

INVESTIGAÇÃO DO BaZrO₃: PEROVSKITA LIVRE DE CHUMBO APLICADA À DETECÇÃO DE RADIAÇÃO IONIZANTE

DANIELE GONÇALVES MESQUITA¹; PEDRO SILVA²; MÁRIO LÚCIO MOREIRA³

¹Universidade Federal de Pelotas – mesquitagdani@gmail.com

²Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – pejosi@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais cintiladores tem se mostrado essencial para o aprimoramento do desempenho de detectores utilizados em dosimetria na medicina e em aplicações envolvendo radiação de alta energia. Na área da Física da Matéria Condensada, observa-se um crescente interesse por soluções alternativas aos cintiladores tradicionais, como Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO), CdWO₄ e CsI:TI, que apresentam limitações como baixo rendimento de luz, lentidão na resposta cintiladora e resolução energética insatisfatória (LIU et al., 2024). Nesse contexto, perovskitas halogenadas de chumbo têm sido amplamente estudadas por suas propriedades optoeletrônicas, alta eficiência e baixo custo de síntese, o que também as torna atrativas para detectores de radiação ionizante, especialmente em tomografia por emissão de pósitrons com tempo de voo (TOF) (MOSELEY et al., 2021; PAGANO et al., 2024). No entanto, os riscos ambientais do chumbo impulsionam a busca por perovskitas alternativas estáveis e atóxicas, como as perovskitas halogenadas de cobre, que apresentam maior rendimento de luz (CHENG et al., 2021), mas ainda enfrentam desafios técnicos (HUNYADI et al., 2022). Entre as opções emergentes, destaca-se o zirconato de bário (BaZrO₃ – BZO), uma perovskita óxida de alta estabilidade estrutural sob radiação gama (MAHADIK et al., 2017), ampla largura de banda, resistência química e baixo custo. Estudos com BZO sintetizado por via hidrotérmica assistida por micro-ondas, identificaram a propriedades de radioluminescência associadas a defeitos intrínsecos (MOREIRA et al., 2011), mas sua dopagem com terras raras, especialmente com cério (Ce³⁺), ainda é pouco explorada. O Ce³⁺ é amplamente utilizado em cintiladores comerciais, como GGAG:Ce, LSO:Ce e LaBr₃:Ce, por promover transições 5d–4f com alto rendimento de luz e decaimento rápido. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar materiais à base de BZO, puros e dopados com Ce, sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por microondas, avaliando seu desempenho luminoso da perovskita sob excitação de radiações ionizantes.

2. METODOLOGIA

Amostras de BZO foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, utilizando os reagentes BaCl₂·8H₂O, ZrCl₄·8H₂O, KOH e, nas amostras dopadas a adição de Ce(NO₃)₃·6H₂O. A solução final de cada amostra foi aquecida a 140 °C por 40 minutos em forno de micro-ondas. Os precipitados formados foram lavados até pH neutro e secos a 80 °C por 12 horas. Para as amostras dopadas com cério, o nitrato de cério foi adicionado à solução inicial, seguindo a fórmula BaZr_{1-x}Ce_xO₃, com x = 0,5; 1; 2 e 4%, conforme o método de substituição de massa.

A análise estrutural foi realizada por difração de raios X (XRD), utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6100 com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV. As medidas foram feitas à temperatura ambiente na faixa de 2θ entre 20° e 80° , com passo de $0,02^\circ$. A radioluminescência (RL) das amostras em pó foi avaliada sob excitação por tubo de raios X operando a 40 kV. A luz emitida foi coletada por fibra óptica e analisada com espectrômetro Ocean Optics QE65000 Pro, cobrindo o intervalo espectral de 350 a 1140 nm. Filmes finos de BZO, puros e dopados com terras raras, foram obtidos pela técnica de blade coating sobre substratos de polivinil, utilizando uma suspensão estável de BZO em verniz acrílico e etanol. Os filmes obtidos foram utilizados como camadas cintiladoras para excitação por fontes radioativas. A resposta cintiladora foi avaliada com um fotomultiplicador de silício (SiPM – Broadcom AFBR-S4E001), acoplado aos filmes por graxa óptica. O sinal de saída foi amplificado e registrado por um osciloscópio digital (PicoScope), sendo expressos em contagens por segundo (cps), como medida relativa do rendimento de luz. As excitações radioativas foram realizadas com fontes encapsuladas de ^{137}Cs , ^{22}Na e ^{90}Sr . Cada fonte foi posicionada em contato com o filme cintilador, garantindo alinhamento com a região ativa do SiPM. Sinais de fundo foram registrados para controle e comparação entre os testes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por difração de raios X (XRD) das amostras de $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_3$ ($x = 0$; $0,5$; $1,0$; $2,0$ e $4,0\%$) confirmou a formação da fase perovskita cúbica desejada, associada ao grupo espacial Pm3m, em conformidade com o padrão ICSD nº 90049. Uma fase secundária foi detectada em todas as amostras, identificada como carbonato de bário (BaCO_3), com picos localizados em torno de $2\theta = 24^\circ$, 34° , 42° e 45° , compatíveis com a fase ortorrômbica (grupo espacial Pmcn, ICSD nº 15196). A presença dessa fase é atribuída à difusão de CO_2 atmosférico durante a síntese, mesmo sob fluxo de nitrogênio. Embora o BaCO_3 não interfira diretamente na luminescência, sua formação em regiões localmente não estequiométricas pode indicar instabilidades estruturais associadas a vacâncias ou precursores não reagidos.

