

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL CINTILADOR CsI:Br PARA USO COMO DETECTOR DE RADIAÇÃO

**Nathalia Queiroz Batista, Robinson Alves dos Santos, Maria da Conceição Costa
Pereira**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242- Cidade Universitária
Caixa postal 11049 - CEP 05508-000
São Paulo - SP - Brasil
nathaliade_queirozbatista@hotmail.com
macoper@ipen.br

RESUMO

Cintiladores são materiais sólidos, líquidos ou gasosos capazes de produzir luz, quando a radiação ionizante dissipa sua energia em seu meio. Cintiladores funcionam a partir da absorção da radiação incidente, emitindo vários fótons menos energéticos e gerando uma luminescência proporcional à energia absorvida. Devido a quantidade de luz produzida no cintilador ser muito pequena, é difícil quantificá-la diretamente, sendo necessário acoplar estes materiais a fotosensores para gerar sinal elétrico. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de cristais cintiladores inorgânicos em matriz de CsI utilizando como elemento dopante o bromo (Br) para uso como detector de radiação. Foram investigadas as propriedades detectoras desses cristais, excitando-os com radiação gama no intervalo de energia de 511 keV a 1333 keV. O cristal foi crescido pela técnica vertical de Bridgman.

Palavras-chave: cintilador, crescimento de cristais, detectores de radiação.

1. INTRODUÇÃO

Cintiladores são materiais sólidos, líquidos ou gasosos capazes de produzir luz quando a radiação ionizante dissipa sua energia em seu meio. O primeiro material sólido a ser usado como detector de partículas foi um cintilador, por Rutherford, em 1910, em seus experimentos de espalhamento alfa. Em seu arranjo experimental, partículas alfa incidiam sobre um alvo de sulfeto de zinco ativado com prata e produziam cintilações, as quais foram contadas com a ajuda de um microscópio. [1]

O uso de cintiladores tornou-se comum pela diversidade de materiais que apresentam a propriedade de cintilação. Pode-se encontrar provavelmente um tipo de cintilador adequado a cada tipo de radiação, bem como tipos de cintiladores que atendem às aplicações de vários tipos de radiação. Cintiladores funcionam a partir da absorção da radiação incidente, emitindo vários fótons menos energéticos e gerando uma luminescência proporcional à energia absorvida. Devido a quantidade de luz produzida no cintilador ser muito pequena, é difícil quantificá-la diretamente, sendo necessário acoplar estes materiais a fotosensores para gerar

sinal elétrico. Os principais fotosensores são: fotomultiplicadora, fotodiodo e CCD (dispositivo de carga acoplada). [1,2,3]

Os detectores cintiladores sólidos comumente utilizados nas medidas das radiações ionizantes são os cristais inorgânicos [4,5,6,7], cristais orgânicos e plásticos. Dentre esses os de maior importância são os cristais inorgânicos por possuírem propriedades de alta densidade e geralmente são bons conversores da energia da radiação ionizante em luz [3] isto é, possuem alto rendimento quântico de conversão.

Nos cristais inorgânicos o processo de cintilação está relacionado com a estrutura eletrônica do cristal, mais do que propriamente com os átomos componentes. Os elétrons se dispõem em duas bandas: banda de valência, em que estão os elétrons ligados à rede cristalina, e banda de condução onde estão elétrons livres para condução elétrica. Absorção de energia de uma partícula incidente leva elétrons da banda de valência à banda de condução, deixando uma lacuna na banda de valência. A volta de um elétron à banda de valência, preenchendo assim uma lacuna, resulta em emissão de luz. [1,3]

Pequenas quantidades de impureza são adicionadas aos cristais, com níveis de energia intermediários entre banda de valência e banda de condução. Dessa forma são criados sítios de impureza que atraem elétrons e buracos gerados pela passagem de radiação ionizante, de modo que os próprios sítios são ionizados. O material constituinte da impureza é chamado de ativador ou dopante. Ao se desexcitar, este emite os fótons característicos do processo de cintilação. Os materiais que apresentam estas propriedades são empregados como detectores de radiação.

