dos dados espectrais de absorção e emissão dos materiais contendo estes íons.

Figura 3. Desdobramento dos níveis de energia (parcial) para o íon Eu^{3+} pela repulsão eletrônica, Acoplamento spin-órbita e interação com o campo ligante.

Fonte. Modificada da referência [26].

Figura 4. Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCI e TROBr.

Fonte. Modificada de [17].

As transições intraconfiguracionais, $4f-4f$, são proibidas pela regra de *Laporte* que diz que transições de dipolo elétrico são permitidas se os estados variam de paridade ($\Delta l = \pm 1$). Para as transições $4f-4f$ a paridade da transição não muda ($\Delta l = 0$), isso confere longos tempo de vida (na ordem de ms) e um pequeno coeficiente de absortividade molar ($\epsilon \sim 1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), culminando em baixas intensidades de absorção e emissão para o íon livre. Porém, na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão essa regra é relaxada, podendo ocorrer uma mistura de

configurações eletrônicas de paridades opostas ($4f^n$) e $4f^{n-1}5d$ pelas componentes ímpares do campo ligante [18].

Podem ocorrer, também, para os íons terras raras transições interconfiguracionais $4f^{n-1}5d$ que, diferentemente das intraconfiguracionais, são permitidas pela regra de Laporte, pois apresentam variação na paridade ($\Delta l = \pm 1$), possuindo tempo de vida muito curto (na ordem de ns a μ s) e alta intensidade de absorção e emissão. Como os orbitais 5d são mais externos eles irão sofrer um maior efeito do campo ligante, isso culmina num alargamento dessas bandas no espectro.

1.3 Materiais Luminescentes

Atualmente, os materiais luminescentes estão presentes no cotidiano em diversas aplicações, como por exemplo: sinalização de emergência, tintas luminescentes, detectores de radiação, sensores de temperatura e pressão, marcadores para ensaios biológicos etc [1-6]. Um material luminescente, pode ser um sólido, que permite a conversão de uma determinada energia em radiação eletromagnética.

Os materiais sólidos são compostos de uma matriz inorgânica dopada com um íon ativador (figura 5), geralmente os íons ativadores utilizados são os íons $4f^n$ (ex: Pr^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) e d^n (ex: Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{3+}). Em linhas gerais, a fotoluminescência desses materiais deve-se ao íon ativador que absorve a energia de excitação e posteriormente emite na forma de radiação luminosa de menor frequência podendo, também, decair de maneira não radiativa na forma de calor [27]. Existem alguns sistemas nos quais são utilizados sensibilizadores (figura 6), que irão absorver a energia e a transferir para o íon ativador, que poderá decair radiativamente emitindo luz. Porém, há a possibilidade da matriz atuar como um sensibilizador, absorvendo a energia e transmitindo-a para o íon ativador.

Figura 5. Diagrama esquemático de um processo geral de luminescência de íons em materiais inorgânicos isolantes. Os estados fundamentais e excitados do íon ativador são representados por A e A*, respectivamente. Os processos não-radiativos (NR) e radiativos (R) são representadas pelas setas verde e azul, respectivamente.

Fonte. Referência [27].

Figura 6. Diagrama do processo geral de luminescência em materiais inorgânicos sensibilizados. Os estados fundamentais e excitados do íon sensibilizador são representados por S e S*, respectivamente. Os processos são radiativos (R), não-radiativos (NR) e de transferência de energia (TE).

Fonte. Referência [27].

Os íons ativadores e sensibilizadores, frequentemente, são os responsáveis, pelas principais propriedades espectroscópicas dos materiais luminescentes. Todavia, há uma propriedade óptica de grande importância que não irá depender destes dois e sim da matriz hospedeira, o *band gap*. O *band gap* é a diferença de energia entre topo da Banda de Valência (BV, ânion) e a base da Banda de Condução (BC, cátion) de um material e seu valor irá determinar se um material é isolante, semicondutor ou condutor (figura 7) [29]. A formação das bandas se deve a sobreposição dos orbitais

atômicos dos átomos da matriz, os orbitais vazios de menor energia irão dar origem a banda de condução e os orbitais preenchidos de mais alta energia originarão a banda de valência.

Figura 7. Esquema representativo das bandas de valência, condução e *band gap* de um material e suas propriedades associadas, modificado de [25].

Fonte. Modificado da referência [28].

A banda de valência nos óxidos, aluminatos e silicatos encontra-se preenchida, portanto, carregada negativamente. Por outro lado, a banda de condução encontra-se vazia, possuindo afinidade por elétrons. Podemos determinar o valor do *band gap* de um material por meio do estudo dos espectros de reflectância difusa, absorção ou excitação. Quando a luz incidente sobre o material possui energia maior do que *band gap*, um elétron da banda de valência é excitado para a banda de condução. Considerando-se uma matriz composta por íons não opticamente ativos, e sem a presença de íons ativadores dopantes, pode-se observar a absorção oriunda do *band gap*. Quando o material possui um *band gap* relativamente grande, na região do ultravioleta-ultravioleta vácuo (UV–UV Vácuo), torna-se necessário o uso de técnicas que utilizam maiores energias como, por exemplo, a espectroscopia de excitação na região do UV–UV Vácuo [7].

Uma vez determinado o *band gap*, deve-se encontrar a posição dos níveis de energia fundamentais dos níveis emissores dos lantanídeos

relativos à banda de valência. A localização desses níveis de energia é de fundamental importância na performance dos materiais em diversas aplicações, por exemplo, a luminescência das transições de íons terras raras $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ só será eficiente quando não houver a ocorrência de autoionização dos elétrons excitados do nível 5d para a banda de condução [29]. Ou seja, quando os níveis 5d dos lantanídeos se encontram sobrepostos com a banda de condução, um elétron excitado para esses níveis não produzirá luminescência de maneira eficiente.

O conhecimento da posição desses níveis de energia é um requisito necessário para desenvolver os mecanismos de “armadilhamento” e transporte de cargas em cintiladores, materiais com luminescência persistente, fósforos de armazenamento, memórias ópticas e etc [30].

Como os orbitais 4f sofrem pouco efeito do campo ligante, a variação entre os níveis fundamentais dos íons terras raras é determinada por propriedades internas das terras raras (ex: potenciais de oxidação). Isso faz com que a diferença de energia entre os níveis fundamentais dos diferentes íons terras raras $TR^{2+/3+}$ varie muito pouco entre si não sendo afetada pela matriz hospedeira. A curva que mostra a variação da energia dos níveis fundamentais dos íons $TR^{2+/3+}$ na série segue um perfil de *zigzag* (Figura 8), semelhante àquele observado nas curvas de energias de ionização $TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$ e $TR^{3+} \rightarrow TR^{IV}$ (Figura 2). Todavia, apesar dos níveis sempre manterem a mesma diferença de energia a sua posição em relação a banda de valência dentro de cada matriz irá mudar, pois cada matriz possui um valor de *band gap* específico (ex: $CdSiO_3$ 5,2 eV) [20], assim, é preciso não saber apenas a diferença de energia entre os níveis, mas sua localização em relação a BV.

Figura 8. Posição dos níveis fundamentais 4f e dos primeiros níveis 5d dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ na matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

Fonte. Referência [31]

De modo geral, observa-se que os níveis fundamentais de energia dos íons TR trivalentes possuem menor energia do que os dos íons TR divalentes (Figura 8). Existem várias formas de se determinar a posição dos níveis fundamentais dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ em relação à banda de valência de uma matriz. O método mais simples para se obter a posição dos níveis eletrônicos dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ em relação à banda de valência é através do estudo espectral de absorção ou das bandas de transferência de carga (LMCT) [30,32].

A LMCT ocorre quando há uma transferência de carga (elétron) do ligante para o metal. No caso de materiais, os níveis preenchidos do ligante encontram-se no topo da banda de valência. Portanto essa transição ocorre do topo da banda de valência para o íon TR^{3+} gerando um estado virtual de um íon TR^{2+} . A energia da transferência de carga vai ser portanto a

diferença entre o topo da banda de valência até o nível do íon divalente gerado [30].

1.4 Defeitos Cristalinos

Tanto cristais elementares e iônicos são materiais sólidos que são constituídos por átomos altamente ordenados numa estrutura elementar microscópica recorrente chamada de célula unitária, esta, por sua vez, forma uma rede cristalina que cresce em todas as direções. Estes cristais podem ser divididos em cristais ideais ou cristais reais. Cristais ideais possuem todos os átomos em uma perfeita e exata repetição, não havendo descontinuidades na rede cristalina; todavia, essa situação só é possível se o cristal for formado a 0 K, respeitando a terceira lei da termodinâmica, na qual a entropia de um cristal perfeito no zero absoluto é exatamente igual a 0. Diferente dos ideais, os cristais reais possuem uma variedade de defeitos cristalinos que culminam numa descontinuidade da rede cristalina. Esses defeitos na microestrutura irão alterar as propriedades de um material.

Os defeitos de um cristal real são classificados de acordo com sua dimensão: adimensionais, unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. Um defeito adimensional tem dimensão zero isso quer dizer que eles ocorrem num ponto da rede cristalina e não se expandem em outras dimensões. Essa classe de defeito é chamada de defeitos pontuais e incluem vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais e eletrônicos (buracos e elétrons), estes serão os abordados nesse trabalho. Os defeitos unidimensionais são chamados de discordâncias, os bidimensionais, mais importantes, são os de contorno de grão. Já os tridimensionais, são os defeitos volumétricos, como poros e trincas.

Os defeitos unidimensionais podem ser substitucionais, que ocorrem quando um átomo ocupa a posição de outro, ou intersticiais, quando um átomo ocupa um sítio que não faz parte da rede cristalina, este é chamado de átomo intersticial. Esse tipo de sítio tende a ter um tamanho grande o bastante para acomodar um átomo, ou impureza, sem causar excesso de

stress ou distorção nos átomos vizinhos regularmente posicionados na rede cristalina. É comum ver átomos pequenos, como hidrogênio e boro, ocuparem esse tipo de sítio dado que eles causam menos stress na rede. Quando um átomo possui dimensões maiores que o espaço do sítio ele acabará gerando um stress muito grande na rede, impedindo sua entrada neste interstício, assim, o único defeito que ele poderá gerar é o substitucional. Há alguns tipos de átomos que gerarão um tipo de defeito devido à estabilidade que eles podem ganhar em algum tipo específico de sítio, por exemplo o silício, que se acomoda melhor nos interstícios de uma rede tetraédrica.

Quando a rede cristalina perde um átomo de uma posição regular forma-se um vão, chamado de vacância. A energia de formação de uma vacância pode ser simplificada através do cálculo da energia necessária para quebrar as ligações com os átomos vizinhos dentro da rede cristalina e a energia para realocá-lo em algum outro lugar. É preciso também lembrar que ao remover um átomo de um sítio, as vibrações da rede irão mudar causando uma certa instabilidade local, mas os átomos ao redor tendem a relaxar suas posições diminuindo a energia.

Se um átomo vizinho à vacância se move para ocupá-la, a vacância fará o mesmo movimento, porém em sentido oposto, na direção do sítio que o átomo ocupava anteriormente.

