

# O Desenvolvimento de cintiladores cerâmicos de BGO dopados com $Tb^{3+}$ , $Nd^{3+}$ e $Eu^{3+}$

(Development of  $Tb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  doped BGO ceramics scintillator)

Geane da C.Santana, Zélia S. Macedo

*Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-00, São Cristóvão-SE, Brasil*

*zmacedo@fisica.ufs.br*

*(Recebido em 04 de outubro de 2006; aceito em 20 de novembro de 2006)*

Este trabalho estudou o potencial de aplicação do material cerâmico de Germanato de Bismuto ( $Bi_4Ge_3O_{12}$  - BGO) dopado com cátions trivalentes:  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Nd^{3+}$  visando uma possível substituição do monocristal de  $Bi_4Ge_3O_{12}$  em dispositivos que utilizam o princípio de cintilação para detecção de radiação. Cintiladores são materiais luminescentes que absorvem radiação ionizante e convertem a energia desta radiação em luz. Entre as vantagens do uso da cerâmica, podem ser citados os custos reduzidos na produção, uma distribuição mais homogênea de dopantes na rede cristalina e a possibilidade de se produzir corpos cerâmicos de tamanhos e formas variados. Os pós cerâmicos de BGO foram produzidos por síntese de estado sólido, conformados por prensagem uniaxial e sinterizados em forno elétrico de atmosfera aberta. Foram produzidos pós cerâmicos puros e dopados com 1% de  $Nd^{3+}$ , 0,5mol% de  $Tb^{3+}$  e 0,9% de  $Eu^{3+}$ . A análise estrutural dos pós foi realizada através da difratometria de Raios X (XRD). A densidade dos corpos cerâmicos “a verde” sinterizados foi acompanhada através dos métodos geométrico e de Arquimedes. Nestas medidas, observou-se que a densidade das cerâmicas evolui de um valor inicial de 60% até 98% durante o processo de sinterização. Sua caracterização empregou as técnicas de difração de Raios X (DRX), termoluminescência (TL), radioluminescência (RL) e fotoluminescência. A termoluminescência das cerâmicas dopadas mostrou ser menos intensa se comparada com a emissão das cerâmicas não-dopadas, indicando menor densidade de armadilhas nestes materiais. Medidas de radioluminescência apresentaram um pico de emissão em torno de 550nm, devido a processos intrínsecos, superpostos pelas emissões típicas das terras raras. A eficiência dos cintiladores dopados foi superior à da cerâmica pura em alguns comprimentos de onda.

Palavras-chave: Cerâmica, Germanato de bismuto, Cintilador.

This work studied the application potential of the bismuth germanate ceramic ( $Bi_4Ge_3O_{12}$  - BGO) trivalent cationic dopants:  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  aiming at a possible substitution single crystals of  $Bi_4Ge_3O_{12}$  in devices that use the principle of scintillation for radiation detection. Scintillator is a luminescent material that absorbs radiation and then transforms the energy of this radiation into light. Among the advantages of the ceramics, the cost reduced of production can be mentioned, a better homogeneous distribution of doped in the crystalline lattice and the possibility of producing ceramic bodies of varied sizes and forms. The ceramic powders of BGO were produced by synthesis of solid-state reaction, were pressed into pellets and sintered in an open atmosphere furnace. Doped ceramic powders were produced with 1% of  $Nd^{3+}$ , 0,5mol% of  $Tb^{3+}$  and 0,9% of  $Eu^{3+}$ . The green densities of ceramic bodies were accompanied through the geometric methods and the density of sintered ceramic bodies was accompanied by Archimedes principle of liquid immersion technique in water. In these measured, it was observed that the density of the ceramic develops of an initial value of 60% up to 98% during the sintering process. The characterization used the techniques of X-Ray diffraction (XRD), termoluminesce (TL), radioluminescence (RL) and photoluminescence. The termoluminesce of the doped ceramic showed to be less intense if compared with the emission of the no-doped ceramic, indicating smaller density of snares in these materials. The radioluminescence (RL) measurements presented an emission pick around 550nm due to intrinsic processes. The efficiency of the scintillator doped went better then the pure ceramic in some wave lengths.