Dentre os cristais inorgânicos, os mais utilizados como cintiladores são constituídos de metais alcalinos, em particular iodetos alcalinos [1,2,8]. Os cristais inorgânicos têm sido objeto de estudo para serem utilizados como sensores de radiação, desde a década de 50 [8]. Desde então, vários materiais inorgânicos têm sido estudados em diversos campos da ciência e engenharia. 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 adequados para medidas de partículas de diferentes LTEs (Transferência Linear de Energia). Para aceleradores de partículas de energia alta 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 1m^3 [9]. Portanto, devido a 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 o seu custo seja exequível. Estas necessidades tornam os cristais baseados em CsI promissores para essas aplicações 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 [10]. A matriz de CsI é pouco higroscópica, possui número atômico alto, é de fácil manuseio, e tem custo relativamente baixo.

Recentemente, resultados promissores vêm sendo observados para o cristal de CsI dopado com Br para sua utilização como detector de radiação.[11,12,13] No entanto, muitos estudos são ainda necessários para avaliar o melhor desempenho para essa aplicação. Em física nuclear e física de energias altas, tem havido muito interesse em cintiladores com tempo de decaimento curto, densidade alta, rendimento de luz alto e resistência mecânica alta, para aplicação como sensores de radiação ionizante [6,7]. No intuito de encontrar uma combinação que mantenha o cristal com rendimento de luz competitivo com relação a outros cristais e aumente a resistência mecânica observa-se a tendência de se estudar novos dopantes para serem incorporados a matriz de CsI. Neste trabalho, foi estudado o dopante bromo (Br).

O objetivo do trabalho foi o desenvolvimento de cristais cintiladores inorgânicos em matriz de CsI utilizando como elemento dopante o bromo (Br) para uso como detectores de radiação. Foi estudada a concentração molar (10^{-1}) do elemento dopante e as propriedades detectoras desses cristais, excitando-os com radiações gama no intervalo de energia de 511 keV a 1333 keV. Foi crescido cristal de CsI puro para fins de comparação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os cristais de iodeto de cério ativados com bromo (CsI:Br) foram crescidos pela técnica de Bridgman.[14,15]. A primeira etapa de um processo de crescimento de cristais, por fusão, após a escolha da técnica de crescimento, é a construção e a calibração do forno. O forno de Bridgman utilizado neste trabalho foi construído para trabalhos anteriores com outros cristais haleto alcalinos. No processo de crescimento de cristais pela técnica de Bridgman, vários são os parâmetros envolvidos, entre eles, a velocidade de crescimento, o perfil de temperatura do forno, a limpeza dos materiais, a configuração geométrica e o material de que é feito o cadinho são os mais importantes.

Antes do início do crescimento dos cristais foi estudado o perfil de temperatura do forno identificando com segurança as duas zonas de temperatura do forno, a saber: zona quente e zona fria. Para controle da temperatura do forno foi utilizado um controlador-temporizador de temperatura com microcontrolador e um sensor termopar de cromel-alumel tipo K. A potência máxima do forno foi 1500 W.

Para a obtenção de cristais de boa qualidade, estabilidade térmica e mecânica são indispensáveis. Flutuações térmicas ou mecânicas podem produzir super-resfriamentos localizados, levando a um crescimento irregular do cristal. Tensões mecânicas devido a

contrações e expansões térmicas podem ser reduzidas selecionando-se um cadinho adequado. Foi utilizado o quartzo, como material, na confecção dos cadinhos no processo de crescimento de cristais, por este obedecer aos seguintes fatores: (a) ser térmico e mecanicamente estável até pelo menos 100° C acima do ponto de fusão do material a ser cristalizado, (b) ser quimicamente inerte ao material fundido e não influenciar as propriedades do cristal, (c) ser resistente à atmosfera onde é realizado o crescimento do cristal, (d) ser resistente às mudanças de temperatura e ao mesmo tempo ter baixa condutividade térmica em gradientes de temperatura elevados.

Os cadinhos foram submetidos a uma constrição em sua parte central superior, onde foram colocados pequenos cilindros de quartzo de diâmetro um pouco menor que o diâmetro interno dos cadinhos, os quais ficaram retidos à altura da constrição para facilitar o selamento, dos mesmos, por solda de oxi-acetileno. A outra extremidade dos cadinhos foi moldada numa forma cônica, para que o núcleo inicialmente formado nesta região possa servir de orientação para o crescimento do cristal.

