BR0746356

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DESENVOLVIMENTO DE CRISTAIS BASEADOS EM IODETO DE CÉSIO PARA APLICAÇÃO COMO DETECTORES DE RADIAÇÃO

MARIA DA CONCEIÇÃO COSTA PEREIRA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:
Dra. Margarida Mizue Hamada

São Paulo
2006

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

DESENVOLVIMENTO DE CRISTAIS BASEADOS EM IODETO DE CÉSIO PARA APLICAÇÃO COMO DETECTORES DE RADIAÇÃO

IPEN
LIVRO
Nº 23313
BIBLIOTECA

MARIA DA CONCEIÇÃO COSTA PEREIRA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações.

Orientadora:
Dra. Margarida Mizue Hamada

São Paulo
2006

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

À minha querida filha Carolina
e aos meus sobrinhos Gabriel,
Aline e Vitor.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Margarida Mizue Hamada, pela orientação, incentivo e dedicação.

Ao Dr.Tufic Madi Filho do CEN/IPEN pela amizade e total apoio na realização das medidas para caracterização dos cristais como detectores de radiação.

Ao Dr. Wilson A. P. Calvo gerente do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

À M.Sc. Célia Marina Napolitano pelo apoio na realização das análises de transmitância e amizade durante todo o trabalho.

Ao Jovânio de Oliveira Santos do Laboratório de Fenômenos de Superfícies da Engenharia Mecânica /USP, que gentilmente permitiu o uso do microdurômetro.

À Dra. Elizabeth S. K. Dantas do CQMA/IPEN pelas análises de absorção atômica de chama.

À Dra. Maria José A. Armelin, pelas análises de ativação neutrônica no Reator Nuclear do IPEN.

À Dra. Icimone Braga de Oliveira pela discussões valiosas sobre crescimento de cristais.

Ao Anselmo Feher pelo auxílio constante na manutenção do sistema de vácuo.

Ao José Aurélio Bezerra do IEO/IPEN pelo trabalho primoroso na confecção dos tubos de quartzo.

Ao M.Sc. Nelson Omi por toda solicitude nos vários problemas com informática.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

Aos amigos Maria Silvia, Gilberto Carvalho, Sueli Borrely e Esperidiana Moura pelo carinho e estímulo.

Ao Edmilson Carneiro de Amorim, José Jorge Ambiel, José Aparecido Nunes, Valdir Cosmos e Vladmir Lepki funcionários do CTR, pela cooperação e solicitude.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, na pessoa do Superintendente Dr. Cláudio Rodrigues, pela oportunidade de realizar este trabalho.

SUMÁRIO

		Página
	RESUMO	iv
	ABSTRACT	v
1	INTRODUÇÃO	1
	1.1 Propósito do trabalho	3
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
	2.1 Considerações gerais sobre crescimento de cristais	5
	2.1.1 Nucleação	5
	2.1.1.1 Nucleação homogênea	6
	2.1.1.2 Nucleação heterogênea	6
	2.1.1.3 Nucleação à partir da fusão	7
	2.1.2 O crescimento de cristais e seus mecanismos	7
	2.1.2.1 Crescimento contínuo	8
	2.1.2.2 Crescimento por nucleação bidimensional	11
	2.1.2.3 Crescimento por deslocações em hélice	11
	2.1.3 Métodos e técnicas de preparação de cristais	12
	2.1.3.1 Técnica de Bridgman	14
	2.1.4 Fenômenos de segregação de impurezas em crescimento de cristais	15
	2.2 Detectores cintiladores inorgânicos	20
	2.3 Interação da radiação com a matéria	24
	2.3.1 Interação de partículas radioativas carregadas com a matéria	25
	2.3.2 Interação de raios gama e raios-X com a matéria	26
	2.3.2.1 Efeito fotoelétrico	27

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

2.3.2.2 Efeito Compton 28
2.3.2.3 Produção de pares 29
2.3.2.4 Competição entre as interações de fótons com a matéria 31
2.4 Mecanismos de luminescência em cintiladores inorgânicos 33
2.4.1 Cristais intrínsecos 34
2.4.2 Cristais extrínsecos 36

3 MATERIAIS E MÉTODOS 38

3.1 Procedimento experimental para realização de crescimento de cristais CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro 38
3.1.1 Forno de Bridgman vertical 38
3.1.2 Material de que é feito o cadinho e sua configuração geométrica 40
3.1.3 Tratamento químico e térmico dos cadinhos 41
3.1.4 Desumidificação e purificação dos sais de partida de CsI, CsBr e PbI2 41
3.1.5 Crescimento dos cristais de CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb 43
3.1.6 Tratamento térmico dos cristais 44
3.2 Usinagem e polimento dos cristais 45
3.3 Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em energia – EDXRF 45
3.4 Análise por ativação neutrônica 46
3.5 Absorção atômica 47
3.6 Microdureza Vickers 48
3.7 Ensaios ópticos 49
3.8 Difração de raios-X 50
3.9 Emissão de luminescência 50
3.10 Tempo de decaimento de luminescência 51
3.11 Caracterização dos cristais como sensores de radiação 52

4 RESULTADOS 54

4.1 Cristal de iodeto de césio ativado com chumbo e cristais de iodeto de césio ativados com bromo antes do tratamento térmico 54

4.1.1 Cristais de iodeto de césio ativados com bromo CsI:Br e ativados com chumbo CsI:Pb obtidos pela técnica de Bridgman após tratamento térmico. 54

4.1.2 Cristais CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb 55

4.2 Espectrometria de fluorescência de Raios-X por dispersão de energia - EDXRF 55

4.3 Análise por ativação neutrônica 56

4.3.1 Distribuição do dopante bromo no volume cristalino de CsI:Br 10^{-1}M 56

4.4 Absorção atômica 58

4.5 Difração de raios-X 59

4.6 Microdureza Vickers 61

4.7 Transmitância dos cristais CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro crescidos pela técnica de Bridgman 63

4.8 Emissão de luminescência 64

4.9 Determinação do tempo de decaimento de luminescência 65

4.10 Resposta dos cristais cintiladores à radiação gama 68

4.11 Resposta dos cristais cintiladores à radiação de partículas alfa 85

5 DISCUSSÃO 91

6 CONCLUSÕES 108

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 111

DESENVOLVIMENTO DE CRISTAIS BASEADOS EM IODETO DE CÉSIO PARA APLICAÇÃO COMO DETECTORES DE RADIAÇÃO

Maria da Conceição Costa Pereira

RESUMO

Cintiladores inorgânicos com tempo de decaimento de luminescência rápido, densidade alta e boa produção de luz têm sido objeto de estudos para aplicações em física nuclear, física de energias altas, tomografia nuclear e outros campos da ciência e da engenharia. Cristais de cintilação baseados em iodeto de césio (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. A concentração do elemento dopante bromo (Br) foi estudada no intervalo de $1{,}5\times10^{-1}$ M a 10^{-2} M e o elemento chumbo (Pb) no intervalo de 10^{-2} M a 5×10^{-4} M. Para avaliar os cintiladores desenvolvidos foram efetuadas medidas sistemáticas de emissão de luminescência e tempo de decaimento de luminescência para a radiação gama, ensaios de transmitância óptica, ensaios de microdureza Vickers, determinações da distribuição dos dopantes ao longo dos cristais crescidos e análise da resposta dos cristais à radiação gama no intervalo de energia de 350 keV a 1330 keV e partículas alfa provenientes de fonte de ^{241}Am com energia de 5,54 MeV. Os resultados obtidos de tempo de decaimento de luminescência para os cristais CsI:Br e CsI:Pb, no intervalo de 13 ns a 19 ns, mostraram-se promissores para medidas de alta energia. O estudo de microdureza mostrou um aumento significativo em função da concentração dos elementos dopantes, quando comparado ao cristal CsI puro, melhorando desta forma a resistência mecânica dos cristais crescidos. A validade de utilização desses cristais como sensores de radiação para medidas de radiação gama e partículas alfa, pode ser demonstrada pelos resultados da resposta à radiação.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

DEVELOPMENT OF CRYSTALS BASED ON CESIUM IODIDE FOR APPLICATION AS RADIATION DETECTORS

Maria da Conceição Costa Pereira

ABSTRACT

Inorganic scintillators with fast luminescence decay time, high density and high light output have been the object of studies for application in nuclear physics, high energy physics, nuclear tomography and other fields of science and engineering. Scintillation crystals based on cesium iodide (CsI) are matters with relatively low higroscopy, high atomic number, easy handling and low cost, characteristics that favor their use as radiation detectors. In this work, the growth of pure CsI crystals, CsI:Br and CsI:Pb, using the Bridgman technique, is described. The concentration of the bromine doping element (Br) was studied in the range of $1,5x10^{-1}$ M to 10^{-2} M and the lead (Pb) in the range of 10^{-2} M to $5x10^{-4}$ M. To evaluate the scintillators developed, systematic measurements were carried out for luminescence emission and luminescence decay time for gamma radiation, optical transmittance assays, Vickers micro-hardness assays, determination of the doping elements distribution along the grown crystals and analysis of crystals response to the gamma radiation in the energy range of 350 keV to 1330 keV and alpha particles from a ^{241}Am source, with energy of 5.54 MeV. It was obtained 13 ns to 19 ns for luminescence decay time for CsI:Br and CsI:Pb crystals. These results were very promissing. The results obtained for micro-hardness showed a significant increase in function of the doping elements concentration, when compared to the pure CsI crystal, increasing consequently the mechanical resistance of the grown crystals. The validity of using these crystals as radiation sensors may be seen from the results of their response to gamma radiation and alpha particles.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

1. INTRODUÇÃO

Os detectores de radiação são essenciais em todos os campos da energia nuclear. São dispositivos que, colocados em um meio onde exista um campo de radiação, sejam capazes de indicar a sua presença. Existem diversos processos pelos quais diferentes radiações podem interagir com o meio material utilizado para medir ou indicar características dessas radiações. Entre esses processos os mais utilizados são os que envolvem a geração de cargas elétricas, a geração de luz, a sensibilização de películas fotográficas, a criação de lacunas no material, a geração de calor e alterações da dinâmica de certos processos químicos. Detectores de radiação são constituídos de um elemento sensível à radiação e um sistema que transforma esses efeitos em um valor relacionado a uma grandeza de medição dessa radiação.

A radiação ionizante abrange amplo espectro de energia e variados tipos de interações com a matéria. Como conseqüência cada detector tem o seu campo de utilização delimitado pelo tipo de radiação, intervalo de energia e características próprias da sua resposta física. Dentre os tipos de detectores, os cintiladores atendem as diversas necessidades no campo de detecção de radiação.

Os cintiladores são materiais capazes de produzir luz quando a radiação ionizante dissipa sua energia em seu meio. Devido à 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 [1,2,3]. Os cristais inorgânicos têm sido objeto de estudo para serem utilizados como sensores de radiação, desde a década de 50 [3]. 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

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

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 $1m^3$ [4]. 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 exeqüível. 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 [5]. A matriz de CsI é pouco higroscópica, possui número atômico alto, é de fácil manuseio, e tem custo relativamente baixo.

Atualmente, dentre os cristais baseados em CsI, o cristal dopado com tálio é o mais comum, por ser um dos cintiladores de mais alta eficiência na detecção de raios gama por unidade de volume [6,7]. Ao longo dos anos os cristais de CsI:Tl têm sido ativados com tálio com concentração molar de 10^{-3}. Essa concentração foi determinada para radiação gama, nos anos 50. Recentemente, Hamada e colaboradores [8] realizaram um estudo de investigação das características de cintilação do cristal de CsI:Tl com concentrações de tálio variando de 10^{-6} a 10^{-2} M e encontraram que a concentração adequada do dopante é dependente da densidade de ionização da partícula da fonte de radiação utilizada para excitação do cristal. Gong et al. [9] estudaram as características dos cristais de CsI:Tl de diferentes procedências, os quais não apresentaram características similares quanto ao espectro de emissão luminosa e tempo de decaimento da luminescência. Essas diferenças foram atribuídas as pequenas variações na concentração do dopante.

Por outro lado, o longo tempo de decaimento da ordem de 1 μs do cristal de CsI:Tl constitui uma das suas principais desvantagens tendo em vista o aumento da probabilidade da ocorrência de sobreposição de sinais quando fontes radioativas mais intensas são utilizadas. O tempo de decaimento da ordem de 1μs praticamente inviabiliza estudos temporais rápidos como aqueles da estrutura de decaimento realizados na física nuclear [4].

No fim de 1988, muitos trabalhos têm reportado a emissão de cintilação a 305 nm, com um tempo de decaimento rápido da ordem de 10 ns, tornando o cristal de CsI puro mais atrativo para experimentos com taxa alta de radiação [4,6]. No entanto, aliada a componente rápida, o cristal de CsI puro tem componente de decaimento lento, de 1 μs a aproximadamente 420 nm. Em 1990, os estudos realizados por Woody e colaboradores [10] mostraram que a resistência à radiação do cristal de CsI puro é superior, comparada ao cristal de CsI:Tl. Porém, a principal limitação do CsI puro é devido à produção de luz muito baixa.

Em física nuclear e física de energias altas, recentemente 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 [11,12,13,14]. No intuito de encontrar uma combinação que mantenha o cristal com rendimento de luz competitivo com relação a outros cristais, que diminua o tempo de decaimento de luminescência e aumente a resistência mecânica observa-se a tendência de se estudar novos dopantes para serem incorporados a matriz de CsI. Neste trabalho, dois dopantes foram estudados, a saber: Br e Pb.

1.1. Propósito do trabalho

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver cristais cintiladores inorgânicos em matriz de CsI, utilizando como elementos dopantes o bromo e o chumbo. Para realização desse trabalho, os cristais dopados com elementos de interesse, em várias concentrações, foram obtidos utilizando a técnica de Bridgman.

Com a finalidade de avaliar os cintiladores desenvolvidos foram realizados ensaios físico-químicos nos cristais de CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro obtidos pela técnica de Bridgman e efetuou-se medidas sistemáticas a saber:

- emissão de luminescência;
- tempo de decaimento de luminescência;
- microdureza;
- transmitância;
- distribuição dos dopantes Br e Pb no volume cristalino;
- características detectoras à radiação gama e alfa.