Keywords: ceramic, bismuth germanate, scintillation

## 1.INTRODUÇÃO:

Cintiladores são materiais luminescentes que absorvem radiação ionizante e convertem a energia desta radiação em luz. Esses materiais são empregados em diversas aplicações em Física Médica, em sensores industriais e em Física de altas energias<sup>(1, 2, 3)</sup>. Usados principalmente sob a forma de monocristais, estes materiais têm recebido atenção especial dos pesquisadores da área, que buscam

elucidar as suas propriedades, melhorar seu desempenho e estabelecer rotas alternativas de produção.

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

Neste trabalho exploramos o processamento cerâmico e as propriedades das cerâmicas puras e dopadas com os íons lantanídeos  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Nd^{3+}$  de Germanato de Bismuto  $Bi_4Ge_3O_{12}$ . Usando o método de síntese por reação do estado sólido, com o objetivo de investigar a potencialidade de uso deste material como detector de radiação.

A dopagem de cintiladores com elementos terras raras tem sido amplamente utilizada com o objetivo de aumentar a intensidade da luz emitida <sup>(4, 5, 6)</sup>. Em alguns casos, a presença destes aditivos traz benefícios adicionais, como a redução do dano por radiação <sup>(7, 8)</sup>.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para produzir o Germanato de Bismuto puro pela rota de estado sólido, foram usados os precursores  $Bi_2O_3$  e  $GeO_2$  (Alpha Aesar, 5N) com tamanha em torno de  $10\mu m$ , havendo necessidade de uma moagem inicial de 48 horas em um moinho de bolas para redução do diâmetro médio para valores em torno de  $1\mu m$ . Nas cerâmicas dopadas com neodímio foram utilizadas 1% de  $Nd_2O_3$ , 0,9% de  $Eu_2O_3$  para as cerâmicas dopadas com Európio e 0,5% de  $(TbCl_3 + 6H_2O)$  para as cerâmicas dopadas com Têrbio, em relação ao  $Bi_2O_3$ . A calcinação foi feita em forno de atmosfera aberta a  $810^\circ C$  por 8h, e para prevenir o crescimento dos grãos os pós foram moídos novamente por mais 24h. Após a síntese, as cerâmicas eram prensadas uniaxialmente e sinterizadas a  $840^\circ C$  por 10h.

A densidade dos corpos cerâmicos "a verde" sinterizados foi acompanhada através dos métodos geométrico e de Arquimedes respectivamente. O geométrico consiste na medida da massa (balança analítica), diâmetro e espessura (paquímetro) das cerâmicas, e cálculo da densidade através da

$$V = \frac{D^2\pi H}{4}$$

expressão:  $V = \frac{D^2\pi H}{4}$ , onde D = diâmetro e H = espessura. A análise da densidade através do método de Arquimedes foi realizada de acordo com a norma da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), consiste na medida da massa (balança analítica), diâmetro e espessura. As cerâmicas foram colocadas em estufa a  $100^\circ C$  por 2h, para medir a massa seca, depois foram colocados em um béquer com água destilada e mantidos em imersão por 2h a  $100^\circ C$ , em seguida foram deixadas à temperatura ambiente durante 24 horas. Utilizou-se uma cesta, na qual se encontrava submersa na água. As cerâmicas foram então colocadas dentro da cesta uma a uma, desta forma foi medido o volume.

A análise estrutural dos pós calcinados e das cerâmicas sinterizadas foi realizada através da difração dos raios X (XRD), realizadas em um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, à temperatura ambiente, no modo de varredura contínua a  $2^\circ/\text{min}$ , usando radiação  $K\alpha$  do Cu num intervalo de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ .

Nas medidas de termoluminescência a luz emitida pela amostra era detectada por uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R928, em modo de corrente, cuja região espectral se estende de 200 a 900nm com máximo em torno de 400nm. Acoplado à fotomultiplicadora existe um amplificador de corrente, e após o amplificador um conversor de sinais analógico-digital. Foi acoplado-se um monocromador (Unicrom 100) entre a amostra e a fotomultiplicadora e mede-se a intensidade de luz em comprimentos de onda específicos. Devido à presença de um pico muito próximo da temperatura ambiente, foi montado um sistema de resfriamento utilizando ar

comprimido refrigerado para manter a temperatura inicial de 22°C. As medidas foram feitas a partir de ~22 até 200°C, o aquecimento foi feito seguindo uma taxa linear de 1°C/s, em atmosfera aberta.

