

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS E CINTILADORAS DO CRISTAL CsI ATIVADO COM BROMO CRESCIDO PELA TÉCNICA DE BRIDGMAN

Maria da Conceição Costa Pereira e Margarida Mizue Hamada

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil
macoper@net.ipen.br**RESUMO**

Neste trabalho descreve-se a obtenção de cristal de iodeto de céσιο (CsI), dopado com brometo de céσιο (CsBr), utilizando-se a técnica de Bridgman. Para avaliar o cristal obtido foram efetuadas medições de transmitância óptica e medições do espectro de emissão de luminescência para a radiação gama. Medições de transmitância foram realizadas para o cristal CsI puro para comparação com o cristal CsI:Br. Medições de luminescência foram efetuadas para o CsI puro, CsI:Tl objetivando a comparação com o cristal CsI:Br. Os estudos das propriedades ópticas e das características de luminescência dos cristais de CsI:Br fornecem informações fundamentais para o desenvolvimento de detectores de radiação.

Keywords: crystal growth, crystal scintillator, radiation detectors.

I. INTRODUÇÃO

Os cintiladores são materiais capazes de produzir luz quando a radiação ionizante dissipa sua energia em seu meio. Devido a existência de diferentes tipos de cintiladores, os mesmos foram classificados em três grupos, em função das suas características físico-químicas, a saber: cintiladores inorgânicos, orgânicos e gasosos. Dentre os cristais inorgânicos, os mais utilizados como cintiladores são constituídos de metais alcalinos, em particular iodetos alcalinos [1]. Os cristais inorgânicos têm sido objeto de estudo para serem utilizados como sensores de radiação, desde a década de 50 [2]. Desde então, vários materiais inorgânicos têm sido estudados em diversos campos da ciência e engenharia. Com o desenvolvimento de aceleradores de partículas de energias diferentes, depara-se com a necessidade de desenvolver novos materiais que sejam adequados para medidas de partículas de diferentes LTEs (energia de transferência linear). Em física nuclear e física de alta energia, recentemente tem havido muito interesse em cintiladores com tempo de decaimento curto, densidade alta e rendimento de luz alto, para aplicação como sensores de radiação ionizante [3,4].

A radiação ionizante abrange amplo espectro de energia e variados tipos de interações com a matéria. Como consequência, cada detector tem o seu campo de utilização

delimitado pelo tipo de radiação, intervalo de energia e características de sua resposta física. Dentre os diferentes detectores, os cintiladores atendem às diversas necessidades no campo de detecção de radiação [5,6].

Estas necessidades tornam os cristais baseados em CsI promissores para essas aplicações. A matriz de CsI é pouco higroscópica, possui número atômico alto e é de fácil manuseio.

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver cristais baseados em iodeto de céσιο (CsI), dopados com brometo de céσιο (CsBr), utilizando-se a técnica de Bridgman. Para avaliar o cristal desenvolvido, foram efetuadas medições de transmitância óptica e medições de espectros de emissão de luminescência para a radiação gama. Cristais de CsI puro e dopado com tálio foram crescidos pela técnica de Bridgman, com a finalidade de comparação.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O crescimento de cristais de CsI, dopados com bromo e CsI puro, foi efetuado utilizando-se a técnica de Bridgman [7,8]. Esta técnica está baseada no processo de cristalização normal e permite o controle do regime de super-resfriamento de tal forma 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, 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 a razão molar $[Br]/[CsI] = 10^{-2}$. A seguir o sal de CsI e o ativador bromo foram submetidos ao processo de purificação em vácuo de $(10^{-6}$ mbar) e temperatura de 200°C por 3 h com a finalidade de remover a água residual. Terminada a purificação, efetuou-se o selamento do tubo de quartzo por meio de uma solda 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 foi posicionado na zona quente do forno, e fundido à temperatura de 650°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 $1\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$. A temperatura foi rigorosamente controlada utilizando-se um 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. Para o crescimento de cristais de CsI puro, foi empregado o mesmo procedimento descrito acima.

Finalizada a etapa de crescimento dos cristais de CsI:Br e CsI puro, foram verificadas 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 a esses critérios de seleção foram retirados do tubo e passaram a etapa seguinte: usinagem e polimento.

Os cristais foram cortados com serra de disco diamantado (ISOMET 11-1180 Low Speed Saw). O corte foi feito lentamente, evitando-se choques mecânicos. Em seguida, foram polidos com etileno glicol P.A. ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), 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.

As propriedades ópticas foram determinadas por meio de ensaios de transmitância em amostras de cristal de CsI:Br e CsI puro, utilizando-se um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu UV 1601 PC). A região espectral de abrangência foi de 190 nm a 1100 nm, e o comprimento do caminho óptico foi de 2 mm. Nessas medidas obtém-se a transmitância da amostra, em função do comprimento de onda da radiação.