A contribuição deste trabalho reside no estudo dos cristais baseados em CsI para aplicação como detectores de radiação, avaliando as suas características cintiladoras. Não se encontra na literatura estudos com resultados conclusivos quanto às suas propriedades ópticas e cintiladoras. Na literatura existem estudos sobre propriedades ópticas, estruturais e de luminescência do cristal de CsI dopado com Pb induzidas por fótons de ultravioleta em vácuo da radiação de sincrotron, os quais são comparados com os cristais de CsI:Tl [15,16,17,18]. No entanto, muito pouco estudo tem se observado, utilizando radiações ionizantes. Recentemente, resultados promissores vêm sendo observados para o cristal de CsI dopado com Br para sua utilização como detector de radiação. No entanto, muitos estudos são ainda necessários para avaliar o melhor desempenho para essa aplicação. De acordo com a literatura, alguns autores têm deparado com dificuldades tecnológicas na sua preparação, obtendo cristal de CsI-CsBr que apresenta não uniformidade na composição e uma longa região opaca.[5] Por outro lado, não se encontra na literatura, resultados conclusivos sobre a melhor concentração para seu desempenho como detector de radiação. Esses estudos fornecerão uma contribuição útil para o desenvolvimento e projeto de detectores de radiação, apropriados para aplicações específicas, cuja necessidade é deparada com o avanço na construção de aceleradores de partículas com taxas de doses altas e energias altas.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Considerações gerais sobre crescimento de cristais

O crescimento de um cristal é um processo dinâmico e envolve uma troca recíproca de átomos, ou moléculas, ou íons. O processo de crescimento de cristais consiste basicamente na transição do estado líquido (fundido ou dissolvido) ou gasoso para o estado sólido. A cristalização de um material pode ser dividida em duas etapas. Primeiramente, ocorre a nucleação que consiste na formação de núcleos cristalinos, de um certo tamanho crítico, e posteriormente, o crescimento desses núcleos críticos.

2.1.1 Nucleação

Nucleação é o nome dado à sequência de processos que levam à formação de uma nova fase, estável, dentro de uma fase instável. Em crescimento de cristais, a fase estável de interesse é um núcleo cristalino sólido, que pode ser formado a partir do vapor, solução ou do próprio material puro fundido.

A explicação teórica para essa transição de fase foi dada pela primeira vez por Gibbs [19] e posteriormente por Volmer [20], Becher e Doring [21] enfocando as propriedades termodinâmicas do núcleo da nova fase. Mais recentemente, Mutaftschiev [22] tem considerado o processo inicial da transição de fase como uma reação química de polimerização; a associação de um número muito pequeno de moléculas, átomos ou íons da fase instável. No entanto, a consideração puramente química apresenta um grande inconveniente; necessita de um número muito grande de parâmetros para descrever os estágios intermediários da reação total associado com diferentes tamanhos de núcleos.

Todas as transformações de fase são acompanhadas por uma mudança ou rearranjo na estrutura, ou seja, na forma com que os átomos se organizam no material. Eventualmente pode ocorrer mudanças na composição e/ou deformações mas, em essência,

todas as transformações de fase ocorrem por nucleação e crescimento de núcleos da nova fase à partir da fase matriz. Esta nucleação, que ocorre com uma taxa definida, que pode ser descrita pelo número de regiões formadas na nova fase na unidade de tempo por unidade de volume da fase matriz, pode se dar uniformemente no interior da fase matriz (nucleação homogênea) ou, preferencialmente, iniciando-se nas descontinuidades presentes na fase matriz (nucleação heterogênea).

2.1.1.1 Nucleação homogênea

Para que ocorra a nucleação homogênea, em um sistema em fusão, é necessário que o líquido esteja em equilíbrio metaestável, isto é, seja um líquido puro e em repouso de modo que possa ser resfriado bem abaixo do seu ponto de fusão sem que haja solidificação [23]. Para chegar ao estado de metaestabilidade, o sistema tem que vencer uma barreira de energia, que surge devido à contribuição relativamente grande da energia superficial para a energia livre total das partículas muito pequenas. Para vencer esta barreira, o sistema deve sofrer a ação de uma força motriz termodinâmica, tal como o super-resfriamento ou a super saturação. A nucleação homogênea ocorre na ausência de um substrato [23,24]. Na prática, o mecanismo de nucleação homogênea é difícil de ocorrer porque as impurezas presentes no líquido e as paredes do recipiente que o contém atuam como sítios de nucleação, reduzindo apreciavelmente a energia de nucleação.

2.1.1.2 Nucleação heterogênea

A mudança de fase em condições reais usualmente ocorre em sistemas heterogêneos. Neste sistema a formação do núcleo de tamanho crítico pode sofrer uma ação catalisadora por meio da presença, no volume líquido, de superfícies adequadas e de natureza diversa do líquido. O agente catalisador da nucleação pode ser partículas sólidas em suspensão no líquido, parede do cristalizador, uma película de óxido na superfície do líquido, ou elementos ou compostos inseridos propositadamente. Nessas condições, a nucleação tem início exatamente nessas partículas estranhas ao sistema. Esses agentes atuam como facilitadores energéticos do processo de nucleação, o que se traduz pelos valores de super-resfriamento máximo observados na prática, que raramente vão além de uns poucos graus abaixo do ponto de fusão. A presença destes agentes catalisadores fará com que o mecanismo de nucleação seja um pouco diferente do caso homogêneo. Neste

caso, o trabalho necessário para nuclear sobre um substrato é menor do que no caso de nucleação homogênea, onde o processo ocorre numa solução perfeitamente livre de impurezas. Do ponto de vista energético, a formação de núcleos sobre superfícies estranhas é mais vantajosa, do que a nucleação homogênea no interior do líquido [25].

2.1.1.3 Nucleação à partir da fusão

Uma substância pura fundida, tenderá a se cristalizar quando resfriada abaixo do seu ponto de fusão. O principal fator a considerar no estudo da formação de um núcleo a partir do material fundido é o calor latente de solidificação. Um núcleo embrião, na mesma temperatura que a substância fundida, tende a aumentar a sua temperatura pela absorção de calor latente. Isto resulta na fusão deste núcleo, a menos que o calor latente seja dissipado por alguma partícula estranha ou pelas paredes do recipiente ou ainda pelo super-resfriamento da substância fundida.

Um trabalho pioneiro feito por Tammann [25], em 1925, mostra a taxa de nucleação de uma substância. No processo de cristalização os componentes químicos do material de partida são levados à temperatura de fusão. A seguir a temperatura é diminuída lentamente implicando que a probabilidade de formação de núcleos cristalinos aumenta com o decorrer do tempo. Temperaturas pouco abaixo do ponto de fusão possuem taxa de nucleação praticamente nula. Em temperaturas ainda mais baixas, a taxa de nucleação vai aumentando até chegar a um máximo e então diminui até tornar-se novamente nula. O crescimento de monocristais é possível, desde que se diminua a temperatura do líquido logo abaixo do ponto de fusão. Nesse intervalo de temperatura, a taxa de crescimento dos núcleos já formados é mais alta que a taxa de formação de novos núcleos.

2.1.2 O crescimento de cristais e seus mecanismos

Os processos de cristalização iniciam-se por meio da nucleação de uma nova fase, a fase cristalina. Nos fenômenos de nucleação, núcleos da nova fase são formados onde os constituintes da fase nutriente, normalmente, líquida ou de vapor, são adsorvidos dando origem ao processo de crescimento. Nessas dimensões reduzidas a pressão de vapor da nova fase possui uma forte influência com as dimensões e as formas geométricas dos cristais formados. Essa influência apresenta uma importante contribuição para a seleção

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

dos núcleos em desenvolvimento, determinando as condições para a sua sobrevivência ou sua dissolução na fase nutriente.

Após a consolidação do núcleo sólido, segue-se uma fase de crescimento que depende da maior ou menor facilidade que os átomos encontrem para se ligar à interface de crescimento. Na tentativa de explicar o mecanismo de crescimento de cristais, diversas teorias relacionam a velocidade de crescimento da superfície à estrutura da interface sólido-líquido. A facilidade com que átomos podem se ligar à interface sólido-líquido no processo de crescimento depende da estrutura da interface, que pode ser difusa (ou rugosa) e atomicamente plana.

Dentro da interface difusa, o ordenamento dos átomos aumenta gradualmente com a distância em direção ao lado completamente sólido até todos os átomos estarem em seus sítios apropriados e até todo o calor latente ser removido. A característica importante da interface difusa é que, com o aumento da distância para o interior da interface, as propriedades termodinâmicas das camadas de átomos dentro da zona variam continuamente a partir daquelas dos líquidos para os sólidos.

Na interface atomicamente plana, a transição do líquido para o sólido ocorre através de uma única camada atômica. Interfaces difusas crescem mais facilmente do que interfaces planas.

A teoria de Volmer [20] explica a cinética do crescimento com base na existência de sítios energeticamente favoráveis na estrutura da superfície cristalina. Deslocamentos, degraus, aglomerados de átomos e lacunas influenciam na natureza dos sítios e consequentemente na taxa de crescimento. A seguir é descrito de maneira geral, os principais mecanismos de crescimento, a saber: crescimento contínuo, crescimento por nucleação bidimensional e crescimento por deslocações em hélice.

2.1.2.1 Crescimento contínuo

O mecanismo de crescimento contínuo é um modelo clássico, segundo o qual a energia de ativação ΔG_b é responsável pelo transporte de átomos ou moléculas a partir da fase líquida para a fase sólida. A frequência com que os átomos vencem a barreira será

aproximadamente igual à frequência de vibração ν_o vezes os números de átomos, cuja energia livre em um dado momento é igual a ΔG_b e que está acima da energia livre do líquido. Assumindo uma concentração de equilíbrio de tais átomos, ela será $\exp\left(-\frac{\Delta G_b}{kT}\right)$.

Portanto, a frequência com que os átomos passarão para a fase sólida será dada por:

$$\nu_{LS} = \nu_o \exp\left(-\frac{\Delta G_b}{kT}\right) \tag{2.1}$$

na qual:

k é a constante de Boltzmann.

Analogamente, átomos passarão na direção contrária, a partir do sólido para o líquido. Se a temperatura da interface sólido-líquido está abaixo do ponto de fusão no equilíbrio, a barreira nesta direção será maior que ΔG_M que é variação da enegia livre por molécula, ou átomo para a transição sólido-líquido.

Portanto, a frequência com que os átomos passam do sólido para o líquido é dada por:

$$\nu_{SL} = \nu_o \exp\left(-\frac{\Delta G_b + \Delta G_M}{kT}\right) \tag{2.2}$$

e, a frequência líquida com que os átomos cruzam a interface é dada por:

$$\nu_{liq.} = \nu_{LS} - \nu_{SL} = \nu_{LS}\left\{1 - \exp\left(\frac{\Delta G_M}{kT}\right)\right\} \tag{2.3}$$

A variação da energia livre molar devido à formação de um sólido a partir de um líquido na temperatura de transformação T_M pode ser escrita como:

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_M} \tag{2.4}$$

na qual:

ΔT é o subresfriamento (T_M-T),

ΔH é a variação da entalpia do processo de solidificação.

Substituindo a equação (2.4) na equação (2.3) e assumindo que o argumento da exponencial é pequeno, denotando o subresfriamento por ΔT_k como sendo a força motriz para o movimento da interface e tomando-o como positivo para $T < T_M$ temos então:

$$v_{liq.} = - v_{LS} \frac{\Delta H_M \Delta T_k}{kT^2{}_M} \tag{2.5}$$

Assumindo que todos os sítios sobre a interface participem do processo de crescimeno, a taxa de crescimento contínuo, R é dada por:

$$R = \frac{-a v_{LS} \Delta H_M}{kT^2{}_M} \Delta T_K \tag{2.6}$$

na qual:

R é (a. v_{liq}) onde a é a distância que a interface avança quando uma molécula é adicionada.

De acordo com Flemings [23], a frequência com que cada átomo choca-se com a interface é dada por:

$$v_{LS} = \frac{D_L}{a^2} \tag{2.7}$$

na qual:

D_L é o coeficiente de difusão do líquido.

Substituindo a equação (2.7) na equação (2.6) obtém-se a lei utilizada para a cinética de crescimento contínuo:

$$R = \frac{-D_L \Delta H_M}{akT^2{}_M} \Delta T_K \tag{2.8}$$

Esta equação ilustra a dependência linear da taxa de crescimento com o subresfriamento ΔT.

2.1.2.2 Crescimento por nucleação bidimensional

Crescimento por nucleação bidimensional é uma fonte de aglomerados estáveis, compostos de unidades de crescimento numa interface atomicamente plana, ou com baixos índices de Miller. Estes aglomerados bidimensionais se propagarão até a formação de uma superfície plana [23].

Em altos subresfriamentos, a taxa de nucleação bidimensional torna-se tão alta que ocorre a formação de muitos núcleos para cada plano de crescimento. Quando o espaçamento entre os degraus torna-se da ordem de distâncias interatômicas, a taxa de crescimento real desvia-se daquela prevista pela equação:

$$R = J_1 \exp\left[-\frac{J_2}{\Delta T_k}\right] \tag{2.9}$$

na qual:

J_1 e J_2 são constantes,

ΔT_k é o subresfriamento da interface.

e tende para a taxa de crescimento contínuo. A introdução de deslocações durante o crescimento altera a dependência funcional na lei de crescimento indicando mudanças de mecanismo.

2.1.2.3 Crescimento por deslocações em hélice

Crescimento por deslocamento em hélice é um mecanismo conhecido por movimentos em hélice emergentes na interface sólido-líquido. A face agrupada compactamente não é mais plana e possui um degrau. O degrau se auto perpetua, não importando quantas camadas de átomos sejam depositadas sobre a face. Para uma única espiral, o cristal cresce como uma escada em espiral pela contínua deposição de átomos

sobre o degrau exposto. No centro da espiral o degrau atinge um raio de curvatura mínimo, que é exatamente o raio crítico de um núcleo bidimensional. Nesta curvatura, a borda do degrau está em equilíbrio com o líquido ao redor e nem avança e nem retrai. Posteriormente, ao longo do cristal, a curvatura diminui aumentando a velocidade de avanço dos degraus. Um degrau fornecerá posições energeticamente favoráveis para posterior incorporação de unidades de crescimento.

2.1.3 Métodos e técnicas de preparação de cristais

Nos processos de preparação de cristais, diversas técnicas podem ser utilizadas. É usual, entretanto, classificá-las em três categorias principais, a saber:[26]

- Técnicas relacionadas com o método de fusão;
- Técnicas relacionadas com o método de solução;
- Técnicas relacionadas com o crescimento da fase de vapor.

Essa classificação se deve, principalmente, à similaridade dos mecanismos de crescimento associados ao processo. No método de fusão o mecanismo predominante é quase sempre o de transporte de calor e de massa, nos métodos de solução ou da fase de vapor, a cinética de adsorção possui normalmente contribuição relevante.

