

Síntese e Análise de cerâmicas nanoestruturadas de Y_2O_3 dopadas com európio e térbio

(Synthesis and Analysis of nanostructured Y_2O_3 ceramics doped with europium and terbium)

Marcela Costa Alcântara, Zélia Soares Macedo

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, Sergipe, Brasil

malcantara@fisica.ufs.br

(Recebido em 02 de outubro de 2006; aceito em 28 de dezembro de 2006)

Neste trabalho, avaliamos a potencialidade do material cintilador Y_2O_3 dopado com os terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} para uso em detectores de radiação em equipamentos de imagem médica. Os pós cerâmicos nanoestruturados foram produzidos pela rota de sol-gel proteico, que emprega os precursores $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Eu_2O_3 e $TbCl_3$ dissolvidos em água de coco, e que apresenta vantagens econômicas e ambientais sobre o processo sol-gel convencional. Para a preparação do sol de ambas as dopagens, os precursores $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e Eu_2O_3 ; $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $TbCl_3$ foram dissolvidos, em proporção molar de 99:1, em água de coco e agitados por alguns minutos para formar um sol homogêneo e transparente. Após a preparação do sol, o material era seco em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ para formar um xerogel, homogeneizado em almofariz de ágata e calcinado a $850\text{ }^\circ\text{C} / 8\text{h}$ em forno de atmosfera aberta. Amostras de Y_2O_3 puro também foram preparadas e caracterizadas, para serem usadas como material de referência. Após a síntese, os pós cerâmicos foram prensados uniaxialmente e sinterizados em temperaturas entre $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Foi medida a densidade das cerâmicas pelo método de Arquimedes para investigar a sua incorporação em matriz hospedeira. Os materiais produzidos apresentaram fase cristalina única, confirmada por medidas de difração de raios-X (DRX) de pó, e tamanho de partícula em torno de 50nm, observado por microscopia de força atômica (AFM) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A qualidade dos cintiladores produzidos foi investigada através das técnicas de radioluminescência, termoluminescência e fotoluminescência, em um intervalo de comprimentos de onda de 200 nm a 800 nm. O espectro de emissão fluorescente da cerâmica de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ apresenta um pico em 611nm, típico do Eu^{3+} . Esses resultados indicam que os íons Eu^{3+} contribuem para o aumento da emissão radioativa do material.

Palavras-chave: cerâmica, cintilador, sol-gel

In this work the potential of the material Y_2O_3 doped with the rare earth Eu^{3+} and Tb^{3+} was evaluated from the point of view of its application as radiation detector in medical image equipments. The ceramic powders were prepared through the proteic sol-gel route, departing from the precursors $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Eu_2O_3 and $TbCl_3$ that were dissolved in coconut water. This route presents economic and environmental advantages over the conventional process. After the synthesis, the ceramic powders were pressed and sintered at temperatures between $1100\text{ }^\circ\text{C}$ and $1400\text{ }^\circ\text{C}$. The single phase material presented mean particle diameter of 50 nm and photoluminescence spectra with the characteristic peaks of the rare earth dopands.

Keywords: Ceramic, scintillator, sol-gel route

1. INTRODUÇÃO

Materiais cintiladores são materiais que absorvem energia ionizante e a transforma em luz. São detectores empregados em diversas aplicações em Física Médica, em sensores industriais e em Física de altas energias (1,2,3). Usados principalmente sob a forma de monocristais, estes materiais têm recebido atenção especial dos pesquisadores da área, que buscam elucidar suas propriedades, melhorar seu desempenho e estabelecer rotas alternativas de produção.

A substituição dos cintiladores monocristalinos por dispositivos cerâmicos constitui um dos maiores e mais recentes avanços na área de dispositivos detectores. Entre as vantagens do cintilador cerâmico, podemos citar o custo reduzido de produção, a distribuição mais homogênea de dopantes na rede cristalina e a possibilidade de se produzir corpos cerâmicos de tamanhos e formatos variados (1). Por outro lado, estas cerâmicas cintiladoras devem atender a alguns requisitos, como boa transmissão óptica, bom rendimento quântico, rapidez de resposta e resistência aos danos provocados pela radiação ionizante.

