



Síntese e caracterização espectroscópica de matriz híbrida sílica/orgânico GPTS/TEOS codopada com Nd³⁺:Eu³⁺

Synthesis and spectroscopic characterization of Nd³⁺:Eu³⁺ co-doped GPTS/TEOS silica/organic hybrid matrix

Laura Cristina Boschi Marques¹, Marcelo Sandrini²

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizados, via processo Sol-Gel, monolitos híbridos sílica/orgânico transparentes derivados de 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano e Tetraetilortossilicato codopados com íons de Eu³⁺ e Nd³⁺. Esses monolitos tiveram suas propriedades estruturais e espectroscópicas avaliadas por difração de raios X, espectroscopia de absorção UV-Vis e de fotoluminescência. Os resultados de difração apresentaram uma característica amorfa para a estrutura da matriz e que o processo de dopagem e secagem adotados no trabalho não induzem a cristalização do material. Os resultados de absorção óptica mostraram uma ampla janela de transmissão da matriz base, chegando até 300 nm, e a incorporação efetiva dos dopantes. Quando excitada em 395 nm, a matriz apresenta emissão de um centro de cor entre 500 e 580 nm juntamente com a de emissão característica do íon Eu³⁺. Verificou-se que a intensidade da emissão do európio diminui de forma não linear com a incorporação de Nd³⁺ na composição, indicando um possível processo de transferência de energia do primeiro para o segundo. Por outro lado, sob excitação em 800 nm, os monolitos dopados apresentaram emissão característica do íon Nd³⁺, sem indicativo de transferência de energia do neodímio para o európio. Esse tipo de transferência, do UV-Vis para o infravermelho é atrativo para aplicações como meio ativo conversores espectrais em painéis fotovoltaicos, visando o aumento de eficiência desses dispositivos.

PALAVRAS-CHAVE: espectroscopia óptica; materiais híbridos; terras-raras.

ABSTRACT

In the present work, transparent silica/organic hybrid monoliths derived from 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane and Tetraethylorthosilicate co-doped with Eu³⁺ and Nd³⁺ ions were synthesized via the Sol-Gel process. These monoliths' structural and spectroscopic properties were evaluated using X-ray diffraction, UV-Vis absorption spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy. The X-ray diffraction results revealed an amorphous characteristic for the matrix structure, and the doping and drying processes employed in the study did not induce material crystallization. Optical absorption results demonstrated a wide transmission window for the base matrix, extending up to 300 nm, along with effective incorporation of the dopants. When excited at 395 nm, the matrix exhibited emission from a color center between 500 and 580 nm, along with characteristic emission from the Eu³⁺ ion. It was observed that the intensity of europium emission decreased nonlinearly with the incorporation of Nd³⁺ in the composition, indicating a potential energy transfer process from the former to the latter. Conversely, under excitation at 800 nm, the doped monoliths exhibited characteristic emission from the Nd³⁺ ion, with no indication of energy transfer from neodymium to europium. This energy transfer, from UV-Vis to infrared, is appealing for applications such as active medium spectral converters in photovoltaic panels, aiming to increase the efficiency of these devices.

KEYWORDS: Optical spectroscopy; hybrid materials; rare earth elements.

INTRODUÇÃO

Propriedades espectroscópicas de materiais óptico-transparentes dopados com íons de terras raras trivalentes (RE³⁺) têm atraído grande atenção da comunidade científica,

¹ Voluntário do(a) PIBIC UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: lauramarques@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 8866003570592757.

² Docente do Departamento Acadêmico de Física-DAFIS. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: marcelosandrini@utfpr.edu.br. ID Lattes: 445738066270620



devido ao seu grande potencial de aplicação em tecnologias fotônicas. Nessas aplicações, tais materiais desempenham um papel significativo, como por exemplo, meio ativo em lasers de estado sólido, amplificadores, guias de onda, fibras ópticas, conversores espectrais, entre outras (BELANÇON *et al.*, 2023; JOSE *et al.*, 2021; MUNIZ *et al.*, 2021).

Nesse sentido, materiais híbridos baseado na combinação de sílica com espécies orgânicas, preparados via processo Sol-Gel, têm ganhado destaque. Essa classe de materiais combinam as vantagens de polímeros orgânicos, como resistência e flexibilidade, com as dos componentes inorgânicos, como propriedades mecânicas, resistência química, qualidade óptica etc. (ABEGÃO *et al.*, 2017; DE VICENTE *et al.*, 2018; SANDRINI *et al.*, 2023).

