

# ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DE LUMINESCÊNCIA DOS CRISTAIS CINTILADORES CsI:Br E CsI:Pb CRESCIDOS PELA TÉCNICA DE BRIDGMAN

Maria da Conceição Costa Pereira, Fábio Eduardo da Costa e Margarida Mizue Hamada

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP  
macoper@ipen.br

## RESUMO

Cintiladores inorgânicos com tempo de decaimento de luminescência rápido, densidade alta e produção de luz alta têm sido objeto de estudos para aplicações em física nuclear, física de energias altas, tomografia nuclear e outros campos de ciência e da engenharia. Cristais de cintilação baseados em CsI são materiais que apresentam higroscopia relativamente baixa, número atômico alto, fácil manuseio e custo baixo, características que favorecem o seu uso como detectores de radiação. Neste trabalho descreve-se a obtenção de cristais CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb, utilizando-se a técnica de Bridgman, variando a concentração do Br de  $10^{-1}$  M a  $10^{-2}$  M e a concentração de Pb de  $10^{-2}$  M a  $10^{-3}$  M. Para avaliar os cristais obtidos foram efetuadas medidas sistemáticas de emissão de luminescência e tempo de decaimento de luminescência para a radiação gama. Cristal de CsI puro foi crescido pela mesma técnica e as suas características de luminescência foram avaliadas para fins de comparação.

## 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa de novos materiais cintiladores tornou-se crescente nos últimos anos, impulsionada pelas necessidades de desenvolvimento da física de energias altas, tomografia nuclear e outros campos da ciência e engenharia. A melhor compreensão dos vários mecanismos de cintilação tem possibilitado o uso de novos materiais para detecção de vários tipos de radiação. Ainda que muitos dos fundamentos da física, essenciais ao processo de cintilação, vêm sendo estudados, a necessidade de aprimorar estes materiais tem sido importante na pesquisa e desenvolvimento de materiais cintiladores.

Com o avanço no desenvolvimento de aceleradores de partículas de energias diferentes, depara-se com a necessidade de desenvolvimento e projeto de detectores para diferentes LETs (transferência linear de energia). Apesar do grande número de cristais cintiladores conhecidos e bem caracterizados, os cintiladores disponíveis no mercado não atendem a todos os quesitos necessários para os vários tipos de radiação. Observa-se na literatura um aumento considerável de pesquisa concentrando-se nesse tema e no estudo dos fenômenos fotofísicos da cintilação [1,2]. No entanto, nenhum material é ideal para todas as aplicações. Aperfeiçoamentos em uma ou mais das propriedades dos cintiladores são necessários. Para aceleradores de partículas de energia alta, além de ser essencial utilizar detectores de radiação como tempo de decaimento rápido, é comum o uso de detectores múltiplos capazes de discriminar a energia da luz emitida, tornando o custo do sensor um dos itens de maior importância na sua escolha. Esses detectores geralmente são construídos com milhares de cristais cintiladores e em alguns