Para a descrição desses tipos de defeitos será usada a notação de *Kröger-Vink* [33]. Define-se a notação E^c onde:

I. **E** - Corresponde à espécie que pode ser um átomo (ex: Li, Cd, Sr, etc.), uma vacância (V), um elétron (e) ou um buraco (h). Por vacância se entende um sítio vazio que era originalmente preenchido com algum átomo. Por buraco entende-se a ausência de um elétron, gerando uma carga relativa positiva

II. **S** - Indica o sítio ocupado pela espécie. Na ocupação intersticial utiliza-se o símbolo i.

III. **C** - Corresponde à carga da espécie relativa ao sítio original. Para indicar carga relativa zero utiliza-se uma cruz (×), para se

indicar uma carga relativa positiva utiliza-se um ponto ($\bullet$) e para a carga relativa negativa utiliza-se um apóstrofo ($'$).

Essa descrição é válida para ambos os tipos de cristais, mas quando trabalhamos com um cristal iônico é preciso levar em conta o efeito da carga em cada um dos defeitos que são formados sendo preciso manter a neutralidade de carga do material. Como a rede cristalina é formada por íons, a formação de uma vacância deixa um vazio na rede, e a vacância formada terá carga oposta ao do íon que foi para a superfície. Supondo uma rede cristalina de NaCl (figura 9), ao remover um Na^+ a vacância gerada terá carga negativa (V'_{Na} na notação Kröger-Vink). Além disso, é preciso restabelecer a neutralidade da rede. Com a saída de um cátion, deve ter a saída de um ânion, assim, um Cl^- irá, também, para a superfície deixando uma vacância de carga positiva ($V^{\bullet}_{\text{Cl}}$). Dá-se o nome de defeito de *Schottky* para esse tipo de defeito formado. Outra possibilidade de se manter a neutralidade da rede é se um cátion Na^+ se mover da rede cristalina para uma posição intersticial ($\text{Na}^{\bullet}_i$) deixando um buraco na sua posição original de carga oposta (V'_{Na}); esse tipo de defeito é chamado de *Frenkel*.

Figura 9. Representação dos defeitos pontuais na rede cristalina do NaCl. A) Defeito do tipo Frenkel e B) Defeito do tipo Schottky.

Fonte. Alterado da referência [28].

Em um sistema iônico estequiométrico, MX , para a formação de uma vacância de um cátion há uma formação correspondente para um ânion. Mas se o cristal não for estequiométrico, quando a carga do cátion difere do

ânion, haverá uma variação na relação de vacâncias formadas para compensar a diferença de carga.

É muito incomum que cristais iônicos apresentem ao mesmo tempo um defeito de *Schottky* e um *Frenkel*, usualmente um dos dois tipos é predominante em relação ao outro. Esses dois tipos de defeitos são exclusivos para cristais iônicos, mas a formação e concentração de vacâncias e interstícios são controladas pelos processos termodinâmicos. A formação de defeitos é um processo endotérmico pois exige quebra de ligações iônicas fortes. Por outro lado, é um processo que aumenta a entropia do sistema pois gera espécies livres além de um aumento de possibilidades (diferentes probabilidades de gerar defeitos na rede) dentro da rede. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, esse processo será mais favorecido em temperaturas elevadas.

Há também casos em que um cristal possui impurezas externas à matriz com valência diferente da dos íons da rede cristalina. Essa diferença de valência irá alterar a proporção de vacâncias cátions/ânions formadas. É preciso que ocorra uma compensação de carga afim de manter a neutralidade. Para que essa impureza substitua algum átomo da rede é necessário obedecer às Regras de *Vegard* [34]:

- I. Os raios iônicos dos íons dopantes e substituídos não devem diferir de mais de 15%.
- II. Os íons devem possuir mesma valência.
- III. As estruturas devem ser similares.

Quando estas regras não são seguidas, a substituição é limitada e outros fatores devem ser considerados no sistema. No caso de dopantes com raio iônico muito diferente pode ocorrer, por exemplo, uma segregação de fases no material.

Para os silicatos de cádmio, $\text{Cd}_n\text{SiO}_{2+n}$, as compensações de carga mais prováveis quando são dopados com óxidos de terras raras, TR_2O_3 , são expressas nas equações 1.1-1.2. A equação - 1.1 - mostra a entrada de dois íon TR^{3+} em dois sítios de Cádmio com uma carga relativa positiva ($\text{TR}_{\text{Cd}}^\bullet$) e um oxigênio sendo colocado numa posição intersticial (O_i''). A equação 1.2, também, mostra a entrada de dois íons TR^{3+} em dois sítios de Cádmio e a formação de uma vacância de Cádmio com duas cargas relativas negativas (V_{Cd}''). Por fim, todas as reações mantem os balanços de sítios ocupados de massa e carga.

1.5 Luminescência Persistente

Dentre os materiais luminescentes, destacam-se aqueles que apresentam a luminescência persistente, este é um fenômeno no qual um material emite luz por um intervalo de tempo que pode variar de minutos a várias horas mesmo após desligada a fonte de irradiação. Esses materiais que apresentam luminescência persistente são, em sua maioria, matrizes inorgânicas dopadas com o íon Eu^{2+} e co-dopadas com o íon TR^{3+} como: SrAl_2O_4 : Dy, Eu (verde), CaAl_2O_4 :Nd, Eu (violeta) e $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$:Dy, Eu (azul) [32,35-37].

Esses materiais podem ser excitados com uma grande variedade de comprimentos de onda, que vão desde visível até radiação gama. Esse fenômeno se deve ao armazenamento da energia de excitação em defeitos - que podem ser defeitos pontuais (vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais) e eletrônicos (buracos e elétrons) - e sua subsequente liberação com o ganho de energia térmica (kT) (Figura 10). Logo, a luminescência persistente é um caso da luminescência termoestimulada

[31,38]. Esse processo é comumente confundido com fosforescência graças ao longo período de luminescência, mas tais processos são distintos. No caso da fosforescência, o longo período de emissão deve-se à transição proibida por spin ($\Delta S \neq 0$), por exemplo, de um estado tripleto para um estado singlete. Já no caso dos materiais com luminescência persistente, deve-se à presença de armadilhas (*traps*) que armazenam a energia de excitação e a liberam apenas com o ganho de energia térmica.

É importante estudar o mecanismo da luminescência persistente para otimizar, prever características e quais fatores - defeitos na matriz, a existência de elétrons na banda de condução e o *band gap* - influenciam a eficiência de novos materiais. Todavia, os fatores são apresentados apenas de forma quantitativa, não havendo um estudo aprofundado sobre como irão influenciar nas propriedades persistentes do material. Para a elaboração de um mecanismo, é preciso saber a energia do *band gap* e a posição dos níveis de energia dos íons terras raras ($TR^{2/3+}$) [31]. Atualmente, o mecanismo mais aceito para o Eu^{2+} pela comunidade científica desenvolvido por Aitasalo et al. [10] (Figura 10) considera a posição dos níveis de energia dos íons $TR^{2+/3+}$. Neste mecanismo, são consideradas como armadilhas tanto os íons TR^{2+} como os defeitos de vacância de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$).

Essas vacâncias são originadas por meio de compensação de carga e devido a rota sintética. Esse mecanismo foi desenvolvido para elucidar materiais contendo Eu^{2+} como emissor [10], mas podemos utilizar os mesmos princípios para diferentes materiais contendo íons terras raras, como no Tb^{3+} e Pr^{3+} . Há trabalhos que relatam a luminescência persistente de materiais com dopantes TR^{3+} , dentre estes, foi observado que os metassilicatos de cádmio apresentam alta eficiência do fenômeno [22-23], todavia, apenas os sistemas $CdSiO_3:Tb^{3+}$ e $CdSiO_3:Pr^{3+}$ tiveram seus mecanismos elucidados, os demais apresentam poucos estudos qualitativos do mecanismo [39].

Figura 10. Mecanismo da luminescência persistente do sistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}; \text{TR}^{3+}$ proposto por Aitasalo et al.

Fonte. Adaptado de referência [10]

Um mecanismo foi apresentado por Rodrigues *et al* para a luminescência persistente dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Tb^{3+} e Pr^{3+}) [26] (Figura 11). Os autores propuseram que o mecanismo de luminescência persistente envolve o processo de “armadilhamento” de elétrons. Comumente, a irradiação do material além de produzir a luminescência convencional faz com que alguns elétrons excitados do íon Pr^{3+} escapem para a BC, formando o par $\text{Pr}^{3+}-h^+$. Alguns elétrons são presos nos defeitos criados pela evaporação de CdO durante a síntese e pela compensação de carga devido a dopagem. Com o auxílio da energia térmica do ambiente, proporcional a kT , os elétrons antes armazenados voltam para a BC e decaem para os níveis excitados do Pr^{3+} dando origem as transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (Pr^{3+}), ocorrendo a luminescência persistente.

O $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ apresenta a luminescência persistente oriunda de praticamente todos os íons TR^{3+} (exceto Eu^{3+} e Yb^{3+}) e por isso torna-se um sistema ideal para o estudo dos mecanismos. Recentemente, foi proposto que uma diminuição do *band gap* do CdSiO_3 melhoraria a luminescência persistente do Pr^{3+} e pioraria a do Tb^{3+} , mostrando a influência do gap na eficiência para diferentes emissores [20].

Figura 11. Mecanismo proposto por Rodrigues et al. sobre a luminescência persistente dos sistemas $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

Fonte. Referência [20].

Neste trabalho, serão apresentados os estudos sistemáticos da matriz ortossilicato (Cd_2SiO_4) por possuir um *band gap* menor que do meta (4,1 vs 5,2 eV, respectivamente) [20]. O Cd_2SiO_4 apresenta estrutura cristalina ao redor do íon Cd^{2+} muito similar ao do CdSiO_3 , mostrando-se um sistema modelo para o estudo da influência do *band gap* sem outras influências estruturais que poderiam mascarar este estudo.

1.6 Silicatos de Cádmio dopados com íons TR^{3+}

Os silicatos de cádmio são formalmente escritos como $\text{Cd}_n\text{SiO}_{n+2}$, indicando que há uma grande variedade de compostos que podem ser produzidos, por exemplo o metassilicato, CdSiO_3 , ortossilicato, Cd_2SiO_4 , e oxioortossilicato, Cd_3SiO_5 [40]

Esses materiais são matrizes de interesse por possuírem grande versatilidade, estabilidade e podem ser dopados com diferentes íons TR^{3+} devido à grande proximidade entre os raios (TR^{3+} : Ce^{3+} - Yb^{3+} , 1,01-0,87 Å NC 6) destes e do Cd^{2+} (0.95 Å, NC 6). Sabe-se que a luminescência persistente do metassilicato é oriunda tanto dos íons TR^{3+} (ex: Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) ou dos defeitos (ex: Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+}) ou de uma

transferência do defeito para o íon (ex: Sm^{3+} e Dy^{3+}) [20]. É válido citar que para Eu^{3+} e Yb^{3+} não há persistência, sendo o motivo ainda alvo de discussões. No caso dos íons Tb^{3+} e Pr^{3+} , a persistência ocorre graças a absorção da transição do $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ que é permitida pela Regra de Laporte. Para La^{3+} , Lu^{3+} , Gd^{3+} e Y^{3+} a persistência deve-se pela presença de defeito enquanto para Sm^{3+} e Dy^{3+} deve-se à transferência de energia dos defeitos para os estados excitados 4f desses íons.

