

CRESCIMENTO DE CRISTAIS BASEADOS EM IODETO DE CÉSIO(CsI) PARA APLICAÇÃO COMO DETECTORES DE RADIAÇÃO

Vinicius Cavarge Cortese, Maria da Conceição Costa Pereira e Margarida Mizue Hamada

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

RESUMO

O presente trabalho descreve a metodologia do crescimento de cristais de CsI puro e dopados com Tl e Br desenvolvidos nos laboratórios do IPEN. Os cristais foram crescidos pela técnica de Bridgman visando sua aplicação como detectores de radiação. A técnica de Bridgman está baseada no processo de cristalização normal e permite o controle do regime de super-resfriamento tal 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. Cristais de 25mm de diâmetro e 50mm de altura uniformes e transparentes foram obtidos com reprodutibilidade. Para avaliar os cristais obtidos, medidas sistemáticas de transmitância óptica e de luminescência foram realizadas para avaliar a qualidade dos cristais obtidos.

1. INTRODUÇÃO

Os cristais inorgânicos têm sido objeto de estudo para serem utilizados como sensores de radiação, desde a década de 50 [1]. As aplicações destes sensores estendem-se em diversas áreas, tais como: medicina nuclear, imageador médico, meio ambiente, física nuclear, física de alta energia, astrofísica, geofísica, indústria e inspeção de segurança. Para aceleradores de partículas de alta energia 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 [2]. 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 [3].

A matriz de CsI é pouco higroscópica, possui número atômico alto, é de fácil manuseio, e tem custo relativamente baixo. O objetivo do presente trabalho é descrever a metodologia do crescimento dos cristais de iodeto de césio puro (CsI) e dopados com tálio (CsI:Tl) e dopados

com bromo (CsI:Br) e efetuar medições de transmitância óptica e medições de emissão de luminescência para a radiação gama.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O crescimento de cristais de CsI puro, CsI:Tl e CsI:Br foi efetuado utilizando-se forno vertical de uma polegada de diâmetro devidamente calibrado, tubos de quartzo em vácuo de 10^{-6} mbar e sal de CsI 99,99%. Os tubos de quartzo foram submetidos a uma constrição em sua parte central superior, onde foi colocado pequenos cilindros de quartzo de diâmetro um pouco menor que o diâmetro interno dos tubos, para facilitar o selamento dos mesmos por meio de uma solda de oxi-acetileno. A outra extremidade dos tubos de quartzo foi afinada, para que o núcleo inicialmente formado nesta região possa servir de orientação para o crescimento do cristal. Foi escolhido o quartzo como material do cadinho, no processo de crescimento de cristais, por este obedecer aos seguintes fatores: ser térmico e mecanicamente estável até pelo menos 100°C acima do ponto de fusão do material a ser cristalizado; ser quimicamente inerte ao material fundido e não influenciar as propriedades do cristal; ser resistente a atmosfera onde é realizado o crescimento do cristal e ser resistente às mudanças de temperatura e ao mesmo tempo ter baixa condutividade térmica em gradientes de temperatura elevados.

Os tubos de quartzo foram mergulhados em uma solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro a 1%) por 4h e enxaguados em água deionizada. A seguir foram colocados em uma solução de HF a 5% por 20min com a finalidade de retirar completamente as impurezas, este tempo não deve ser ultrapassado para não comprometer a qualidade do quartzo pelo ataque excessivo do HF. Após um novo enxague, os tubos foram mergulhados em água deionizada por 30min. Terminado o processo de lavagem, os tubos foram envolvidos em papel alumínio e colocados em estufa para secagem.

Na etapa seguinte colocou-se um dos tubos de quartzo em vácuo de 10^{-6} mbar e temperatura de 500°C por 4h. Este procedimento mostrou-se necessário para minimizar o problema da aderência do cristal nas paredes do cadinho, pois diminui consideravelmente a umidade residual; removendo também as impurezas que poderiam estar aderidas, podendo estas interferir no processo de crescimento dos cristais.

O sal de CsI foi submetido ao processo de purificação em vácuo de 10^{-6} mbar e temperatura de 200°C por 3h com a finalidade de remover a água residual. O tubo de quartzo foi preenchido em aproximadamente 40% do seu volume (calculado da extremidade afinada até a constrição feita anteriormente) com o sal de CsI e os ativadores tálio e bromo obedecendo a razão molar $[\text{Tl}]/[\text{CsI}] = 10^{-3}$ e razão molar $[\text{Br}]/[\text{CsI}] = 10^{-2}$. A seguir levou-se o conjunto à linha de vácuo até atingir 10^{-6} mbar e efetuou-se o selamento do tubo.

