

## Fotoluminescência e cintilação de nanopartículas de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ .

Higor H. de S. Oliveira\* (PG), Marco A. Cebim (PQ), Nilso Barelli (PQ), Marian R. Davolos (PQ).

\*higoriq@grad.iq.unesp.br

UNESP - Instituto de Química - Departamento de Química Geral e Inorgânica - Laboratório de Materiais Luminescentes Rua Francisco Degni, s/n, Bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara - SP.

Palavras Chave: Cintiladores, Luminescência, XEOL, Európio.

### Introdução

A busca pela utilização de materiais cintiladores nanoparticulados tem sido crescente nos últimos anos, uma vez que as propriedades luminescentes podem ser melhoradas controlando as características das nanopartículas<sup>1</sup>, resultando em materiais com elevado rendimento luminescente, sensibilidade e resistência às radiações ionizantes<sup>2</sup>.

Dentre os cintiladores inorgânicos, o aluminato de gadolínio dopado com európio,  $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ , é um material promissor devido sua elevada densidade e estabilidade química, além de apresentar propriedades espectroscópicas inerentes ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ , como emissão intensa, tempo de vida de milissegundos e ainda possibilidade de transferência de energia  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ .

O objetivo deste trabalho consiste no estudo das propriedades luminescentes de nanopartículas monocristalinas de  $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}-x\%$  ( $x = 1, 3$  e  $5$ ) obtidas a  $1100^\circ\text{C}$  pelo método dos precursores poliméricos<sup>3</sup>.

As propriedades luminescentes dos materiais foram investigadas por espectroscopia de fotoluminescência com excitação por radiação ultravioleta e luminescência com excitação por raios X (*X-ray excited optical luminescence* - XEOL).

Nas medidas de XEOL, as amostras foram excitadas por radiação X em uma faixa de energia que compreende todo o espectro de radiação X do cobre, gerado em um difratômetro de raios X. A emissão foi coletada por fibra óptica em modo *front face* ( $22,5^\circ$ ) e detectada em espectrofotômetro acoplado a uma câmara CCD.

### Resultados e Discussão

A difratometria de raios X (DRX) evidencia a obtenção da fase pura e cristalina de  $\text{GdAlO}_3$  e a ausência de fases espúrias como  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  revela que não houve segregação de fases. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) indica que as nanopartículas obtidas (50-150 nm) apresentam propriedades interessantes como tendência à sinterização e comportamento de monocristal frente à difração de elétrons.

Os espectros de excitação foram obtidos monitorando a transição hipersensitiva do íon európio,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (614,5 nm). A banda larga e intensa centrada em 265 nm é atribuída à transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  e os picos referentes às transições internas *f-f* do íon  $\text{Gd}^{3+}$  em

275 nm ( $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{3/2}$ ), 312 nm e 316 nm ( $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ ) evidenciam a transferência de energia  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ .

Os espectros de emissão com excitação por radiação ultravioleta foram obtidos fixando a excitação em 275 nm ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{3/2}$ ) e 394 nm ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ). Para todas as amostras, são observadas as emissões características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , referentes às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , com  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ . O aparecimento de duas bandas atribuídas à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  indica que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam ao menos dois sítios sem centro de inversão na estrutura perovskita do composto  $\text{GdAlO}_3$ .

Os espectros de emissão das amostras sob excitação por raios X apresentam o mesmo perfil observado sob excitação por radiação UV. A intensidade de emissão em função da potência do feixe de raios X (100 a 700 W) obedece a uma função polinomial de quarta ordem, assim, uma variação linear na potência do feixe de raios X proporciona um aumento de quarta ordem na intensidade de emissão desses materiais.

A intensidade de emissão dos materiais também foi monitorada durante 4 horas sob incidência de raios X (700 W). Durante os primeiros 25 min, a intensidade de emissão diminui até atingir aproximadamente 93% da intensidade inicial e então, permanece praticamente constante (com perfil de emissão inalterado), indicando que o material apresenta elevada resistência à incidência de radiação X. A perda inicial de intensidade (~7%) deve-se provavelmente ao acoplamento eletrônico-vibracional decorrente do aumento das vibrações de rede mediante a incidência do feixe de raios X.

### Conclusões

Os materiais  $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$  apresentam propriedades espectroscópicas interessantes para a área de cintilação, como resistência à radiação incidente e intensidade de emissão elevada. Além disso, a transferência de energia  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  pode aumentar o rendimento luminescente, uma vez que favorece a transferência de energia durante o processo de conversão raios X  $\rightarrow$  luz visível.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Shmurak, S. Z. et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* **2005**, 537, 149.

<sup>2</sup> Klassen, N. V. et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2008**, 55, 1536.

<sup>3</sup> Oliveira, H. H. S. et al. *J. Alloys Compd.* **2009**, 488, 619.