O metassilicato de cádmio, CdSiO_3 , possui uma estrutura monoclinica (para-wollastonita) com sítios octaédricos distorcidos de Cd, com distância de ligação Cd-O, aproximadamente, de 2,4 Å (figura 12). Além disso o íon Cd^{2+} possui um número de coordenação 6 nessa estrutura, possibilitando a entrada de um TR^{3+} (ex: Tb^{3+} 0,923 Å) em um sítio que antes pertencia ao Cd^{2+} [42].

Figura 12. A estrutura cristalina do CdSiO_3 .

Fonte. Referência [41]

Como há uma diferença de valência entre o Cd^{2+} e o TR^{3+} ocorre uma compensação de carga que gera defeitos na matriz inorgânica, estes podem exercer funções na emissão excitônica [27] ou no armazenamento de energia da luminescência persistente [10, 8]. Esse conjunto de fatores são importantes para saber como os TR^{3+} irão se posicionar na matriz, atribuindo qual tipo de defeito irá fazer parte do mecanismo de luminescência persistente.

O ortossilicato de cádmio, Cd_2SiO_4 , tem a estrutura ortorrômbica - similar ao Na_2SO_4 (Thernadita) -, na qual o Cd ocupa um sítio com

geometria octaédrica distorcida com distância média de ligação Cd-O de 2,4 Å (figura 13). Nessa estrutura o Cd^{2+} também possui um número de coordenação 6 possibilitando a substituição por um TR^{3+} .

Figura 13. A estrutura cristalina do Cd_2SiO_4 gerada pelo software Diamond

Fonte. Autoria própria.

Essa conformidade estrutural, de geometria de sítio de Cd e de ambiente químico entre as fases meta e orto (CdSiO_3 e Cd_2SiO_4 , respectivamente) culmina em uma grande semelhança da posição dos níveis de energia dos íons TR^{3+} . Com isso, a matriz ortossilicato de cádmio torna-se ideal para o estudo da influência do *band gap* na luminescência persistente, pois quando comparado com o sistema modelo CdSiO_3 o ortossilicato apresentará posição dos níveis de energia dos íons TR^{3+} e energia dos defeitos similares. Nesse caso a única variável entre as matrizes será o *band gap* permitindo, assim, estudar a sua influência na luminescência.

Neste trabalho foi sintetizada a matriz ortossilicato de cádmio dopada com íons TR^{3+} em fase pura ($\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$, TR: Ce-Yb) via método cerâmico. A discussão em relação à pureza de fase é detalhada no Capítulo 4. Efetuou-se um estudo da luminescência da matriz de interesse, a partir dos dados estruturais, e comparou-se com os dados da literatura do metassilicato de cádmio, a fim de compreender a relação do *band gap* com a luminescência persistente. Essa discussão é apresentada no Capítulo 5.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a influência do *band gap* na luminescência persistente através da comparação de fases de um sistema modelo através do desenvolvimento de novos materiais mais eficientes.

Os objetivos específicos são:

- Preparar os materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR: Ce-Yn) com fase pura via síntese no estado sólido por método cerâmico.
- Estudar a estrutura dos materiais preparados.
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ através dos seus espectros de excitação e emissão na temperatura ambiente (~ 298 K) e em nitrogênio líquido (~ 77 K) e determinar os valores de tempo de vida, de *Band Gap* e das posições dos estados fundamentais dos íons $\text{TR}^{3+/2+}$ no *Band Gap*.
- Desenvolver mecanismos para o fenômeno da luminescência persistente dos íons TR^{3+} dopados na matriz Cd_2SiO_4 , compará-los com o sistema modelo CdSiO_3 a fim de permitir a otimização da luminescência persistente de outros materiais.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram preparados os materiais Cd_2SiO_4 e CdSiO_3 não dopados e dopados com TR_{3+} (TR: Ce-Yb) via síntese no estado sólido por método cerâmico. A seguir, será detalhado o método de preparação utilizado para sintetizar as matrizes de estudo.

3.1 Método cerâmico

O método cerâmico é largamente utilizado tanto na indústria quanto no laboratório de pesquisa para sintetizar uma variedade de materiais, como óxidos complexos [42], sulfetos [43], nitretos [44], silicatos [40] e aluminossilicatos [8].

Em suma, o processo cerâmico é uma reação no estado sólido na qual os reagentes são misturados fisicamente na forma de pó, triturados e calcinados. Os produtos formados se devem à interdifusão de partículas sólidas gerando o produto pelo mecanismo de difusão-nucleação-crescimento nas interfaces, lembrando que devido à natureza refratária dos óxidos precursores e à difusão no estado sólido ser lenta, a reação geralmente ocorre em temperaturas elevadas (1000–1500 °C) durante longos períodos de tempo – favorecendo, assim, o produto termodinâmico mais estável -, normalmente se interrompe o aquecimento para homogeneização das amostras.

3.1.1 Síntese do ortosilicatos de cádmio

A síntese do ortosilicatos de cádmio, Cd_2SiO_4 , foi otimizada através de estudos variando a quantidade dos precursores, tempo de síntese e do meio reacional para obter a fase pura. Foi utilizado os precursores óxido de silício, SiO_2 , o acetato de cádmio, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em excesso (em % molar em relação ao Cd) de 5% até 6,5% para compensar os processos de evaporação de CdO .

Os ortosilicatos de cádmio dopados com íons TR^{3+} , $\text{Cd}_2\text{SiO}_4: \text{TR}^{3+}$ (TR: Ce-Yb) foram sintetizados a partir dos precursores sólidos - óxido de silício,

SiO_2 , acetato de cádmio, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, óxidos de terras raras, TR_2O_3 ou CeO_2 , Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 - e foram calcinados. Para tal, utilizou-se quantidades estequiométricas do precursor SiO_2 e excesso de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e concentração de TR^{3+} (em % molar em relação ao Cd) de 1 %.

Os precursores foram misturados com o auxílio de acetona, acondicionados em cadinho navícula (barquinha) de aluminossilicato ou alumina e colocados em forno do tipo mufla para aquecimento a 1050°C por 10 horas. Após a calcinação os sólidos foram homogeneizados e pulverizados. O fluxograma da síntese de $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ pelo método cerâmico apresenta-se ilustrado na figura 14.

Figura 14. Fluxograma da obtenção dos fósforos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ pelo método cerâmico

Devido à grande similaridade estrutural das fases do silicato de cádmio, $\text{Cd}_n\text{SiO}_{2+n}$, pode haver a formação de impurezas de outras fases, como o metassilicato, CdSiO_3 , e o oxiortossilicato, Cd_3SiO_5 . Ressalta-se que a síntese foi otimizada para a obtenção da fase ortossilicato pura que é necessária para comparar os dados obtidos com os da literatura.

3.2 Medidas Instrumentais

3.2.1 Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)

A técnica de difração de raios X foi a principal técnica para a determinação da pureza de fase dos materiais.

Os difratogramas de raios X (método do pó) dos materiais foram registrados através dos difratômetros de raio X D2 Phaser Bruker - com radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ - pertencente ao Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP) dos Profs. Drs. Henrique Eisi Toma e Koiti Araki.

As medidas de difração em altas temperaturas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD7000 Maxima com acessório de aquecimento pertencente ao laboratório de Química de Materiais e Energia do IQUSP do Prof. Dr. Flávio Maron Vichi.

Após otimização da síntese, foi realizada uma caracterização fina utilizando Raios X gerados no Síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-CNPEM, Campinas-SP, Brasil) na Linha de Luz XRD1 [45], equipada com difratômetro de 3 círculos da Newport® N3050-P1 e um detector linear Dectris Mythen24K; usando radiação Síncrotron de 12 keV.

3.2.2 Absorção de raios X próximos à estrutura da borda (XANES)

A espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X – XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) é baseada no efeito fotoelétrico gerado por raios X, no qual um elemento absorve um fóton de energia na região dos raios X e subsequentemente libera um elétron de uma camada interna (ex: camada K) (Figura 15). Um espectro de XAFS pode ser dividido em três

regiões, uma borda de absorção, uma pré-borda de absorção XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e uma região estendida com energia acima da borda.

Figura 15. Esquema ilustrativo da perda de um elétron interno pela absorção de raios X.

Fonte. Referência [26]

Neste trabalho foi analisada apenas a região da borda, chamada de Estrutura de alta resolução da borda de absorção (XANES). Nessa faixa de energia, o fotoelétron é ejetado com baixa energia cinética, sendo assim sujeito a detalhes da estrutura eletrônica, conferindo informações sobre o estado de oxidação deste elemento. Dessa forma, a técnica permite avaliar elementos com diferentes estados de oxidação [46].

As medidas espectrais de XANES para o elemento európio no material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram realizadas na linha de luz XAFS 2 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP, Brasil [47]. Os espectros foram registrados no intervalo de 6800 até 7100 eV, região da borda L_{III} do íon Eu^{3+} , utilizando um monocromador de cristal duplo de Si (111) no modo fluorescência utilizando um detector Canberra de Ge com 15 canais resfriado por $\text{N}_2(\text{l})$.

3.2.3 Espectroscopia com radiação Síncrotron na região do UV-UV vácuo

Os espectros de excitação e emissão foram registrados, a 298 K, utilizando radiação Síncrotron na região do UV-UV vácuo de 3,1 a 8.2 eV (~ 400 a 150 nm) na linha TGM (Monocromador de Grade Toroidal) do LNLS [48]. Os comprimentos de onda da radiação Síncrotron incidente foram selecionados pelo monocromador de grade toroidal na grade 1: 3 -13 eV (Pt, 75 l/mm) e a emissão global foi detectada utilizando uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. Os espectros de emissão também foram registrados com um detector Ocean Optics QE 65000. Para os espectros de excitação 3D mediu-se os espectros de emissão em diferentes excitações utilizando o mesmo setup.

3.2.4 Luminescência óptica excitada por Raios X (XEOL)

A luminescência óptica excitada por raios X, XEOL, (X-ray Excited Optical Luminescence) é uma técnica *photon in – photon out* baseada no fenômeno de absorção de raios X para estudar as propriedades ópticas de materiais emissores de luz.

Quando um material é excitado por raios X, os elétrons mais internos tem energia o bastante para serem ejetados, ionizando a matéria. Para retornar ao seu estado fundamental ocorrem processos de relaxação não radiativas e radiativas na forma de luz. Sua emissão pode variar entre alguns mecanismos por formação de pares elétrons-buracos, transferência de energia e relaxamento de rede e, pode ser absorvida por centros opticamente ativos no material e iniciar um fenômeno de luminescência.

As medidas do espectro de excitação foram obtidas na linha SXS (Espectroscopia de Fotoelétrons na região dos raios X moles) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, Campinas-SP, Brasil [49]. O sinal de XEOL foi coletado com o auxílio de uma fotomultiplicadora *Hamamatsu* R928. Para

os espectros de XEOL 3D mediu-se os espectros de emissão em diferentes excitações utilizando o mesmo setup da linha TGM do LNLS.