O processo Sol-Gel com precursores, como o Tetraetilortossilicato (TEOS), tem sido amplamente estudado devido à sua fácil conversão em dióxido de silício por meio de reações de hidrólise e policondensação. O 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) é um dos silanos híbridos mais comuns usados como precursores para o sistema híbrido, pois, o grupo epóxi do GPTS promove a reticulação com redes inorgânicas resultando em propriedades mecânicas aprimoradas, resistência à corrosão, flexibilidade e excelente capacidade de formação de filmes. Essa combinação de vantagens oferece uma ampla gama de propriedades, ampliando sua aplicabilidade para sistemas ópticos e fotônicos (SCHOTTNER, 2001).

Dado o contexto apresentado, o presente projeto se propõe estudar xerogéis orgânicos/sílica à base de GPTS/TEOS codopados com Európio (Eu^{3+}) e Neodímio (Nd^{3+}), avaliando suas propriedades espectroscópicas e um possível processo de transferência de energia não radiativo entre os íons.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese das amostras

A matriz híbrida foi sintetizada por processo Sol-Gel via hidrólise ácida a partir dos precursores TEOS (Aldrich, 99%), GPTS (Aldrich, 98%), água deionizada, etanol (Aldrich, PA) e HNO_3 (1N) na proporção molar 1: 1: 4: 0,4: 0,07, respectivamente, segundo metodologia descrita por F.S. de Vicente (DE VICENTE *et al.*, 2018).

Inicialmente foi preparada uma solução com 60 mL de GPTS, 61 mL de TEOS e 6,5 mL de etanol. Essa mistura foi mantida em condições de refluxo, com agitação mecânica à temperatura de 80°C durante 30 minutos para homogeneização. Decorrido esse período, foi adicionada por gotejamento uma solução ácida pré-preparada com 19,6 mL de água deionizada e 0,9 mL de ácido nítrico. Após total adição da solução ácida, a solução final foi novamente colocada em refluxo sob agitação mecânica a 80°C e mantida assim por aproximadamente 24 horas.

Para a síntese das amostras dopadas, foram dissolvidos separadamente 0,03 g de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ e 0,02 g de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ em 5 mL de etanol, e volumes calculados de cada solução foram adicionados a 20 mL de solução GPTMS/TEOS, resultando em soluções claras e estáveis codopadas com diferentes concentrações de Eu^{3+} e Nd^{3+} .

Para o processo de secagem, essas soluções foram seladas dopadas em recipientes plásticos em volumes de 3 ml e mantidas durante 15 dias dentro de uma estufa a 40°C até gelificar. Posteriormente, a temperatura foi elevada para 50°C e um pequeno furo foi feito na tampa do recipiente para secagem lenta durante mais 15 dias. Por fim, as amostras



foram retiradas dos recipientes e densificadas a 80°C por 24 h para obtenção de xerogéis monolíticos sólidos.

Esses monolitos apresentam densidade de 1,396 g/cm³, obtida pelo método de Arquimedes. Conhecendo a densidade e a massa dos xerogéis sólidos, as concentrações finais de lantanídeos (íons/cm³ e wt.%) incorporados na matriz sólida puderam ser determinadas. Essas concentrações estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentrações de íons Nd³⁺ e Eu³⁺ em íons/cm³ (e porcentagem em massa) nos xerogéis GPTMS/TEOS.

<i>Amostra</i>	<i>Nd³⁺</i>	<i>Eu³⁺</i>
Base	-	-
0,5Nd_1,0Eu	12,4 x10 ¹⁸ íons/cm ³ (0,50 wt.%)	24,9 x10 ¹⁸ íons/cm ³ (1,00 wt.%)
1,0Nd_1,0Eu	25,0 x10 ¹⁸ íons/cm ³ (1,00 wt.%)	24,9 x10 ¹⁸ íons/cm ³ (1,00 wt.%)
1,5Nd_1,0Eu	37,3 x10 ¹⁸ íons/cm ³ (1,50 wt.%)	24,9 x10 ¹⁸ íons/cm ³ (1,00 wt.%)

Fonte: De autoria própria, (2023).

Técnicas de caracterização

Para difração de raios-X (DRX) foi utilizado um difratômetro (Rigaku Miniflex 600) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA. A faixa de varredura foi configurada em $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$.