experimentos o volume total do detector pode atingir mais de  $1\text{m}^3$  [3]. Portanto, devido à necessidade de grande escala de cristais para o projeto do detector, a escolha desses cristais deve atender os critérios da simplicidade da sua obtenção, montagem e que seu custo seja exequível. Estas necessidades tornam os cristais baseados em CsI promissores para essa aplicação por atenderem a esses requisitos, e ainda, têm a vantagem de serem utilizados como detectores de radiação ionizante sob condições adversas de operação, que requerem resistência mecânica e térmica altas [4]. A matriz CsI é pouco higroscópica, possui número atômico alto, é de fácil manuseio e tem custo relativamente baixo. Atualmente, os cristais de CsI disponíveis comercialmente são dopados com Tl ou Na, os quais apresentam limitações para uso em medidas de partículas de alta energia, por possuírem tempo de decaimento de luminescência longo. O cristal de CsI puro possui tempo de decaimento curto, no entanto seu uso é limitado devido a sua baixa produção de luminescência. Neste trabalho os cristais inorgânicos CsI foram crescidos dopados com Br e Pb em várias concentrações dos elementos dopantes utilizando a técnica de Bridgman. Para avaliar os cristais desenvolvidos, foram efetuadas medições de emissão de luminescência para a radiação gama e medições de tempo de decaimento de luminescência. A concentração de bromo nos cristais obtidos foi determinada por ativação neutrônica e a concentração de chumbo, determinada por absorção atômica.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O crescimento de cristais de CsI dopados com bromo, cristais de CsI dopados com chumbo e cristal CsI puro foi efetuado utilizando-se a técnica de Bridgman [5,6]. Esta técnica está baseada no processo de cristalização normal e permite o controle do regime de super-resfriamento para que seja possível a obtenção de um cristal. Vários são os parâmetros envolvidos no crescimento de cristais pela técnica de Bridgman, entre eles, a velocidade de crescimento, a limpeza dos materiais, a configuração geométrica e o material de que é feito o cadinho e o perfil de temperatura do forno são os mais importantes. Nessa técnica, o material a ser crescido é no início completamente fundido em um cadinho com configuração geométrica de base afinada, e deslocado ao longo de um gradiente de temperatura apropriado. O cadinho (tubo de quartzo) foi preenchido em aproximadamente 40% do seu volume, com o sal de CsI e o ativador bromo obedecendo à razão molar  $[\text{Br}]/[\text{CsI}] = 10^{-2}\text{M}$  e  $10^{-1}\text{M}$ ; e o ativador chumbo obedecendo à razão molar  $[\text{Pb}]/[\text{CsI}] = 10^{-2}\text{M}$  e  $10^{-3}\text{M}$ . A seguir o sal CsI e os ativadores bromo ou chumbo foram submetidos ao processo de purificação em vácuo de  $10^{-6}\text{mbar}$  e temperatura de  $200^\circ\text{C}$  por 3h com a finalidade de remover a água residual. Terminada a purificação efetuou-se o selamento do tubo de quartzo por soldagem a base de oxi-acetileno.

Após estas etapas iniciou-se o crescimento dos cristais pela técnica de Bridgman, utilizando-se um forno de duas zonas (quente e fria). O tubo de quartzo contendo o sal de CsI e o ativador bromo ou o ativador chumbo foi posicionado na zona quente do forno, e fundido à temperatura de  $650^\circ\text{C}$ . Após a fusão completa do sal foi necessária a estabilização da temperatura para iniciar o deslocamento do tubo, o qual foi feito em direção à zona fria do forno a uma velocidade de  $1\text{mm h}^{-1}$ . A temperatura foi rigorosamente controlada utilizando-se um controlador com microprocessador. Este deslocamento em direção à zona fria do forno, permite que o crescimento do cristal no tubo seja sempre da extremidade inferior à superior. Deve-se também controlar a umidade e temperatura do ambiente durante o crescimento para garantir um adequado funcionamento do sistema. Finalizada a etapa de crescimento dos cristais de CsI:Br e CsI:Pb verificou-se as condições de aderência dos cristais ao tubo de quartzo e a existência de trincas ou bolhas. A aderência excessiva indica a presença de impurezas no sal ou no ambiente

de cristalização, enquanto a existência de trincas ou bolhas, constitui um critério de controle de qualidade para recusar o produto. Os cristais que atenderam esses critérios de seleção foram retirados do tubo e submetidos a um tratamento térmico, com temperatura de 350°C em vácuo de  $10^{-6}$  mbar por 8 horas. Após o tratamento térmico os cristais tornaram-se incolores e passou-se para as etapas de usinagem e polimento.

Os cristais foram cortados com serra de disco diamantado. O corte foi feito lentamente, evitando-se choques mecânicos. Em seguida foram polidos com etileno glicol p.A. ( $C_2H_6O_2$ ), utilizando-se um material denominado Sontara (DuPont). Este produto apresenta características de maciez e pureza ideais para polimento de superfícies sem causar qualquer tipo de dano. O movimento do cristal sobre o Sontara durante o polimento deve ser em forma de '8', para que o desgaste da superfície seja homogêneo, obtendo-se assim uma superfície plana. O processo de polimento é bastante importante, para que se possa obter cristais com superfícies planas isentas de riscos ou orifícios, que funcionam como centros espalhadores de radiação.