O grau de limpeza dos materiais é uma exigência importante requerida na técnica de crescimento de cristais, pois é fundamental que a superfície das paredes internas dos cadinhos estejam isentas de qualquer impureza. Nesse sentido, os cadinhos foram mergulhados em uma solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro a 1%) por aproximadamente 4 h e enxaguados em água destilada. A seguir foram colocados em uma solução de HF a 5% por 20 minutos com a finalidade de retirar completamente as impurezas adsorvidas na parede do cadinho; este tempo não deve ser ultrapassado para não comprometer a qualidade do quartzo pelo ataque excessivo do HF. Após sucessivos enxagues com água destilada os tubos foram mergulhados em água deionizada por 30 minutos. Terminado o processo de lavagem os cadinhos foram envolvidos em papel alumínio e colocados em estufa à 120° C para secagem.

Na etapa seguinte o cadinho foi posicionado na linha de vácuo de 10^{-6} mbar e temperatura de 500° C por 6 h. Este procedimento teve a finalidade de minimizar o problema da aderência do cristal nas paredes do cadinho, pois diminui consideravelmente a umidade residual, removendo também eventuais impurezas que possam estar aderidas, podendo estas interferir no processo de crescimento dos cristais. A Fig. 1 mostra o esquema de tratamento térmico dos cadinhos acoplados ao sistema de vácuo.

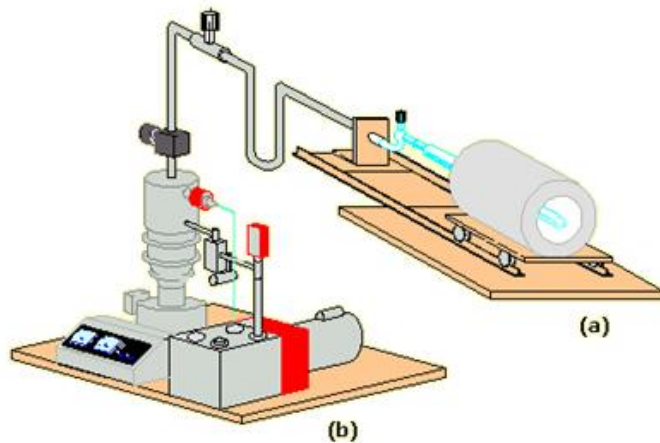


Figura 1: Esquema de tratamento térmico dos cadinhos e de desumidificação dos sais de partida (a) acoplados ao sistema de vácuo (b).

Após as etapas anteriormente descritas foi iniciado o crescimento dos cristais pela técnica de Bridgman, utilizando-se o forno de duas zonas (quente e fria).

Finalizado o processo de crescimento dos cristais, os mesmos foram cortados com serra de disco diamantado (Buehler ISOMET 11-1180). O corte foi realizado lentamente, evitando-se choques mecânicos.

Para se obter uma boa qualidade no polimento dos cristais, todo o trabalho foi realizado numa sala com umidade relativa do ar baixa, e a limpeza deve ser a melhor possível, já que praticamente qualquer tipo de contaminante pode riscar a superfície em polimento. Após o corte os cristais foram polidos com etileno glicol p.A. ($C_2H_6O_2$). As superfícies laterais foram deixadas sem polimento para melhorar a reflexão interna. Na utilização desses materiais como detectores de radiação 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.

A transparência é um fator crítico para cintiladores, uma vez que o fóton emitido, com energia na região do visível, precisa ser transportado de maneira eficiente para o fotosensor. A transparência pode ser avaliada por uma medida direta de transmissão de luz no comprimento de onda de cintilação. Nesse sentido foram efetuados ensaios de transmitância em amostras de cristais CsI:Br com concentração de 10^{-1} M utilizando-se um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu UV 1601 PC). O sistema de medidas será basicamente uma fonte de luz, um monocromador e um detector. Entre estes dois elementos, posiciona-se a amostra.

A região espectral de abrangência foi de 190 nm a 1100 nm, e o comprimento do caminho óptico foi de 10 mm. Os espectros de transmissão óptica foram obtidos da comparação entre dois feixes: um que atravessa a amostra e o outro que atravessa um padrão; neste trabalho foi

utilizado o ar. Nessas medidas foi obtida a transmitância da amostra em função do comprimento de onda da radiação. As mesmas medidas foram efetuadas para o cristal CsI puro para fins de comparação.