Nas medidas de radioluminescência (RL) as cerâmicas eram irradiadas por uma fonte de raios  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , com uma taxa de dose de 0,2 Gy/min. A luz emitida pelo material durante a irradiação era detectada por um sistema composto por um monocromador (FUNBEC – Unicrom 100), acoplado a uma fotomultiplicadora (Hamamatsu R928). O conjunto monocromador + fotomultiplicadora era posicionado a um ângulo de 45° do plano da amostra e a 90° da fonte de radiação. Realizaram-se medidas de espectro RL à temperatura ambiente, em um intervalo de comprimentos de onda de 200 nm a 800 nm.

As medidas de emissão e excitação foram realizadas para verificar a presença dos picos característicos das cerâmicas, assim buscando identificar características do sítio luminescente. O comportamento espectroscópico deste sistema foi obtido em um espectrofluorímetro do ISS PC1TM. O dispositivo de excitação está equipado com uma lâmpada de xenônio 300W e uma grade holográfica. A emissão é feita em um monocromador de 25cm com definição de 0,1nm, equipado com uma fotomultiplicadora. As larguras das fendas de excitação e de emissão são 0,5mm e 0,5mm, respectivamente, e ambos os monocromadores têm 1200 ranhuras/mm.

### 3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

O valor de densidade à “verde” nas cerâmicas foi de  $(60 \pm 2)\%$  da densidade teórica do monocristal. Após a sinterização, os valores de densidade em relação ao valor teórico foram de  $(98 \pm 1)\%$  para as pastilhas puras, dopadas com 1% de neodímio e dopadas com 0,9% de európio. As cerâmicas dopadas com Têrbio apresentaram densidades de 78% em relação à do monocristal.

A técnica de difração de raios X foi utilizada para observar as fases cristalinas presentes nas amostras, essa análise foi realizada nos pós calcinados e nas cerâmicas sinterizadas. Na figura 1 observa-se a medida de DRX das amostras puras, e na figura 2, 3 e 4 a DRX das cerâmicas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  respectivamente. Podemos observar que nos pós cerâmicos apareceram picos de uma fase espúria ( $\text{Bi}_{12}\text{OGe}_{20}$ ), no entanto após a sinterização essa fase desapareceu e obtivemos apenas a fase desejada e com a dopagem não apareceu fase adicional.

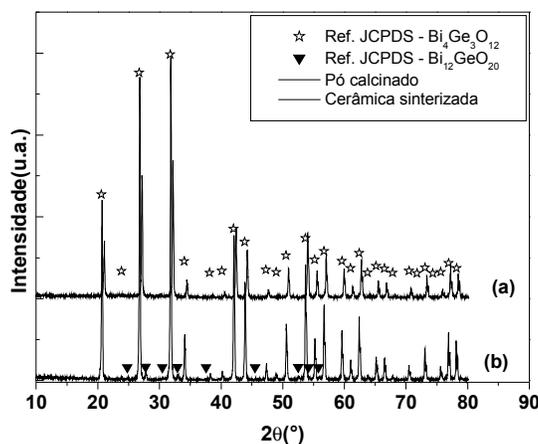


Figura 1: DRX da cerâmica pura: (a) cerâmica sinterizada, (b) pó cerâmico.

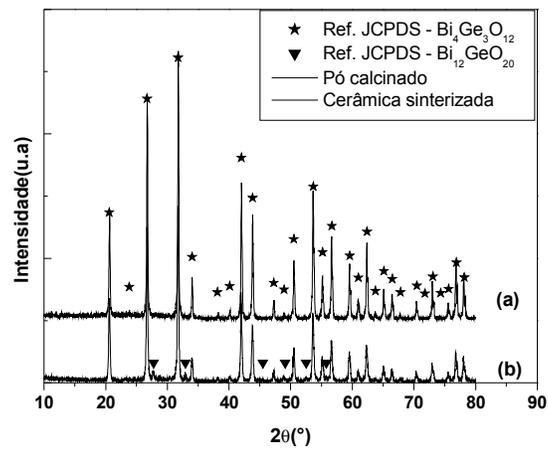


Figura 2: DRX da cerâmica dopadas com európio: (a) cerâmica sinterizada, (b) pó cerâmico.