A seleção do melhor método para a preparação de um monocristal está, entretanto, intimamente relacionada com as propriedades físicas e químicas do composto e as propriedades que se deseja preservar nos monocristais. Se a propriedade que se deseja preservar é, por exemplo, a perfeição estrutural, então o melhor método será o de solução, onde os monocristais desenvolvem faces naturais e, normalmente, possuem uma menor densidade de defeitos estruturais devido, principalmente, ao crescimento lento e a ausência de grandes gradientes térmicos. Entretanto, se a propriedade que se deseja preservar é fortemente afetada por impurezas oriundas da solução, então o método de fusão deve ser utilizado. Esse compromisso entre a pureza e a perfeição estrutural estará sempre presente na seleção dos métodos de preparação. Essa possibilidade de escolha do método nem sempre é possível, uma vez que as proprieddes termodinâmicas dos compostos envolvidos nos processos, obtidas dos diagramas de fase e do equilíbrio químico, normalmente

restringem as técnicas que podem ser adotadas na preparação de um determinado monocristal.

Dos métodos de crescimento de cristais, prefere-se, em geral, empregar o método de crescimento por equilíbrio sólido-líquido de um monocomponente, por ser este um processo diretamente controlável. Este método é aplicável a materiais que apresentam as seguintes características:

- o material não sublima antes da fusão;
- sua pressão de vapor não é muito alta no ponto de fusão;
- o material não sofre decomposição antes da fusão;
- o material não apresenta uma transição de fase estrutural, que pode ser a causa da quebra do cristal durante o processo de resfriamento.

Para a aplicação do método de fusão existem diversas técnicas que apresentam bons resultados [27]. As mais importantes são: fusão por zona [28], técnica de Czochralski [29] e técnica de Bridgman [30]. Neste trabalho o crescimento de cristais de iodeto de césio puro CsI, iodeto de césio dopado com bromo CsI:Br e iodeto de césio dopado com chumbo CsI:Pb foi efetuado utilizando a técnica de Bridgman, por esta apresentar as seguintes vantagens:

- Os cristais podem ser crescidos, quando encapsulados, em altas pressões e em atmosferas corrosivas. Este fator permite ainda a preparação de compostos altamente dopados mesmo quando o dopante é extremamente volátil;

- Todo o material de partida é transformado em monocristal. Esse fato é relevante quando o material de partida é de custo elevado;

- O processo é efetuado em equipamentos relativamente simples.

Esta técnica apresenta, entretanto, algumas limitações com as quais deve-se conviver e que, algumas vezes, dificulta a preparação de compostos, a saber:

- Nos processos mais comuns, a nucleação dos materiais fundidos na região inferior do cadinho é probabilística e por isso não é controlável;

- A seleção do material do cadinho é normalmente problemática devido à possibilidade de aderência de alguns cristais;

- O processo de crescimento não é visível, o que dificulta o seu controle pelo crescedor, e para crescer monocristais de boa qualidade, são necessários gradientes térmicos grandes na região de crescimento.

2.1.3.1 Técnica de Bridgman

Em geral, não se pode aquecer uma substância pura, quando no estado sólido, a uma temperatura acima de seu ponto de fusão sem que ela se funda. Pode-se, no entanto, quando na ausência de uma semente, trazer o líquido a uma temperatura muitos graus abaixo de seu ponto de fusão sem que haja cristalização. Este fenômeno é chamado de super-resfriamento.

A técnica Bridgman de crescimento de monocristais foi desenvolvida por P.W.Bridgman em 1925 [31]. Essa técnica consiste na solidificação fracional de um material previamente fundido em um gradiente de temperatura. A técnica de Bridgman utiliza o processo de cristalização normal e controla o super-resfriamento tal que seja possível a obtenção de um monocristal. Entende-se por cristalização normal o processo no qual um material é de início completamente fundido e a seguir progressivamente solidificado.

Nessa técnica, o material a ser crescido é, no início, completamente fundido em um cadinho com configuração geométrica de base afinada, num forno vertical, numa região a cerca de 50° C acima do seu ponto de solidificação e deslocado ao longo de um gradiente de temperatura apropriado. Quando a parte inferior do cadinho atingir a região do forno na temperatura do ponto de fusão do material, ocorre a nucleação.

Devido à base do cadinho ser afinada, há grande probabilidade de formação de um único núcleo crítico, devido ao pequeno volume do líquido que é super-resfriado. O

fenômeno de super-resfriamento, na ausência de uma semente cristalina, ocorre quando o líquido é levado a uma temperatura a alguns graus abaixo do ponto de fusão sem que haja cristalização. Com o contínuo deslocamento do cadinho ao longo do gradiente de temperatura, a interface sólido-líquido move-se através do líquido, obtendo-se no final do processo o monocristal desejado. Vários núcleos podem ser formados em lugar de apenas um [23,24]. Em geral, o crescimento para certas orientações é favorecido para um dos núcleos formados, dominando a interface sólido-líquido e resultando num monocristal, ou em uma grande região monocristalina.

Nessa técnica a velocidade de crescimento ou de solidificação da fase fluida é essencialmente controlada pela velocidade de movimentação do cadinho, associada à eficiência da dissipação do calor latente que novamente depende dos gradientes térmicos do sistema e da condutividade térmica do composto a ser cristalizado. Entretanto, para se preservar a qualidade dos monocrisatais sempre são utilizadas velocidades moderadas [32].

2.1.4 Fenômenos de segregação de impurezas em crescimento de cristais

A introdução intencional de uma ou mais impurezas (dopantes) ao material hospedeiro no processo de crescimento de cristais pode modificar drasticamente as suas propriedades físicas. O material hospedeiro e o dopante são convencionalmente tratados como solvente e soluto, respectivamente, em função da diferença na ordem de grandeza da concentração dos componentes. As solubilidades desses dopantes não são, normalmente, iguais nas diferentes fases em equilíbrio termodinâmico, o que provoca a migração dessas impurezas de uma fase (sólida ou líquida) para outra (líquida ou sólida) durante o processo de cristalização. Essa migração dos dopantes, conhecida como segregação, modifica continuamente as concentrações das fases originando um perfil de concentração na fase cristalina, previsto no diagrama de fases, na direção de crescimento. Como, no entanto, os processos de cristalização não são efetuados na condição de equilíbrio, outros parâmetros associados ao processo podem afetar a distribuição dos dopantes na fase cristalina.

Uma aproximação bastante utilizada para compreensão da segregação é baseada no estudo dos fenômenos de transporte. Neste tratamento é introduzido o conceito de camada de contorno, isto é, uma região onde ocorrem todas as modificações significativas de composição nas proximidades da interface de crescimento [29,33].

Para o entendimento do conceito de segregação e camada de contorno aplicado a um processo de solidificação controlada, consideremos um diagrama de fases, conforme é mostrado esquematicamente na FIG. 1. Se a concentração inicial da solução é C_o, as concentrações das fases sólida C_s e líquida C_l, a uma temperatura T, podem ser obtidas diretamente do diagrama de fases. Define-se como coeficiente de segregação no equilíbrio a relação:

$$K_o = \frac{C_s}{C_l} \tag{2.10}$$

O coeficiente de segregação pode assumir valores maiores ou menores do que a unidade, dependendo das diferentes inclinações das curvas sólido e líquido.

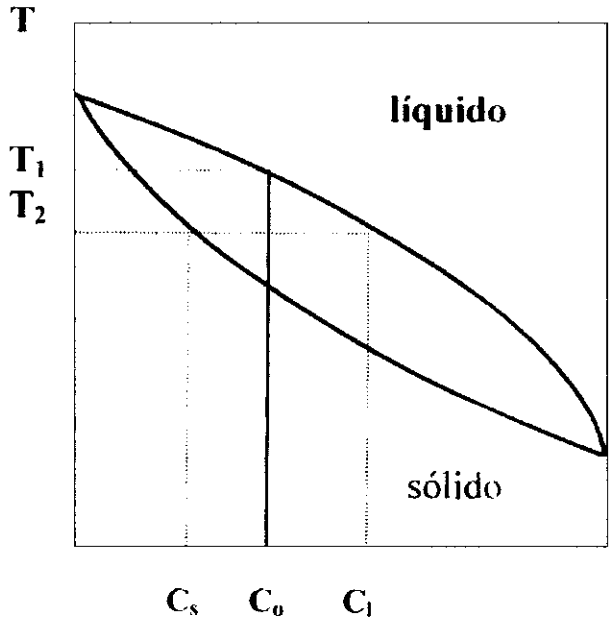

FIGURA 1. Diagrama de fases esquemático de um sistema binário.

Os processos reais de cristalização não ocorrem tão lentamente de modo que o sistema possa ajustar sua composição homogeneamente ao volume total de suas fases, como considerado na definição de K_o. Quando a taxa de cristalização for diferente de zero, o sólido pode rejeitar as impurezas mais rapidamente que a difusão destas no líquido. Esse efeito provoca o aparecimento de gradientes de concentrações na fase líquida que define uma região, denominada de camada de contorno de difusão. Na FIG. 2 é mostrado

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

esquematicamente o perfil de concentração na frente de cristalização e a camada de contorno de difusão.

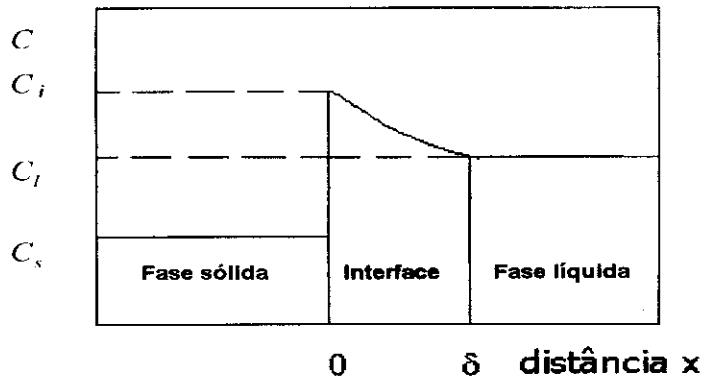

FIGURA 2. Camada de contorno de difusão na interface de crescimento provocada pelos mecanismos de segregação.

A concentração da fase sólida, portanto, tende a estar em equilíbrio com a concentração da interface C_i e não com a concentração da fase líquida C, conforme prediz o diagrama de fase. Como os processos de cristalização são realizados fora da condição de equilíbrio, o coeficiente de segregação definido na equação (2.10) deve ser substituído por um novo coeficiente, que leve em conta a velocidade de cristalização e os mecanismos de difusão do soluto na fase líquida. Define-se, portanto, o coeficiente de segregação efetivo, K, para o caso de impurezas em fluidos em fusão, por:

$$K = \frac{C_s}{C_i} \tag{2.11}$$

na qual Ci é a concentração do soluto no líquido adjacente à interface. Ocorrendo um equilíbrio em relação à transferência de massa na interface, o coeficiente de segregação na interface, K, torna-se igual ao coeficiente de segregação no equilíbrio, K_o.

Em processos de cristalização normal, a solidificação é, em geral, descrita em termos de uma coordenada g, que representa a fração solidificada do material inicialmente fundido. Na FIG. 3 é mostrado esquematicamente o diagrama de solidificação por cristalização normal.

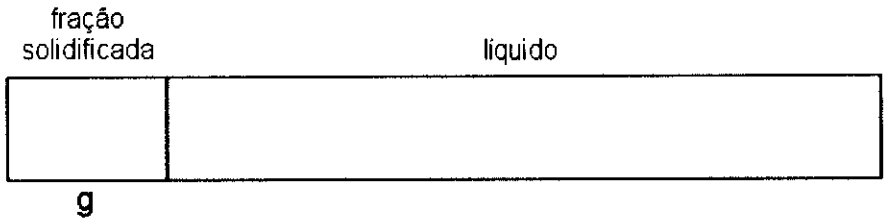

FIGURA 3. Diagrama esquemático de solidificação por cristalização normal.

A distribuição do soluto (impureza) durante o processo de cristalização dependerá dos parâmetros do processo de solidificação, tais como, a taxa de avanço da interface sólido-líquido, o grau de mistura no líquido, o gradiente térmico na interface, a concentração inicial na amostra e a difusividade do soluto nas fases sólida e líquida [34].

Assumindo-se que a concentração de impurezas inicial C_o é uniforme e que a difusão no estado sólido pode ser desprezada, ocorrendo transporte da componente considerada somente no líquido, pode-se expressar a segregação causada pela cristalização normal pela equação de Pfann [28].

$$C_s = K.C_o.(1-g)^{k-1} \tag{2.12}$$

na qual:

C_s é a concentração no sólido no ponto onde uma fração g do material inicial foi cristalizada.

Considerando-se que a concentração no líquido é uniforme e não ocorre difusão no sólido, o valor de K aplicado na equação (2.12) é assumido como constante e igual ao coeficiente de distribuição no equilíbrio K_o.

Se o processo de cristalização não ocorrer com taxas suficientemente lentas, então a fração solidificada que avança rejeita ou incorpora soluto mais rapidamente que a capacidade de difusão no volume total do líquido, originando uma camada adjacente à interface com elevada, ou reduzida concentração de soluto. Admitindo-se que a difusão no

sólido é desprezível, o processo de rejeição ou incorporação de soluto dependerá das condições de difusão e convecção do líquido.

Uma solução particular para este problema foi obtida por Burton, Prim e Slichter [35], considerando a cristalização pelo método de fusão, obtiveram uma expressão, a partir da equação da continuidade da mecânica dos fluidos aplicada à conservação do soluto, para uma distribuição efetiva dos dopantes na matriz cristalina, onde a condição de quase equilíbrio, isto é, a velocidade de cristalização, é considerada finita e não muda como nos diagramas de fase. De acordo com a teoria BPS, o coeficiente efetivo de segregação, para um processo real de cristalização é dado por:

$$k_{ef} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o)e^{-f.\delta / D}} \tag{2.13}$$

na qual:

f é a velocidade de avanço da interface;

δ é a camada de difusão;

D é a difusividade do soluto no líquido.

O termo exponencial da equação (2.13) é chamado de velocidade de crescimento normalizada. A dependência de K com esta variável é apresentada na FIG. 4. Pode-se observar que, tanto para K>1 quanto para K<1, com o aumento da taxa de crescimento o coeficiente de segregação efetivo aproxima-se da unidade mais rápida ou lentamente dependendo da camada de difusão e da difusividade do soluto no líquido. Quanto menor a camada de difusão mais efetiva será a segregação.

