

Título em Português: Dispositivos detectores de radiação de alta energia baseados em compósitos vítreos cintiladores

Título em Inglês: Radiation detecting devices of high energy based composites glassy scintillators

Autor: Akira Yamashiro

Instituição: Universidade de São Paulo

Unidade: Instituto de Física de São Carlos

Orientador: Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

Área de Pesquisa / SubÁrea: Física da Matéria Condensada

Agência Financiadora: FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Dispositivos detectores de radiação de alta energia baseados em compósitos vítreos cintiladores

Akira Yamashiro

Thiago A. Lodi, Leonnam G. Merízio

Andrea S. S. de Camargo

IFSC/USP

akirayamashiro@usp.br

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo desenvolver materiais compósitos cintiladores baseados no pó misto de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Yttrium Aluminium Garnet) e YAP (YAlO_3 , Yttrium Aluminium Perovskite) dopados com Ce^{3+} incorporados a vidros alumino-fosfatos. Os cintiladores são capazes de converter radiação de alta energia (UV e/ou raios-x) em luz visível, detectável por tubos fotomultiplicadores (PMT). São assim, materiais tecnológicos de grande importância para diversas aplicações médicas, científicas e militares envolvendo detecção e possível dosagem de radiações ionizantes. O YAG: Ce^{3+} e YAP: Ce^{3+} são conhecidos como cintiladores eficientes, entretanto, na forma policristalina em pó seu uso é limitado. Uma das maneiras de contornar este problema é incorporá-los às matrizes vítreas, resultando em materiais compósitos que combinam as propriedades luminescentes dos cintiladores e as propriedades físico-químicas dos vidros; além de possuírem um processo de fabricação mais simples e barato, quando comparado aos monocristais.

Métodos e Procedimentos

A síntese do material misto YAG/YAP dopado com 1% de Cério foi realizada em forno micro-ondas convencional (Electrolux MEF41, 1000 W de potência nominal) utilizando o método do estado sólido assistido por micro-ondas (*Microwave-assisted solid-state* – MASS). Este método consiste na utilização de um sistema de

cadinhos como mostrado na Figura 1. Para isto, foi utilizado a mistura física dos reagentes de partida Al_2O_3 , Y_2O_3 e CeO_2 . No cadinho interno, foi inserido a mistura de precursores, enquanto no externo foi colocado carvão ativado atuando como suscepter de micro-ondas. Esse sistema foi introduzido em blocos de aluminossilicato para que fique isolado no interior do forno micro-ondas. O carvão ativado escolhido como suscepter pode atingir temperaturas de 1300°C ao absorver micro-ondas devido ao efeito do aquecimento dielétrico. Por fim, o sistema foi submetido a uma síntese de 45 minutos utilizando 1000 W de potência nominal.

A matriz vítrea $80\text{NaPO}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ (NaPAIO) foi preparada pelo método da fusão e resfriamento utilizando a mistura física dos reagentes NaPO_3 e Al_2O_3 . A mistura foi fundida em cadinho de platina a 1100°C durante 30 minutos e, posteriormente o vidro fundido foi vertido em um molde de metal pré-aquecido a 250°C . O pó cintilador YAG/YAP: Ce^{3+} obtido *via* MASS foi incorporado na matriz vítrea NaPAIO utilizando a técnica de fusão e resfriamento em forno resistivo convencional, através de sua mistura física nas proporções entre 1-7% em massa a 1100°C por 15 minutos. Por fim, o compósito fundido foi vertido em um molde de metal pré-aquecido a 250°C . O vidro resultante foi submetido a um tratamento térmico a 250°C durante 4 horas a fim de remover o estresse residual da rede, conferindo maior resistência ao compósito final. A proporção 80:20 da matriz NaPAIO foi escolhida com base em resultados anteriores do grupo com o intuito de contornar a higroscopicidade do vidro fosfato e, conferir

maior resistência mecânica ao compósito resultante [1].

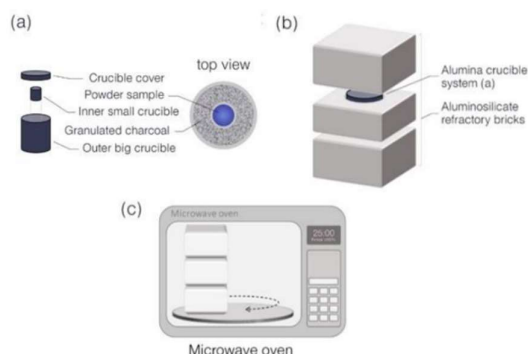


Figura 1: Esquema da síntese MASS a) Sistema de cadinhos utilizado, b) sistema de cadinhos introduzido no bloco de aluminossilicato e c) o posicionamento do sistema completo no forno micro-ondas. Adaptado de [2].