3.2.5 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de luminescência, emissão e excitação, foram registrados tanto em temperatura ambiente (~ 298 K) quanto em nitrogênio líquido (~ 77 K) no intervalo espectral de 250 – 750 nm, num espectrofluorímetro SPEX-FLUOROG 2 com dois monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação do Laboratório de elementos do bloco-f, IQ-USP, do Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito.

As medidas de luminescência persistente foram registradas no intervalo de 300 a 7200 s, a temperatura ambiente, excitando a amostra por um período de 300 segundos para garantir o carregamento do material, após esse tempo, fechou-se manualmente a passagem de luz para iniciar a medida da intensidade em relação ao tempo. Os parâmetros para garantir a otimização da medida como as aberturas das fendas de excitação e emissão e o filtro na região do ultravioleta (370 nm) foram controlados manualmente.

Capítulo 4

Caracterização

4. Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X – método do pó (DRX) e Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES) para obter informações sobre a estrutura, pureza de fase e estados de oxidação.

4.1 Estrutura cristalina da matriz Cd_2SiO_4

A matriz Cd_2SiO_4 cristaliza na forma ortorrômbica com grupo espacial $Fddd$, que é isotípica com o mineral Thernadita, Na_2SO_4 [50]. Essa estrutura contém tetraedros de SiO_4 com distância de ligação Si-O de 1.64 Å e cada oxigênio ligado a um cádmio num octaedro distorcido de CdO_6 (Cd^{2+} NC 6) (Figura 16). Existe apenas um sítio de cádmio onde seus átomos estão em sítios octaédricos distorcidos com simetria $C1$ e distância entre dois sítios vizinhos Cd-Cd de 3.269 Å. Nesse sítio há três comprimentos de ligação Cd-O: 2.39 Å (vermelho), 2.16 Å (azul) e 2.448 Å (roxo) (Figura 17). Essas condições estruturais satisfazem a condição de similaridade de raios da regra *Vegard* já que os raios dos íons TR^{3+} (Ce^{3+} - Yb^{3+} , 1,01-0,87 Å NC 6) é similar ao do Cd^{2+} (0.95 Å, NC 6) favorecendo a formação de uma solução sólida onde os íons Cd^{2+} podem ser substituídos por íons TR^{3+} . Porém, devido à diferença de cargas é necessário uma compensação de carga afim de manter a neutralidade do sistema (Equações 1.1 e 1.2).

Além disso, existe uma lacuna na estrutura cristalina com distância de 6.6 Å entre os cádmios nas posições Cd1 (0, 0, 1) e Cd2 (0, 1, 0), e de 3.61 Å entre os Cd3 (0, 0, 1) e Cd4 (0, 0, 0) (Figura 18), possibilitando a entrada de um íon de oxigênio no interstício (O_i''), necessário para a compensação de carga. Essa distância, Cd1-Cd2, é suficiente para a formação de duas ligações TR-O, cujo comprimento é de, cerca, 2,5 Å (no caso do íon Tb^{3+}).

A existência de um O_i'' adjacente a sítios em que podem ocorrer a substituição de Cd^{2+} por TR^{3+} permite o aparecimento de clusters de defeitos do tipo $\text{TR}_{Cd}^* - O_i'' - \text{TR}_{Cd}^*$. A alteração do NC do íon de TR^{3+} de seis (TR^{3+} : Ce^{3+} - Yb^{3+} , 1,01-0,87 Å) para sete (TR^{3+} : Ce^{3+} - Yb^{3+} , 1,07- 0.925 Å)

não irá interferir consideravelmente na distância da ligação TR-O. Vale citar que o caráter duro dos íons TR^{3+} favorece a interação deste com um oxigênio intersticial e que esse caráter aumenta com a diminuição de raio iônico de $La^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$ indicando que a estabilidade dessa interação aumenta no período.

Figura 16. Estrutura cristalina da matriz Cd_2SiO_4 gerada no software VESTA [51].

Fonte: Autoria própria

Figura 17. Átomo de cádmio em um sítio octaédrico distorcido, gerado no software VESTA [51].

Fonte: Autoria própria

Todavia, esse O_i'' tem uma pequena estabilidade, podendo ser substituído por elétrons armadilhados que irão influenciar no armazenamento de energia na luminescência persistente. Essa estabilidade deve-se a repulsão eletrostática entre o oxigênio intersticial e os grupos CdO_6 ; pois a distância O-O entre o íon óxido intersticial e os átomos de oxigênio dos octaedros é de, aproximadamente, 2,3 Å entre os Cd3 e Cd4 e de 2,5 Å entre Cd1 e Cd2, que é um valor dentre as diferentes distâncias de ligação Cd-O dos grupos CdO_6 .

Figura 18. Lacuna entre sítios de cádmio na rede cristalina, gerado no software VESTA [51].

Fonte: Autoria própria.

4.2 Difração de Raios X dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$

A técnica de difração de raios X (DRX) foi a principal ferramenta para a caracterização dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$, preparados pelos métodos cerâmico. A técnica permite investigar a formação das fases e a presença de impurezas nos materiais luminescentes, através da comparação das reflexões registradas com aquelas dos padrões da

literatura [52]. Os difratogramas de raios X foram registrados utilizando-se radiação CuK α 1 (1,5406 Å) e radiação síncrotron 12 keV com 2 θ entre 10 e 60°, à temperatura ambiente (298 K).

4.2.1 Síntese em diferentes barquinhas

As sínteses dos ortossilicatos não dopados, Cd₂SiO₄, foram realizadas tanto em barquinhas de alumina quanto na de aluminossilicato afim de averiguar qual o melhor sistema para otimizar a síntese. Os difratogramas das amostras com diferentes concentrações em excesso de acetato de cádmio, Cd(CH₃COO)₂, 5,5 e 6,5 % (em % molar em relação ao Cd) mostraram a formação de grande proporção de impurezas de fase metassilicato nas amostras preparadas com barquinha de aluminossilicato, como identificado na região do retângulo pontilhado na figura 19. Devido à presença da fase metassilicato na síntese com a barquinha de aluminossilicato, esta não pode ser otimizada usando esse meio reacional. É possível que o caráter poroso da barquinha acabe por criar sítios onde a proporção Cd:Si se altere, favorecendo a fase metassilicato, também pode ocorrer que os átomos de silício presentes na barquinha interfiram na proporção de Cd:Si necessária para favorecer a fase ortossilicato.

Já nas amostras preparadas em barquinha de alumina (figura 20) os difratogramas exibiram as reflexões majoritariamente da fase ortossilicato Cd₂SiO₄. Ainda assim, observou-se algumas reflexões da fase oxiortossilicato de cádmio (Cd₃SiO₅). Logo, foi necessário realizar a otimização da síntese para a obtenção da fase pura. Assim, as sínteses seguintes foram realizadas apenas na barquinha de alumina na qual não tem poros ou átomos de silício.

Figura 19. Difratoograma de raio X da matriz Cd_2SiO_4 com diferentes excessos de acetato de cádmio, sintetizada em barquinha de aluminossilicato.

Fonte: Autoria própria.

Figura 20. Difratoograma de raio X da matriz Cd_2SiO_4 com diferentes excessos de acetato de cádmio, sintetizada em barquinha de alumina.

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Otimização da síntese do ortossilicato de cádmio Cd_2SiO_4

Devido à evaporação de CdO que ocorre durante a síntese em altas temperaturas, foi necessário otimizar a quantidade de excesso de cádmio para favorecer a fase ortossilicato ($\text{Cd}:\text{Si}$ 2:1). Deve-se levar em conta que um excesso muito grande de cádmio pode levar à formação da fase oxiortossilicato ($\text{Cd}:\text{Si}$ 3:1). A proporção ótima foi determinada a partir da análise dos difratogramas dos materiais preparados com diferentes excessos de acetato de cádmio (figura 21). Pela comparação dos perfis, nas regiões de 25° até 29° e de 31° até 33° em 2θ , formados com os padrões é evidenciado que o excesso de 6,5% apresentou maior pureza de fase em relação às demais porcentagens.

Figura 21. Difratogramas de raios X do Cd_2SiO_4 preparados pelo método cerâmico a 1050°C variando o excesso de acetato de cádmio.

Fonte: Autoria própria.

A presença do excesso garante que a proporção $\text{Cd}:\text{Si}$ seja constante em todo meio reacional, suprimindo a perda de cádmio na forma de óxido. Porém observou-se que nas sínteses com 5, 5,5 e 6 % de excesso, havia impurezas de oxiortossilicato. Uma possível explicação para essa não

homogeneidade é a profundidade da barquinha que, provavelmente, levava a uma maior concentração de CdO no fundo, onde a evaporação era limitada, e uma menor concentração de CdO perto da superfície.

Com a proporção ótima de 6,5%, otimizou-se o tempo de síntese de reação. De acordo com os difratogramas de raios X (figura 22), em todas as temperaturas a fase ortossilicato se mostrou predominantemente, mas os materiais preparados com 10 horas no patamar de temperatura exibiram maior pureza de fase em relação a fase metassilicato, apesar de apresentar o pico característicos da fase oxiortossilicato em 2θ 31.8°. Porém, pelo oxiortossilicato não apresentar atividade ótica devido ao seu *band gap* ser menor que os das demais fases, essa impureza é tolerável para o estudo dos mecanismos da luminescência persistente.

Figura 22. Difratogramas de raios X dos materiais Cd_2SiO_4 preparados pelo método cerâmico a 1050 °C variando o tempo de síntese.

Fonte: Autoria própria

Para entender o mecanismo da síntese do ortossilicato de cádmio foram realizadas medidas de difração sob aquecimento. Nesse experimento

partiu-se dos precursores sólidos e mediu-se o difratograma a cada 100 °C num difratômetro acoplado com um forno. Os dados de difração obtidos permitiram preparar uma curva de aquecimento (figura 23) e de aquecimento com resfriamento controlado (figura 24) dos materiais para estudar as etapas da formação da fase ortossilicato. Pelos perfis formados na curva de aquecimento nota-se que a formação da fase ortossilicato é favorável em 1050 °C e que há a geração de óxido de cádmio em 300 °C e seu desaparecimento em 900 °C. Como o CdO é volátil, (pressão de vapor de 1×10^{-4} atm a 983 °C e 1×10^{-3} atm a 1128 °C) [53] é necessário usar excesso de cádmio na síntese para manter a proporção Cd:Si. Além disso, conclui-se que a formação da fase ortossilicato não tem como intermediária a fase metassilicato, indicando que elas tem mecanismos de formação diferenciados.

Vale situar que os picos obtidos são deslocados para a esquerda devido ao aquecimento durante a medida que irá mudar as distâncias interplanares (d) e de acordo com a lei de *Bragg* (equação 3), quando aumentamos o valor de d reduzimos o valor do ângulo, deslocando assim a posição dos picos para esquerda (Figura 38).