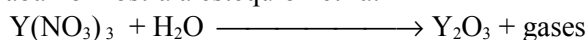
A dopagem de cintiladores com elementos terras raras tem sido amplamente utilizada com o objetivo de aumentar a intensidade da luz emitida (4,5,6). Em alguns casos, a presença destes aditivos traz benefícios adicionais, como a redução do tempo de vida fluorescente e redução do dano por radiação (7,8). A produção de cerâmicas dopadas, e um melhor entendimento dos processos de transferência de energia e emissão de luz são ainda um campo a ser explorado pelos pesquisadores da área.

A porosidade dos compactos cerâmicos pode ser reduzida através da redução do tamanho de partícula de microns para nanômetros. Este efeito ocorre devido ao melhor empacotamento dos pós com tamanho de partícula reduzida. Adicionalmente, as partículas nanométricas possuem maior curvatura de sua superfície, tornando-se mais reativas, o que resulta em uma redução nas temperaturas de calcinação e sinterização dos corpos cerâmicos.

2.MÉTODO

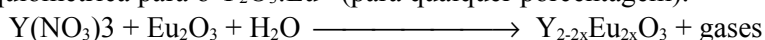
A rota de síntese utilizada para produzir os pós cerâmicos foi a sol –gel protéica. O precursor polimérico é a água de coco, que foi escolhida por possuir a característica de diminuir o tamanho da partícula, tornando-a nanométrica, e apresentar vantagens em relação ao uso de alcóxidos. Dentre as vantagens podemos citar a não poluição do meio ambiente e um menor custo.

Foi misturado $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ à água de coco em sua proporção estequiométrica para formar o Y_2O_3 puro. A equação abaixo mostra a estequiometria.



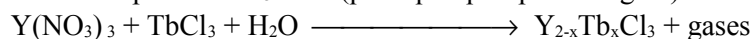
Para produzir o pó dopado com európio acrescentava-se Eu_2O_3 , e quando se desejava produzir o pó dopado com térbio acrescentava na solução $TbCl_3$, ambos obedecendo à uma proporção estequiométrica.

Equação estequiométrica para o $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (para qualquer porcentagem):



x: porcentagem de Eu_2O_3 acrescentada

Equação estequiométrica para o $Y_2O_3:Tb^{3+}$ (para qualquer porcentagem):



x: porcentagem de $TbCl_3$ acrescentada

Após preparado o sol, o material é levado à estufa e é aquecido à $100^\circ C$ por aproximadamente 72h para formar o xerogel.

Para calcinar o pó levamo-lo a um forno de atmosfera aberta para atingir $850^\circ C$ durante 8h em uma barquinha de alumina. O pó puro e o dopado com európio têm cor branca, enquanto o pó dopado com térbio apresenta uma cor amarela. Todas as amostras foram levadas ao almofariz para serem homogeneizadas e misturadas a uma solução de álcool polivinil (PVA, com concentração de 0.7 g/ml) para ajudar na sinterização.

Antes de sinterizar o material devemos prensá-lo em um pastilhador com diâmetro de 0,6cm em uma prensa que produz uma pressão de 250kgf/cm^2 . A espessura da pastilha é aproximadamente 0,2cm A temperatura de sinterização é $1300^\circ/24\text{h}$, taxa de aquecimento de $10^\circ C/\text{min}$, mas antes de atingir a temperatura máxima é feito um patamar em $450^\circ C$ para eliminar todo ligante PVA que foi adicionado antes do pastilhamento.

O tamanho de grão dos corpos cerâmicos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar se estava sendo produzindo apenas a fase única do Y_2O_3 , foi feita medida de difratometria de raios X (DRX) do material puro e dopado com európio e térbio (vide figura 1).