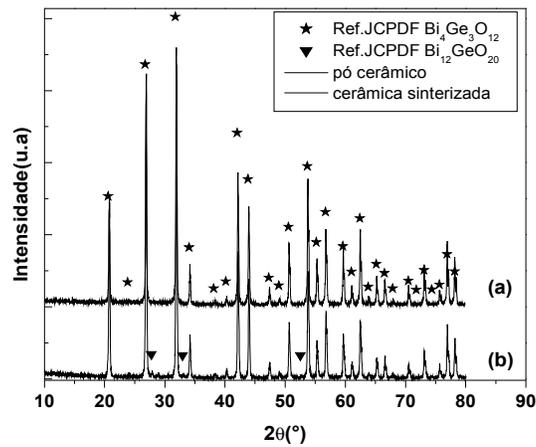


Figura 3: DRX da cerâmica dopadas com neodímio: (a) cerâmica sinterizada, (b) pó cerâmico.

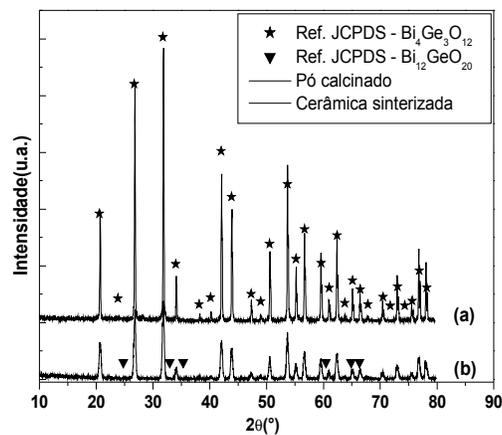


Figura 4: DRX da cerâmica dopadas com térbio: (a) cerâmica sinterizada, (b) pó cerâmico.

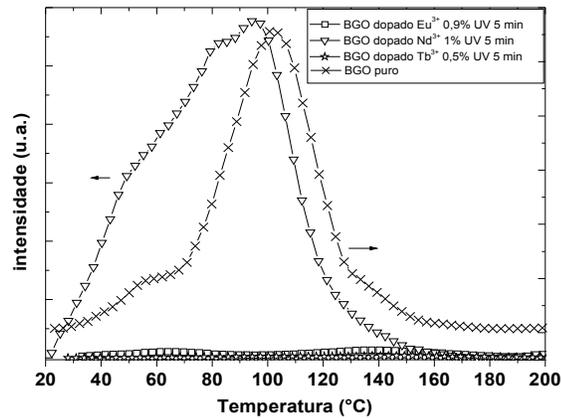


Figura 5: TL irradiando com UV durante 5 min.

Na caracterização utilizando a técnica de termoluminescência irradiando com UV por 5 min, figura 5, a cerâmica pura apresentou uma intensidade de TL maior que as cerâmicas dopadas.

Quando irradiada com partículas beta durante 2 horas, figura 6, observamos que a cerâmica dopada com neodímio apresentou picos mais intensos que as outras cerâmicas. O valor dos picos radioluminescentes encontrados para cada amostra após exposição a radiação beta durante 2 horas encontram-se na tabela 2.

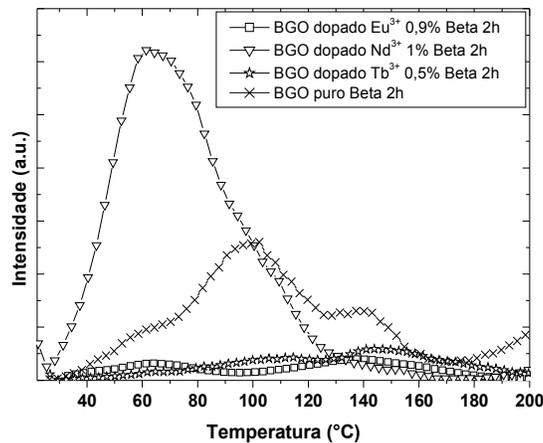


Figura 6: TL irradiando com Beta durante 2 horas.