Foram efetuados estudos da resposta de detecção dos cristais quando submetidos à radiação gama do ^{60}Co , ^{22}Na , ^{65}Zn e ^{137}Cs . Nessa etapa, os cristais foram usinados, polidos e acoplados diretamente ao tubo fotomultiplicador bi-alcalino (modelo RCA 8575, 21 pinos) usando-se graxa de silicone (Dow Corning) de viscosidade de 0,5 McStokes como interface óptica. Os lados do cristal os quais não estavam em contato com o fotosensor foram recobertos em várias camadas com fita teflon para assegurar boa reflexão de luz. As fontes radioativas foram posicionadas no centro da face superior do cristal. Os módulos eletrônicos utilizados para o tratamento dos sinais provenientes do tubo fotomultiplicador foram os seguintes: pré-amplificador (Ortec modelo 276), amplificador (Ortec modelo 450), fonte de alta tensão (Ortec 556), analisador multicanal (ADCAM Ortec modelo 918A), osciloscópio Phillips (PM3295A 400MHz) e microcomputador Pentium III.

A capacidade de resolução energética do sistema detector-fotosensor, expressa percentualmente, foi determinada pela razão entre a largura total à meia altura (FWHM) e a respectiva energia do fotopico. A resolução energética do cristal de CsI:Br e do cristal CsI puro acoplados ao tubo fotomultiplicador foi determinada utilizando-se fontes de radiação gama, com energias no intervalo de 511 keV a 1333 keV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 2 é mostrado o cristal CsI:Br com concentração 10^{-1} M crescido pela técnica de Bridgman. Os cristal crescido apresentou 50 mm de comprimento e 20 mm de diâmetro. O tempo total de crescimento foi de 120 horas.

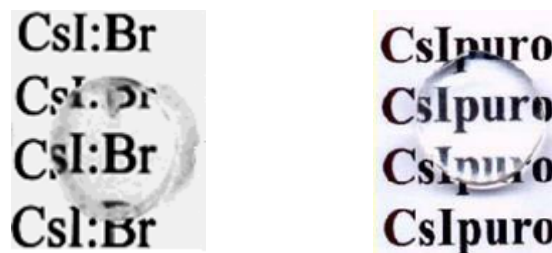


Figura 2: Cristal de CsI:Br e cristal CsI puro obtidos por meio da técnica de Bridgman.

A Fig. 3 mostra as curvas de transmitância dos cristais de CsI puro e CsI:Br 10^{-1} M.

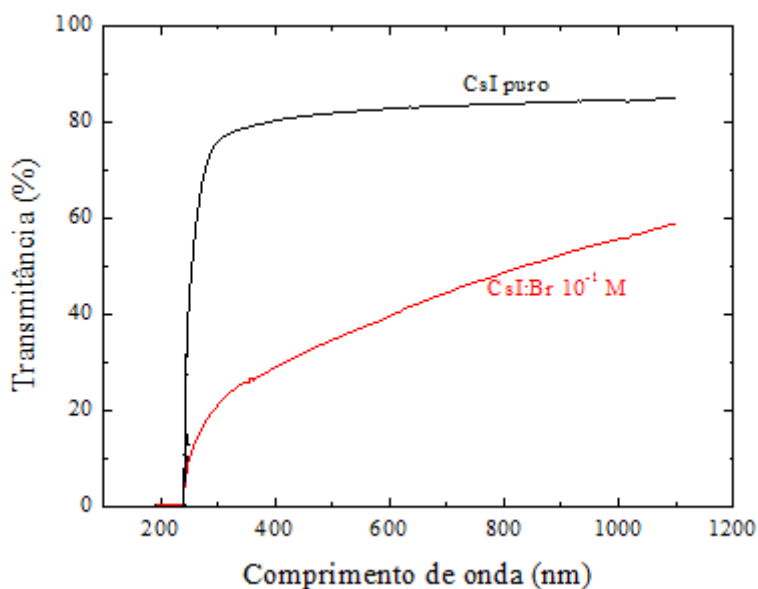


Figure 3: Curvas de transmitância em função do comprimento de onda para os cristais CsI puro e CsI:Br 10^{-1} M com espessuras de 10 mm.