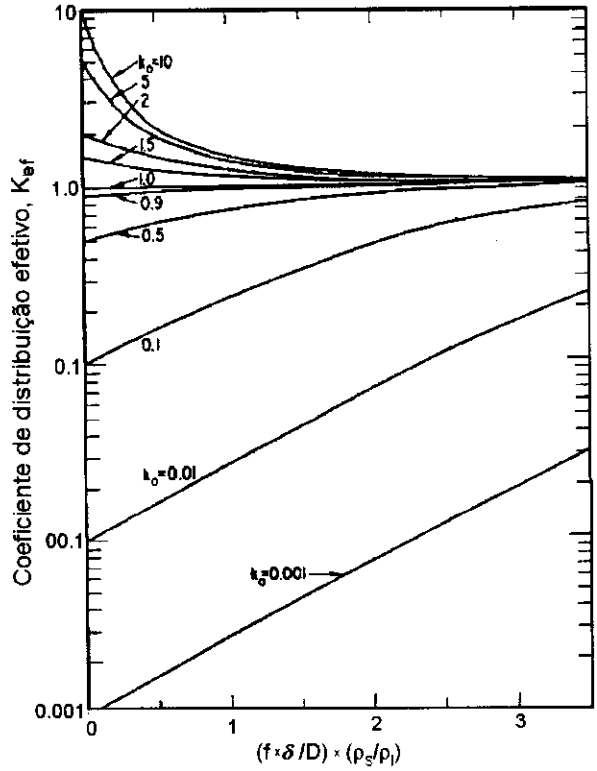

FIGURA 4. Efeito da velocidade de crescimento normalizada no coeficiente de segregação efetivo K_{ef}. Figura modificada de PFANN [28].

2.2 Detectores cintiladores inorgânicos

Desde a descoberta dos raios-X por W. Roentgen, no final do século XIX, inúmeros estudos têm sido realizados com o intuito de desenvolver sensores capazes de detectar radiações ionizantes com exatidão, para aplicações nas diversasa áreas que se beneficiam das radiações tais como, a medicina, indústrisa e pesquisa. Os cintiladores foram os primeiros materiais a serem utilizados na detecção de partículas radioativas em estudos de espalhamento de partículas alfa, efetuados por Rutherford, em 1910. Em seu arranjo experimental, partículas alfa incidiam sobre um alvo de sulfeto de zinco dopado com prata ZnS:Ag e produziam cintilações, as quais foram contadas com a ajuda de um microscópio [1]. Este método era bastante ineficiente e foi abandonado por cerca de 30 anos. O uso efetivo de cintiladores só foi possível em função de avanços no desenvolvimento de dispositivos fotoelétricos, os quais tornaram possível amplificar a luz produzida no cintilador tais como, os tubos fotomultiplicadores, em 1940, e mais recentemente, foram disponibilizados comercialmente os fotodiodos e diodos avalanche, que tornam ainda mais versátil o uso dos cintiladores.

O uso de cintiladores inorgânicos foi difundido quando Robert Hofstadter desenvolveu o cintilador iodeto de sódio dopado com tálio (NaI:Tl) e demonstrou a aplicabilidade do uso do tubo fotomultiplicador na detecção do sinal luminoso de cintilação [36]. Esse episódio marcou o início da era dos contadores de cintilação.

No início dos anos 50 vários outros cintiladores inorgânicos foram descobertos, tungstato de cádmio (CdWO4) [37], iodeto de césio dopado com tálio (CsI:Tl) [38], iodeto de césio puro (CsI) [39], fluoreto de césio (CsF) [40] e iodeto de lítio dopado com európio (LiI:Eu) [41]. Durante os vinte anos seguintes, a pesquisa com cintiladores foi relativamente menos produtiva e somente três novos materiais foram propostos; iodeto de césio dopado com sódio (CsI:Na) [42], fluoreto de cálcio dopado com európio (CaF_2:Eu) [43] e óxido de germanato de bismuto ($Bi_4Ge_4O_{12}$) (BGO) [44].

Nos anos 80, um renovado interesse em cintiladores inorgânicos surgiu em função da demanda de materiais cintiladores rápidos e de densidade alta para aplicações em diagnósticos médicos, em física de energias altas e em processos industriais. A introdução de eletrônica integrada e computadorizada estimularam esses desenvolvimentos. Novas aplicações requerem cada vez mais informações precisas em intervalo de tempo menor. A descoberta do componente de emissão muito rápido em fluoreto de bario (BaF_2) [45] e sua interpretação deu início à pesquisa de novos tipos de cintiladores rápidos. Muito progresso tem sido feito nessa área incluindo $BaLiF_3$, $KMgF_3$, e $CsCaCl_3$; esses novos materiais de cintilação têm sido inseridos em diferents aplicações. Cristais baseados em cério (Ce) e dopados com Ce surgem como promissores cintiladores rápidos, e uma grande quantidade de compostos têm sido estudados para obtenção de bons cintiladores.

Atualmente, cintiladores inorgânicos são explorados em novos campos, tais com tomografia de emissão de positron (PET), tomografia de raios-X computadorizada (CT), física espacial e astronomia. Em muitos casos os cintiladores convencionais CsI:Tl e NaI:Tl são utilizados, por outro lado os cintiladores BaF_2 e BGO são os mais apropriados para PET. Cintiladores inorgânicos são também bastante usados em física de energias altas para medições de energias de gama e eletrons/positrons em aceleradores. Um detector de cintilação de grandes dimensões denominado calorimetro eletromagnético (EM) de absorção total contém uma quantidade grande de módulos, em alguns casos mais de 10^4

cristais e um peso total de até 10 toneladas. O cristal NaI:Tl foi o primeiro material cintilador a ser usado em calorímetros EM. Posteriormente foram utilizados cristais de CsI:Tl e mais recentemente têm sido empregados cintiladores de BGO. Cintiladores de BaF_2 e CsI puro têm sido empregados em detectores de pequenas dimensões em HEP e também em experimentos de física nuclear [46, 47].

Existe, portanto, um interesse contínuo em encontrar novos materiais cintiladores ou melhorar as características de cintiladores conhecidos. Entretanto encontrar novos cristais de cintilação que atendam as necessidades crescentes nas diversas áreas é bastante complexo. Novas aplicações de cintiladores requerem resposta rápida e grande seção de choque de absorção para fótons gama de energia alta, os quais devem possuir ainda rendimento de luz alto, estabilidade química alta à radiação e resistência mecânica alta. Esforços têm sido feitos para encontrar ou sintetizar um material cintilador ideal, ou seja que atendam a todos os quesitos necessários para os vários tipos de radiação. Entretanto tal material ainda não foi descoberto e possivelmente não o será. Sendo assim a pesquisa leva a um aumento da lista de cintiladores adequados disponíveis para aplicações práticas que atendam a um ou mais requisitos. Van Eijk e colaboradores [48] resumiram os requisitos mais importantes para cada aplicação. Esses resultados estão apresentados na TAB. 1.

Outros fatores como a transmitância óptica, o tamanho do cristal, o grau de higroscopia, a resistência mecânica e a relação custo/benefício devem ser considerados no âmbito de todas as aplicações contidas na TAB. 1.

Apesar do grande número de aplicações conhecidas dos cintiladores inorgânicos, a pesquisa para aperfeiçoamento dos cristais existentes ou de novos materiais com densidade alta, produção de luz alta e tempo de decaimento de luminescência rápido são ainda objeto contínuo de estudos. Entretanto, desde que os sistemas de detecção futuros irão requerer grandes quantidades desses materiais de cintilação, o conhecimento tecnológico de produção em grande escala torna-se o item mais importante a ser considerado para qualquer novo material [49,50].

TABELA 1. Requisitos importantes dos cintiladores para algumas aplicações.

Cintilador Aplicação	Rendimento de Luz (fótons/MeV)	Tempo de decaimento (ns)	Densidade (g/cm^3)	N°atômico (Z)	Emissão (nm)	Resistência mecânica
Calorímetro para energias altas	> 200	< 20	alta	alto	> 450	+
Calorímetro para energias baixas e intermediárias	alto	varia	alta	alto	> 300 > 450	+/-
Física Nuclear	alto	varia	alta	alto	> 300	-
Astrofísica	alto	menos importante	alta	alto/baixo	> 450	+
PET	alto	< 1	alta	alto	> 300	-
Gama Câmara	alto	menos importante	alta	alto	> 300	+/-
Medidas do tempo de vida do pósitron	alto	< 1	alta	alto	> 180	-
Radiação de síncroton	alto	10-100	alta	alto	> 300	-
Aplicações industriais	alto	Varia	alta	alto	> 300	+
Nêutrons	alto	10-100	baixa	Li, B, Gd	> 300	-

Os detectores cintiladores são constituídos de materiais sólidos, líquidos ou gasosos capazes de produzir luz quando a radiação ionizante dissipa sua energia em seu meio. Devido a quantidade de luz produzida no cintilador ser muito pequena, é difícil quantificá-la diretamente, sendo necessário utilizar um tubo fotomultiplicador, o qual converte inicialmente os fótons de luz em elétrons, para posterior amplificação deste número de elétrons gerados em um fator da ordem de 10^6 a 10^8. Desta forma se obtém na saída do fotomultiplicador um pulso elétrico com amplitude adequada para seu posterior processamento. O tubo fotomultiplicador ou fototubo é uma parte integrante de um contador de cintilação.

A operação de um cintilador pode ser dividida em duas etapas:

- aborção da energia da radiação incidente pelo cintilador e produção de fótons na região visível ou ultra-violeta do espectro eletromagnético;

- amplificação de luz pelo tubo fotomultiplicador e produção de pulso.

Para que um meio cristalino seja adequado como cintilador, alguns requisitos devem ser satisfeitos, a saber: [1,51]

- O cristal deve converter a energia cinética das partículas carregadas que foram produzidas em seu meio em luz detectável no espectro de emissão desejável e com alta eficiência de cintilação;

- A conversão em fótons de luz deve ser linear, ou ainda, o número de fótons produzidos na luminescência deve ser proporcional à energia dos fótons gama incidentes para um intervalo grande de energias;

- O meio cristalino deve apresentar baixa absorção no comprimento de onda dos fótons de luz produzidos;

- O cristal deve ser de boa qualidade óptica e o índice de refração deve ser próximo ao do vidro ou do silício para permitir um acoplamento eficiente com a face dos tubos fotomultiplicadores ou dos fotodiodos, respectivamente.

2.3 Interação da radiação com a matéria

O funcionamento de qualquer detector de radiação depende basicamente do modo pelo qual a radiação a ser detectada interage com o material do próprio detector. As interações que têm lugar no volume do detector dependem da energia e tipo de partícula incidente. O entendimento da resposta de um tipo específico de detector está baseado, portanto, no conhecimento dos mecanismos pelos quais a radiação interage e perde sua energia na matéria.

As radiações podem ser divididas em duas categorias: (1) radiações de partículas eletricamete carrregadas, partículas pesadas eletricamente carregadas e elétrons rápidos; (2) radiações de partículas eletricamente neutras, nêutrons, raios gama e raios-X.

Partículas eletricamente carregadas interagem via potencial coulombiano com os elétrons presentes em qualquer meio através do qual eles atravessam. Partículas eletricamente neutras não interagem por meio do potencial coulombiano, mas devem sofrer uma interação que altera as propriedades da radiação incidente em uma única colisão. Na maioria das aplicações práticas, as interações resultam numa transferência completa ou parcial de energia da radiação incidente para os elétrons ou núcleos dos átomos constituintes, ou para partículas carregadas, produtos de reações nucleares. No caso de radiação de partículas eletricamente neutras, se a interação não ocorrer dentro do volume de detector, elas podem atravessá-lo completamente sem deixar indícios de sua passagem.

2.3.1 Interação de partículas radioativas carregadas com a matéria

As partículas eletricamente carregadas, como as partículas alfa (α), interagem com a matéria principalmente por meio de interações coulumbianas decorrentes de sua carga positiva e a carga negativa dos elétrons orbitais dos átomos do meio absorvedor [51]. Algumas vezes podem ocorrer interações das partículas com o núcleo, como no espalhamento Rutherford, mas esses encontros são tão raros que não afetam a resposta dos detectores de radiação.

Quando as partículas alfa atravessam a matéria, perdem energia cinética nos processos de excitações e ionizações no meio. Devido a grande massa dessas partículas elas não sofrem desvios apreciáveis em sua trajetória ao interagirem com os elétrons atômicos. Por essa razão, sua trajetória é linear e acaba abruptamente [2,51]. A energia máxima que uma partícula carregada de massa m, com energia cinética E, pode transferir para um elétron de massa m_0, em uma colisão simples é:

$$E_{max} = \frac{4Em_0}{m} \tag{2.14}$$

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

Isto equivale aproximadamente a 1/500 da energia da partícula por núcleon. Pelo fato deste valor ser uma pequena fração da energia total da partícula, a partícula alfa perde sua energia em muitas interações durante a passagem pelo volume do detector.

Como a distância de penetração (alcance) para partículas carregadas é muito pequena, as interações ocorrem na superfície dos materiais absorvedores e esta característica da interação, principalmente em sólidos, é utilizada quando é necessário observar as interações em um volume pequeno do absorvedor [2,51]. A perda de energia da partícula alfa antes de atingir o detector pode ocorrer em função da espessura do absorvedor posicionado entre a fonte e o detector ou devido a auto absorção na própria fonte. Na FIG. 5 é mostrado esquematicamente a interação de partículas alfa com a matéria.

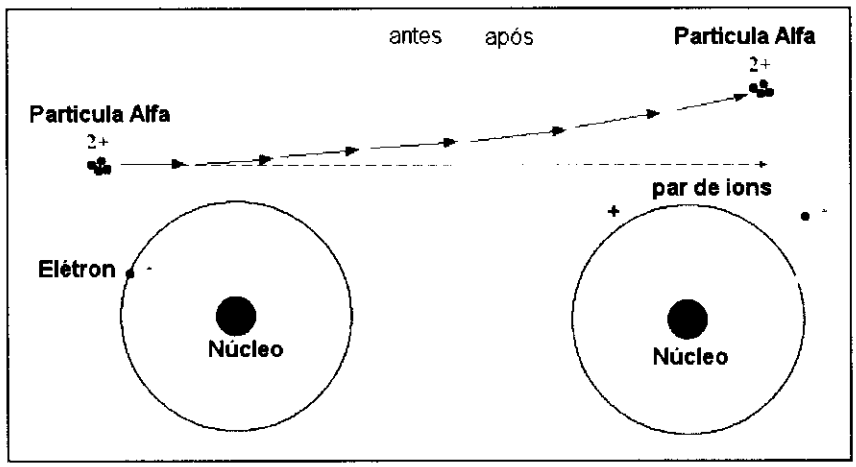

FIGURA 5. Representação esquemática da interação de partículas alfa com a matéria.