Resultados

A síntese estequiométrica do YAG:Ce^{3+} utilizando método MASS resultou em um pó misto que contém as fases YAG:Ce^{3+} e YAP:Ce^{3+} , com bandas de emissão de alta intensidade atribuídas à transição $4f^1 \leftarrow 5d^1$ do íon Ce^{3+} centradas em $\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 370 \text{ nm}$, respectivamente. Ao incorporar o material misto na matriz NaPAIO a 1100°C , foi observado um deslocamento no equilíbrio químico favorável à formação de YAP:Ce^{3+} . Como resultado, os compósitos apresentaram uma maior contribuição da banda de emissão referente ao YAP:Ce^{3+} em $\lambda_{\text{em}} = 344 \text{ nm}$. Também foi possível observar uma banda de emissão de baixa intensidade em $\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$ referente ao YAG:Ce^{3+} [3]. A figura 2 mostra os espectros de excitação e emissão do material cintilador e dos vidros compósitos. Foi observado um deslocamento de $\sim 25 \text{ nm}$ para região de maior energia nos compósitos vítreos comparado ao cintilador puro, este deslocamento deve-se a suscetibilidade a deslocamentos dessa transição perante ao ambiente químico. Por fim, o tempo de vida referente a banda relativa ao YAP:Ce^{3+} foi mensurado na ordem de 30 - 40 ns.

Foram feitas análises de microscopia para observar o crescimento e dispersão do material YAG/YAP:Ce^{3+} , e foram medidos espectros de absorção no infravermelho (FTIR) tanto dos vidros compósitos quanto dos pós cintiladores para averiguar os modos normais do material. A

espectroscopia de absorção no UV-Vis foi utilizada para caracterizar a resposta dos materiais compósitos.

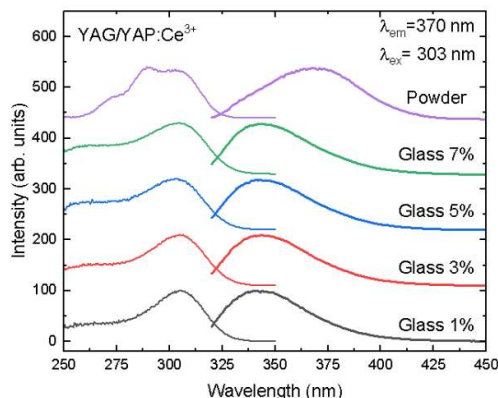


Figura 2: Espectro de Fotoluminescência do pó cintilador e dos compósitos vítreos fabricados a 1100°C em concentrações entre 1-7% do material cintilador YAG/YAP:Ce^{3+}

Conclusões

O preparo do compósito vítreo cintilador mostrou-se bem-sucedida, as amostras são transparentes e apresentam bandas intensas de emissão com curto tempo de vida relacionadas ao material YAP:Ce^{3+} . Isto é, os resultados preliminares indicam que os compósitos fabricados são adequados para a aplicação em PMTs. Além disso, o baixo custo da matriz vítrea de alumino-fosfato pode tornar o compósito comercialmente interessante.

Referências Bibliográficas

- [1] BROW, Richard K. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 4, p. 913-918, 1993.
- [2] MERÍZIO, LG et al. *Materialia*, v. 20, p. 101226, 2021.
- [3] TUCUREANU, V. *Opto-electronics review*, v. 23, n. 4, p. 239-251, 2015.

High-energy radiation detectors based on scintillating glass composites

Akira Yamashiro

Thiago A. Lodi, Leonnam G. Merízio

Andrea S. S. de Camargo

IFSC/USP

akirayamashiro@usp.br

Objectives

This work aims at developing scintillating composite materials based on mixed powder of YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Yttrium Aluminum Garnet) and YAP (YAlO_3 , Yttrium Aluminum Perovskite) doped with Ce^{3+} and aluminum-phosphate glasses. When coupled to photomultiplier tubes (PMT) these materials can yield the conversion of high-energy photons (ultraviolet and/or x-ray) into visible light and consequently an electrical signal. Therefore, they are very important technological materials for several medical and military applications involving detection and possible dosing of ionizing radiation. The $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{YAP}:\text{Ce}^{3+}$ are known as efficient scintillators, but in the polycrystalline form their use is limited. One of the ways to get around this problem is to incorporate them into glassy matrices, resulting in composite materials that combine the luminescent properties of the scintillators and the physicochemical properties of glasses, in addition to having a simpler and cheaper manufacturing process when compared to single crystals.