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{equação 3})$$

Para observar o que acontece no aquecimento sem tempo de patamar, os materiais foram aquecidos dentro do difratômetro, deixou-se a temperatura estabilizar por 1 min, e resfriou-se a 2 °C/min (para evitar a vitrificação do material que ocorreu quando o experimento foi realizado em taxa de 10 °/min). Após o resfriamento mediu-se o difratograma. O experimento iniciou-se em 100 °C onde observa-se apenas os picos do acetato de cádmio. Como não há tempo para evaporação do CdO, ao atingir-se a temperatura de 1050 °C, observou-se a fase Cd_3SiO_5 , indicando que essa fase deve ser intermediária da formação de Cd_2SiO_4 .

Figura 23. Curva de Aquecimento do Cd_2SiO_4 pelo método cerâmico com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Figura 24. Curva de aquecimento dos materiais Cd_2SiO_4 preparados pelo método cerâmico com resfriamento de $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas de raios X usando radiação Síncrotron em 12 keV dos materiais Cd_2SiO_4 dopados com a concentração de TR^{3+} 1% (TR: Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) (Figuras 25-32 e A1-A4) e usando diferentes quantidades de excesso de acetato de cádmio foram registrados para identificar pequenas quantidades de impureza, para possibilitar um melhor estudo dos mecanismos de luminescência. Esses dados mostram que a quantidade de excesso requerida para atingir a proporção Cd:Si ótima para favorecer a fase ortossilicato é reduzida para aproximadamente 2% de excesso de cádmio para todos dopantes. Dessa forma, o tamanho do íon terra rara não influenciou a quantidade de excesso na dopagem, sendo o excesso constante para toda a série. Essa redução da quantidade de excesso necessária deve-se ao fato que os íons TR^{3+} não irão sublimar do meio reacional na forma de óxido, mantendo sua concentração constante durante toda a síntese, e que parte do cádmio estequiométrico sairá do meio reacional na forma de óxido de cádmio permitindo que ocorra a substituição na matriz.

Para averiguar a suposição, todas as dopagens com 2% de excesso de cádmio foram comparadas (Figura 33). Para estimar a porcentagem de impureza de metassilicato nos materiais, utilizou-se a relação entre a reflexão (102) em d_{hkl} : 4,89 Å (2θ : 12,01 °) do metassilicato (intensidade relativa 56%) e a reflexão (113) em d_{hkl} : 2,78 Å (2θ : 21,34) do ortossilicato (intensidade relativa 100%), corrigindo-se pela intensidade relativa de cada reflexão. Ressalta-se que não é possível utilizar a reflexão com intensidade relativa 100% do metassilicato pois ela está sobreposta com reflexões do ortossilicato.

Esta estimativa indica um alto grau de pureza para a fase ortossilicato em todos os materiais. Foi obtida a seguinte porcentagem de impureza para cada dopante: Pr^{3+} : 0%, Nd^{3+} : 0,8%, Eu^{3+} : 1,8%, Gd^{3+} : 0,5%, Tb^{3+} : 0,2%, Dy^{3+} : 4,2 %, Er^{3+} : 4,6% e Yb^{3+} : 4%.

Figura 25. Difratoograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 26. Difratoograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Nd}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 27. Difratoograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 28. Difratoograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 29. Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 30. Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 31. Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Er}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 32. Difratograma de raios X com radiação Síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Yb}^{3+}$ com 2% de excesso de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 33. Difratogramas de raios X dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ com diferentes dopantes e 2 % de excesso de Cd.

Fonte: Autoria própria

Paralelamente, foi feito um estudo similar usando a barquinha navícula de aluminossilicato usando as mesmas condições da síntese com a barquinha de alumina (TR: Y, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Er e Yb) (Figura 34) porém, os difratogramas de raios X (CuK α) apresentam picos oriundos da fase metassilicato, indicando que mesmo na presença de íons TR³⁺ a sílica presente na barquinha irá alterar a proporção Cd:Si formando a fase metassilicato.

Figura 34. Difratogramas de raios X dos Cd₂SiO₄:TR³⁺ preparados em barquinha de aluminossilicato a 1050°C com diferentes dopantes.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)

O dado de absorção de raios X do Cd₂SiO₄:Eu³⁺ foi estudado através da medida de XANES (Figura 35) em temperatura ambiente na linha de luz XAFS2 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil. O espectro foi registrado na região da linha L_{III}, utilizando um monocromador de duplo cristal plano de Si(111) no modo de fluorescência.

A técnica de XANES permite a detecção dos estados de valência de íons terras raras por apresentarem borda de absorção características e com energias equivalentes a seus estados de valência.

O valor da energia da borda de absorção muda de acordo com o estado de valência, sendo que quanto maior o estado de valência do íon a energia da borda será maior. Graças a isso podemos investigar os íons terras raras e seus diferentes estados de valência.

O espectro de absorção na região XANES do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ possui apenas a borda característica do íon Eu^{3+} . A ausência da espécie Eu^{2+} é explicada pela posição do nível de energia fundamental do Eu^{2+} que está dentro da banda de condução o que impediria sua formação já que seria auto ionizado perdendo seu elétron para a banda de condução. Além disso, apesar do íon Eu^{2+} (NC: 6 1.17Å) ter o mesmo grau de oxidação que o Cd^{2+} (NC:6 0,95 Å) ele possui um tamanho 23% maior que o íon Cd^{2+} , contrariando uma das regras de *Vegard* [34]. Como o íon Eu^{2+} é o mais estável dentre os íons lantanídeos divalentes, se ele não é formado nenhum outro TR^{2+} será.

Figura 35. Espectro XANES por radiação síncrotron do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ monitorado na borda L_{III} do Eu em 298K.

Capítulo 5

Estudo fotoluminescente dos materiais

$\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$

5. Estudo fotoluminescente dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$

5.1. Fotoluminescência dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$

5.1.1 Fotoluminescência dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$

Tendo conhecimento que os *band gaps* das fases ortossilicato e metassilicato de cádmio são 4,1 e 5,2 eV [20], os espectros de emissão do material não dopado foram registrados em 77 K (figura 36), sob excitação em 247 nm e em 302 nm. Ambos espectros exibem duas bandas largas com máximo em 450 e 550 nm atribuídas a defeitos do material. A banda com máximo em 550 nm é atribuída a emissão defeitos da fase Cd_2SiO_4 . Esses defeitos são formados a partir da sublimação de CdO em altas temperaturas e poderiam ter sua concentração aumentada com dopagem aliovalente. Sabe-se que os defeitos intrínsecos e de compensação de carga no CdSiO_3 estão na região de 400 até 450 nm [21] é ou devido a impurezas dessa fase no material ou a um segundo tipo de defeito da fase Cd_2SiO_4 .

Figura 36: Espectro de emissão do material Cd_2SiO_4 preparado pelo método cerâmico, a 77 K.

Fonte: Autoria própria

Como o íon Gd^{3+} não apresenta transições na região do visível (sua primeira transição é em 311 nm) e possui semelhança em tamanho com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Logo, a dopagem com Gd^{3+} vai criar defeitos por compensação de carga parecidos com os criados pelos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , facilitando a interpretação dos dados espectrais. Os espectros de emissão dos materiais dopados com Gd^{3+} registrados em 77 K (figura 37) confirmam a atribuição da banda em 550 nm para os defeitos na matriz Cd_2SiO_4 . Isso porque a dopagem com Gd^{3+} aumenta a intensidade relativa da banda em 550 em relação à banda em 450 nm.

Quando registrou-se o espectro em temperatura ambiente (figura 38), exibe-se a mesma banda larga com máximo em 550 nm, indicando que a emissão desse defeito não irá depender da temperatura, mas não há a uma banda de emissão na região de 400 até 450 nm, mostrando que não há emissão da impureza nessa temperatura.

Figura 37: Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 77 K.

Fonte: Autoria própria

Figura 38: Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, excitado em 306 nm, a 300 K.

Fonte: Autoria própria

Os espectros de excitação da matriz não dopada e dopada com 1% de Gd^{3+} , preparadas pelo método cerâmico otimizado, foram registrados no intervalo de 250 a 400 nm tanto em temperatura ambiente, 300 K, quanto em nitrogênio líquido 77 K. Esse estudo é necessário para a compreensão dos níveis de energia da matriz e dos defeitos. Tanto para os materiais não dopados e dopados com íons Gd^{3+} (figuras 39 e 40) nota-se nos espectros, registrados a 77 K, uma banda na região de 300 nm, a qual foi atribuída como absorção da matriz, da banda de valência para a banda de condução, ou seja, o *band gap*. Para quantificar o valor do *band gap* foi feita a derivada desses espectros na qual o valor de mínimo representa o valor entre as bandas. Obteve-se os valores de 4,1 eV para a matriz não dopada monitorando a emissão em 420 nm, de 4,0 eV para a dopada com Gd monitorada em 400 nm e de 3,8 eV quando monitorada em 535 nm. Como o espectro de excitação com emissão monitorada em 420 nm exibiu o *band gap* da fase ortossilicato, conclui-se que essa banda é atribuída a emissão de um segundo tipo de defeitos do material. Os espectros não apresentam

uma banda de absorção na região de 250 nm, na qual ocorre a absorção oriunda da fase metassilicato [21]. Para a matriz dopada com Gd monitorada em 504 nm, a 300 K, observa-se apenas a banda de absorção da matriz na região de 260 até 320 nm (figura 41). É importante citar que ao dopar a matriz com íons TR^{3+} defeitos gerados são devido a compensação de carga, aumentando a intensidade da emissão do defeito. Tais defeitos de compensação de carga são localizados entre a banda de valência e condução, levando a formação de um éxciton (par elétron-buraco) cuja localização varia entre 0,5 eV a 0,3 eV abaixo do fundo da banda condução [28]. O que condiz com os valores encontrados para a matriz não dopada e dopada com Gd^{3+} .

Figura 39: Espectros de excitação do material Cd_2SiO_4 preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 420 nm, a 77 K.

Fonte: Autoria própria.

Figura 40: Espectro de excitação dos materiais Cd_2SiO_4 e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico, a 77 K.

Fonte: Autoria própria

Figura 41: Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 504 nm, a 300 K.

Fonte: Autoria própria

5.1.2 Fotoluminescência dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$

Os espectros de emissão dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ foram registrados a 77 K, na região espectral de 420 até 700 nm (figura 42). O espectro excitado em 247 nm não apresentou nenhum tipo de emissão, confirmando o observado nas difrações de raios X quanto a ausência da fase metassilicato. Quando excitado em 302 observa-se duas bandas largas na região com máximos em 500 e 550 nm, análogo os espectros do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$, mostrando a presença dos dois tipos de defeitos. Além dessas emissões, exibe-se as emissões das transições intraconfiguracionais do íon Pr^{3+} em torno de 600 nm, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, e a $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ em 490 nm parcialmente sobreposta na região de emissão do defeito. Quando excitamos em 450 nm observamos as transições intraconfiguracionais do íon Pr^{3+} e as transições oriundas do nível emissor $^3\text{P}_0$. As transições do nível emissor $^3\text{P}_0$ são menos intensas devido à relaxação cruzada que ocorre devido ao acoplamento da relaxação $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ com a excitação $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de outro íon, indicando que a dopagem ocorre em sítios de cádmio próximos uns dos outros (figura 17) [21].

