

Correlação entre espessura e resposta XEOL em cintiladores de YAG:Ce³⁺: uma abordagem hierárquica com nanopós, filmes finos e *bulks*

Orientadora: Dr^a Verônica de Carvalho Teixeira
Unidade do CNPEM: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Contextualização / Estado da arte

O aluminato de ítrio garnet, Y₃Al₅O₁₂ (YAG), é um isolante de *band gap* largo e estrutura cristalina cúbica. É um material amplamente utilizado no campo da fotônica, como matriz para a preparação de materiais luminescentes tais quais cintiladores (YAG:Ce³⁺) [1], lasers (YAG:Nd³⁺) [2], diodos emissores de luz [3], dentre outros. Estudos recentes têm abordado novas formas de aplicações, em especial na forma de filmes finos [4] e quanto à engenharia de defeitos [1, 5], de modo a otimizar suas propriedades e eficiência óptica.

O YAG:Ce³⁺ se destaca com um cintilador bastante eficiente, e vem sendo utilizado como sensor primário em dispositivos de detecção de raios X, a exemplo daqueles que são empregados em infraestruturas científicas [6]. Uma das abordagens que tem ganhado relevância é quanto ao uso desses materiais como filmes finos de alta sensibilidade, e estabilidade química e térmica, em dispositivos de imagens médicas [7]. Para isso, muito se tem discutido quanto à deposição, controle de espessura e influência desses parâmetros nas propriedades ópticas desses materiais. Nesse sentido, a técnica de *pumped laser deposition* (PLD) [4] vem ganhando destaque e é uma das abordagens que será explorada neste projeto.

Dentre as características do cintilador ideal, estão a eficiência, dureza à radiação, transparência óptica, linearidade, dentre outras. Para estudar características como as mencionadas, a técnica de luminescência óptica excitada por raios X (XEOL) [8,9] é uma ferramenta estratégica, pois permite explorar a resposta óptica do ponto de vista espectral, mas também quanto à linearidade e eficiência em função do processo de absorção de raios X (XAS). No entanto, para estudos baseados no rendimento total de luz, *total XEOL yield*, em que são feitas varreduras em energia ao redor de uma borda de absorção, são encontrados relatos na literatura que o efeito de autoabsorção óptica e espessura da amostra podem influenciar nessa resposta. Com isso, um dos objetivos desse trabalho é investigar como essas características afetam o sinal de XAS-XEOL com a formação de bordas diretas ou invertidas [9] através de estudos correlativos entre amostras na forma de nanopós cerâmicos, filmes finos depositados por PLD, e *bulks*. Com essa abordagem hierárquica, pretende-se estabelecer uma correlação entre espessura da amostra e as medidas de XAS-XEOL, de modo que um protocolo de preparação de amostras para estudos de XEOL seja desenvolvido e disponibilizado à comunidade.

Objetivos gerais

Os principais objetivos deste trabalho são sintetizar cintiladores de YAG:Ce através da metodologia sol-gel assistida por álcool polivinílico (PVA) [10], na forma de nanopós, depositar filmes finos por PLD e preparar *bulks*, a fim de investigar os impactos das diferentes apresentações do cintilador nas propriedades ópticas, em especial quanto à XEOL. Com isso, compreender efeitos de autoabsorção no espectro de absorção de raios X, XAS-XEOL, adquirido através de *total XEOL yield*.

Objetivos específicos:

- Sintetizar YAG:Ce através da metodologia sol-gel assistida por PVA;
- Preparar filmes finos de YAG: Ce, com diferentes espessuras, através de *pumped laser deposition* (PLD);
- Preparar cerâmicas na forma de *bulk*;
- Investigar as propriedades estruturais através de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman;
- Estudar o impacto das diferentes preparações na morfologia das partículas como preparadas, depositadas nos filmes e na forma de *bulks*.
- Investigar as propriedades ópticas através de PL, catodoluminescência e XEOL em função das diferentes preparações;
- Analisar o impacto da espessura e dos efeitos de autoabsorção no rendimento total de XEOL ao redor da borda L3 do Ce.