Tabela 1: Temperaturas onde são encontradas as maiores intensidades de TL nas cerâmicas, quando irradiadas com UV por 5 min.

Puro	Dopado com $\text{Nd}^{3+}$	dopado com $\text{Eu}^{3+}$	dopado com $\text{Tb}^{3+}$
59° e 100°C	59° e 94°C	63° e 138°C	111° e 146°C

Tabela 2: Temperaturas onde são encontradas as maiores intensidades de TL nas cerâmicas, quando irradiadas com beta por 2 horas

Puro	Dopado com $\text{Nd}^{3+}$	dopado com $\text{Eu}^{3+}$	dopado com $\text{Tb}^{3+}$
61°, 98° e 140°C	60°C	67° e 142°C	109° e 146°C

Através da figura 5 e 6 podemos observar que as curvas de TL se comportam de diferentemente quando mudamos o tipo de fonte para irradiar as amostras.

Adicionalmente, a intensidade destas curvas mostrou forte dependência com o tipo de dopante presente no material, indicando que a densidade de armadilhas nas cerâmicas dopadas é menor do que no composto puro, com exceção da amostra dopada com neodímio quando foi irradiada com partículas beta.

No espectro de radioluminescência do BGO excitado com Raio X (35 keV), figura 7, podemos observar que a intensidade das cerâmicas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ , em 620 e 700 nm, e com  $\text{Nd}^{3+}$ , em 880nm, aumentou em relação a cerâmica pura.

O espectro de RL excitando com Beta, figura 8, também apresentou aumento na intensidade em alguns comprimentos de onda. Esse aumento na intensidade da radioluminescência das cerâmicas dopadas foi causado devido a presença dos dopantes na rede cristalina.

A fotoluminescência das cerâmicas quando excitando em 250nm podemos perceber transições características do európio, na cerâmica dopada com európio (figura 9), e do neodímio na cerâmica dopada com neodímio (figura 10 e 11), esses picos observados resultam no aumento da intensidade.

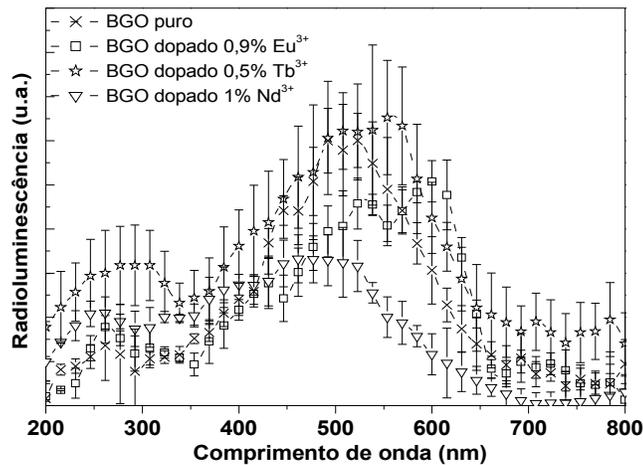


Figura 7: Radioluminescência excitando com beta.

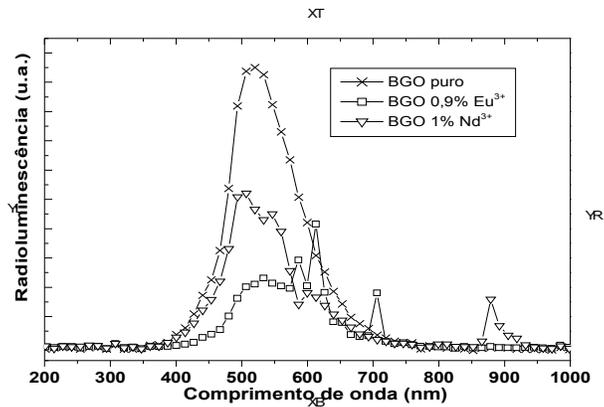


Figura 8: Radioluminescência excitando com Raios X.