Após as etapas anteriormente descritas iniciou-se o crescimento dos cristais pela técnica de Bridgman,[4,5] utilizando-se o forno de duas zonas (quente e fria). O tubo de quartzo contendo o sal de CsI e os ativadores Tl e Br foi posicionado na zona quente do forno, e fundidos à temperatura de 700°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 a uma velocidade de 1mm 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, verificou-se as condições de aderência do cristal 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. Os que não atenderam a esses critérios foram reprocessados, isto é, repurificados, fundidos e crescidos. A seguir iniciou-se o tratamento térmico, transferindo-se o cristal para um tubo de quartzo limpo. Neste procedimento utilizou-se vácuo de 10^{-4} mbar e temperatura de 200°C por 3h.

Os cristais obtidos foram cortados nas dimensões de 25mm de diâmetro por 30mm de altura 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. ($C_2H_6O_2$), em uma politriz (Precision Scientific) utilizando-se tecido de algodão 100%, obtendo-se superfícies transparentes e sem riscos.

As propriedades ópticas foram determinadas por meio de ensaios de transmitância em amostras de cristal de CsI puro, CsI:Tl e CsI:Br utilizando-se um espectrofotômetro UV-visível (DMS-80 Intralab). A região espectral de abrangência foi de 190nm a 900nm, e o comprimento do caminho óptico foi de 1cm. 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 obtém-se a transmitância da amostra, em função do comprimento de onda da radiação.

Os espectros de emissão de luminescência foram determinados por meio do sistema que consiste basicamente de uma fonte radioativa colocada em frente ao cristal cintilador de CsI puro, CsI:Tl e CsI:Br. A emissão de luz do cintilador é filtrada por um monocromador (marca JASCL, modelo FP550A) com resolução de 20nm, que por sua vez está acoplado opticamente à fotomultiplicadora que converte os pulsos de luz provenientes do cintilador em impulsos elétricos que serão analisados pelo sistema de análise 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 200nm a 800nm

3. RESULTADOS

A Figura 1 mostra cristais crescidos pela técnica de Bridgman a uma taxa de 1mm h^{-1} . O tempo total de crescimento foi de 120 horas.



Figura 1. Cristais obtidos por meio da técnica de Bridgman.

As curvas de transmitância dos cristais de CsI puro, CsI:Tl e CsI:Br são apresentadas na Figura 2. 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. O cristal CsI:Tl apresentou transmitância de 83% para comprimento de onda de 1100nm e zero para comprimentos de onda abaixo de 240nm. A qualidade de transparência dos cristais CsI:Br e CsI:Tl desenvolvidos neste trabalho, quando comparado ao cristal puro apresentam bons resultados, cujos valores estão de acordo com os apresentados na literatura [6].

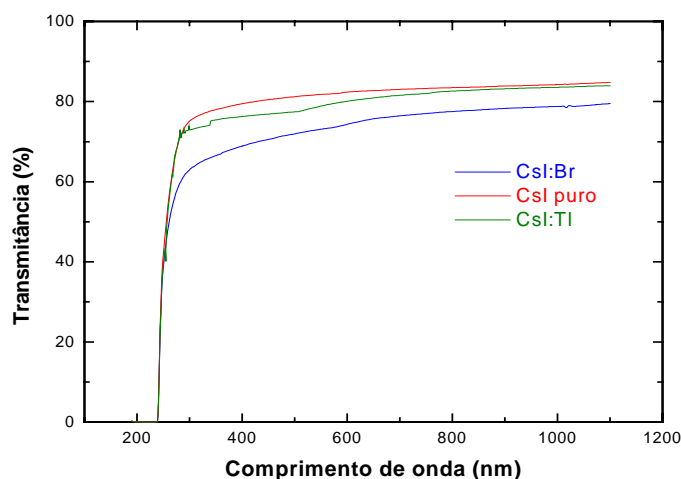


Figura 2. Curvas de transmitância em função do comprimento de onda para os cristais CsI puro, CsI:Tl e CsI:Br com espessura de 2 mm.

A diminuição dos valores de transmitância nas curvas de CsI:Br e CsI:Tl pode ser atribuída a absorvância do Br e do Tl respectivamente, introduzidos na rede cristalina. A transmitância

superior à 70% obtida para comprimentos de onda acima de 400 nm estão adequados para serem utilizados como detector de radiação.

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 com concentração de 10^{-3} M excitados com radiação gama da fonte de ^{60}Co são apresentados na Figura 3.