Metodologia

Síntese: as amostras do aluminato de ítrio garnet dopado com Cério, serão sintetizadas através da metodologia sol-gel assistida por PVA, seguindo a metodologia descrita na referência [10]. Para tal, serão utilizados sais de nitratos de ítrio, alumínio e cério, com dopagem de 1 e 2 mol% de Ce em relação ao sítio de Y, $Y_{3(1-x)}Al_5O_{12}:xCe$, sendo $x = 1$ ou 2 mol%, em solução aquosa de PVA (30%). Após a etapa de dissolução dos sais na solução de PVA, as amostras serão secadas em estufa, homogeneizadas e calcinadas a 1000°C por 2h.

Caracterização:

As amostras serão caracterizadas quanto à estrutura, morfologia e propriedades ópticas. As análises estruturais serão primariamente através de DRX em modo de *step scan*, e espectroscopia Raman com excitação em 638 nm. Por sua vez, a análise morfológica será feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de investigar forma e tamanho das partículas seja no pó, filme ou *bulk*. Já as propriedades ópticas serão investigadas primariamente através de PL, catodoluminescência e XEOL. As medidas de XEOL serão feitas em modo espectral e em modo de rendimento total, XAS-XEOL, ao redor da borda L3 do Ce, de forma simultânea às medidas de absorção de raios X próximo à estrutura da borda de absorção (XANES), em modo de fluorescência de raios X. Nessa etapa do estudo, será investigado o efeito da espessura na

autoabsorção óptica da amostra e como isso influencia nos comportamentos de borda invertida ou direta no sinal de XEOL. Através dessa análise, pretende-se estabelecer um protocolo para esse tipo de medidas na linha Carnaúba [11], a fim de que usuários se beneficiem de uma metodologia mais robusta para a aquisição desse tipo de dados.

Cronograma de atividades

ATIVIDADE	Bimestre					
	1	2	3	4	5	6
Revisão de literatura	█	█	█	█	█	█
Síntese do YAG:Ce	█					
Caracterizações preliminares (DRX, Raman, PL)	█	█	█			
Caracterização por Microscopia Eletrônica e Catodoluminescência				█	█	
Caracterizações baseadas em luz Síncrotron (XANES e XEOL)				█	█	
Relatórios			█			█
Publicações em jornais indexados						█
Congressos locais, regionais e nacionais			█			█

Referências

- [1] Zapadlík, O., et al. "Engineering of YAG: Ce to improve its scintillation properties." *Optical Materials: X* 15 (2022): 100165.
- [2] Nizhankovskiy, S., et al. "Growth of YAG: Nd laser crystals by Horizontal Directional Crystallization in Protective Carbon-Containing Atmosphere." *Crystal Research and Technology* 59.11 (2024): 2400104.
- [3] Wei, Cong, et al. "Functional design and implementation of multilayer Ce: YAG/Cr: YAG composite transparent ceramics by tape casting for white LEDs/LDs." *Journal of the European Ceramic Society* 44.2 (2024): 1153-1162.
- [4] Devitsky, Oleg V., and Alexander A. Kravtsov. "Effect of thermal annealing on the structural evolution of thin ceramic YAG: Ce films grown by pulsed laser deposition." *Ceramics International* 51.5 (2025): 6011-6022.
- [5] Singh, Pallavi, Georgy Dosovitskiy, and Yehonadav Bekenstein. "Bright innovations: Review of next-generation advances in scintillator engineering." *ACS nano* 18.22 (2024): 14029-14049.
- [6] Figueroa, Santiago JA, et al. "QUATI beamline: QUick x-ray Absorption spectroscopy for Time and space-resolved experiments at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory." *Radiation Physics and Chemistry* 212 (2023): 111198.
- [7] Hosseinpour, Maryam, et al. "Flexible nanocomposite scintillator detectors for medical applications: A review." *Sensors and Actuators A: Physical* (2024): 115828.
- [8] Teixeira, Verônica C., et al. "X-ray excited optical luminescence at Carnaúba, the Sirius X-ray nanoprobe beamline." *Optical Materials: X* 20 (2023): 100278.
- [9] Sham, Tsun Kong. "X-ray excited optical luminescence." (2024): 190-200., Wiley
- [10] Hora, Daniela A., et al. "Effect of the PVA (polyvinyl alcohol) concentration on the optical properties of Eu-doped YAG phosphors." *Optical Materials* 60 (2016): 495-500.
- [11] Tolentino, Helio CN, et al. "The CARNAÚBA X-ray nanospectroscopy beamline at the Sirius-LNLS synchrotron light source: Developments, commissioning, and first science at the TARUMÃ station." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 266 (2023): 147340.