2.3.2 Interação de raios gama e raios-X com a matéria

Visto que fótons não são portadores de carga, a principal interação ocorre com o campo eletromagnético dos átomos ou de seus elétrons. As interações primárias dos raios-X e gama com a matéria resultam na produção de partículas energéticas secundárias eletricamente carregadas, geralmente elétrons, e são estas partículas carregadas e suas interações com o meio detector que explicam a real transferência de energia e a detectabilidade dos fótons iniciais [1,51].

Apesar de muitos mecanismos possíveis de interação dos raios gama e raios-X com a matéria sejam conhecidos, somente três principais exercem um papel importante em medidas de radiação, a saber: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares. Todos estes processos levam a uma transferência total ou parcial da energia do fóton para os elétrons ou núcleos dos átomos alvos.

2.3.2.1 Efeito fotoelétrico

No processo de absorção fotoelétrico, um fóton de energia hν interage com o átomo, transferindo toda sua energia a um dos elétrons orbitais e desaparecendo completamente. No seu lugar, um fotoelétron é ejetado de uma das camadas do átomo, geralmente da camada K, com energia cinética E_c dada por: [1,51]

$$E_c(eV) = h\nu - E_b \tag{2.15}$$

na qual:

hν representa a energia do fóton incidente,

E_b a energia de ligação do elétron ao seu orbital.

Como segunda etapa ocorre um processo secundário consistindo no preenchimento da vacância eletrônica formada, acompanhada da emissão de um ou vários raios- X ou elétrons Auger. A probabilidade de ocorrência (seção de choque) do efeito fotoelétrico é proporcional a Z^5 onde Z é o número atômico do absorvedor. Para energias hν levemente superiores à E_b, para um dado átomo, a seção de choque é máxima e depois decresce rapidamente com o incremento de hν.

O efeito fotoelétrico é o mecanismo predominante de absorção para fótons de energia baixa. Nos cintiladores cristalinos inorgânicos, para energias superiores a 400 keV a probabilidade de ocorrência é praticamente nula [51]. Na FIG. 6 é apresentado esquematicamente o efeito fotoelétrico.

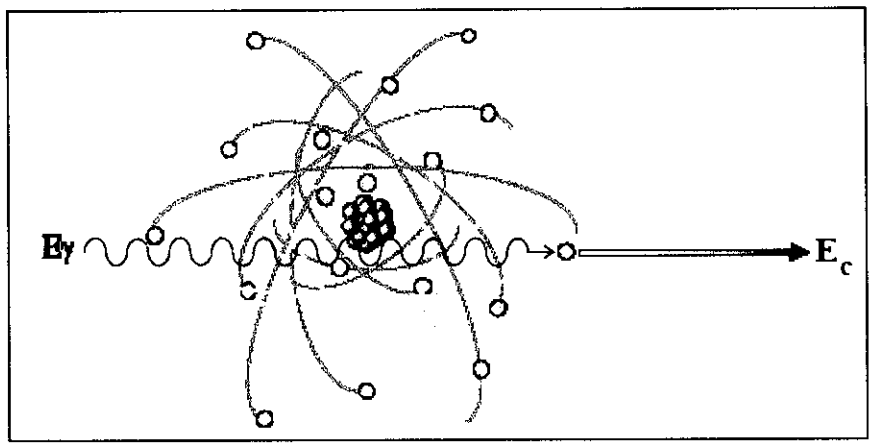

FIGURA 6. Representação esquemática do efeito fotoelétrico.

2.3.2.2 Efeito Compton

O processo de interação de espalhamento Compton ocorre entre o fóton incidente e um elétron da orbita externa do material absorvedor. É frequentemente o mecanismo de interação predominante para energias hν médias, e pode ser tratado como um choque elástico entre o fóton e o elétron [1,2,51].

No espalhamento Compton, o fóton é desviado segundo um ângulo θ em relação a direção original. O fóton transfere parte de sua energia para o elétron (assumindo que este esteja em repouso inicialmente), que é então ejetado (elétron de recuo). Na FIG. 7 é apresentado esquematicamente o efeito Compton.

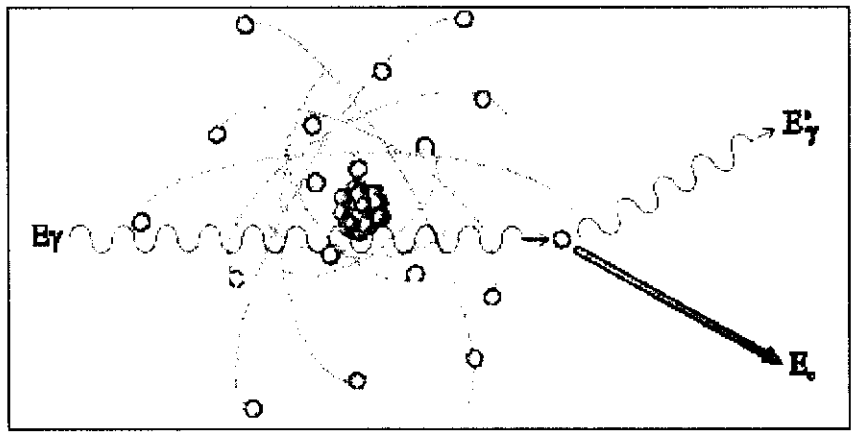

FIGURA 7. Representação esquemática do efeito Compton.

Todos os ângulos de espalhamento são possíveis, a energia transferida para o elétron pode variar de zero até uma grande fração da energia do fóton. A expressão da

transferência de energia e o ângulo de espalhamento para uma interação pode ser obtida pela equação de conservação de energia e movimento [51].

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_o c^2}(1 - \cos\theta)} \tag{2.16}$$

na qual:

$h\nu$ representa a energia do fóton incidente,

$h\nu'$ é a energia do fóton espalhado,

θ é o ângulo do fóton espalhado em relação à direção incidente,

m_o é a energia do elétron em repouso (0,511MeV),

c é a velocidade da luz no vácuo.

Para ângulos θ pequenos, implica que muita energia é transferida. Alguma energia inicial é sempre conservada pelo fóton incidente, até mesmo no caso extremo de $\theta = 180°$.

O efeito Compton é predominante com fótons de energias intermediárias, intervalo em que a energia de ligação E_b é desprezível quando comparada com a energia do fóton [1,2,51]. A probabilidade do espalhamento Compton por átomo do absorvedor depende do número de elétrons livres como alvo de espalhamento e portanto aumenta linearmente com Z.

2.3.2.3 Produção de pares

O processo de produção de pares consiste na conversão da energia de um fóton que ao passar próximo do núcleo atômico sofre interação com o campo coulombiano verificando-se o processo de conversão energia-matéria produzindo um elétron e um pósitron. Para que a produção de pares seja energeticamente possível, a energia do fóton deve exceder em duas vezes o equivalente em energia da massa de repouso do elétron (1,02MeV) [1,51].

Na interação que ocorre entre o fóton e o campo coulombiano do núcleo, o fóton desaparece e é substituído por um par elétron-pósitron. Todo o excesso de energia do fóton acima de 1,02 MeV, requerida para formar o par, se transforma em energia cinética do pósitron e do elétron.

Em média, o pósitron possui energia cinética maior que a do elétron devido a ação coulombiana exercida pela carga positiva do núcleo atômico e as cargas do par elétron (-) e pósitron (+). Nessa interação o núcleo acelera o pósitron e desacelera o elétron.

O pósitron e o elétron perderão energia por ionização ao percorrer a matéria. Há uma probabilidade finita de que eles percam parte da energia por radiação Bremsstrahlung. Quando as partículas atingem o repouso, o elétron permanece na matéria coexistindo com os outros elétrons, passando a pertencer a algum orbital disponível. Quanto ao pósitron, após transmitir por colisões sua energia cinética ao meio ambiente, interage com um elétron produzindo dois fótons de aniquilação, diametralmente opostos, cada um com energia de 0,511 MeV correspondente a energia da massa de repouso do elétron (m_e) relacionada pela fórmula clássica: [2,51]

$$E = m_e c^2 = 0{,}511 \text{ MeV} \tag{2.17}$$

A produção de pares é predominante para energias elevadas e mais favorável para elementos com número atômico elevado (proporcional a Z^2).

Devido à aniquilação do pósitron (com um elétron), após ser moderado no meio, dois fótons de aniquilação são produzidos como produto secundário desta interação, cada um com energia igual à 0,511 MeV. Na FIG. 8 é apresentado esquematicamente o efeito produção de pares.

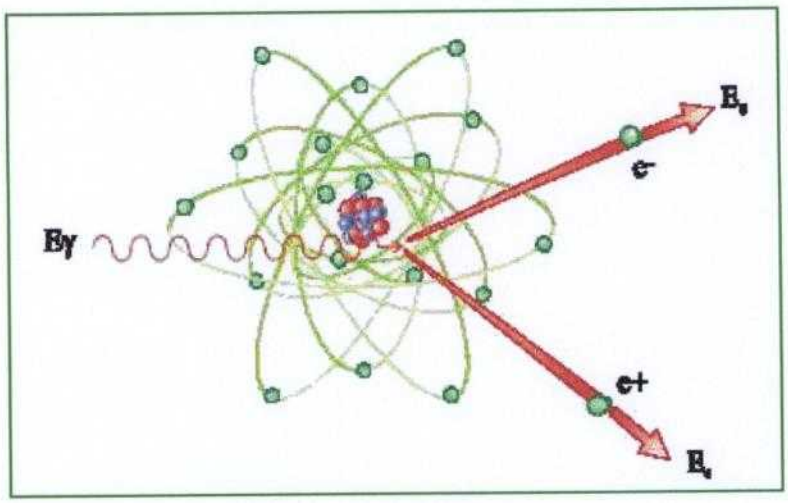

FIGURA 8. Representação esquemática de produção de pares.

2.3.2.4 Competição entre as interações de fótons com a matéria

Uma maneira de visualizar a dependência dos vários processos de interação dos raios gama com a matéria, em função de suas energias, é por meio do coeficiente de atenuação linear μ, o qual é a soma de várias contribuições. Um feixe de fótons é atenuado na matéria pelos seguintes processos:

a) Absorção, na qual a energia do fóton é parcial ou completamente convertida em energia cinética dos elétrons e partículas carregadas.

b) Espalhamento, no qual o fóton é espalhado fora do feixe incidente com a correspondente perda de energia.

Um feixe colimado contendo n [fótons/cm^2] com energia hν [keV] possue intensidade I em [keV/cm^2] estimada por:

$$I = nh\nu \tag{2.18}$$

Ao atravessar um absorvedor, um feixe de raios gama sofre redução em sua intensidade I. A variação dI da intensidade do feixe, ao incidir sobre um absorvedor de espessura dx, define o coeficiente de atenuação μ linear [cm^{-1}] nesse caso:

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

$$dI = -I\mu dx \tag{2.19}$$

Integrando a função diferencial (2.19) obtem-se:

$$I = I_o e^{-\mu x} \tag{2.20}$$

na qual:

I = Intensidade do feixe após atravessar o alvo (keV/cm^2)

I_o = Intensidade inicial do feixe (keV/cm^2)

O coeficiente μ considera todos os efeitos que contribuem para a diminuição do número de fótons do feixe incidente durante a passagem pelo material. Ele é dado pela soma dos coeficientes de atenuação linear dos efeitos Compton (μ_c), fotoelétrico (μ_f) e produção de pares (μ_p), os quais são obtidos multiplicando-se as seções de choque atômicas (cm^2/átomo) desses efeitos pelo número de átomos por cm^3 [2,51].

Assim, N_o fótons de um feixe após passar por uma espessura x do absorvedor, será reduzido à

$$N = N_o e^{-\mu x} \tag{2.21}$$

Na FIG. 9 são apresentadas as regiões onde cada um dos efeitos estudados têm importância em função das energias dos fótons e do número atômico Z do material absorvedor. O efeito Compton, para a grande maioria dos elementos, é dominante entre as energias de 0,1 a 4,0 MeV. No caso do efeito fotoelétrico a região de domínio encontra-se em energias relativamente baixas. Para grandes valores de energias o efeito principal é a produção de pares [1,2,51].

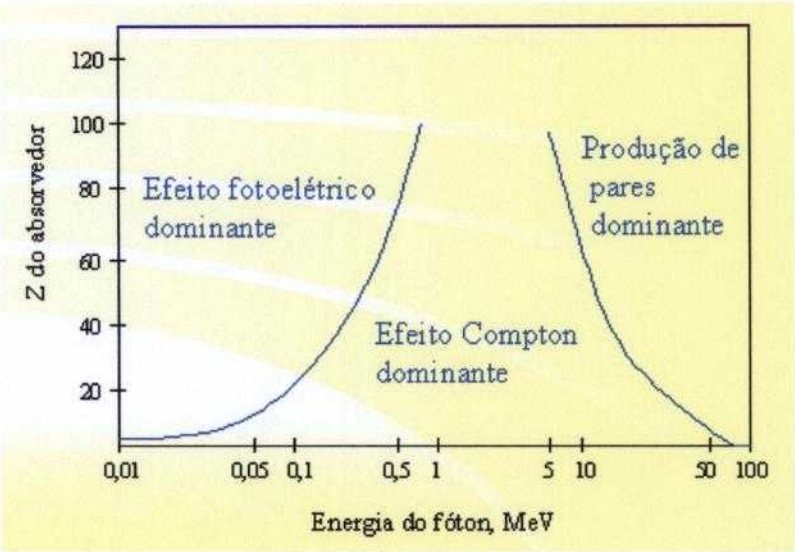

FIGURA 9. Regiões de predominância de cada uma das interações da radiação gama e X em função da energia dos fótons e do número atômico Z do meio absorvedor.

2.4 Mecanismos de luminescência em cintiladores inorgânicos

De um modo geral, quando os elétrons de um sólido são excitados por absorção de radiação eletromagnética, eles não permanecem por muito tempo nos respectivos níveis mais altos, decaindo por vários processos competitivos. Se o processo de decaimento mais provável envolve a emissão de radiação eletromagnética na região visível do espectro, dizemos que existe luminescência. Nos sólidos, a luminescência está ligada às impurezas e aos defeitos da estrutura cristalina. Alguns materiais, quando excitados pela absorção da energia das radiações eletromagnéticas, sofrem um processo de desexcitação por emissão de luz. A este processo é dado o nome de cintilação, e os materiais que apresentam estas propriedades são empregados como detectores de radiação [3].