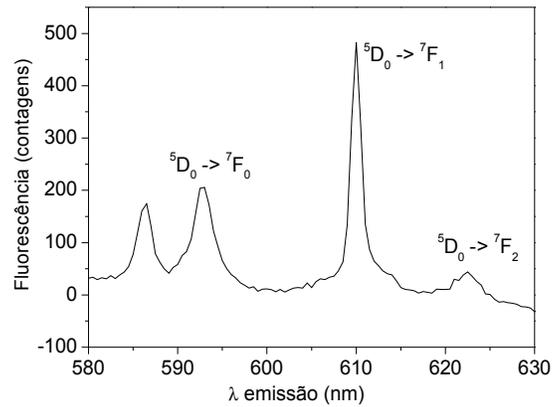


Figura 9: Fluorescência da cerâmica dopada com európio, excitando em 200nm.

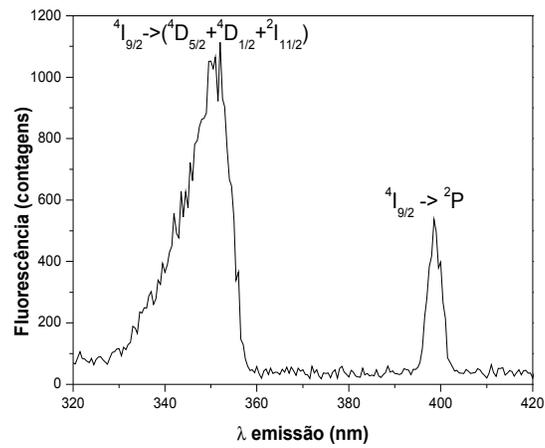


Figura 10: Fluorescência da cerâmica dopada com neodímio, excitando em 200nm.

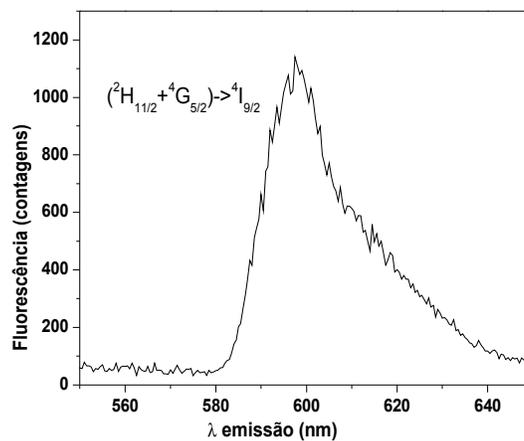


Figura 11: Fluorescência da cerâmica dopada com neodímio, excitando em 200nm.

Podemos observar que para diferentes radiações os gráficos de RL não se comportam da mesma forma.

#### 4. CONCLUSÕES

A análise por espectroscopia de raios X, revelou a presença de duas fases cristalinas distintas no pó calcinado. A fase desejada ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) é majoritária, enquanto a fase espúria ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ) ocorre em pequena quantidade. Após a sinterização, o difratograma de raios X não detectou a presença da fase espúria, apresentando apenas a fase desejada ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) e mostrou também que a dopagem com  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  não produziu fases adicionais detectáveis pela técnica de DRX. Os resultados obtidos nas medidas de termoluminência mostraram que a quantidade de armadilhas não foi a mesma, ou seja, a densidade de armadilhas nas cerâmicas dopadas e menos intensa que a pura, com exceção da cerâmica dopada com  $\text{Nd}^{3+}$  quando irradiada com beta, que apresentou uma intensidade maior. Foi observado também que as cerâmicas se comportam de forma variada para diferentes radiações. As medidas de radioluminescência e fotoluminescência mostraram que a intensidade de luminescência aumentou devido aos dopantes na rede cristalina e que a dopagem produziu novos centros de luminescência. A eficiência dos cintiladores dopados foi superior à da cerâmica pura em alguns comprimentos de onda.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAP-SE e FINESP.

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, KLUGERMAN 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 DEFECTS*, 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. 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).
8. GEORGII, R., MEIBL, R., HAJDAS, W., HENSCHER, H., GRÄF, 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. Phys. Res. A*, v. 413, p. 50-58, 1998.