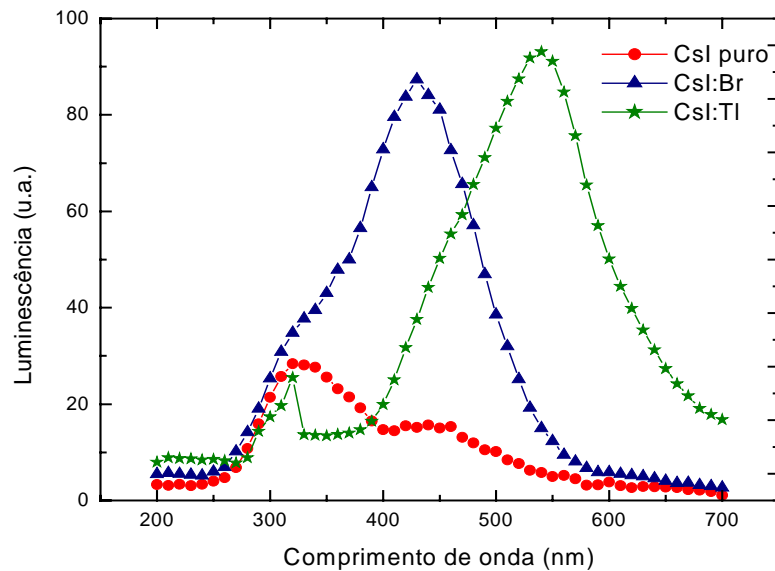


Figura 3. Espectros de luminescência para os cristais de CsI puro, CsI:Br e CsI:Tl utilizando radiação gama do Co^{60} .

Como pode ser observado na figura 3, 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 [7]. 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. Como apresentado figura 4, há uma boa sobreposição entre o pico de emissão de luminescência ao redor de 430 nm do CsI(Br) e o espectro da eficiência quântica da fotomultiplicadora. 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. [8] 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 [7]. O pico de luminescência de maior intensidade ao redor de 500 nm, torna CsI(Tl) um dos cristais mais adequado para ser acoplado ao fotodiodo (Figura 4) [2]. A transmissão óptica acima de 400 nm de 70% e os picos de luminescência ao redor de 430nm para CsI(Br) e 500 nm CsI(Tl), evidenciam a existência de uma adequada sobreposição entre a capacidade de transmitância do cristal e sua região de luminescência.

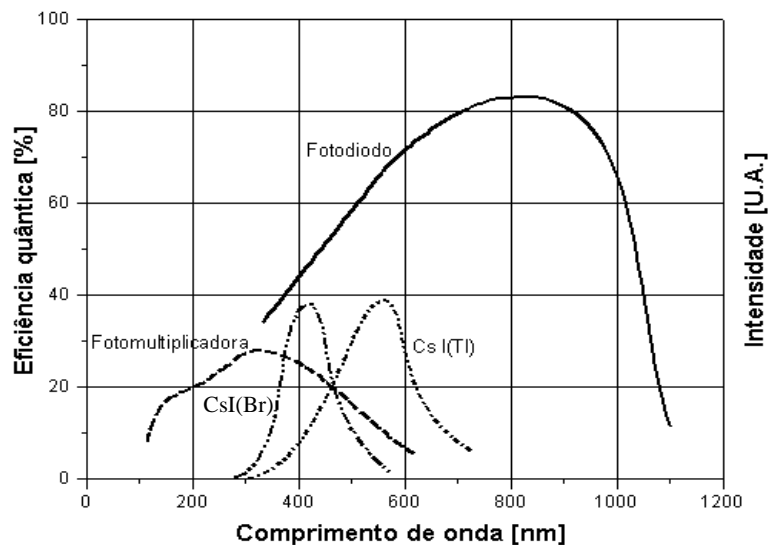


Figura 4. Espectros de eficiência quântica da fotomultiplicadora e do fotodiodo e espectros de luminescência dos cristais de CsI:Br e CsI:Tl.

4. CONCLUSÕES

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

A análise dos espectros de luminescência e transmitância em função do comprimento de onda indica a existência de uma adequada sobreposição entre a capacidade de transmissão dos cristais e a sua região de luminescência, 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 e CsI:Tl 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.

Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos a CNPq pelo auxílio concedido para o desenvolvimento do trabalho e pela concessão da bolsa PIBIC ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS

1. J.B. Birks, **The theory and practice of scintillation counting**. New York, Pergamon, 1964.
2. M. Ishii; M. Kobayashi, Single crystals for radiation detectors. *Prog. Cristal Growth and Charact. of Materials*. v.23, p.245-311, 1992.
3. B.G. Zaslavsky.; A.M. Vasetsky; A. M. Kudin; V.Yu Gres; T.A. Shpilinskaya, T.A.Charkina; L.V. Kovaleva; A.I. Mitchkin; BOYARINTSEV, 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. W.D. Lawson; S. Nielsen, *Preparation of single crystals*. London: Butterworths Scientific Publications, 1958.
5. I. Tarján; M.Mátrai, *Laboratory Manual on Crystal Growth*. Budapest.: Akadémiai Kiadó, 1972.

6. G.I.Britvich; I.G. Britvich; V.G. Vasilchenko; V.A. Lishin; V.F. Obraztsov; V.A. Polyakov; A.S. Solovjev; V.D. Ryzhikov, New Heavy scintillating materials for precise heterogeneous em-calorimeters. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v.A469, p.77-88, 2001.
7. M.M. Hamada; Nunoya; S. Kubota; S. Sakuragui, 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.
8. 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 Transaction on Nuclear Science**, vol 48(1), 2001.