Os mecanismos da cintilação em cristais inorgânicos estão relacionados com os estados de energia determinados pela rede cristalina do material. A luminescência dos cintiladores inorgânicos pode ser entendida em termos das bandas de energia permitidas e proibidas em um cristal [3,52,53]. A banda de valência representa os elétrons que estão essencialmente ligados ao núcleo dos átomos da rede cristalina, enquanto que a banda de condução representa aqueles que possuem energia suficiente para migrar através do cristal. A banda de energia intermediária corresponde àquela que os elétrons não podem ocupar no cristal puro. Um elétron pode obter suficiente energia da radiação incidente para mover-se

da banda de valência para a banda de condução. Às vezes, o elétron é liberado para mover-se pela rede cristalina. O elétron removido cria uma lacuna na banda de valência, a qual também se movimenta. Entretanto, pode ocorrer que a energia fornecida ao elétron não seja suficiente para levá-lo à banda de condução. Neste caso, o elétron permanece eletrostaticamente ligado à lacuna na banda de valência, formando assim o par elétron-lacuna. O par elétron-lacuna assim formado é denominado *exciton* [1, 51].

Em termos de estados de energia, o *exciton* corresponde à transição do elétron a um estado mais elevado do que a banda de valência, porém inferior à banda de condução. Portanto, os *excitons* formam uma banda estreita, com o nível superior coincidindo com o nível inferior da banda de condução. A largura da banda do *exciton* é da ordem de 1eV, enquanto o intervalo entre a banda de valência e de condução é da ordem de 8 eV [1].

Devido à transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, provocada pela interação da radiação eletromagnética com o meio absorvedor, cria-se um número elevado de *excitons* na estrutura cristalina.

Há dois tipos de cristais cintiladores inorgânicos, a saber: os puros (intrínsecos) e os dopados (extrínsecos). Apesar de que os dois têm o mesmo comportamento em relação à interação com a radiação ionizante, eles diferem nos processos de cintilação e consequentemente nas suas propriedades cintiladoras [3, 51].

2.4.1 Cristais intrínsecos

O mecanismo de cintilação em cristais intrínsecos pode ser descrito em termos da estrutura de bandas para materiais do estado sólido, conforme ilustrado na FIG. 10, e de energias das bandas, FIG. 11. A radiação incidente ioniza os átomos constituintes ou excita os elétrons da banda de valência. A ionização libera os elétrons de suas ligações iônicas e os eleva à banda de condução, formando um par iônico. A excitação forma um par elétron-lacuna fracamente ligado, isto é, um exciton cujo estado energético do elétron é um pouco inferior ao da banda de condução. Os elétrons migram no cristal e são facilmente capturados por íons positivos. Um fóton é emitido no processo de recombinação elétron-lacuna no qual o elétron passa para a banda de valência.

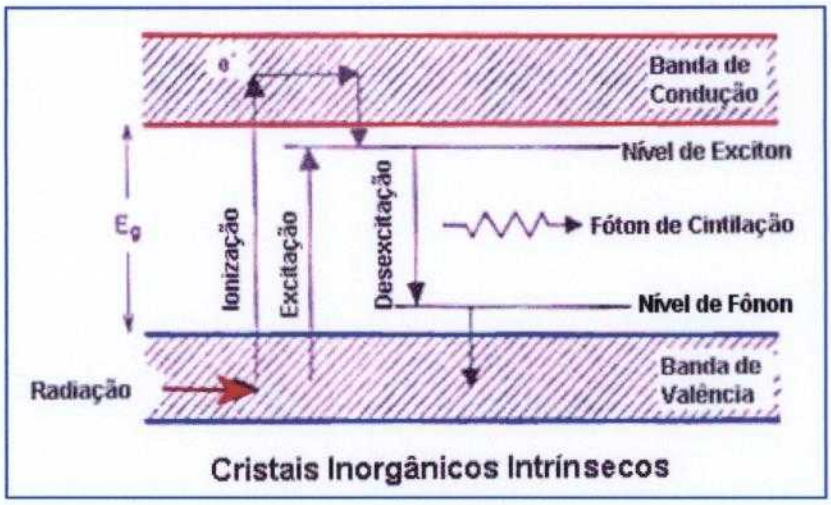

FIGURA 10. Processos de cintilação em cristais inorgânicos intrínsecos em termos de estrutura de banda. Figura modificada de Birks [3].

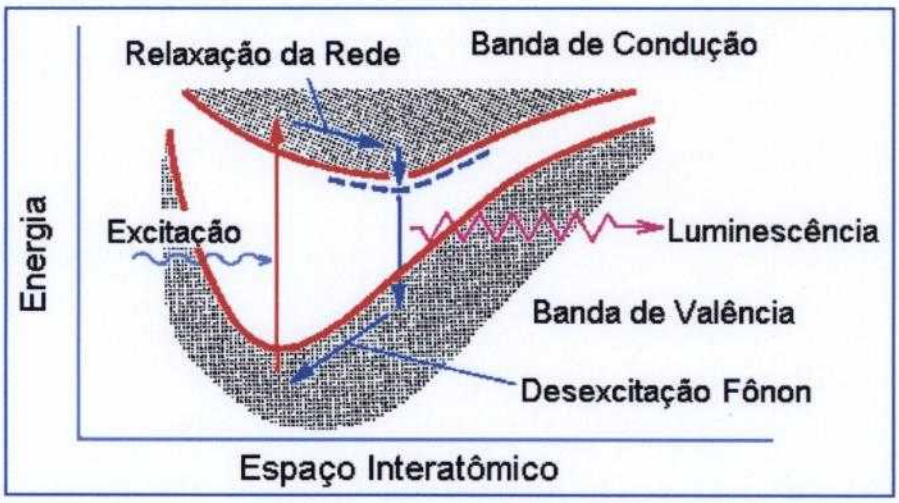

FIGURA 11. Processos de cintilação em cristais inorgânicos intrínsecos em termos da dependência radial das energias das bandas. Figura modificada de Birks [3].

Devido à diferença de energia relativamente alta entre as bandas, as aplicações práticas dos cristais puros possuem algumas limitações, embora têm sido objeto de estudos em virtude das características de velocidade do tempo da resposta do sinal luminoso produzido e em alguns casos apresentam vantagens quando comparadas com a forma extrínseca contendo, por exemplo tálio, cuja cintilação possue tempo de decaimento da ordem de μs [54,55,56].

2.4.2 Cristais extrínsecos

Cristais extrínsecos são obtidos por dopagem de uma matriz hospedeira pura com pequenas concentrações de impurezas. A luminescência é predominantemente causada pela presença de ativadores.

Devido à transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, provocada pela interação da radiação eletromagnética com o meio absorvedor, cria-se um número elevado de *excitons* na estrutura cristalina.

Além da banda do *exciton*, outros estados de energia podem ser criados entre as bandas de valência e condução devido às impurezas ou imperfeições do cristal. Particularmente importantes são os estados criados pelos átomos ativadores. O átomo ativador pode aparecer no estado fundamental ou em um dos estados excitados. A passagem a um estado excitado pode ser o resultado da absorção de um fóton ou da captura de um *exciton* ou da captura sucessiva de um elétron e uma lacuna, FIG. 12.

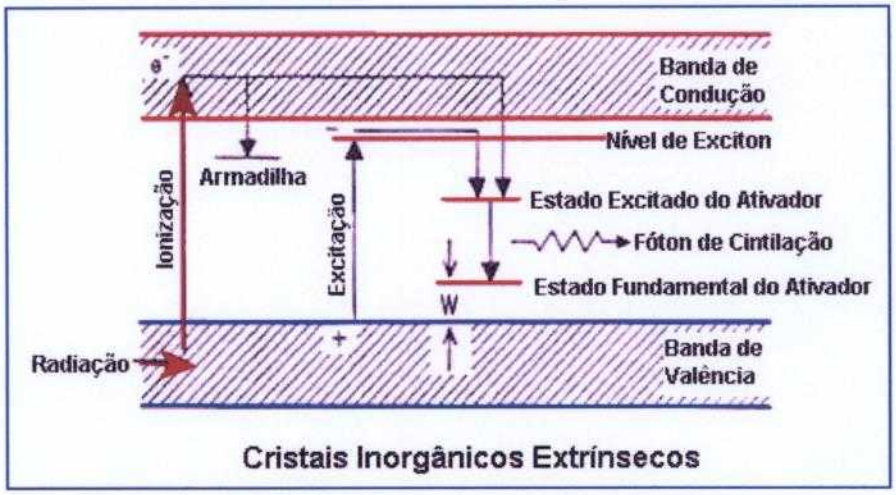

FIGURA 12. Esquema de bandas de energia em um cristal extrínseco.

A transição do átomo impuro do estado excitado ao estado fundamental, se permitido, resulta na emissão de um fóton em um tempo da ordem de 10 ns [1, 3]. Se este fóton possui um comprimento de onda na região visível do espectro eletromagnético, ele contribui para uma cintilação. Portanto, a produção de uma cintilação em um cristal dopado é o resultado da ocorrência dos seguintes eventos: [1, 51]

- A radiação ionizante passa através do cristal.

- Os elétrons são transferidos para a banda de condução.
- As lacunas são criadas na banda de valência.
- São formados os *excitons*.
- Os centros de ativação são promovidos a estados excitados por absorção de elétrons, lacunas e *excitons*.
- A desexcitação é acompanhada pela emissão de um fóton.

Alguns haletos alcalinos e metais alcalinos–terrosos emitem luz UV ou VUV. Como esta cintilação não é observada para excitação UV ela não pode ser interpretada em termos de decaimento radioativo devido aos excitons, mas em termos de luminescência cruzada. A luminescência cruzada pode ocorrer por recombinação radioativa de elétrons na banda de valência aniônica com a lacuna mais externa na banda catiônica criada pela radiação ionizante. Para que o cristal seja transparente à luz emitida, o espaçamento energético entre a banda de valência e a banda central deve ser menor que a energia entre as bandas de valência e de condução. A luminescência cruzada é normalmente rápida, da ordem de ns, e sua descoberta estimulou a síntese de cristais que apresentassem essa característica de luminescência. Na FIG.13 é mostrado esquematicamente o processo de luminescência cruzada.

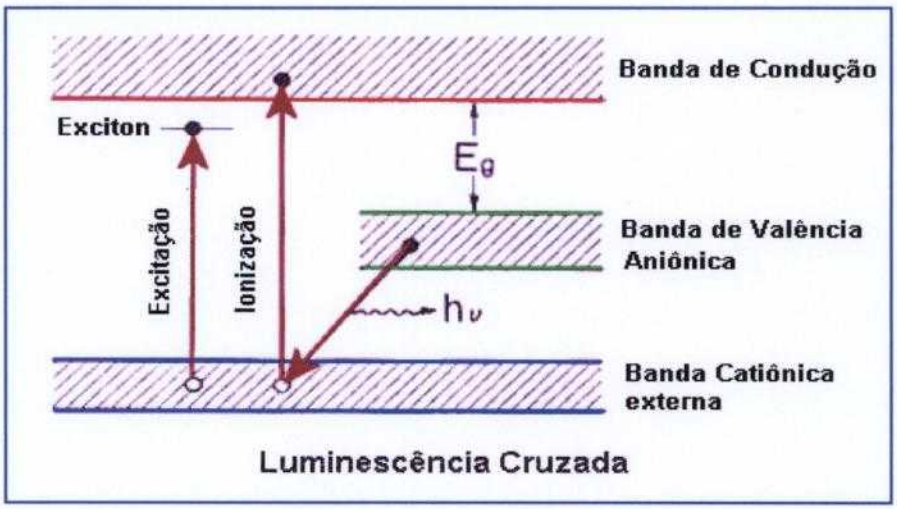

FIGURA 13. Representação esquemática do processo de luminescência cruzada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os cristais de iodeto de césio ativados com bromo (CsI:Br), iodeto de césio ativados com chumbo (CsI:Pb) e iodeto de césio puro (CsI) foram crescidos pela técnica de Bridgman. 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 já havia sido construído para trabalhos anteriores com outros cristais haletos alcalinos e com cristais semicondutores. A seguir são apresentadas as descrições dos métodos, materiais e equipamentos utilizados para a obtenção e caracterização desses cristais.

3.1 Procedimento experimental para realização de crescimento de cristais CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro.

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.

3.1.1 Forno de Bridgman vertical

Foi utilizado um forno para o crescimento de cristais cujos materiais de partida apresentam ponto de fusão abaixo de 1000° C. O sistema é aberto, tendo sido projetado para operar com ampolas seladas em seu interior. Foram realizados estudos das características térmicas do forno, no intuito de se obter uma curva de temperatura ideal ao crescimento dos cristais.

O forno é revestido na parte externa por uma chapa de alumínio nas dimensões de 200 mm por 200 mm e altura de 600 mm. Na parte central, possue um tubo em alumina (Al_2O_3) com um diâmetro interno de 43 mm. Entre a carcaça de alumínio e o tubo de Al_2O_3 foi usado asbesto como isolante térmico.

Utilizou-se fio KANTHAL "A" (Fe/Cr/Al) de 1 mm de diâmetro como elemento resistivo, enrolado ao tubo de alumina. O referido fio pode alcançar temperatura máxima de 1300° C sem alterar seu estado; para isolamento do fio foram utilizados capilares cerâmicos em alumina. A parte central foi enrolada com um espaçamento menor que as partes superior e inferior, a fim de manter a região central do forno a uma temperatura mais elevada.

Antes de iniciar o crescimento dos cristais de CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro, estudou-se o perfil de temperatura do forno identificando-se 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 é 1500 W. Na FIG. 14 é mostrado o perfil de temperatura do forno.