Quando registra-se o espectro em 300 K (figura 43) não se observa emissão de nenhum dos defeitos, apenas as emissões características do íon Pr^{3+} , indicando um processo eficiente de transferência de energia. E, diferentemente dos espectros registrados em 77 K, quando excita-se em 247 nm na temperatura ambiente, temos a emissão do Pr^{3+} com perfil idêntico ao obtido sob excitação em 302 nm. Isso indica que a banda de condução do Cd_2SiO_4 ainda se estende nessa faixa de energia uma vez que o difratograma de raios X não indica a presença da impureza CdSiO_3 e caso houvesse, a emissão do íon Pr^{3+} nessa fase teria um perfil diferente.

Figura 42: Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 77 K.

Fonte: Autoria própria

Figura 43: Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 300 K.

Fonte:

Autoria própria

Os espectros de excitação dos materiais dopados com Pr^{3+} tiveram sua emissão monitorada em 613 nm, nas transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, tanto em 77 K com em 300 K (figuras 44 e 45). O espectro apresentou uma banda larga de absorção intensa com máximo em 300 nm, devido ao *band gap*, além de apresentar bandas de absorção finas características das transições 4f-4f do íon Pr^{3+} em torno de: 420-450 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{1,2}, ^1\text{I}_6$) e em 485 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$). Tal banda de absorção e as transições indicam que ocorre uma transferência efetiva de energia da matriz para o íon Pr^{3+} . Vale ressaltar que não se observou as absorções das transições interconfiguracionas $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ por estarem dentro da banda de condução, impossibilitando a emissão dos íons Pr^{3+} sob excitação nos níveis 5d.

Figura 44: Espectros de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 613 nm, a 77 K.

Fonte: Autoria própria

Figura 45: Espectros de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 613 nm, a 300 K.

Fonte: Autoria própria

5.1.3 Fotoluminescência dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Para os espectros de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, registrados em 77 K (figura 46), não observa-se nenhum tipo de emissão quando excitado em no valor do band gap da fase metassilicato, 247 nm. Mas ao excitar na fase ortossilicato, 302 nm, observam-se as transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} em: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (578 nm), $^7\text{F}_1$ (589 nm), $^7\text{F}_2$ (611 nm), $^7\text{F}_3$ (655 nm) e $^7\text{F}_4$ (702 nm). A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, permitida por dipolo elétrico forçado, também chamada hipersensível, possui intensidade superior à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que é permitida por dipolo magnético. Essa relação de intensidades indica que não há centro de inversão na matriz.

As transições apresentaram o máximo de desdobramento possível $2J+1$. Quando se analisa a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, observa-se a presença de dois picos que não são vibrônicos já que o espectro foi registrado a 77 K, apontando para a presença de mais de um sítio do íon Eu^{3+} . Sabendo que a matriz Cd_2SiO_4 possui apenas 1 sítio de Cd esse resultado indica que a

dopagem no sistema gera diferentes microssimetrias ao redor dos íons TR^{3+} . Esse segundo sítio pode, por exemplo, ser gerado durante a síntese quando substituímos dois cádmios muito próximos (Cd1 e Cd3 na figura 18) ou mais distantes (Cd1 e Cd2). Os resultados de emissão do material dopado com Pr^{3+} , indicou a presença de clusters de íons, logo a hipótese acima é plausível. A simetria desses sítios, observa-se que a transição apresenta 6 desdobramentos e a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 10 desdobramentos. A presença desses valores altos confirma a baixa simetria do sítio de Cd (C_1) (figura 17).

Já quando registra-se o espectro de emissão em 300 K (figura 47), observa-se as mesmas transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} , mas não apresenta a mesma quantidade de picos em cada transição. Isso indica que em baixas temperaturas ambos os sítios de Eu emitem, mas em temperatura ambiente apenas um deles irá emitir.

Figura 46: Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 77 K.

Fonte: Autoria própria

Figura 47: Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, excitado em 392 nm, a 300 K.

Fonte: Autoria própria

Os espectros de excitação foram registrados com a emissão monitorada em 611 nm, transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, em 77 e 300 K (figuras 48 e 49). A 77 K, o espectro apresentou uma banda larga na região de 300 nm, onde a matriz absorve, além das bandas finas das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} em: 360 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$), 370-385 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{7,8}, {}^5\text{G}_j$), 392 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) e 399 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$). Todavia, para o espectro registrado monitorado na mesma transição, mas em temperatura ambiente (figura 49), não apresentou uma banda larga intensa na região de 300 nm, indicando que nessa temperatura não ocorre um processo de transferência de energia eficiente. Os picos das transições intraconfiguracionais ainda mantem o mesmo perfil. Ademais não se observa uma banda na região de 260 nm, característica da transferência de carga $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, pois o nível de energia do Eu^{2+} encontra-se dentro da banda de condução.

Figura 48: Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 611 nm, a 77 K.

Fonte: Autoria própria

Figura 49: Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 611 nm, a 300 K.

Fonte: Autoria própria

5.1.4 Fotoluminescência dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$

Os espectros de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ foram registrados em 77K (figura 50) quando excitados em 247 nm não mostram nenhum tipo de emissão (figura não mostrada). Já quando excita-se em 302 nm no *band gap* da matriz observam-se as bandas de emissão de defeito em 425 nm e em 550 nm. Há também as transições intraconfiguracionais características do íon Tb^{3+} : $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (480 nm), $^7\text{F}_5$ (544 nm), $^7\text{F}_4$ (592 nm) e $^7\text{F}_3$ (671 m). Essas transições estão parcialmente sobrepostas nas bandas de emissão dos defeitos apesar de suas intensidade serem maiores, isso mostra que a transferência de energia é não eficiente nessa temperatura. Além disso, não é observado a transição $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ na região de 420 nm, a transição pode ser pouco intensa estando completamente sobreposta a banda ou ela não acontece. Nos espectros registrados em 300 K (figura 51), quando excita-se em 247 nm, região do *band gap* da fase metassilicato, observam-se as emissões do íon Tb^{3+} na fase ortossilicato, evidenciado pelo pico em 480 nm (indicado por *) característico da fase Cd_2SiO_4 [20]. As mesmas emissões são exibidas quando excita-se em 302 nm, *band gap* da fase ortossilicato.

Figura 50: Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 77 K.

Fonte: Autoria própria

Figura 51: Espectro de emissão do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, a 300 K.

Fonte: Autoria própria

Os espectros de excitação foram registrados monitorando a transição em 544 nm ($5\text{D}_4 \rightarrow 7\text{F}_5$), em 77 K (figura 52), apresentou apenas duas bandas

largas na região de 300 nm e em 400 nm, as quais foram atribuídas a absorção da matriz e do defeito. Não foram observadas nenhuma transição intraconfiguracional dos íons Tb^{3+} , indicando que nessa temperatura a emissão desses íons é muito pouco favorecida. Apesar disso, o espectro monitorado na mesma transição, mas em temperatura ambiente (figura 53), mostrou a banda de absorção da matriz em 300 nm com intensidade muito superior aos picos característicos das transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} em: 351 nm (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^{25+1}\text{L}_J$), 377 nm (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$) e 478 nm (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$). Isso mostra que a transferência de energia da matriz do metal é um processo assistido por fônon, sendo que em baixas temperaturas não tem energia vibracional o bastante para transferir energia. Vale citar que as transições interconfiguracionais $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^75\text{d}^1$ não são observadas por estarem sobrepostas à região de absorção da matriz.

Figura 52: Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 544 nm, a 77 K.

Fonte: Autoria própria

Figura 53: Espectro de excitação do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 544 nm, a 300 K.

Fonte: Autoria própria

5.2 Luminescência persistentes dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$

As curvas de decaimento da luminescência persistente foram registradas em 300 K excitando sempre no band gap da fase ortossilicato, 302 nm, e observando a emissão mais intensa do TR^{3+} .

Para o material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (figura 54) a curva mostra que o material continua a emitir por, cerca de, 0,5 segundos após cessada a irradiação. A literatura indica que a fase metassilicato dopada com Gd^{3+} possui tempos longos de persistência [21].

O material dopado com íons Pr^{3+} , $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (figura 55), excitado no *band gap* da fase ortossilicato e observando na emissão de 613 nm do Pr^{3+} apresentou uma duração de mais de duas horas. Essa persistência é muito superior ao reportado para o $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (em torno de 1 h), indicando que um band gap menor favorece mais a persistência do Pr^{3+} .

Figura 54: Curva de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ registradas em 504 nm, após cessada a irradiação em 302 nm por 5 min.

Fonte: Autoria própria

Figura 55: Curva de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ registradas em 613 nm, após cessada a irradiação em 302 nm por 5 min.

Fonte: Autoria própria

O material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (figura 56) excitado no valor do band gap da fase ortossilicato, 302 nm, monitorando a emissão do íon Eu^{3+} em 611 nm apresentou um pequeno tempo de luminescência persistente. Ainda que pequeno, este resultado é importante no entendimento dos mecanismos de luminescência persistente, uma vez que o material CdSiO_3 não apresenta nenhuma persistência quando dopado com Eu^{3+} . Na fase metassilicato, a banda de transferência de carga ligante metal suprime a absorção da matriz. Como na fase ortossilicato de cádmio essa banda não é ativa devido à posição dos níveis de energia, Eu^{3+} pode ser excitado pela matriz, gerando luminescência persistente.

Figura 56: Curva de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ registradas em 611 nm, após cessada a irradiação em 302 nm por 5 min.

Fonte: Autoria própria

As curvas de decaimento da luminescência persistente do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ excitados em 302 nm, observando a emissão em 544 nm do íon Tb^{3+} mostraram cerca de 20 minutos de luminescência persistente após cessada a irradiação (figura 57). Essa persistência também é apresentada para a fase metassilicato dopado com Tb^{3+} pois o íon Tb^{3+} tem a emissão

da transição interconfiguracional em 302 nm. [54]. Indicando que a persistência pode ser atribuída tanto à pequena quantidade de impureza da fase metassilicato de cádmio quanto a persistência da fase ortossilicato. Para comprovar qual é o efeito, espectroscopia de luminescência persistente será estudada no futuro.

Figura 57: Curva de decaimento da luminescência persistente dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ registradas em 544 nm, após cessada a irradiação em 302 nm por 5 min.

Fonte: Autoria própria

5.3. Estudo de fotoluminescência na região do UV–UV vácuo

Os espectros de excitação da matriz $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Gd, Pr, Eu e Tb) (figura 58) foram registrados entre 4,2 eV (295 nm) e 8,2 eV (151 nm), sob excitação de radiação Síncrotron no UV vácuo, a 300 K.

Os espectros de excitação dos materiais apresentam os mesmos perfis, com uma banda larga iniciada na região de 4,75 eV. Esse perfil é similar ao

esperado do metassilicato de cádmio nessa faixa de energia, pois o valor do *band gap* da matriz metassilicato de cádmio é em 5,2 eV. A banda observada pode ser associada à emissão do ortossilicato de cádmio, pois o o valor de energia utilizado na excitação é maior do que a espessura da primeira banda de condução, atingindo assim, a segunda densidades de estados da fase ortossilicato de cádmio. Dessa forma, são necessários estudos de cálculo DFT para concluir se essa emissão é devido a presença de impurezas ou é da fase ortossilicato.