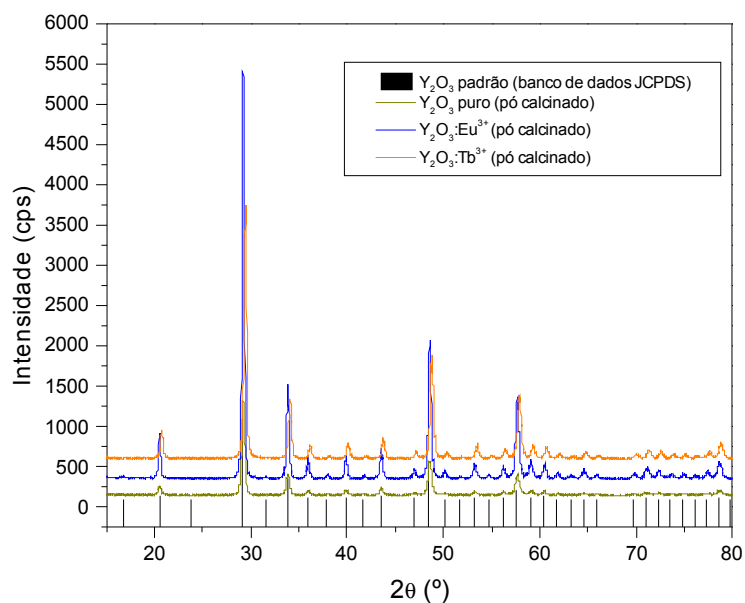


Figura 1. Padrões de difração, usando radiação $\text{K}\alpha$ do Cu, em modo de varredura contínua com velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

Foi realizada a microscopia eletrônica de varredura do pó calcinado na Universidade de São Carlos em São Paulo. A figura 2 mostra então que as partículas possuem uma dimensão média em torno de 50 nm.

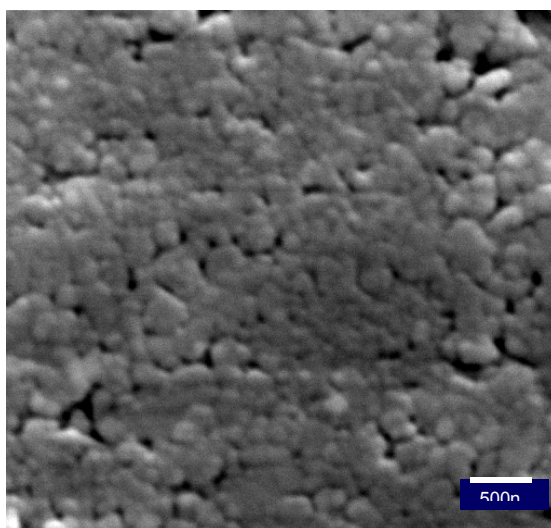


Figura 2. Microscopia do pó sintetizado e compactado.

As figuras 3 e 4 apresentam o espectro de emissão da cerâmica sinterizada dopada. As medidas de fotoluminescência foram realizadas apenas para confirmar a presença dos terras raras nas amostras produzidas. No caso do gráfico $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (figura 3), o pico em aproximadamente 611nm é típico do európio, enquanto que no outro gráfico (figura 4) o pico típico do térbio é em aproximadamente 540nm.