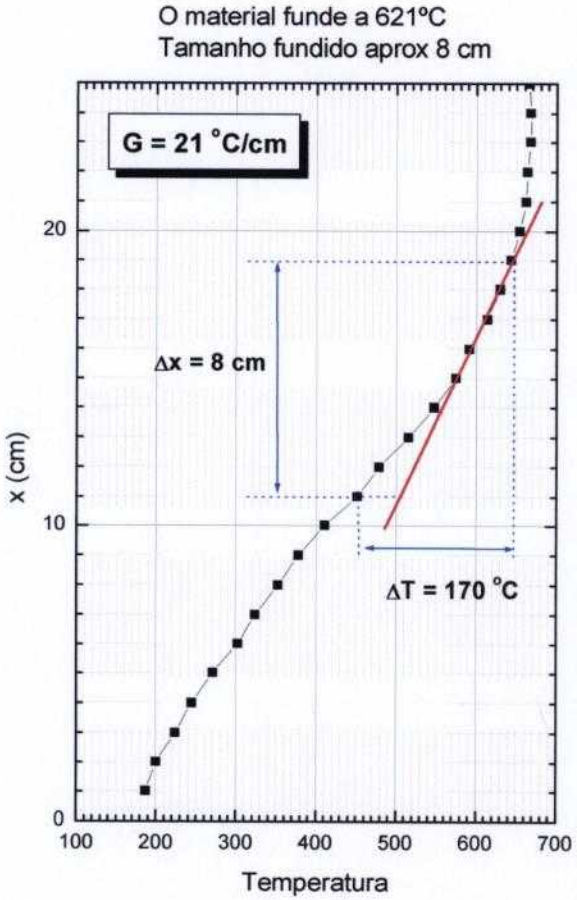

FIGURA 14. Perfil de temperatura do forno utilizado no crescimento de cristais de CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro.

3.1.2. Material de que é feito o cadinho e sua configuração geométrica

Para a obtenção de cristais de boa qualidade (estabilidade térmica e mêcanica) são indispensáveis. Flutuações térmicas ou mêcanicas 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 escolhido o quartzo como o material a ser utilizado na confecção dos cadinhos 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 à atmosfera onde é realizado o crescimento do cristal.

- 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 foi colocado 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. Na FIG. 15 é mostrado a configuração geométrica dos cadinhos.

FIGURA 15. Cadinhos com configuração geometrica apropriada ao crescimento de cristais pela técnica de Bridgman.

3.1.3 Tratamento químico e térmico dos cadinhos

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 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 colocou-se um dos cadinhos em vácuo de 10^{-6} mbar e temperatura de 500° C por 6 h. 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 eventuais impurezas que poderiam estar aderidas, podendo estas interferir no processo de crescimento dos cristais.

3.1.4 Desumidificação e purificação dos sais de partida de CsI, CsBr e PbI_2

Os sais de iodeto de césio (CsI), brometo de césio (CsBr) e iodeto de chumbo (PbI_2) foram submetidos ao processo de desumidificação sob vácuo contínuo de 10^{-6} mbar e temperatura de 200° C por 3 h com a finalidade de remover a água residual,

gases atmosféricos e impurezas voláteis. O cadinho foi preenchido em aproximadamente 40% do seu volume (calculado da extremidade cônica até a constrição feita anteriormente) com o sal de CsI e os ativadores bromo ou chumbo obedecendo a razão molar [Br] / [CsI] = 10^{-2}, $5x10^{-2}$, 10^{-1} e $1,5x10^{-1}$; e [Pb] / [CsI] = $5x10^{-4}$, 10^{-3}, $1,5x10^{-3}$ e 10^{-2}. O processo de desumidificação seguiu as seguintes etapas: aquecimento lento do sistema sob vácuo contínuo até a temperatura de 100° C (intervalo de temperatura no qual a hidrólise não ocorre), permanecendo nesta temperatura por 1 h. A partir desta temperatura, ainda sob vácuo, manteve-se o aquecimento do sistema com taxa de aquecimento de 25° C até 200° C, permanecendo nesta temperatura por 3 h para remover a água absorvida quimicamente. Na FIG. 16 é mostrado o ciclo de aquecimento-resfriamento do sistema.

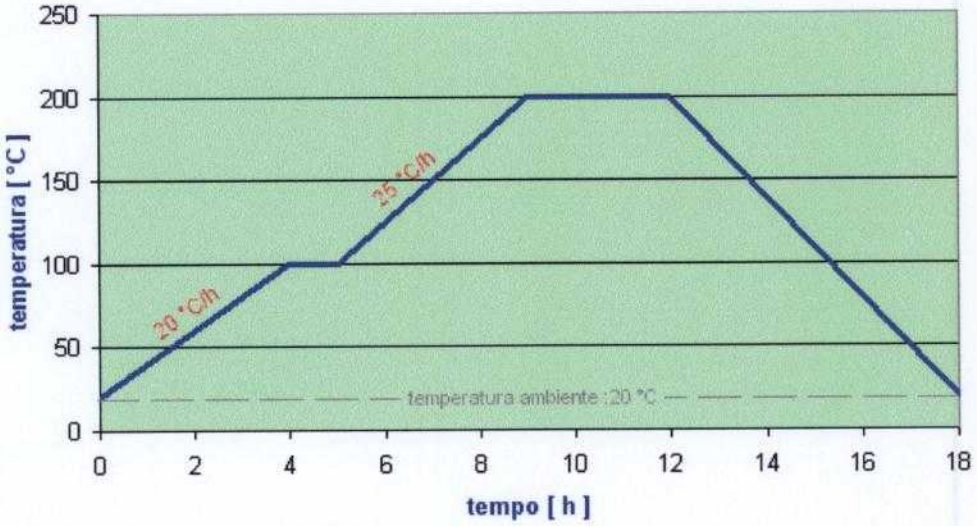

FIGURA 16. Ciclo de aquecimento-resfriamento dos sais de partida.

Finalizado o processo de purificação, foi adicionado 0,01% de iodo elementar em atmosfera inerte de argônio puro. Este procedimento foi efetuado para evitar a possível formação de vacâncias na estrutura cristalina. A seguir levou-se o conjunto à linha de vácuo até atingir 10^{-6} mbar e efetuou-se o selamento do tubo. Na FIG. 17 é ilustrado o esquema do sistema de tratamento térmico dos cadinhos e de desumidificação dos sais de partida.

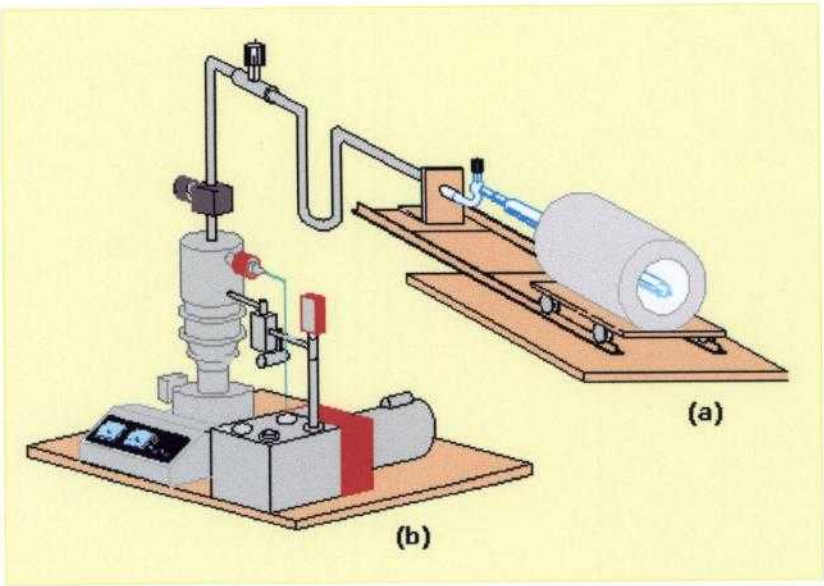

FIGURA 17. Esquema de tratamento térmico dos cadinhos e de desumidificação dos sais de partida (a) acoplados ao sistema de vácuo (b).

3.1.5 Crescimento dos cristais de CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb

Após as etapas anteriormente descritas iniciou-se o crescimento dos cristais pela técnica de Bridgman, utilizando-se o forno de duas zonas (quente e fria). O tubo de quartzo contendo o sal de CsI e o dopante Br ou o dopante Pb foi posicionado na zona quente do forno, e o material fundido à temperatura de 650° C. Após a fusão completa do sal foi necessária a estabilização da temperatura, e o material fundido permaneceu nessa condição por 3 horas para garantir a homogeneização da carga. Só então iniciou-se o deslocamento do cadinho, o qual foi feito em direção à zona fria do forno a uma velocidade de 1mm h^{-1}, por meio de um motor de corrente contínua. Durante esse procedimento evitou-se qualquer vibração ou movimento da interface sólido-líquido, pois poderia provocar mudanças na orientação do cristal. 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 cadinho seja sempre da extremidade inferior à superior. Finalmente, após 120 horas, o cadinho é ocupado com o monocristal. Deve-se também controlar a umidade e a temperatura do ambiente durante o crescimento para garantir um adequado funcionamento do sistema. O esquema de desumidificação, crescimento e purificação dos cristais de CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb são ilustrados na FIG. 18.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

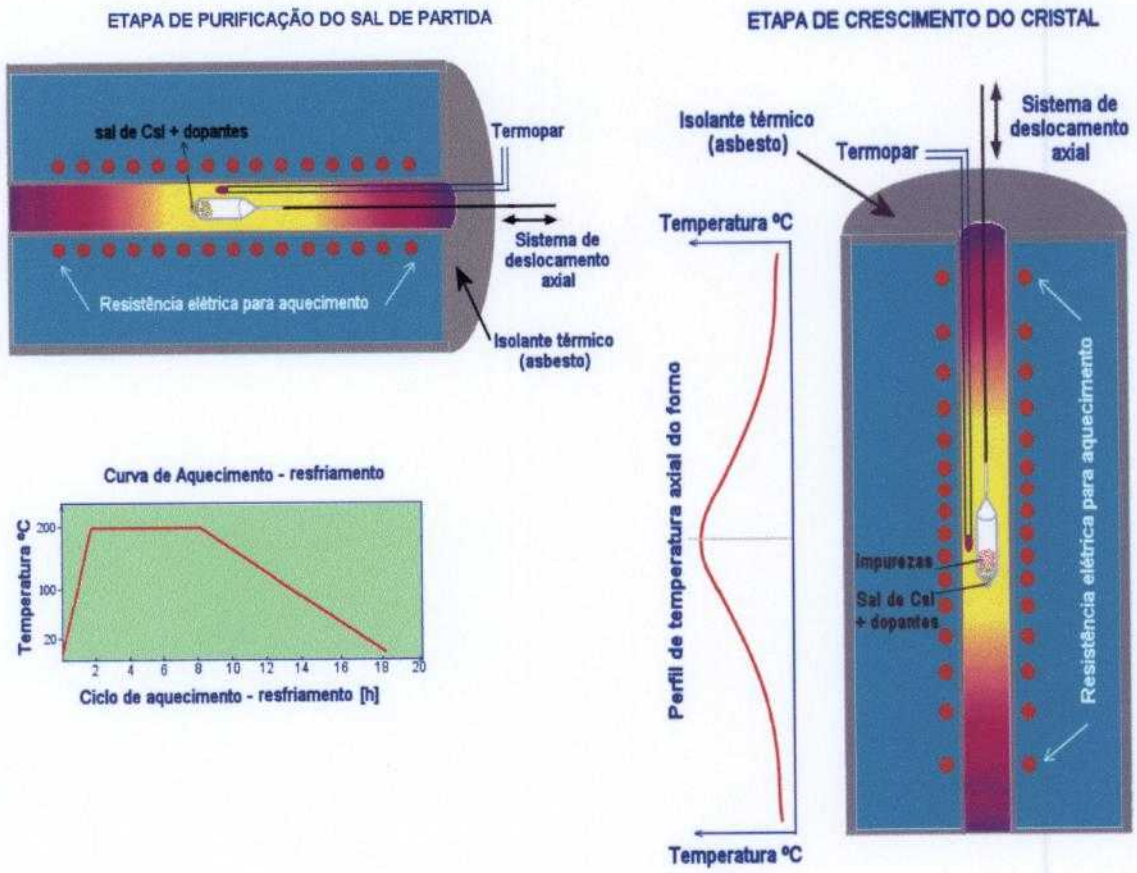

FIGURA 18. Esquema de desumidificação, crescimento e purificação dos cristais de CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb.

3.1.6 Tratamento térmico dos cristais

Finalizada a etapa de crescimento, verificou-se as condições de aderência dos cristais ao tubos 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, fundidos e crescidos, permitindo assim a reciclagem do material e seu aproveitamento em estudos preliminares de alguns parâmetros.

Os cristais apresentavam coloração levemente violeta devido a presença do iodo elementar o qual foi retirado com álcool isopropílico p.A. e algodão hidrófilo. A seguir iniciou-se o tratamento térmico, transferindo-se o cristal para um tubo de quartzo

limpo. Neste procedimento utilizou-se vácuo contínuo de 10^{-6} mbar e temperatura de 350° C por 24 h. Após o tratamento térmico os cristais tornaram-se incolores.

3.2 Usinagem e polimento dos cristais

Os cristais foram cortados nas dimensões desejadas para cada tipo de experimento com serra de disco diamantado (Buehler ISOMET 11-1180) com espessura de aproximadamente 1mm. O corte foi feito lentamente, evitando-se choques mecânicos.

Para se obter uma boa qualidade no polimento dos cristais, todo o trabalho deve ser 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. ($C_2H_6O_2$), 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 oito '8', com o mínimo de pressão sobre ele, para que o desgaste da superfície seja homogêneo, obtendo-se assim uma superfície plana. O polimento de cristais higroscópicos e ligeiramente higroscópicos difere do polimento de metais ou vidros em dois aspectos: o material é de baixa dureza e pode deteriorar-se em presença de umidade. A maciez do cristal significa que o polimento é rápido e que em curto intervalo de tempo uma camada considerável de material pode ser removida. As superfícies laterais são 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.

3.3 Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia - EDXRF

Os materiais de partida, sal de CsI (99,99%) e os sais utilizados como dopantes CsBr (99,999%) e PbI_2 (99,999%), foram analisados por meio da técnica analítica EDXRF (Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia) com a finalidade de determinar traços de eventuais impurezas presentes nesses sais adquiridos comercialmente. A fluorescência de raios-X é uma técnica espectroscópica de análise multielementar

instrumental muito versátil, podendo ser aplicada a amostras sólidas e líquidas. A análise por fluorescência de raios-X é baseada na medida da intensidade dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra.

Quando um elemento de uma amostra é devidamente excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis mais internos, realizando um salto quântico para preencher a vaga. Esta transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, em resumo, a análise por fluorescência de raios-X por dispersão de energia consiste das seguintes etapas, a saber: excitação dos elementos que constituem a amostra, emissão dos raios-X característicos, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra, detecção e medida da intensidade dos raios-X característicos e conversão das intensidades em concentração de elementos [57].