Os espectros de transmitância óptica foram registrados utilizando um espectrofotômetro (PerkinElmer, Lambda1050) na faixa de comprimento de onda de 250 a 900 nm. Esses espectros foram utilizados para determinação dos coeficientes de absorção óptico por meio da lei de Beer-Lambert.

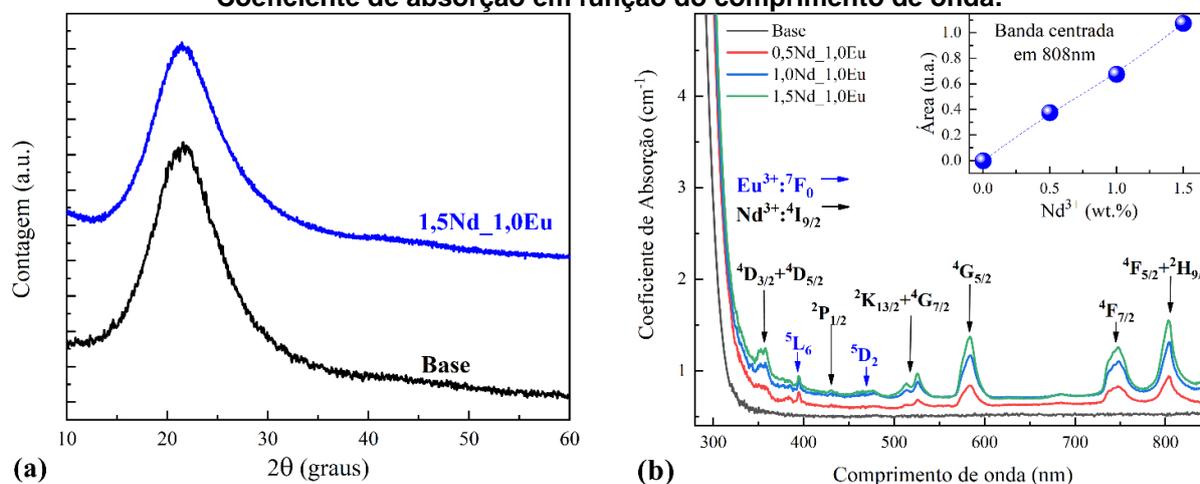
Os espectros de fotoluminescência foram obtidos utilizando um led ($\lambda = 380 \text{ nm}$) e um laser de diodo ($\lambda = 808 \text{ nm}$) como excitação. A emissão foi coletada por um monocromador acoplado a uma fotomultiplicadora para medições na região visível e a um detector de InGaAs para detecção no infravermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1(a) são mostrados os difratogramas de raios-X para os monolitos GPTS/TEOS não dopado (base) e codopado com 1,5 e 1,0 wt.% de Nd e Eu.

Podemos verificar a presença de uma larga banda na região de 2θ entre 15° e 30° que é o mesmo perfil difratográfico característico do estado amorfo da sílica. Além disso, a ausência de picos estreitos, característicos de fases cristalinas, indica a estrutura amorfa de todas as amostras e que a incorporação dos dopantes, bem como o processo de condensação e secagem adotados para obtenção dos xerogéis, não induzem o processo de cristalização do sistema. Os resultados das demais amostras, não mostrados aqui, apresentam o mesmo perfil de DRX.

Figura 1 – (a) Difratogramas de raios X dos xerogéis não dopado (Base) e codopados Nd e Eu. (b) Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda.