A dopagem com Ce^{3+} , em diferentes concentrações, não provocou alterações significativas nas posições ou intensidades dos picos principais, sugerindo que a estrutura cristalina do BZO foi preservada. Esses resultados estão de acordo com os observados por FASSBENDER et al. (2021), demonstrando boa tolerância da estrutura perovskita à substituição parcial do zircônio pelo cério, o que é desejável para aplicações cintiladoras.

Em relação à emissão de radioluminescência, observou-se que a amostra pura de BZO apresentou banda larga centrada em 467 nm, cobrindo a faixa de 350 a 600 nm, como também relatado por MOREIRA et al. (2011). Essa emissão é atribuída à recombinação de portadores de carga aprisionados em defeitos estruturais, especialmente vacâncias de oxigênio (F-centros) e vacâncias de bário. Os elétrons aprisionados nesses níveis (intra-banda) são liberados por processos de detrapping e recombinação com lacunas, emitindo fôtons na região do visível.

Contudo, nas amostras dopadas com Ce^{3+} , foi observada uma supressão significativa da emissão. Isso indica que a dopagem atua como mecanismo de passivação, tornando os defeitos intrínsecos opticamente inativos. Esse comportamento é semelhante ao observado em perovskitas halogenadas e em

cintiladores YAG:Ce, onde vacâncias de oxigênio atuam como centros não radiativos (LINDERÄLV et al., 2021; SUN et al., 2025). O cério pode transferir carga para esses defeitos durante a relaxação térmica, formando estados Ce⁴⁺ opticamente inativos, favorecendo a dissipação de energia por acoplamento elétron-fônon ao invés de emissão fotônica. Estudos recentes com espectroscopia EPR (MESQUITA et al., 2025) também evidenciaram a formação de centros F⁺ e flutuações de valência Ce^{3+}/Ce⁴⁺, reforçando o papel do cério na supressão da luminescência via processos não radiativos.}

A resposta cintiladora dos filmes foi ainda avaliada sob excitação de fontes radioativas de ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr e ²²Na, sendo registrada a taxa de contagens por segundo (cps) como medida relativa da intensidade luminosa. Sob excitação por ¹³⁷Cs (0,1 µCi), não houve variação significativa de contagens em relação ao fundo, indicando que a baixa atividade da fonte e a baixa espessura dos filmes (~50 µm) foram insuficientes para promover interação efetiva. A emissão principal do ¹³⁷Cs ocorre via decaimento do ¹³⁷mBa, que libera fóton gama de 662 keV. Porém, a densidade e espessura do filme não permitiram absorção suficiente dessa radiação.

No caso da fonte de ⁹⁰Sr, observou-se leve aumento nas contagens, devido à emissão de partículas β⁻ de alta energia promovida pela formação do ⁹⁰Y, com energia máxima de 2,28 MeV. Essas partículas penetram eficientemente nos filmes, promovendo excitação e emissão de luz, ainda que moderada. Já para a fonte de ²²Na (10 µCi), foi registrado um aumento expressivo nas contagens, chegando a ~900 cps para a amostra pura. Isso se deve principalmente à alta atividade da fonte e à emissão de pósitrons, que ao interagir com o material antes da aniquilação, transferem energia diretamente à matriz, favorecendo a cintilação.