Os espectros de emissão de luminescência para os cristais cintiladores CsI:Br e CsI:Pb foram avaliados pela análise fotométrica dos cristais estimulados com uma fonte radioativa em frente de cada amostra acoplada na entrada do monocromador. Os pulsos de luz provenientes do cintilador serão convertidos em impulsos elétricos por meio de um tubo fotomultiplicador, acoplado opticamente na saída do monocromador. A eletrônica associada para análise constituiu-se basicamente da eletrônica convencional de instrumentação nuclear da ORTEC.

O tempo de decaimento de luminescência de cada cristal foi determinado sob excitação de raios gama de 662 keV de uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Os fótons de cintilação foram detectados usando um tubo fotomultiplicador de janela de quartzo (Hamamatsu Photonics R3235). A conformação do sinal proveniente do tubo fotomultiplicador foi obtida utilizando o circuito RC (resistor-capacitor) tendo uma constante de tempo de aproximadamente 5 ns e alimentado diretamente ao osciloscópio (Tektronix 784A), resultando na medição do decaimento dos pulsos de cintilação.

A determinação da concentração do elemento dopante nos cristais CsI:Br foi efetuada pela análise de ativação neutrônica (AAN) [7].

Com a finalidade de avaliar a concentração de chumbo em cristais de CsI:Pb utilizou-se a técnica analítica de absorção atômica de chama. Frações (100mg) de amostras de cada cristal foram colocadas em copos graduados separadamente e dissolvidas em solução de  $\text{HNO}_3$  (2:3). As soluções foram aquecidas à 40°C sob agitação até ficarem transparentes. A solução para o "branco" foi preparada com o sal de CsI em  $\text{HNO}_3$  (2:3), na mesma concentração das amostras. Esta solução também é utilizada para a preparação da curva padrão.

### 3. RESULTADOS

Cristais de CsI:Br ( $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  M) de 25 mm de diâmetro e 50 mm de espessura transparentes e uniformes foram crescidos. Os resultados da análise por ativação neutrônica para determinação da concentração de bromo nos cristais CsI:Br  $10^{-2}\text{M}$ ,  $10^{-1}\text{M}$  e CsI puro estão demonstrados na Tabela 1.

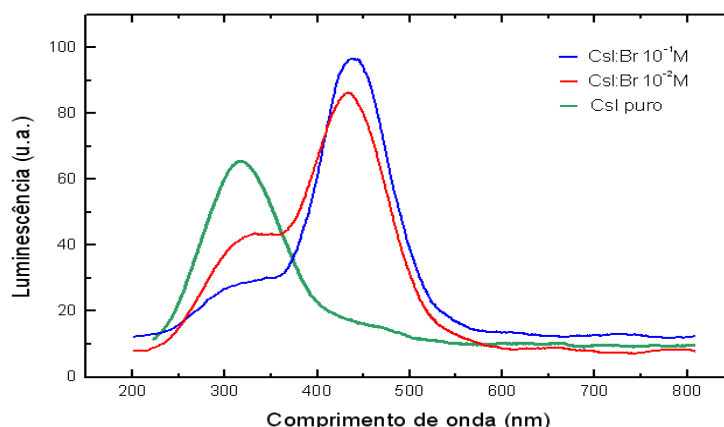
**Tabela 1.** Teor de bromo encontrado em cristais CsI:Br, determinado por ativação neutrônica. Cada resultado é média de 3 resultados obtidos com 3 diferentes padrões de Br acompanhado do desvio padrão.

Amostras dos cristais	Br ( $\mu\text{g/g}$ )
CsI:Br $10^{-2}\text{M}$	$2325 \pm 66$
CsI:Br $10^{-1}\text{M}$	$37287 \pm 1058$
CsI puro	ND

ND – Não detectado nas condições experimentais da análise.