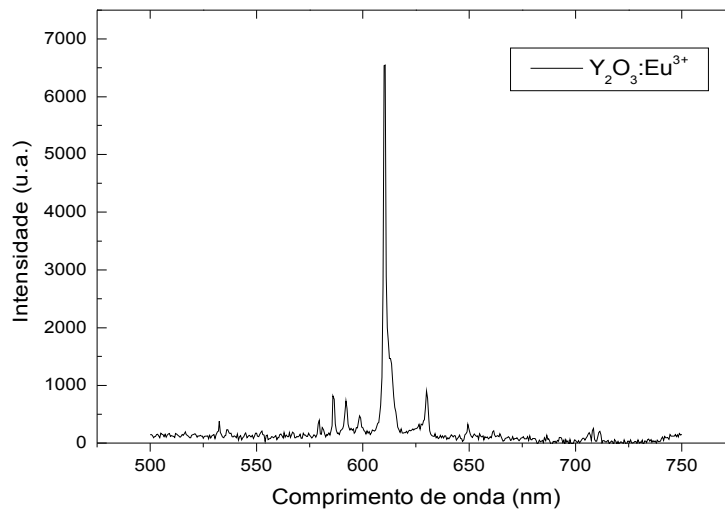


Figura 3. Espectro de emissão da cerâmica sinterizada de $Y_2O_3:Eu^{3+}$

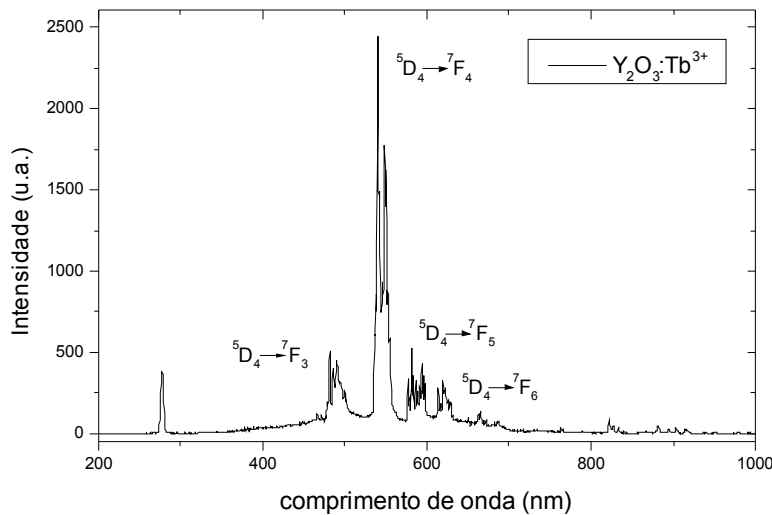


Figura 4. Espectro de emissão da cerâmica sinterizada de $Y_2O_3:Tb^{3+}$

As medidas de radioluminescência (RL) caracterizam a eficiência do cintilador, uma propriedade determinante para se definir o tipo de aplicação ao qual um determinado material será destinado. Para aplicações em Física Médica, por exemplo, é desejável uma grande sensibilidade dos cintiladores, para que o paciente não precise tomar altas doses de radionuclídeos. Para inspeção industrial e calorimetria, por outro lado, esta característica não é fundamental, uma vez que pode-se utilizar altas doses, mas é desejável que o cintilador apresente rapidez de resposta (para formar imagens nítidas) e boa resolução em energia.

Por isso foi realizada essa medida para as duas amostras dopadas com os diferentes dopantes excitadas com raios X mostradas nas figuras 5 e 6 abaixo.

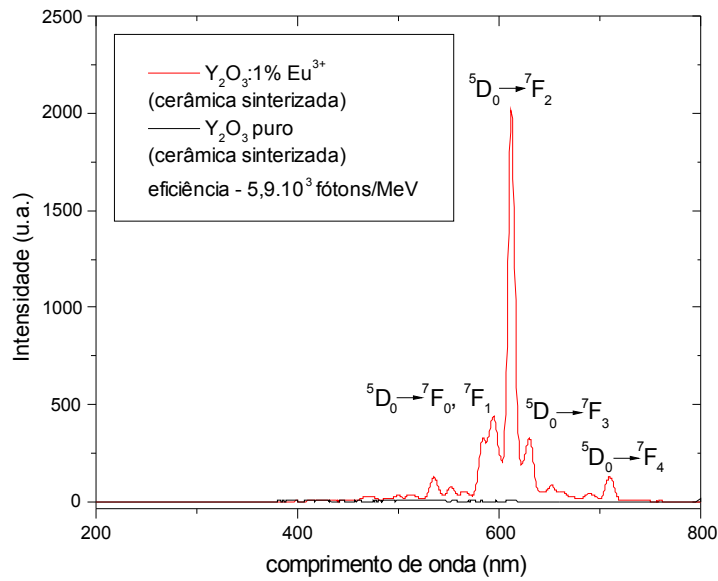


Figura 5. Espectro de radioluminescência da cerâmica sinterizada de $Y_2O_3: Eu^{3+}$