Além da variação entre fontes, foi constatado que a concentração de Ce influencia diretamente na intensidade da resposta cintiladora. Em excitação por raios X (de até 45 keV), a introdução do dopante reduziu drasticamente a emissão, tornando-a praticamente indetectável. Sob excitação com partículas carregadas (⁹⁰Sr e ²²Na), a cintilação ainda foi observada em todas as amostras, mas com redução progressiva das contagens conforme o aumento da concentração de Ce, sugerindo o predomínio de caminhos não radiativos. Esses resultados indicam que o mecanismo de emissão em BZO dopado depende da natureza da radiação incidente, sendo fortemente afetado por processos de captura de carga e passivação de defeitos promovidos pela dopagem.

4. CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que o BaZrO₃ puro e dopado com cério, sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, apresenta fase perovskita estável e comportamento luminescente influenciado pela dopagem. A radioluminescência foi significativamente reduzida com a adição de cério, indicando a passivação dos defeitos responsáveis pela emissão. Apesar disso, o material demonstrou capacidade cintiladora sob excitação por fontes radioativas, com desempenho superior nas amostras não dopadas. Os resultados apontam para o potencial do BaZrO₃ como alternativa não tóxica para detectores de radiação, embora sejam necessárias otimizações para melhorar a eficiência luminosa e a resposta temporal.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHENG, S.; NIKL, M.; BEITLEROVÁ, A.; KUCERKOVÁ, R.; DU, X.; NIU, G.; JIA, Y.; TANG, J.; REN, G.; WU, Y. Ultrabright and highly efficient all-inorganic zero-dimensional perovskite scintillators. **Advanced Optical Materials**, v. 9, p. 2100460, 2021.
- FASSBENDER, R. U.; TEIXEIRA, V. C.; GALANTE, D.; FERRER, M.; JARDIM, P. L. G.; RATMANN, C. R.; CAVA, S. S.; MOREIRA, M. L. Correlation between local structure and electronic properties of $\text{BaZrO}_3\text{:Tb,Yb}$ optical ceramics. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 251, p. 147106, 2021.
- HUNYADI, M.; SAMU, G. F.; CSIGE, L.; CSÍK, A.; BUGA, C.; JANÁKY, C. Scintillator of polycrystalline perovskites for high-sensitivity detection of charged-particle radiations. **Advanced Functional Materials**, v. 32, p. 2206645, 2022.
- LINDERÄLV, C.; ÅBERG, D.; ERHART, P. Luminescence quenching via deep defect states: A recombination pathway via oxygen vacancies in Ce-doped YAG. **Chemistry of Materials**, v. 33, p. 73–80, 2021.
- LIU, R.; LI, F.; ZENG, F.; ZHAO, R.; ZHENG, R. Halide perovskite X-ray detectors: Fundamentals, progress, and outlook. **Applied Physics Reviews**, v. 11, p. 021327, 2024.
- MAHADIK, P.; SENGUPTA, B.; VISHWANADH, S.; MISHRA, S. K.; SUDARSAN, V.; DEY, G. K. Effect of γ -irradiation on structure and properties of Nd^{3+} -doped perovskite. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 139, p. 152–156, 2017.
- MESQUITA, D.; MOREIRA, M.; VILLEGAS, J.; GOMES, M.; PIMENTEL, J. R.; LONGO, E.; SILVA, P. Defect-Induced Magnetism in Cerium-Doped Barium Zirconate Perovskites: A Systematic EPR Study of Oxygen Vacancies and Dopant Effects [Preprint]. Authorea, 21 jul. 2025.
- MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ANDRÉS, J.; MONTES, P. J. R.; VALERIO, M. E. G.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of rare-earth-doped BaZrO_3 powders. **Scripta Materialia**, v. 64, p. 118–121, 2011.
- MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. On the reversed crystal growth of BaZrO_3 decaoctahedron: Shape evolution and mechanism. **CrystEngComm**, v. 13, p. 5818–5824, 2011.
- MOSELEY, O. D. I.; DOHERTY, T. A. S.; PARMEE, R.; ANAYA, M.; STRANKS, S. D. Recent advances in halide perovskite scintillators for radiation detection. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, p. 11588–11604, 2021.
- PAGANO, F.; KRÁL, J.; DĚCKÁ, K.; PIZZICHEMI, M.; MIHÓKOVÁ, E.; ČUBA, V.; AUFRAY, E. Nanocrystalline lead halide perovskites to boost time-of-flight performance of medical imaging detectors. **Advanced Materials Interfaces**, v. 11, p. 2300659, 2024.
- SUN, P.-P.; SHI, Y.; WANG, G.; DENG, K.; WU, J.; ZENG, C.; CHI, W. Minimizing vacancy defects with Eu passivation strategy to enable highly efficient perovskite photovoltaics. **Applied Surface Science**, v. 684, p. 161922, 2025.