Os valores médios encontrados estão coerentes com as concentrações do Br introduzidas no sal de CsI para o crescimento do cristal, comprovando a incorporação do Br na estrutura do CsI. Deve ser ressaltado que os resultados das análises das concentrações de bromo nos cristais não apresentaram diferenças significativas, após 1 ano do crescimento, demonstrando a estabilidade do bromo incorporado na estrutura do CsI.

Os espectros de luminescência em função do comprimento de onda para o cristal CsI puro e o cristais CsI:Br  $10^{-2}\text{M}$  e  $10^{-1}\text{M}$ , excitados com radiação gama da fonte de  $^{60}\text{Co}$  são apresentados na Figura 1. Como pode ser observado nessa figura, o comprimento de onda de máxima emissão de luminescência é característico para cada cristal.



**Figura 1.** Espectros de luminescência para os cristais de CsI puro e CsI:Br  $10^{-2}\text{M}$  e  $10^{-1}\text{M}$  utilizando radiação gama do  $\text{Co}^{60}$ .

A intensidade máxima de luminescência no comprimento de onda de 320nm, encontrada para o cristal CsI puro, está de acordo com a literatura [8,9,10]. A origem desta luminescência no cristal é atribuída à característica do material em sua forma pura. Como mostra a Figura 1, os espectros de luminescência para os cristais CsI:Br apresentaram picos de máxima emissão luminosa no comprimento de onda próximo de 400nm para ambas concentrações, de  $10^{-2}\text{M}$  e  $10^{-1}\text{M}$  do elemento dopante. Além de um pico intenso próximo de 400 nm, pico de emissão com intensidade mais baixa próximo de 320 nm foi também observado no espectro de luminescência dos cristais de CsI:Br.

A emissão a 400 nm pode ser atribuída à presença dos íons Bromo, enquanto a origem do pico de menor intensidade no comprimento de onda ao redor de 320 nm pode ser atribuído à

luminescência intrínseca proveniente do cristal CsI puro. Como pode se observado na Fig. 1, o pico de luminescência próximo de 320 nm para cristal de CsI dopado com concentração maior de Br ( $10^{-1}$  M) é menos acentuado que aquele obtido com a concentração de  $10^{-2}$  M. Essa tendência foi também observada para os cristais de CsI dopados com diferentes concentrações de Tl [11]. O comprimento de onda de máxima emissão luminosa ao redor de 400nm, encontra-se no intervalo de maior sensibilidade das fotomultiplicadoras bialcalinas, apresentando uma excelente sobreposição entre o espectro de luminescência do cristal e de eficiência quântica das fotomultiplicadoras; tornando-o adequado para utilização como detector de radiação.

As Figuras 2 e 3 mostram as curvas de decaimento de luminescência dos cristais CsI com concentrações de bromo  $10^{-2}$  M e  $10^{-1}$  M. Para fins de comparação, foi determinada a constante de decaimento de luminescência para o cristal de CsI puro, mostrado na Figura 4.

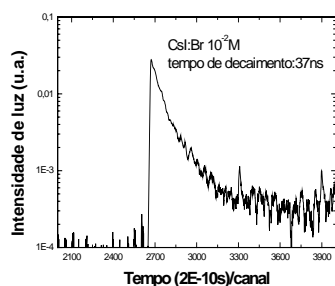


Figura 2. Espectro da curva de decaimento do cristal CsI :Br  $10^{-2}$  M.

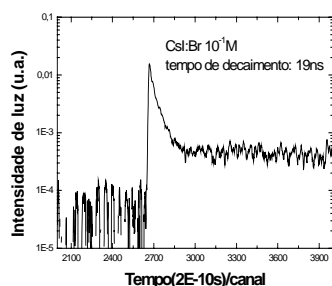


Figura 3. Espectro da curva de decaimento do cristal CsI :Br  $10^{-1}$  M.