Materials and Methods

The synthesis of the mixed YAG/YAP material doped with 1% Cerium was carried out in a conventional microwave oven (Electrolux MEF41, 1000 W nominal power) using the microwave-assisted solid-state method (MASS). This method consists of using a system of crucibles as described in Figure 1. For this, the physical mixture of the starting reagents Al_2O_3 , Y_2O_3 and CeO_2 was used. In the internal

crucible, we inserted the mixture of the precursors of the material, while in the external one, activated carbon was placed, acting as a microwave susceptor. This system is introduced in aluminosilicate blocks so that it is isolated inside the microwave oven. The activated carbon can reach temperatures of 1300°C when absorbing microwaves due to the effect of dielectric heating. Finally, the system was subjected to a 45-minute synthesis using 1000 W of nominal power. The $80\text{NaPO}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ (NaPAIO) glass matrix was prepared by the melt-quenching technique using the physical mixture of the reagents NaPO_3 and Al_2O_3 . The mixture was melted in a platinum crucible at 1100°C for 30 minutes and then the molten glass was poured into a steel mold preheated to 250°C . The YAG/YAP: Ce^{3+} scintillator powder obtained via MASS was incorporated into the NaPAIO glass matrix using the melt-quenching technique in a conventional resistive oven, through its physical mixture in proportions between 1-7% by mass at 1100°C for 15 minutes. Finally, the molten composite was poured into a steel mold preheated to 250°C . The resulting glass was subjected to a heat treatment at 250°C for 4 h to remove residual stress from the lattice, conferring greater strength to the final composite. The 80:20 ratio of the NaPAIO matrix was chosen based on previous works in the group, in order to circumvent the hygroscopicity of the phosphate glass and provide greater mechanical strength to the resulting composite [1].

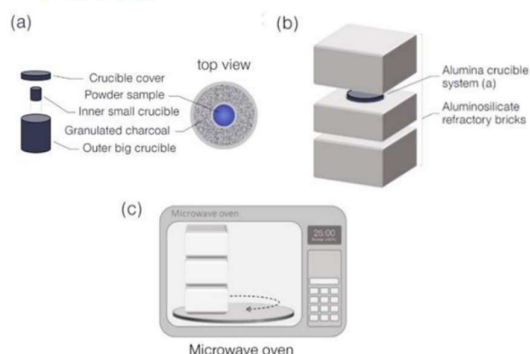


Figure 1: MASS synthesis scheme: a) Crucible system; b) Crucible system introduced into the aluminosilicate bricks and c) positioning of the complete system in the microwave oven. Adapted from [2].

Results

The stoichiometric synthesis of YAG:Ce^{3+} using the MASS method resulted in a mixed powder that contains the phases YAG:Ce^{3+} and YAP:Ce^{3+} , with high intensity emission bands belonging to the $4f^1 \leftarrow 5d^1$ transition of the Ce^{3+} ion centered at $\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 370 \text{ nm}$, respectively. By incorporating this mixed material in the NaPAIO matrix at 1100°C , a shift in the chemical equilibrium favorable to the formation of YAP:Ce^{3+} was observed. As a result, the composites showed a greater contribution of the emission band related to YAP:Ce^{3+} at $\lambda_{\text{em}} = 344 \text{ nm}$. It was also possible to observe a low intensity emission band at $\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$ referring to YAG:Ce^{3+} [3]. Figure 2 shows the excitation and emission spectra of the scintillator material and composite glasses. A shift of $\sim 25 \text{ nm}$ was observed for the region of higher energy in the glassy composites compared to the pure scintillator, this shift is due to the susceptibility to shifts of this transition in the chemical environment. Finally, the lifetime related to the band relative to YAP:Ce^{3+} was measured in the order of 30 - 40 ns.

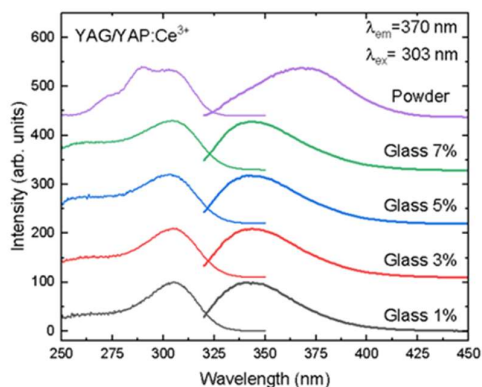


Figure 2: Photoluminescence spectra of the scintillator powder and composite glasses fabricated at concentrations 1-7% of the scintillator material YAG/YAP:Ce^{3+}

In addition, microscopy analyzes were performed to observe the growth and dispersion of the YAG/YAP:Ce^{3+} material, infrared spectroscopy (FTIR) of both composite glasses and scintillator powders to verify the normal modes of vibration of each chemical bond. As well as UV-Vis absorption spectroscopy of composite glasses to verify their transparency.

Conclusions

The preparation of the scintillating glass composite proved to be successful, transparent and with short-lived, high-intensity bands related to the YAP:Ce^{3+} material. That is, the composites manufactured are suitable for application in PMTs. Furthermore, the low cost of the aluminophosphate glass matrix can make the composite commercially interesting.

References

- [1] BROW, Richard K. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 4, p. 913-918, 1993.
- [2] MERÍZIO, LG et al. **Materialia**, v. 20, p. 101226, 2021.
- [3] TUCUREANU, V. **Opto-electronics review**, v. 23, n. 4, p. 239-251, 2015.