A transmitância óptica do cristal CsI:Br 10^{-1} M foi de aproximadamente 60% para comprimento de onda de 1100 nm e praticamente zero para comprimentos de onda abaixo de 240 nm. Observou-se diminuição significativa da transmitância em relação ao cristal CsI puro. A diminuição dos valores de transmitância na curva de CsI:Br, pode ser atribuída a absorvância do Br introduzido na rede cristalina.

Os espectros apresentados nas Fig. 4 e Fig. 5 ilustram os resultados da espectroscopia gama para as radiações do ^{137}Cs (662 keV), ^{22}Na (511 keV e 1275 keV), ^{60}Co (1173 keV e 1333 keV) e ^{65}Zn (1115 keV) obtidos com o cristal de CsI:Br 10^{-1} M e cristal puro acoplados ao tubo fotomultiplicador.

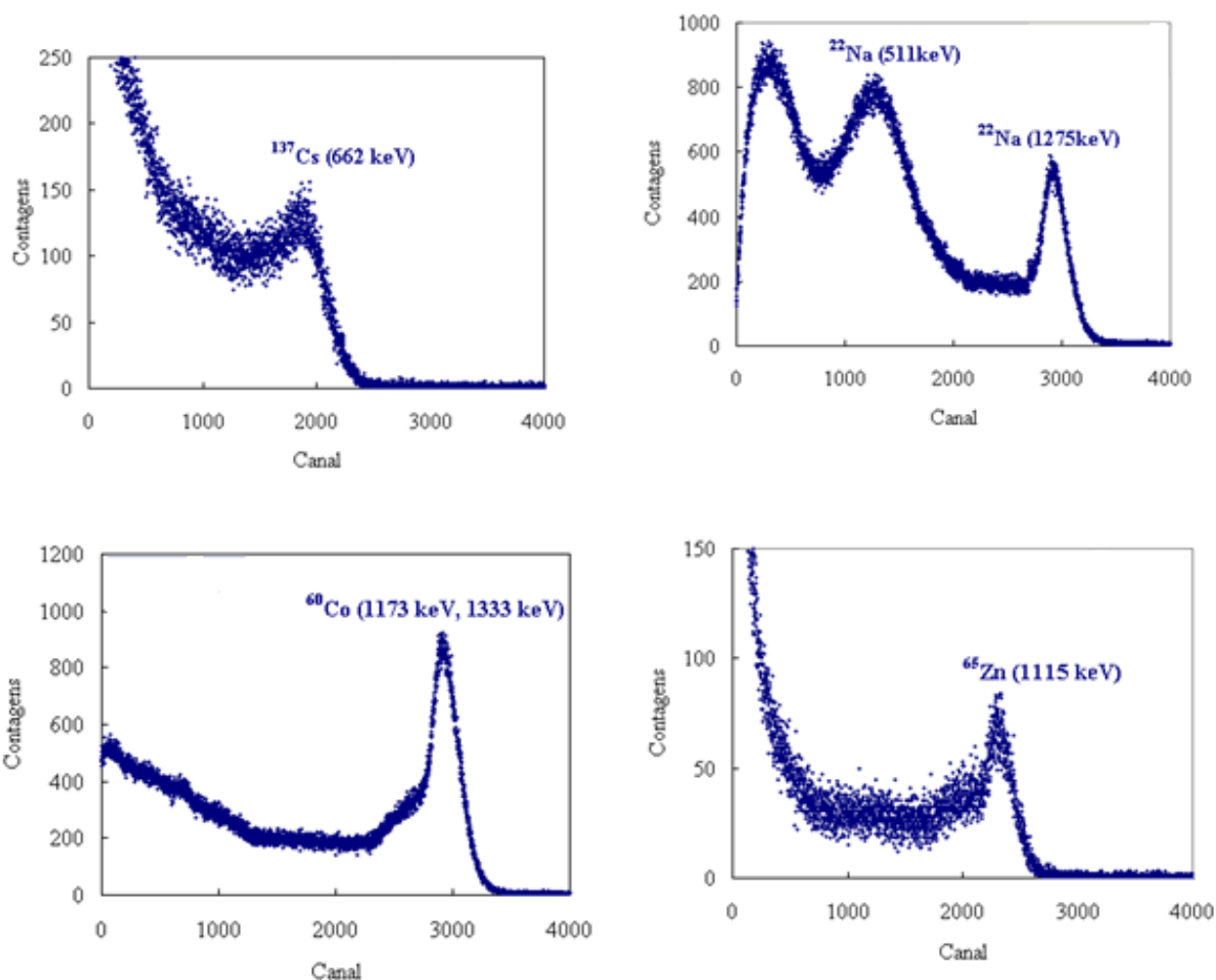


Figura 4: Espectros obtidos para a radiação do ^{137}Cs , ^{22}Na , ^{60}Co e ^{65}Zn com o cristal CsI:Br 10^{-1} M.