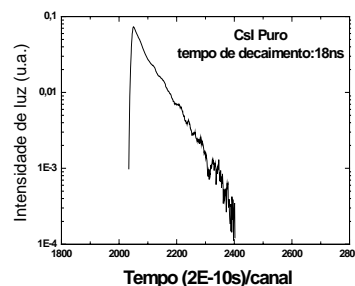


Figura 4. Espectro da curva de decaimento do cristal CsI puro.

Das Figs. 2 e 3 pode-se inferir os valores experimentais da constante de decaimento da luminescência dos cristais CsI:Br, cujos valores estão entre 19 e 37 ns. Estes resultados mostram-se bastante promissores, em função da proposta deste trabalho, ou seja: obter cristais que apresentassem tempo de decaimento curto comparáveis ao do cristal cintilador de CsI puro. O cristal de CsI puro apresentou constante de decaimento de 18 ns, o qual está de acordo com a literatura [4,10,12].

Os cristais de CsI dopados com Pb a  $10^{-3}$  M e  $10^{-2}$  M, nas dimensões de 25 mm de diâmetro e 50 mm de espessura apresentaram aspecto uniforme e transparente. Os resultados da concentração de chumbo em amostras de CsI:Pb após o tratamento térmico estão apresentados na Tabela 2

**Tabela 2.** Determinações da concentração de chumbo em amostras dos cristais de CsI:Pb, efetuadas por absorção atômica de chama.

Amostras cristais de CsI:Pb	Concentração de chumbo (fração molar)
CsI:Pb $10^{-3}$ M	$0,20 \times 10^{-3}$ M
CsI:Pb $10^{-2}$ M	$0,18 \times 10^{-2}$ M
CsI puro	ND

ND – Não detectado nas condições experimentais da análise.

A concentração do dopante no cristal é um parâmetro de controle de qualidade importante na produção de cristais cintiladores, pois as propriedades de luminescência são afetadas pela concentração do dopante. No presente estudo o chumbo foi adicionado ao material de partida (sal de CsI) com fração molar de  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$ . Os resultados obtidos indicam que ocorreu incorporação do chumbo na matriz de CsI.

Os espectros de luminescência em função do comprimento de onda para o cristal CsI puro e os cristais CsI:Pb  $10^{-3}$ M e  $10^{-2}$ M, excitados com radiação gama da fonte de  $^{60}\text{Co}$  são apresentados na Figura 5.

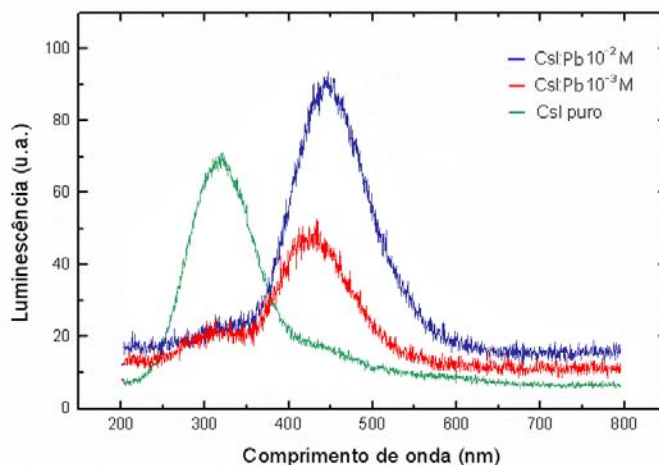


Figura 5. Espectros de luminescência para os cristais de CsI puro e CsI:Pb  $10^{-3}$ M e  $10^{-2}$ M utilizando radiação gama do  $\text{Co}^{60}$ .