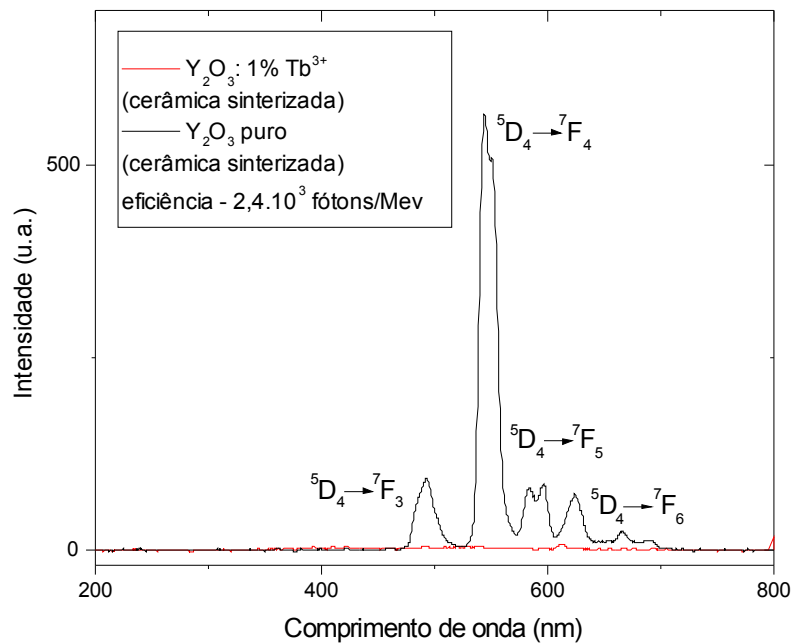


Figura 6. Espectro de radioluminescência da cerâmica sinterizada de $Y_2O_3: Tb^{3+}$

Pode-se observar através desses gráficos que o Y_2O_3 puro não apresenta sinais radioluminescentes.

Foi calculada a área sob a curva de cada gráfico e comparado com a do cristal do BGO para encontrarmos a eficiência de cada material, já que a eficiência do BGO já é conhecida na literatura. Esses valores foram comparados com a eficiência do CeF_3 (4.103 fótons/MeV) e

pode-se constatar que as duas amostras tem potencial suficiente para serem usadas como materiais detectores visto que os valores se encontram na mesma ordem de grandeza.

Além disso, foram identificadas as transições características de cada terra rara de acordo com a literatura.

E por fim, para verificar a sensibilidade do material à radiação ultravioleta, incidiu sobre todas as amostras uma luz UV. Apenas o $Y_2O_3:Eu^{3+}$ apresentou uma sensibilidade tornando-se laranja ao ser excitado. A figura 7 mostra o que acontece sem a luz UV, lado direito e com a incidência da luz UV (lado esquerdo).



Figura 7. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ sem a incidência da luz ultravioleta (lado direito) e com a incidência da luz (lado esquerdo).

4. CONCLUSÕES

Os padrões de difração de pó calcinado apresentaram apenas a fase cristalina Y_2O_3 . O tamanho médio obtido para as partículas do pó cerâmico ficou em torno de 50 nm.

O espectro de emissão fluorescente da cerâmica de dopada com európio apresenta um pico de emissão em 611 nm, típico do Eu^{3+} , enquanto que a dopada com térbio apresenta um pico de 540 nm, típico do Tb^{3+} .

A cerâmica de Y_2O_3 não dopada não possui propriedades radioluminescentes. Quando irradiadas com raios-X, as cerâmicas dopadas apresentaram picos de emissão com energias características das transições dos terras raras e a eficiência dos cintiladores é comparável à do monocristal de CeF_3 (4.103 fótons/MeV);

5. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAP-SE e FINEP pelo apoio financeiro.

1. BLASSE, G. Scintillator materials. *Chemistry of Materials*, v. 6, p. 1465-1475, 1994.
2. EIJK, C.W.E. *Inorganic scintillators in medical imaging*. Physics in Medicine and Biology, v. 47, p. R85-R106, 2002.
3. LONGO, E. 25 years of scintillating crystals in high-energy physics. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A, v. 486, p. 7-12, 2002.
4. SHAH KS, Glodo J, Klu German M. *LaBr3 : Ce scintillators for gamma-ray spectroscopy*. IEEE T NUCL SCI, v. 50[6], p. 2410-2413, 2003.
5. CHIODINI N, Fasoli M, Martini M. *Rare-earth doped sol-gel silicate glasses for scintillator applications*. RADIAT EFF DEFECT S, v. 158 [1-6], p. 463-467, 2003.
6. KOBAYASHI M, Usuki Y, Ishii M. *Doping PbWO4 with different ions to increase the light yield*. NUCL INSTRUM METH A, v. 486 [1-2], p. 170-175, 2002.
7. GEORGII, R, Meibl, R, Hajdas, W., Henschel, H., Graf, H.D., Lichti, G.G., Von Neumann-Cosel, P., Richter, A. and Schönfelder, V. *Influence of radiation damage in BGO scintillation properties*, Nucl. Instrum. Meth. Pys. Res. A, v. 413, p. 50-58, 1998.
8. HARADA, K., Ishi, M, Senguttuvan, N., Kovayashi, M., Nikl, M. and Feng, X. Q. Scintillation characteristics and radiation damage. Jpn. J. Appl. Phys., v. 40, p. 1360-1366, 2001.