Figura 58: Espectros de excitação dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Pr, Eu, Gd, Tb), registrados a temperatura ambiente, sob excitação Síncrotron na região do UV vácuo.

Fonte: Autoria própria

5.4 Luminescência persistentes dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ na região do UV vácuo.

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Pr, Eu, Gd e Tb) foram registradas utilizando radiação Síncrotron na região do UV vácuo, a 300 K.

As curvas de decaimento da luminescência persistente do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (figura 76), foram excitadas em diferentes energias: 4,2, 5,2

e 6,2 eV. Vale ressaltar que 4,2 eV corresponde ao valor do *band gap* da fase ortossilicato e que 5,2 eV é o *band gap* da fase metassilicato. Em ambas as curvas apresentou-se um tempo muito pequeno na luminescência persistente, como já havia sido observado. Como se sabe que a persistência do $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ é longa, isso é um indício da ausência da fase metassilicato de cádmio nesse material.

A curva de decaimento da luminescência persistente do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (figura 60), quando excitado no *band gap* da fase ortossilicato, 4.2 eV, apresentou um pequeno tempo de persistência luminescente. Mas quando excitada com energia 5,2 e 6,2 eV houve aumento no tempo da persistência desse material. Mostrando que em energias maiores do que o *band gap* da fase metassilicato, 5,2 eV, há um aumento da eficiência da persistência luminescente.

As curvas de decaimento da luminescência persistente do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (figura 61), mostram um pequeno tempo de persistência, independente da energia de excitação utilizada. Mostrando que a melhor luminescência persistente desse material é quando excitamos exatamente no valor do *band gap* da fase ortossilicato.

Figura 59: Curvas de decaimento da luminescência persistente do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ a 300 K, após cessada a irradiação Síncrotron na região do UV vácuo por 5 min.

Fonte: Autoria própria

Figura 60: Curvas de decaimento da luminescência persistente do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ a 300 K, após cessada a irradiação Síncrotron na região do UV vácuo por 5 min.

Fonte: Autoria própria

Figura 61: Curva de decaimento da luminescência persistente do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ a 300 K, após cessada a irradiação Síncrotron na região do UV vácuo por 5 min.

Fonte: Autoria própria

5.5 Espectros 3D dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ na região do UV vácuo

Todos os espectros 3D foram normalizados usando um padrão de salicilato. O espectro 3D do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (figura 62) mostrou uma banda larga de emissão com máximo em 550 nm, que foi previamente caracterizada como a emissão do defeito da fase ortossilicato. Não se observa a banda larga na região de 420 nm, atribuída ao defeito da fase metassilicato [21]. Além disso, observa-se que essa emissão só inicia próximo de 5 eV, valor bem maior que o *band gap* da fase ortossilicato. A região entre 4,5 e 5 eV praticamente não apresenta essa emissão, o que pode indicar que a largura da banda de condução do Cd_2SiO_4 é estreita e acima de 5 eV inicia-se a segunda região com alta densidade de estados vazios do material.

O espectro 3D do material não dopado, Cd_2SiO_4 (figura 63), apresentou, o mesmo perfil que o material dopado com íons Gd^{3+} , uma borda de emissão em 550 nm atribuída ao defeito da fase ortossilicato.

Figura 62: Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$.

Fonte: Autoria própria

Figura 63: Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material Cd_2SiO_4 .

Fonte: Autoria própria

O espectro 3D do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (figura 64) não mostrou nenhuma banda larga referente a defeitos e apresentou as transições intraconfiguracionais características do íon Tb^{3+} . Porém não se observa o pico em 480 nm, característico da emissão do Tb^{3+} na fase ortossilicato (figuras 50 e 51). Na região de 420 nm apareceram os picos da $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$, característico da emissão do Tb na fase metassilicato, indicando que a emissão do metassilicato é predominante em relação ao do ortossilicato. A alta intensidade observada na luminescência do $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ mesmo em baixas concentrações (0,2 %, vide capítulo 4) indica uma superioridade na emissão do Tb^{3+} na matriz metassilicato, indicando que band gaps maiores favorecem sua emissão.

Figura 64: Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$.

Fonte: Autoria própria

O espectro 3D do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (figura 65), também, não apresentou nenhuma banda larga na região de 420 ou 550 nm, atribuídas a emissões dos defeitos de cada uma das fases. Porém, mostrou as emissões características do íon Pr^{3+} .

O espectro 3D do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (figura 66), mostrou uma banda larga de emissão em 550 nm, atribuída a emissão do defeito da fase ortossilicato, mas não apresentou uma banda em 420 nm. Nota-se a presença dos picos das transições do íon Eu^{3+} sobrepostas com a banda do defeito

Figura 65: Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$.

Fonte: Autoria própria

Figura 66: Espectro 3D de emissão e excitação na região do VUV do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Fonte: Autoria própria

5.6 Luminescência óptica excitada por Raios X (XEOL)

Os espectros 3D de XEOL dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Pr, Eu, Tb) foram registrados excitando tanto na borda L_{III} do cádmio quanto na borda K silício, a 300 K, para averiguar a emissão dos íons terras raras sob excitação em alta energia.

O espectro 3D de XEOL do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (figura 67) excitado na borda L_{III} do cádmio mostrou uma banda larga na região de 550 nm, referente a emissão do defeito da fase ortossilicato. As transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} foram mostradas, mesmo estando parcialmente sobrepostas com a banda de emissão do defeito. Não se observa uma banda na região de 420 nm, indicando que o defeito da fase metassilicato não participou do processo. Esse resultado indica que os materiais podem ser eficientemente excitados com raios X. Nesse processo, um elétron da camada interna é excitado a camadas mais externas dos átomos (ou ainda ejetado). No seu retorno gera por diversos processos de decaimento emissão, nesse caso, dos defeitos e do íon emissor Eu^{3+} .

Quando se analisa o perfil da banda de excitação XEOL, nota-se um aumento da intensidade na região da borda do Cd (borda positiva), indicando que os íons Cd^{2+} participam de algum processo que gera emissão no visível quando excitado por raios X.

Quando excitamos na borda K do silício (figura 68) continuamos a observar os picos das transições intraconfiguracionais sobrepostos com uma banda larga na região de 550 nm, do defeito do ortossilicato. Porém observa-se no perfil da excitação que na região da borda do Si tem-se uma diminuição da intensidade de emissão (borda negativa). Isso indica que o Si não participa (ou ainda, compete) do processo de emissão excitada por raios X.

Figura 67: Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ na borda L_{III} do Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 68: Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ na borda K do Si.

Fonte: Autoria própria

Os materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (figuras 69-72) excitados nas bordas L_{III} do cádmio e K do Si apresentaram comportamento similar ao material dopado com Eu^{3+} , ou seja borda positiva na excitação na borda L_{III} do Cd e borda negativa para a borda K do Si.

Nos materiais dopados com Pr^{3+} (figuras 69 e 70) observa-se apenas os picos característicos do íon Pr^{3+} , indicando que a transferência de energia dos defeitos para o íon é efetiva mesmo sob excitação em altas energias.

No caso dos espectros 3D do material $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (figuras 71 e 72) apresentam também apenas as transições dos íons Tb^{3+} . Contudo, como observado nos espectros 3D na região do VUV, apenas emissões características da fase CdSiO_3 são observadas, indicando mais uma vez a altíssima eficiência dessa fase para os íons Tb^{3+} .

Figura 69: Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ na borda L_{III} do Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 70: Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ na borda K do Si.

Fonte: Autoria própria

Figura 71: Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ na borda L_{III} do Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura 72: Espectro 3D XEOL do $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ na borda K do Si.

Fonte: Autoria própria

5.6 Mecanismo da luminescência persistente

O principal objetivo desse trabalho era elaborar um mecanismo da luminescência persistente dos materiais $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{TR}^{3+}$. Para a elaboração do mecanismo utilizamos os dados obtidos de *band gap*, os defeitos gerados pela síntese e por compensação de carga, o estado de oxidação dos íons, a posição dos níveis de energia dos íons $\text{TR}^{3+/2+}$ dentro do *band gap* e os dados espectrais tanto em 77 K como em 300 K.

Inicialmente para se determinar os níveis de energia, é necessário a energia da banda de transferência de carga ligante metal (LMCT) para o íon Eu^{3+} . Porém, como discutido nesse trabalho, não é possível determiná-la nessa matriz pois sua energia é maior que o *band gap*. Para resolver esse problema utilizou-se a energia da LMCT do Eu^{3+} dopado no metassilicato CdSiO_3 . Como descrito na introdução deste trabalho, as duas matrizes possuem sítios de Cd^{2+} semelhantes com as distâncias de ligação Cd-O muito parecidas, logo a LMCT deve possuir energia similar.

A figura 73 exibe os níveis de energia de todos os íons $\text{TR}^{2+/3+}$ no Cd_2SiO_4 . Nota-se que todos os íons divalentes possuem níveis fundamentais com energia acima do nível de Fermi da matriz, o que impede sua obtenção nesse material. Se existissem, seriam ionizados com os elétrons indo para a banda de condução. No caso dos íons trivalentes, a estabilidade do Ce^{3+} é, provavelmente muito baixa, devendo existir na forma tetravalente. Nota-se ainda que as bandas para todos os íons trivalentes localizam-se dentro da banda de condução, o que impede uma eficiente excitação dos íons nessas bandas [15]. No caso dos íons Pr^{3+} e Tb^{3+} , nota-se que o nível emissor do primeiro encontra-se abaixo da banda de condução enquanto o do segundo está localizado dentro dessa banda. Essa pode ser uma das explicações para a alta eficiência do Pr^{3+} e baixa eficiência do Tb^{3+} na matriz Cd_2SiO_4 .

Figura 73: Níveis de energia dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ na matriz Cd_2SiO_4 .

Fonte: Autoria própria

Com base nesses níveis, o mecanismo idealizado para o $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (figura 74) difere do proposto por Rodrigues *et al.* [21] para $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ pois não envolve uma excitação direta do Pr^{3+} no fenômeno de luminescência persistente. Chegou-se a essa conclusão pois não há excitação do Pr^{3+} via transição $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ e, para excitações via transições f-f existe baixíssima probabilidade de sobreposição dos níveis 4f do Pr^{3+} com os níveis 5s do Cd^{2+} presentes na banda de condução. Essa baixa probabilidade deve-se à pequena sobreposição dos níveis 4f, blindados do ambiente químico, como explicado no Capítulo 1. O mecanismo proposto consiste então em: i) Excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando éxciton (par elétron-buraco e^-h^+), ii) Tanto os elétrons excitados como os buracos podem ser armadilhados nos defeitos próximos a base da banda de condução (e^-) ou de valência (h^+); iii) com energia térmica ocorre a volta do elétron (ou buraco) para o nível emissor do éxciton gerando um decaimento e iv) essa energia é transferida para um

íon Pr^{3+} que é excitado para seus níveis emissores $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$, que irão decair radiativamente gerando a luminescência persistente do material. Ressalta-se que devido à maior mobilidade do elétron na banda de condução em relação ao buraco na banda de valência, o armadilhamento preferencial nesse caso deve ser do elétron.