Como pode ser observado nessa figura, no espectro de luminescência do cristal CsI:Pb, verifica-se um pico de máxima emissão luminosa no comprimento de onda de 450 nm. Os picos de máxima luminescência ao redor de 450nm, encontra-se na faixa de sensibilidade das fotomultiplicadoras bialcalinas. No entanto, uma diminuição na intensidade de luminescência para o cristal CsI:Pb  $10^{-3}$ M foi observado quando comparado ao cristal puro, enquanto, no caso do CsI:Pb  $10^{-2}$ M a intensidade do pico de emissão a 450 nm foi significativamente maior ao do CsI puro. Estudos para otimizar a concentração adequada de Pb para o uso do cristal CsI:Pb como detector de radiação e o estudo do tempo de decaimento para estes cristais CsI:Pb deverão ser realizadas na etapa futura.

#### 4. CONCLUSÕES

Os espectros de luminescência com picos de máxima emissão ao redor de 400nm apresentam boa sobreposição com o espectro de eficiência quântica das fotomultiplicadoras bialcalinas, o que demonstra a viabilidade de utilização de cristais de CsI:Br e CsI:Pb como detectores de radiação.

A análise da concentração do dopante bromo efetuada por ativação neutrônica demonstrou a estabilidade do bromo incorporado na estrutura do CsI.

O resultado da análise de absorção atômica de chama realizada em cristais de CsI:Pb em concentrações  $10^{-3}M$  e  $10^{-2}M$  permite concluir que ocorreu a incorporação do elemento dopante chumbo na matriz CsI.

O tempo de decaimento curto encontrado nos cristais de CsI:Br demonstra a viabilidade de utilização desses cristais em experimentos da física nuclear e física de energia alta.

## AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos à Dra. Maria José Armelin pelas medidas de análise por ativação neutrônica e à Dra. Elisabeth Sonoda Dantas pelas medidas de absorção atômica. Ao CNPq pelo suporte no desenvolvimento experimental.

## REFERÊNCIAS

1. S. E. Derenzo; M. J. Weber. Prospects for first-principle calculations of scintillator properties. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, v.A422, p.111-118, 1999.
2. The 6<sup>th</sup> International Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. September 16-21. Chamonix, France.2001.
3. B.G. Zaslavsky; A.M. Vasetsky; A. M. Kudin; V.Yu Gre; T.A. Shpilinskaya; L.V. KOVALEVA; A.I. MITCHKIN; A.N. BOYARINTSEV; S.Yu. SUMAROKOV Scintillation and mechanical properties of CsI(Tl,Br) crystals pulled from melt. *Journal of Crystal Growth*. v.212, p.751-754, 2001.
4. M. Ishii; M. Kobayashi. Single crystals for radiation detectors. *Prog. Cristal Growth and Charact. of Materials*. v.23, p.245-311, 1992.
5. W.D. Lawson; S. Nielsen. *Preparation of single crystals*. London: Butterworths Scientific Publications, 1958.
6. I. Tarján; M. Mátrai. *Laboratory Manual on Crystal Growth*. Budapest.: Akadémiai Kiadó, 1972.
8. M.M. Hamada ; Y. Nunoya; S. Kubota; S. Sakuragi. Suppression of the slow emission component in pure CsI by heat treatment. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, v.A365, p.98-103, 1995.
9. B.K. Utts; S.E. Spagno. An investigation on the characteristics of pure CsI crystals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v.37, p.134-138, 1990.
10. C.L. Woody; P.W. Levy; J.A. Kierstead; T. Skwaenicki; Z. Sobolewski; M. Goldberg; N. Horwitz; P. Souder; D.F. Anderson. Readout techniques and radiation damage of undoped cesium iodide. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* v.37, p.492-499, 1990.
11. M.M. Hamada; F.E. Costa; M.C.C. Pereira; S. Kubota. Dependence of scintillation characteristics in the CsI(Tl) crystal on  $Tl^+$  concentrations under electron and alpha particles excitations. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol 48(1), 2001.
12. C. Amsler; D. Grogler; W. Foffrain; D. Lindelof; M. Marchesotti; P. Niederberger; PRUYS, H. Pruyss; C. Regenfus; P. Riedler; A Rotondi. Temperature dependence of pure CsI: scintillation light yield and decay time. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, v.A480, p.494-500, 2002.