As resoluções percentuais dos cristais CsI:Br e CsI puro acoplados à fotomultiplicadora em função da energia da radiação gama, no intervalo de 511 keV a 1333 keV, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados da resolução percentual em função da energia da radiação gama para os cristais de CsI puro e CsI:Br.

Fonte Radioativa	Energia (keV)	Cristal CsI:Br 10^{-1} M Resolução (%)	Cristal CsI puro Resolução (%)
^{22}Na	511	49,1	51,4
^{137}Cs	662	22	41,2
^{65}Zn	1115	11,2	14,1
^{60}Co	1173, 1333	9,3	11,1
^{22}Na	1275	9,1	8,7

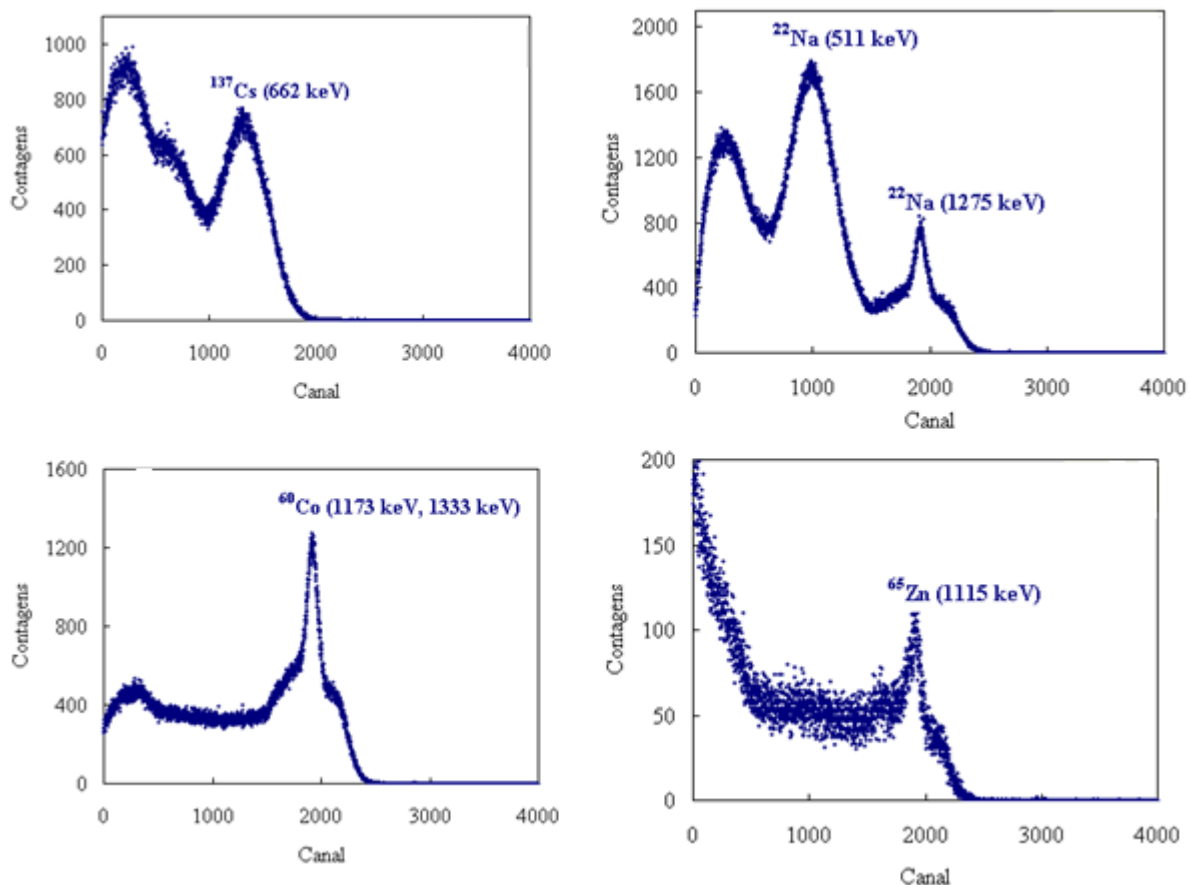


Figura 5: Espectros obtidos para a radiação do ^{137}Cs , ^{22}Na , ^{60}Co e ^{65}Zn com o cristal CsI puro.