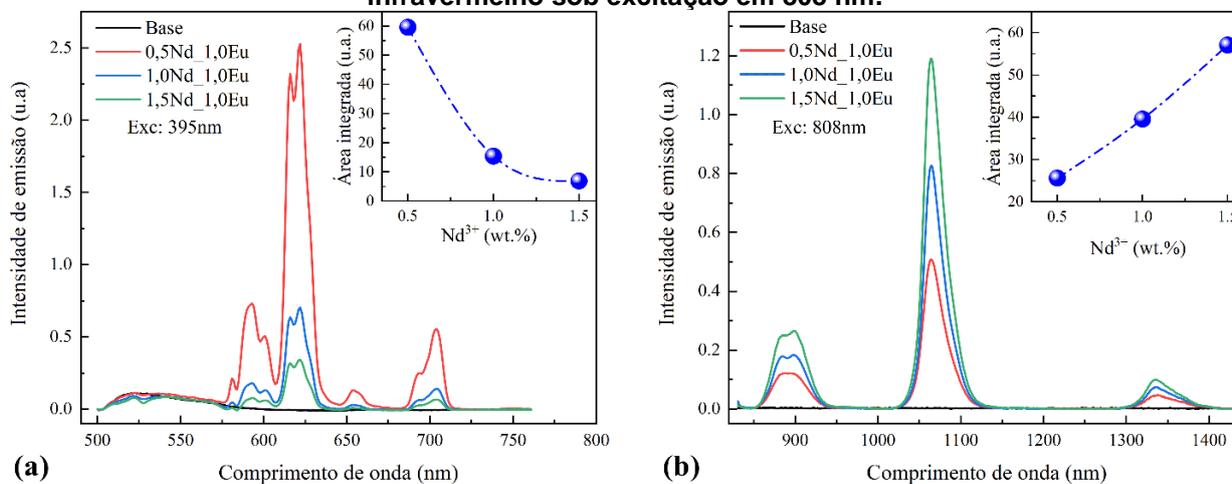


Fonte: De autoria própria, (2023).

Na Figura 1(b) estão apresentados os espectros de absorção óptica dos xerogéis estudados. Verifica-se que a matriz GPTS/TEOS (base) possui ampla janela de transmitância com absorção próxima de zero para comprimentos de onda acima de 300 nm. Os espectros das amostras codopadas são caracterizados por um conjunto de bandas atribuídas às transições eletrônicas do estado fundamental para os estados excitados de cada um dos íons, sendo elas: $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (395 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (460 nm) características do íon Eu^{3+} ; $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2} + ^4D_{5/2}$ (356 nm), $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (430 nm), $^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$ (520 nm), $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ (585 nm), $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (750 nm) e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ (808 nm) do íon Nd^{3+} (JOSE *et al.*, 2021).

Além disso, no *inset* na Figura 1(b), são apresentados os valores das áreas integradas da banda centrada em 808 nm, é possível notar que o valor dessas áreas aumenta de forma quase linear com a concentração do Nd^{3+} , indicando que a incorporação dos íons na matriz foi eficaz.

Figura 2 – Espectros de luminescência (a) na região do visível sob excitação em 395 (b) no infravermelho sob excitação em 808 nm.



Fonte: De autoria própria, (2023).



A Figura 2 (a) apresenta o espectro de emissão na região do visível sob excitação de 395 nm, esse comprimento de onda excita predominante o nível 5L_6 do Eu^{3+} (JOSE *et al.*, 2021). Identifica-se que todas as amostras, inclusive a base não dopada, apresentam uma banda larga de emissão na região entre 500 e 580 nm, a qual pode ser atribuída a um centro de cor gerado na matriz excitada por radiação UV. Já as amostras dopadas com 1,0 wt.% de európio apresentam quatro bandas de emissão características de transições radiativas do íon Eu^{3+} (JOSE *et al.*, 2021), sendo elas: o tripleto Stark $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (centrado em 595 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (centrado em 615 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (centrado em 653 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (centrado em 705 nm).

É importante notar que, apesar de todas as amostras terem a mesma concentração de Eu^{3+} , a intensidade da emissão característica desse íon reduz significativamente em função da concentração de Nd^{3+} . Para visualizarmos melhor esse comportamento, foram calculadas as áreas integradas dessas bandas de emissão, resultados apresentados no *inset* da Figura 2(a). Percebe-se que a redução da intensidade de emissão do európio segue um comportamento não linear, o que pode indicar um possível processo de transferência de energia não radiativo do íon Eu^{3+} para o Nd^{3+} e não um processo simples de reabsorção por parte do neodímio, uma vez que a adição do mesmo segue uma proporção linear. Esse tipo de transferência é muito importante para aplicações como conversores espectrais em painéis fotovoltaicos, buscando a conversão da radiação na região do UV-Vis – região de eficiência do silício cristalino – para região do infravermelho próximo de 1000 nm onde a célula de silício tem máxima eficiência (BELANÇON *et al.*, 2023).