Os espectros de emissão de luminescência para os cristais cintiladores CsI:Br, CsI puro e CsI:TI foram determinados por meio de um sistema que consiste basicamente de uma fonte radioativa de ^{60}Co colocada em frente ao cristal cintilador. A emissão de luz do cintilador é filtrada por um monocromador (marca JASCL, modelo FP550A) com resolução de 20 nm que por sua vez, está acoplado opticamente à fotomultiplicadora de janela de quartzo (H3378-51, Hamamatsu) que converte os pulsos de luz provenientes do cintilador em impulsos elétricos que serão analisados pelo sistema constituído de um pré-amplificador, um amplificador e um contador de pulsos associado a um cronômetro. A determinação do espectro de emissão do cintilador foi feita ajustando um determinado comprimento de onda no monocromador e efetuando as contagens de pulsos em presença da fonte de radiação, e assim sucessivamente para vários comprimentos de onda dentro de uma faixa definida no intervalo de 200 nm a 700 nm.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 mostra um cristal de CsI:Br com razão molar $[Br]/[CsI] = 10^{-2}$ crescido utilizando-se a técnica de Bridgman. Este cristal tem 15 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro.

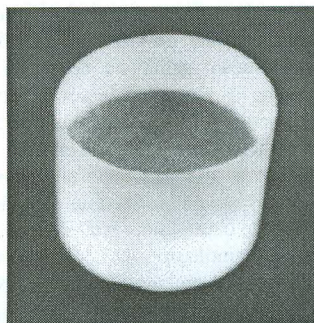


Figura 1. Cristal de CsI:Br crescido pela técnica de Bridgman.

A Fig. 2 mostra as curvas de transmitância dos cristais de CsI puro e CsI:Br com concentração de 10^{-2}M . A transmissão óptica do cristal CsI puro foi de 85% para comprimento de onda de 1100 nm caindo praticamente ao nível de zero para comprimentos de onda abaixo de 240 nm. O cristal CsI:Br apresentou comportamento similar ao CsI puro, com aproximadamente 80% para comprimento de

onda de 1100 nm e praticamente zero para comprimentos de onda abaixo de 240 nm. A qualidade de transparência do cristal CsI:Br desenvolvido neste trabalho, quando comparado ao cristal puro apresenta bons resultados, cujos valores estão de acordo com os apresentados na literatura [9].

A diminuição dos valores de transmitância na curva de CsI:Br pode ser atribuída a absorvância do Br introduzido na rede cristalina. Transmitância superior à 70% foi observada para comprimentos de onda acima de 400 nm, que corresponde a área de sensibilidade da eficiência quântica das fotomultiplicadoras e fotodiodos.

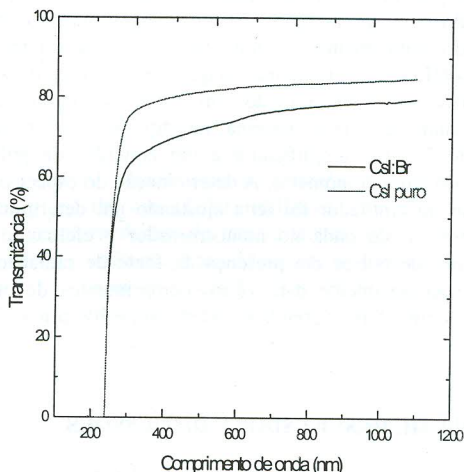


Figura 2. Curvas de transmitância em função do comprimento de onda para os cristais CsI puro e CsI:Br com espessura de 2 mm.

Os espectros de luminescência em função do comprimento de onda para o cristal CsI puro, o cristal CsI:Br com concentração de 10^{-2} M e cristal CsI:Tl excitados com radiação gama da fonte de ^{60}Co são apresentados na Fig. 3. Como pode ser observado nessa figura, o comprimento de onda de máxima emissão de luminescência é característico para cada cristal.

A intensidade de luminescência no comprimento de onda de 320 nm corresponde a máxima emissão luminosa do cristal CsI puro, cujo valor está de acordo com a literatura [10]. A cintilação do cristal CsI puro é característica do material em sua forma pura. No espectro de luminescência para o cristal CsI:Br, verifica-se um pico de máxima emissão luminosa no comprimento de onda de 430 nm, com uma intensidade muito maior quando comparado ao CsI puro. O deslocamento de pico de máxima emissão luminosa e o aumento da intensidade provavelmente são devidos à presença de íons de bromo no cristal. O pico de luminescência ao redor de 500 nm observado no espectro para o cristal CsI:Tl, está de acordo com aqueles obtidos por Hamada e col. [11] e é atribuído à presença dos íons Tl no cristal, 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 [10].

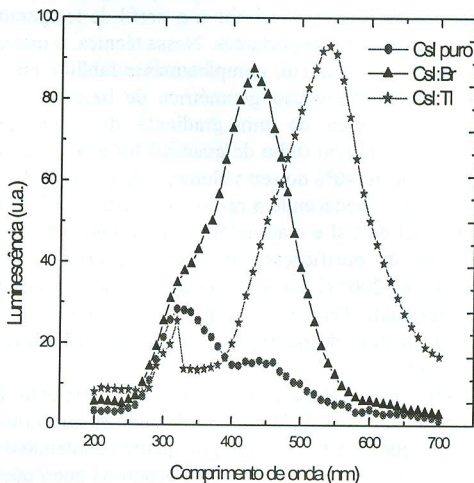


Figura 3. Espectros de luminescência para os cristais de CsI puro, CsI:Br e CsI:Tl utilizando radiação gama do ^{60}Co .