O cristal de CsI:Br dopado com 10^{-1} M de Br, apresentou resolução mensurável à radiação gama no intervalo de energia estudado, 511 keV a 1333 keV. Ainda que esses valores sejam inferiores aqueles apresentados por cristais cintiladores convencionais como o iodeto de sódio dopado com tálio (NaI:Tl) e o iodeto de cério dopado com tálio (CsI:Tl), para aplicações em que a energia do radioisótopo é conhecida a resolução obtida para o cristal de CsI:Br é satisfatória.

4. CONCLUSÕES

A técnica de Bridgman vertical utilizada neste trabalho para o crescimento dos cristais CsI:Br e CsI puro mostrou-se bastante adequada. Devido ao processo de crescimento de cristais ocorrer em cadinhos selados permitiu um controle mais rigoroso da perda de dopantes voláteis (como bromo), bem como da pureza dos cristais obtidos.

Os cristais de CsI:Br e CsI puro apresentaram qualidades ópticas adequadas. O cristal crescido com concentração de 10^{-1} M apresentou uma diminuição significativa no valor de transmitância comparado ao CsI puro. Os cristais CsI:Br 10^{-1} M apresentaram resposta à

radiação gama mostrando espectros com fotopicos definidos.

Os resultados mostraram a viabilidade da utilização dos cristais desenvolvidos neste trabalho para aplicação como detector de radiação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. N. Tsoufanidis, *Measurement and Detection of Radiation*, New York, N.Y.: Harper & Row (1983).
2. C.F.C. Delaney, E.C. Finch, *Radiation Detectors, Physical principles and applications*, Clarendon Press, Oxford (1992).
3. G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 4rd edition, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (2010).
4. R. Novoiny, “Inorganic scintillators—a basic material for instrumentation in physics”. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **v.537**, pp. 1-5 (2005).
5. The 6th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. Chamonix, France. September 16-21, (2001).
6. The 7th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. Valencia, Spain. September 08-12, (2003).
7. The 8th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. Crimea, Ukraine. September 19-23, (2005).
8. J.B. Birks, *The theory and practice of scintillation counting*. New York, Pergamon, (1964).
9. M.Ishii and M. Kobayashi, “Single crystals for radiation detectors”, *Prog. Cristal Growth and Charact. of Materials*, **v.23**, pp. 245-311 (1992).
10. B.G. Zaslavsky, A.M. Vasetsky, A.M. Kudin, V.Y. Gres, T.A. Shpilinskaya, T.A. Charkina, L.V. Kovaleva, A.I. Mitchkin, A.N. Boyarintsev, S.Y. Sumarokov, “Scintillation and mechanical properties of CsI(Tl,Br) crystals pulled from melt”. *Journal of Crystal Growth.*, **v.212**, pp. 751-754 (2001).
11. M.C.C Pereira, T.M. Filho, M.M. Hamada, “Development of crystals based on cesium iodide for measurements of gamma radiation and alpha particles”. *Nukleonika (Druk)-International Journal of Nuclear Research*, **v.54**, pp. 151-155 (2009).
12. M.C.C Pereira and T.M. Filho, “Scintillation Characteristics of CsI crystal doped Br under gamma and alpha particles excitation”. *Materials Sciences and Applications*, **v.05**, pp. 368-377 (2014).
13. L. Swiderski, M. Mosynsku, A.Nassalski, A. S. Kazuch, W. Czarnacki, W. Klamra and V.A. Koslov, “Scintillation properties of undoped CsI and CsI doped with CsBr”, *IEEE Trans. Nucl. Science.*, **v.55**, pp. 1241-1245, (2008).
14. P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* 1925, 60, 305; Brice, J. C.; “*Crystal Growth Processes*”, p. 295 (1986).
15. P.W. Bridgman, *The Thermodynamics of electrical phenomena in metals and a condensed collection of thermodynamic formulas*. Dover publications Inc., New York, U.S.A (1961).