Figura 74. Mecanismo da luminescência persistente do Pr^{3+} dopado na matriz Cd_2SiO_4

Fonte: Autoria própria

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

O fenômeno da luminescência persistente é influenciada por um fator da matriz, o *band gap*. Essa luminescência persistente irá depender dos defeitos gerados tanto pela síntese do material quanto pela compensação de carga por causa da dopagem com íons alivalentes. A matriz ortossilicato de cádmio dopada com Pr^{3+} , $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$, apresentou uma longa luminescência persistente, diferentemente da matriz metassilicato dopada com Pr^{3+} , $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. No caso da dopagem com íons Tb^{3+} , a fase metassilicato mostrou-se muito mais eficiente do que a ortossilicato.

Mesmo otimizando a síntese por fatores de temperatura, tempo e excesso de reagente, ocorre a formação de outras fases como impurezas. A impureza da fase metassilicato pode ser tanto vista pelos difratogramas de raios X quanto pelos espectros de emissão do íon Tb^{3+} , graças a presença de picos específicos para cada uma das fases. Isso ocorre, provavelmente por ser a fase intermediária e qualquer excesso de Si ou Cd desloca a estabilidade favorecendo a formação impurezas das fases CdSiO_3 ou Cd_3SiO_5 .

O valor do *band gap* da fase ortossilicato foi estimado em 4,1 eV, graças aos espectros de emissão em 77 K, do material não dopado, Cd_2SiO_4 , e dopado com Gd^{3+} , $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Gd}^{3+}$. Este valor é menor do que o *band gap* reportado da fase metassilicato, 5,2 eV. Essa diminuição do *band gap*, irá impossibilitar uma análise da posição dos níveis dos íons TR^{3+} , pois todos os níveis 5d encontram-se dentro da banda de condução. Dessa forma a posição dos níveis na fase ortossilicato foi aproximada para a mesma da fase metassilicato, devido as similaridades estruturais de ambas as fases.

Com os dados obtidos foi proposto um mecanismo da luminescência persistente para o $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ que difere do apresentado na literatura para o $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, pois não ocorre uma transição $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$, devido à posição dos níveis 5d dentro da banda de condução. Dessa forma a persistência do material irá depender da formação de um éxciton para transferir energia para o íon emissor.

Referências

Referências

- [1] Bünzli, J.C.G.; Choppin, G.R, Lanthanide probes in life, chemical and earthsciences – theory and practice. Amsterdam: Elsevier (1989).
- [2] Hänninen, P.; Härmä, H., eds., Springer (2011) 385p.
- [3] Carlos, L.D.; Ferreira, R.A.S.; Bermudez, V.Z.; Ribeiro, S.J.L., Adv. Mat., v.21 (2009).
- [4] Brito, H.F.; Malta, O.L; Felinto, M.C.F.C.; Teotonio, E.E.S. In: Zabicky, J., ed. The chemistry of metal enolates. England: John Wiley & Sons (2009), cap.5, p.131-184.
- [5] Kodaira, C.A.; Lourenço, A.V.S.; Felinto, M.C.F.C; Sanchez E.M.R.; Rios, F.J.O.; Nunes, L.A.O.; Gidlund, M.; Malta, O.L.; Brito, J. Lumin. 131, (2011) p.727-731.
- [6] Quirino, W.G.; Legnani, C.; Dos Santos, R.M.B.; Teixeira, K.C.; Cremona, M.; Guedes, M.A.; Brito, H.F., Thin Solid Films 517 (2008) p.1096-1100.
- [7] Hölsä, J. The Electrochemical Society Interface 18 (2009) p.42-45.
- [8] Matsuzawa, T.; Aoki, Y.; Takeuchi, M.; Murayama, Y. J. Electrochem. Soc. 143 (1996) p.2670-2673.
- [9] Katsumata, T.; Nabae, T.; Sasajima, K.; Komuro, S.; Morikawa, T. J. Am. Ceram. Soc. 81, (1998) p.413-416.
- [10] Aitasalo, T.; Hölsä, J.; Jungner, H.; Lastusaari, M.; Niittykoski, J. Jour. Phys. Chem. B 110, n.10, p.4589-4598, 2006.
- [11] Aizawa, H.; Katsumata, T.; Takahashi, J.; Matsunaga, K.; Komuro, S.; Morikawa, T.; Toba, E. Electrochem. Solid State Lett. 5 (2002) p. H17-H19
- [12] Kowatari, M.; Koyama, D.; Satoh, Y.; Iinuma, K.; Uchida, S. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A 480 (2002) p.431-439.
- [13] Maldiney, T.; Lecointre, A.; Viana, B.; Bressière, A.; Bessodest, M.; Gourier, D.; Richard, C.; Scherman, D. J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) p.11810-11815.
- [14] Pan, Z.; Lu, Y.Y.; Liu, F. Nat. Mat. 11 (2012) p.58-63.

- [15] Dorenbos, P. J. *Lumin.* 108, (2004) p. 301–305.
- [16] Binnemans, K. *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) p. 1–45.
- [17] Hölsä, J.; Lamminmäki, R.-J. *J. Lumin.* 69 (1996) p. 311–317.
- [18] Sá, G.F.; Malta, O.L.; Donegá, C.D.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; Silva Jr., E.F. *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) p. 165– 195.
- [19] Liu, Y., Kuang, J., Lei, B., Shi, C. *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4025.
- [20] Rodrigues, L.C.V. M. Lastusaari, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, J.M. Carvalho, J. Hölsä, et al., *Phys. Scr.* 89 (2014) 044014
- [21] Rodrigues, L.C.V. et al. *J. Mat. Chem. C* 2 (2014) p.1612-1618.
- [22] Johnson, D.A.; “Some Thermodynamic Aspect Of Inorganic Chemistry”, Cambridge University Press, Cambridge, Inglaterra (1982).
- [23] Teotônio, E.E.S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. São Paulo, 2004. 216p. Tese de Doutorado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- [24] Shannon, R.D. *Acta Crystallogr. A* 32, (1976) p.751-767.
- [25] Cotton, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006, 263p.
- [26] Rodrigues, L.C.V.; “Preparação e desenvolvimento do mecanismo de luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras”, São Paulo, 2012. Tese (Doutorado) - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- [27] Blasse, G.; Grabmaier, B.C. *Lumin. Mat.* Springer (1994) 232p.
- [28] Callister, W.D.; Rethwisch, D.G. *Materials science and engineering: an introduction*. EUA: John Wiley & Sons, 2010, 885p.
- [29] Blasse, G.; Schipper, W.; Hamelink, J. *J. Inorganica Chim. Acta* 189 (1991) p.77-80.
- [30] Dorenbos, P. J. *Phys. Condens. Matter* 15 (2003) p.8417-8434.

Referências

- [31] Hölsä, J.; Niittykoski J.; Kirm, M.; Laamanen, T.; Lastusaari, M.; Novák, P.; Raud, J. *Electrochem. Soc. Transactions* 6 (2008) p.01-10.
- [32] Happek, U.; Basun, S.A.; Choi, J.; Krebs J.K.; Raukas, M. J. *Alloys Compd.* 303-304 (2000) p198-206.
- [33] Kröger, F.A.; Vink, H.J. *J. Phys. Chem. Solids* 5 (1958) p. 208–223.
- [34] Vegard, L. *Z. Phys.* 5 (1921) p.17-26.
- [35] Hölsä, J., Jungner H., Lastusaari M., Niittykoski, J. *J. Alloys Compd* 323-324 (2001) 326.
- [36] Lei B., Liu Y., Liu J., Ye Z., Shi C., *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1333.
- [37] Aitasalo T., Derén P., Hölsä J., Jungner H., Lastusaari M., Niittykoski J., Strek W., *Radiat. Meas.* 38 (2004) 515.
- [38] Zhang J., Zhang Z., Wang T., Hao W., *Mater. Lett.* 57 (2003) 4315.
- [39] McKeever, S.W.S. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney: Cambridge University Press, 1986.
- [40] Dent Glasser, L.S.; Glasser F. P. *Inorg. Chem.* 3 (1964) p. 1228-1230.
- [41] BRANDENBURG, K. *Diamond*. v.3.2g. Bonn: Crystal Impact, 2011.
- [42] Pan, Y.; Wu, M.; et al. *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) p. 845–850.
- [43] Hölsä, J.; Laamanen, T.; et al. *Opt. Mat.* 31 (2009) p. 1791–1793.
- [44] Piao, X.; Horikawa, T.; et al. *Chem. Lett.* 35 (2006) p. 334–335.
- [45] LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. XRD 1. Disponível em: <http://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xrd1/overview/>. Acesso em: 22/03/2018.
- [46] Bunker, G. *Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. New York: Cambridge University Press, 2010, p.260.
- [47] LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. XAFS 2. Disponível em: www.lnls.br/xafs/beamlines/xafs2/. Acesso em: 22/03/2018.

- [48] LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. TGM. Disponível em: <http://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/tgm/overview/>. Acesso em: 22/03/2018.
- [49] LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. SXS. Disponível em: <http://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/sxs/overview/>. Acesso em: 22/03/2018.
- [50] Nord, A.G.; Acta Chem. Scand. 27 (1973) p.814-822.
- [51] Momma K., Izumi F., J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) p. 1272-1276.
- [52] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)
- [53] Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics 88TH Edition 2007-2008. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2007, p. 6-68
- [54] Rodrigues, L.C.V.; Brito, H.F.; Hölsä, J.; Stefani, R.; Felinto, M.C.F.C.; Lastusaari, M.; Malkamäki, M.; Nunes, L.A.O. J. Phys. Chem. C 116 (2012) p.11232-11240.

Anexos

Figura A1. Difratomogramas de raios X dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ com diferentes dopantes e excessos de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura A2. Difratomogramas de raios X dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ com diferentes dopantes e excessos de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura A3. Difratomogramas de raios X dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ com diferentes dopantes e excessos de Cd.

Fonte: Autoria própria

Figura A4. Difratomogramas de raios X dos $\text{Cd}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ com diferentes dopantes e excessos de Cd.

Fonte: Autoria própria

SÚMULA CURRICULAR

1. Dados Pessoais

Nome: Miguel Aguirre Stock Grein Barbará

Local e data de nascimento: 21/05/1992 – Araguari-MG

2. EDUCAÇÃO

Colégio Anglo Leonardo da Vinci, Osasco-SP, 2010

Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2015

Bacharel em Química

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq, Março 2016-Fevereiro 2018

Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) junto às Disciplinas do Instituto de Química da Universidade de São Paulo:

QFL1103 – Química Geral II – 2º Semestre 2016

QFL1212 – Química Analítica II – 1º Semestre 2017

QFL1332 – Química Inorgânica II – 2º Semestre 2017

4. PUBLICAÇÕES

Barbará, M.A.S.G., Rodrigues, L.C.V., Structural and optical properties of rare earth doped cadmium orthosilicates: how do the band gap affect persistent luminescence?, 46th World Chemistry Congress (IUPAC2017), São Paulo – SP, 9 a 14 de Julho de 2017, Poster.

Barbará, M.A.S.G., Rodrigues, L.C.V., Structural and optical properties of rare earth doped cadmium orthosilicates: how do the band gap affect persistent luminescence?, 18th International Conference on Luminescence, João Pessoa-PB, 27 de Agosto a 1 de Setembro de 2017