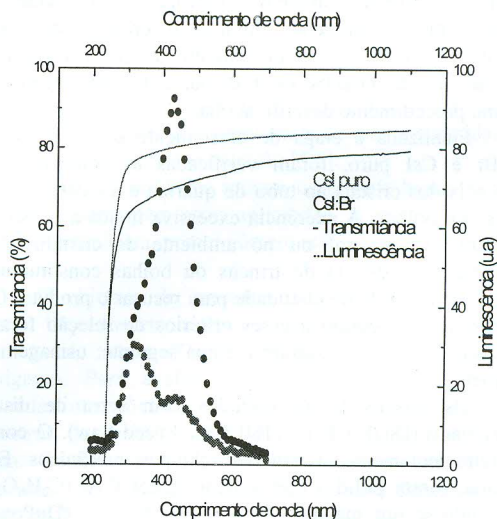


Figura 4. Espectros de luminescência e transmitância em função do comprimento de onda para os cristais CsI:Br e CsI puro.

Os aspectos cristalográficos estão intimamente correlacionados com a qualidade de transparência do cristal, sendo que a transmissão não está propriamente

correlacionada com a espessura do cristal, por ser provavelmente mais dependente da qualidade do polimento da superfície [12]. A Fig. 4 apresenta resultados que indicam a existência de uma adequada sobreposição entre a capacidade de transmitância do cristal CsI:Br e a sua região de luminescência. A transmitância óptica no intervalo de comprimento de onda de luminescência foi aproximadamente 72%.

IV. CONCLUSÕES

O estudo realizado mostrou que cristais de CsI:Br crescidos pela técnica de Bridgman apresentam qualidades ópticas adequadas.

A análise dos espectros de luminescência e transmitância em função do comprimento de onda mostrou uma sobreposição adequada entre a curva de luminescência e a transmitância garantindo, deste modo, que o cristal é praticamente transparente à sua própria cintilação, o que demonstra a viabilidade de utilização de cristais de CsI:Br como detectores de radiação em diversas áreas tais como: medicina nuclear, imageador médico, meio ambiente, física nuclear, física de alta energia, astrofísica, geofísica, indústria e inspeção de segurança.

REFERÊNCIAS

- [1] TSOULFANIDIS, N. **Measurement and Detection of Radiation**. New York, N.Y.; Harper & Row, 1983.
- [2] BIRKS, J.B. **The theory and practice of scintillation counting**. New York, Pergamon, 1964.
- [3] DERENZO, S. E.; WEBER, M.J. Prospects for first-principle calculations of scintillator properties. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. A422, p.111-118, 1999.
- [4] The 6th International Conference on Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications. September 16-21, 2001. Chamonix, France.
- [5] ISHII, M; KOBAYASHI, M. Single crystals for radiation detectors. **Prog. Cristal Growth and Charact. of Materials**. V.23, p.245-311, 1992.
- [6] KNOLL,G.F. **Radiation Detection and Measurement**. 2.ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1989.
- [7] LAWSON, W.D.; NIELSEN, S. **Preparation of single crystals**. London: Butterworths Scientific Publications, 1958.
- [8] TARJÁN, I.; MÁTRI, M. **Laboratory Manual on Crystal Growth**. Budapest.: Akadémiai Kiadó, 1972.
- [9] BRITVICH, G.I.; BRITVICH, I.G.; VASILCHENKO, V.G.; LISHIN, V.A.; OBRAZTSOV, V.F.; POLYAKOV, V.A.; SOLOVJEV, A.S.; RYZHIKOV, V.D. New Heavy scintillating materials for precise heterogeneous calorimeters. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v.A469, p.77-88, 2001.
- [10] HAMADA, M.M.; NUNOYA, Y.; KUBOTA, S.; SAKURAGI, S. Suppression of the slow emission component in pure CsI by heat treatment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. A365,p.98-103, 1995.
- [11] HAMADA, M.M.; COSTA, F.E.; PEREIRA, M.C.C.; KUBOTA, S. Dependence of scintillation characteristics in the CsI(Tl) crystal on Tl⁺ concentrations under electron and alpha particles excitations. **IEEE Transaction on Nuclear Science**, vol 48(1), 2001.
- [12] VIEHMANN, W.; ARENS, J.F. Optical transmission measurements on monocrystalline and polycrystalline cesium iodide. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.A116, p.283-295, 1974.

ABSTRACT

This paper describes a methodology to grow Cesium Iodide crystal (CsI), doped with Cesium Bromide (CsBr), using the Bridgman technique. To evaluate the crystal obtained [CsI(Br)], systematic measurements of optical transmittance and luminescence emission spectrum by gamma radiation were carried out. Transmittance measurements of the pure CsI crystal were accomplished to compare with those of the CsI(Br). The luminescence emission spectra of both crystals, pure CsI and CsI doped with Tl [CsI(Tl)], were also compared. The studies of the optical properties and the luminescence characteristics of the CsI(Br) crystal give fundamental information to the radiation detector development.