A Figura 2(b) apresenta o espectro de emissão na região do infravermelho sob excitação 808 nm, comprimento de onda que excita o nível $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ do Nd^{3+} . Nota-se agora que a base não apresenta formação de centro de cor, que é característico de excitações UV. Já as amostras dopadas apresentam três bandas características de emissão do Nd^{3+} (JOSE *et al.*, 2021; MUNIZ *et al.*, 2021), sendo elas: $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (centrado em 890 nm), $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (centrada em 1060 nm) e $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (centrada em 1330 nm). Como esperado essa emissão apresenta um aumento de intensidade com a concentração do Nd^{3+} , entretanto, esse aumento segue um comportamento linear acompanhando a concentração do dopante. Isso indica que o processo de transferência no sentido inverso, isto é, o Nd^{3+} transferir energia para o Eu^{3+} , não acontece ou é muito pouco efetiva.

CONCLUSÃO

No presente projeto foram sintetizados, via processo Sol-Gel, monolitos híbridos à base de GPTS/TEOS dopados com íons Nd^{3+} e Eu^{3+} .

Os resultados de absorção óptica indicaram a ampla janela de transmissão óptica da matriz base, o que é extremamente atrativo para aplicações ópticas. Além disso, esses resultados indicaram a incorporação efetiva dos dopantes e que eles ficam opticamente ativos nessa matriz.

Os resultados de fotoluminescência na região do visível indicam que, sob excitação UV (395 nm) a matriz apresenta a formação de um centro de cor entre 500 e 580 nm. Ainda sob essa excitação, verificou-se presença de emissão característica do íon Eu^{3+} e que, a intensidade dessa emissão diminui de forma não linear com a incorporação de Nd^{3+} na



composição, indicando um possível processo de transferência de energia do primeiro para o segundo. Já os resultados na região do infravermelho, sob excitação em 800 nm, apresentam emissão característica do íon Nd^{3+} , porém nada indica a ocorrência de transferência de energia do neodímio para o európio. Esse tipo de transferência, do UV-Vis para o infravermelho é muito atrativo para aplicações desses materiais como meio ativo conversores espectrais em painéis fotovoltaicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR e às agências de fomento CNPq, CAPES e Fundação Araucária. Os autores agradecem também ao laboratório Multiusuário Central de Análises – UTFPR/PB.

CONFLITO DE INTERESSE

Os autores declaram que não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

ABEGÃO, Luis M. G.; MANOEL, D. S.; OTUKA, A. J. G.; FERREIRA, P. H. D.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; BONI, L. De; MENDONÇA, C. R.; VICENTE, F. S. De; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. a. R. C. Random laser emission from a Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel. **Laser Physics Letters**, v. 14, n. 6, p. 065801, 20 abr. 2017. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aa699b>.

BELANÇON, Marcos Paulo; SANDRINI, Marcelo; ZANUTO, Vitor Santaella; MUNIZ, Robson Ferrari. Glassy materials for Silicon-based solar panels: Present and future. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 619, p. 122548, nov. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122548>.

DE VICENTE, F.S.; FREDDI, P.; OTUKA, A.J.G.; MENDONÇA, C.R.; BRITO, H.F.; NUNES, L.A.O.; VOLLET, D.R.; DONATTI, D.A. Photoluminescence tuning and energy transfer process from Tb^{3+} to Eu^{3+} in GPTMS/TEOS-derived organic/silica hybrid films. **Journal of Luminescence**, v. 197, p. 370–375, maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.048>.

JOSE, Adon; KRISHNAPRIYA, T.; JOSE, Twinkle Anna; JOSEPH, Cyriac; UNNIKRIISHNAN, N.V.; BIJU, P.R. Effective sensitization of Eu^{3+} ions on $\text{Eu}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ co-doped multicomponent borosilicate glasses for visible and NIR luminescence applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 6790–6799, mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.022>.

MUNIZ, R.F.; STEIMACHER, A.; PEDROCHI, F.; ZANUTO, V.S.; AZEVEDO, L.M.; ROHLING, J.H.; BAESSO, M.L.; MEDINA, A.N. $\text{Eu}^{2+}/\text{Nd}^{3+}$ co-doped glasses for solar spectrum modification via NUV/visible to NIR downconversion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, p. 161484, dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161484>.

SANDRINI, Marcelo; GEMELLI, Jefferson Cristiano; GIBIN, Mariana Sversut; ZANUTO, Vitor Santaella; MUNIZ, Robson Ferrari; DE VICENTE, Fábio Simões; BELANÇON, Marcos Paulo. Synthesis and properties of Cerium-doped organic/silica xerogels: A potential UV filter for photovoltaic panels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 600, p. 122033, jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122033>.

SCHOTTNER, Gerhard. Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3422–3435, 1 out. 2001. <https://doi.org/10.1021/cm011060m>.