

# Mecanismos de excitação, relaxação cruzada e sintonização da emissão do material cintilador $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ .

Alison Abreu da Silva\* (PG), Marco Aurélio Cebim (PG), Marian Rosaly Davolos (PQ).

Instituto de Química –UNESP, CEP 1480-900, Araraquara-SP, Brasil.

\*alison51@grad.iq.unesp.br

Palavras Chave: *Luminescência, dopagem.*

## Introdução

Materiais que absorvem radiações de alta energia e emitem luz na região do ultravioleta ou do visível são chamados de cintiladores. O cintilador  $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$  tem aplicações em radiologia médica como detector de raios X. Nesta matriz o íon  $Tb^{3+}$  possui algumas divergências na literatura em relação aos mecanismos de excitação e a composição cromática da emissão. Este trabalho tem por objetivo estudar a influência da concentração de térbio nos efeitos de relaxação cruzada, na cor da emissão do material e no entendimento dos mecanismos de excitação do  $Tb^{3+}$  na matriz de  $Gd_2O_2S$ . Os materiais puro e dopados com térbio foram obtidos pela sulfurização do precursor hidroxicarbonato de terra-rara a  $750^\circ C$  por 2 horas sob atmosfera de Ar, seguido de tratamento em atmosfera redutora ( $H_2/N_2$ ) também por 2 horas. O precursor  $TROHCO_3 \cdot H_2O$  foi preparado pelo método da precipitação homogênea através da termólise da uréia com solução de cloreto de terra-rara num rotaevaporador a  $85^\circ C$  e 6 rpm por 2 horas. Foram preparados  $Gd_2O_2S$  dopados com térbio de 0,1 a 9% em mol. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoluminescência (EPL) e reflectância difusa (RD).

## Resultados e Discussão

Por DRX confirmou-se a obtenção da fase  $Gd_2O_2S$  (JCPDS nº 26-1422) com alta pureza. Nos materiais dopados com térbio não são observados picos referentes à fases de térbio, o que confirmam uma dopagem efetiva em até 9% em mol. Por MEV, verifica-se que as partículas dos precursores são esféricas e apresentam diâmetro em torno de 120 nm, sendo que o tamanho e a forma são independentes da porcentagem de dopantes. No caso dos oxissulfetos de terras-raras, as partículas também são esféricas, porém com diâmetro em torno de 250 nm e se mostram mais empacotadas formando aglomerados. Por EPL, os espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 544$  nm,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ) apresentam duas bandas largas sobrepostas com máximos em 266 e 290 nm, bem como linhas referentes a transições do íon gadolínio em 315 nm. A maioria dos autores<sup>1</sup> indicam que ambas as bandas são referentes a transições  $f \rightarrow d$  do térbio e uma minoria entendem

como excitações da matriz<sup>2</sup>. O que se observa no presente trabalho é uma dependência direta da intensidade da banda em 290 nm com a concentração do ativador, o que não ocorre com a banda em 266 nm, a qual por medidas de RD deve ser referente à absorções pela matriz. Desta forma deve ocorrer tanto excitações da matriz ( $\lambda_{max}$  em 266 nm) como transições  $f \rightarrow d$  do térbio ( $\lambda_{max}$  em 290 nm). O íon térbio apresenta emissões na região verde ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ) e azul ( $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ) do espectro eletromagnético. A concentração do dopante interfere na relação entre estas transições pelo efeito de relaxação cruzada, que prioriza emissões menos energéticas com a proximidade dos centros luminescentes. O diagrama CIE elucida este efeito, sendo que quanto maior a concentração de térbio maior a pureza da emissão verde. Outro fator interessante é que as transições de  $^5D_3$  ou  $^5D_4$  para os níveis  $^7F_j$  possuem tempos de vida muito diferentes e pode-se assim através de um espectro de emissão resolvido no tempo separar as transições.

## Conclusões

A dopagem com  $Tb^{3+}$  ocorre de forma efetiva em até 9% em mol. As partículas de oxissulfetos de terras-raras são esféricas como as do precursor, porém maiores e mais empacotadas. A emissão do íon térbio provém tanto de excitações do próprio íon como também de transferências de energia do tipo  $Gd \rightarrow Tb$  e  $matriz \rightarrow Tb$ . A porcentagem de  $Tb^{3+}$  interfere nas relações entre as transições de  $^5D_3$  ou  $^5D_4$  para os níveis  $^7F_j$  alterando composição cromática da emissão pelo fenômeno da relaxação cruzada. As transições de  $^5D_3$  ou  $^5D_4$  para os níveis  $^7F_j$  possuem tempos de vida bastante diferentes, o que permite a separação destas transições a partir de um espectro resolvido no tempo.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq/Pibic e a Fapesp pelo apoio financeiro e AAS agradece à Fapesp pela bolsa concedida.

<sup>1</sup> Raukas, M. Mishra, K.C. Peters, C. Schmidt, P.C. Johnson, K.H. Choi, J. *Journal of Luminescence*, **2000** 87-89, 980-982..

<sup>2</sup> Morlotti, R.; Nikl, M.; Piazza, M.; Boragno, C. *J. Luminescence*, **1997** 72-74, 772-774.