3.4 Análise por ativação neutrônica

A determinação da concentração do elemento dopante nos cristais CsI:Br com concentração 10^{-2} M, $5x10^{-2}$ M, 10^{-1} M e $1,5x10^{-1}$ M foi efetuada pelo método instrumental de análise por ativação com nêutrons (AAN) [58]. Este método consiste basicamente da produção de radionuclídeos artificiais a partir de elementos estáveis por meio da irradiação sob um fluxo de nêutrons e medida da radiação gama emitida, que é característica para cada elemento. As amostras foram irradiadas no Reator Nuclear IEA-R1 por aproximadamente 8 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} cm^{-2} s^{-1}. A análise por ativação neutrônica é uma técnica analítica sensível, usada para detecção e determinação de um grande número de elementos químicos. Para muitos elementos e aplicações, a AAN oferece sensibilidade superior a outras técnicas e é, geralmente, reconhecida como referência de escolha quando novos procedimentos estão sendo desenvolvidos. Além disso, prescinde de tratamento químico de amostras responsável por grande parte das incertezas analíticas, elimina o branco analítico, apresenta independência em relação à forma química dos elementos e necessidade de pequena quantidade de amostra. Cerca de 70% dos elementos químicos têm nuclídeos que possuem propriedades adequadas para a aplicação do método.

As amostras para análise foram coletadas em regiões intermediárias (da mesma distância do início do crescimento) dos vários cristais.

Pelo mesmo método de análise foi possível determinar o perfil de concentração do dopante bromo no cristal CsI:Br com concentração nominal de 10^{-1} M. Amostras do cristal foram cortadas em 18 fatias de 6 mm cada, como é mostrado na FIG. 19. De cada fatia foi retirada uma fração de 1g para a análise.

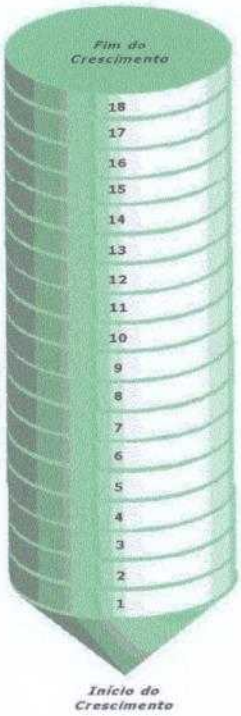

FIGURA 19. Esquema em corte do cristal de CsI:Br 10^{-1}M.

3.5 Absorção atômica

Com a finalidade de avaliar o teor de chumbo em cristais de CsI:Pb com concentração 10^{-2} M, $1{,}5x10^{-3}$ M, 10^{-3} M e $5x10^{-4}$ M utilizou-se a técnica analítica de absorção atômica de chama. Frações (100 mg) de amostras de cada cristal com concentrações diferentes do elemento dopante foram colocadas em copos graduados separadamente e dissolvidas em solução de 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 HNO_3 (2:3), na mesma concentração das amostras. Esta solução também é utilizada para a preparação da curva padrão.

O estudo experimental da distribuição do dopante ao longo do cristal CsI:Pb com concentração nominal de 10^{-3} M foi efetuado utilizando-se a técnica analítica de absorção atômica de chama. Amostras do cristal foram cortadas em 14 fatias de 6 mm cada, como é mostrado na FIG. 20. De cada fatia foi retirada uma fração de 100 mg para a análise.

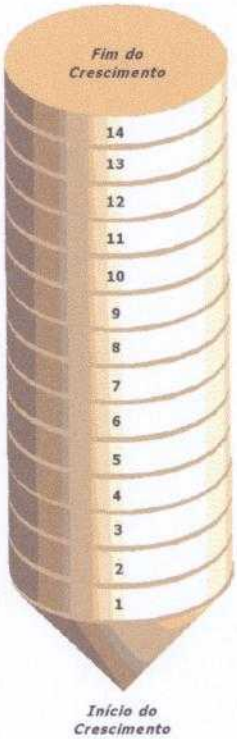

FIGURA 20. Esquema em corte do cristal de CsI:Pb 10^{-3} M.

3.6 Microdureza Vickers

O objetivo deste ensaio foi estudar o efeito da adição dos elementos dopantes bromo e chumbo a matriz CsI e determinar qual concentração melhora a resistência mecânica sem degradar as propriedades de cintilação.

O ensaio de microdureza Vickers (HV) consistiu em se aplicar, sob uma carga preestabelecida, um penetrador piramidal sobre a superfície polida dos cristais em estudo. A impressão, assim, tem o aspecto de uma pirâmide, e o valor de dureza foi calculado a partir da média das duas diagonais de sua base, que forma um losango regular. Essas diagonais são medidas através de uma ocular presente na máquina de dureza. A magnitude da carga aplicada nos ensaios foi em função da dureza do material em estudo, gerando uma

impressão regular, sem deformação e com tamanho adequado para medição através da ocular do microdurômetro.

As propriedades mecânicas dos cristais foram determinadas por meio de ensaios de microdureza Vickers (HV), utilizando o microdurômetro eletrônico Micromet 2100, Buehler Lake Bluff com cargas de 10 gf até 1 kgf. As amostras dos cristais CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb foram cortadas e polidas com etileno glicol p.A. As amostras foram preparadas com 5 mm de espessura e com rigoroso paralelismo das superfícies. A carga aplicada nesses experimentos foi de 10 gf e o tempo de indentação de 15 segundos. Para cada amostra dos cristais foram realizadas 20 medições. Cada valor da dureza correspondeu à média de vinte impressões.

3.7 Ensaios ópticos

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 concentrações 10^{-2} M, $5x10^{-2}$ M, 10^{-1} M e $1,5x10^{-1}$ M e de cristais CsI:Pb com concentrações 10^{-2} M, $1,5x10^{-3}$ M, 10^{-3} M e $5x10^{-4}$ M utilizando-se um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu UV 1601 PC). O sistema de medidas foi basicamente uma fonte de luz, um monocromador e um detector. Entre estes dois elementos, posiciona-se a amostra. A grandeza medida neste trabalho foi a absorbância (A), que se relaciona com a transmitância (T) por meio da expressão:

$$A = \log(1/T) \Rightarrow T = 10^{(-A)} \qquad (3.1)$$

A região espectral de abrangência foi de 190 nm a 1100 nm, e o comprimento do caminho óptico foi de 1 cm. 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 obtem-se 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.

3.8 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma ferramenta bastante útil no estudo de materiais. Neste trabalho foi utilizada a técnica de Laue. Por meio desta técnica é possivel fazer uma análise qualitativa do grau de cristalinidade dos cristais obtidos pela observação dos pontos de difração (presença ou ausência de deformações) na figura de Laue do cristal fotografado [59].

As amostras dos cristais CsI:Br, CsI:Pb em várias concentrações do elemento dopante e CsI puro foram preparadas em fatias de 1 mm de espessura adequadamente polidas e submetidas à exposição de um feixe incidente de raios-X proveniente de um tubo de molibdênio (20 mA, 40 kV) a 50 mm de distância. O tempo de exposição foi de 30 minutos, obtendo-se dessa forma o espectro de Laue.

3.9 Emissão de luminescência

Os espectros de emissão de luminescência para os cristais cintiladores CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro foram avaliados pela análise fotométrica dos cristais estimulados com uma fonte radioativa de ^{60}Co em frente de cada amostra acoplada na entrada do monocromador. Os pulsos de luz provenientes do cintilador foram 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. Na FIG. 21 é apresentado o sistema utilizado para as medições de luminescência.

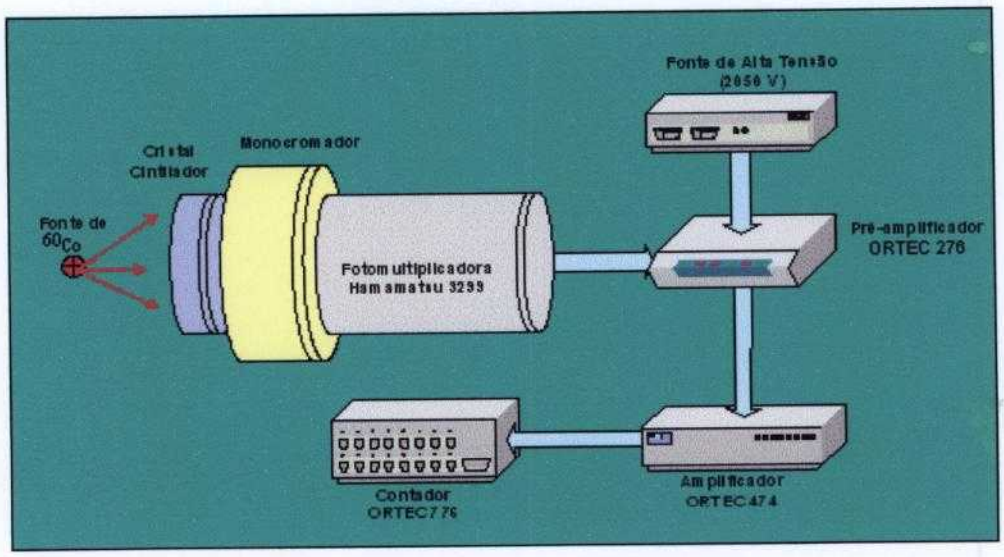

FIGURA 21. Representação do sistema de medição de emissão de luminescência para os cristais cintiladores CsI:Br e CsI:Pb e CsI puro.

3.10 Tempo de decaimento de luminescência

O tempo de decaimento de luminescência de cada cristal foi determinado sob excitação de raios gama de 662 keV de uma fonte de ^{137}Cs. Os fótons de cintilação foram detectados usando um tubo fotomultiplicador bi-alcalino (modelo RCA 8575, 21 pinos). 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 (Philips PM3295A), resultando na medição do decaimento dos pulsos de cintilação. Na FIG. 22 é mostrado esquematicamente o sistema eletrônico utilizado para medidas de tempo de decaimento de luminescência.

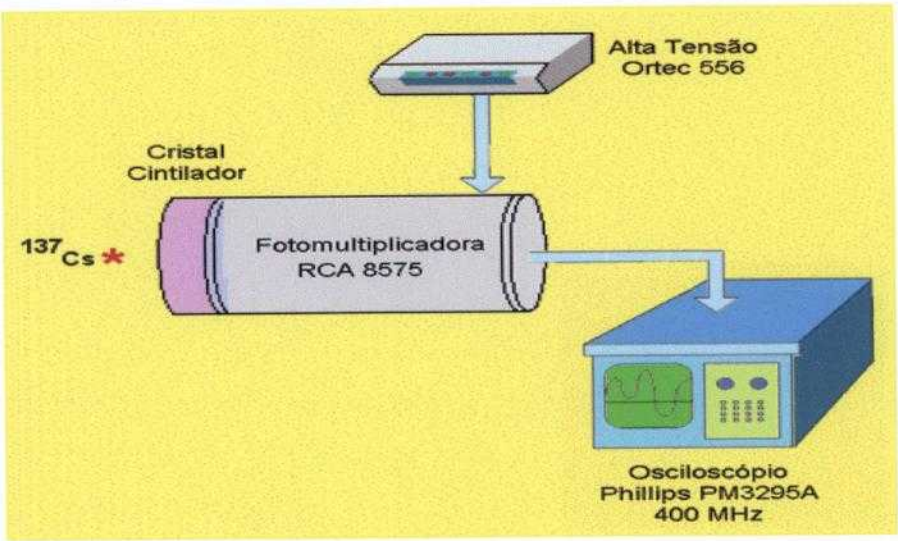

FIGURA 22. Diagrama do sistema eletrônico utilizado para medidas de tempo de decaimento de luminescência.

3.11 Caracterização dos cristais como sensores de radiação

No estudo da resposta à radiação gama e à particulas alfa, 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. Esta assegura um índice de refração uniforme em toda a superfície de contato entre cristal e tubo fotomultiplicador. 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. Na FIG. 23 é ilustrado o diagrama do sistema de medição.

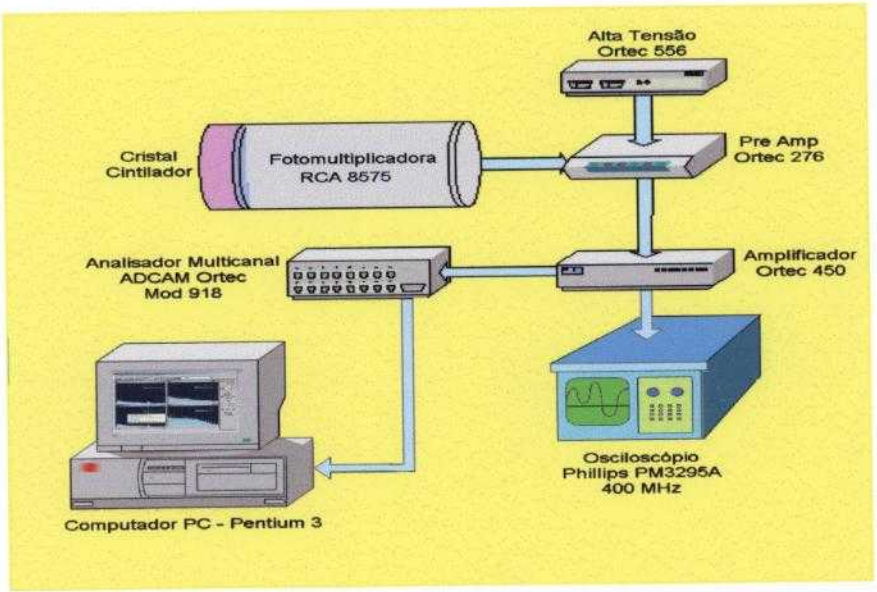

FIGURA 23. Representação esquemática da eletrônica associada aos cristais cintiladores de CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro acoplados ao tubo fotomultiplicador.

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 sistema detector cristal de CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro acoplado ao tubo fotomultiplicador foi determinada utilizando-se fontes de radiação gama, com energias no intervalo de 355 keV a 1333 keV, e fonte de partículas alfa com energia de 5,54 MeV. A tensão de operação da fotomultiplicadora foi

de 2700 V para a detecção de raios gama e 2200 V para a detecção de partículas alfa; e o tempo de acumulação no processo de contagem foi de 600 s. Os cristais utilizados na espectroscopia gama foram cortados com dimensões de 2 cm de diâmetro e 2 cm de altura; e na espectroscopia para a radiação alfa, foram utilizados cristais com 2 cm de diâmetro e 5 mm de espessura.

4. RESULTADOS

4.1 Cristal de iodeto de césio ativado com chumbo e cristais de iodeto de césio ativados com bromo antes do tratamento térmico.

Na FIG. 24 é apresentado um cristal de CsI:Pb e cristais CsI:Br crescidos pela técnica de Bridgman antes do tratamento térmico.

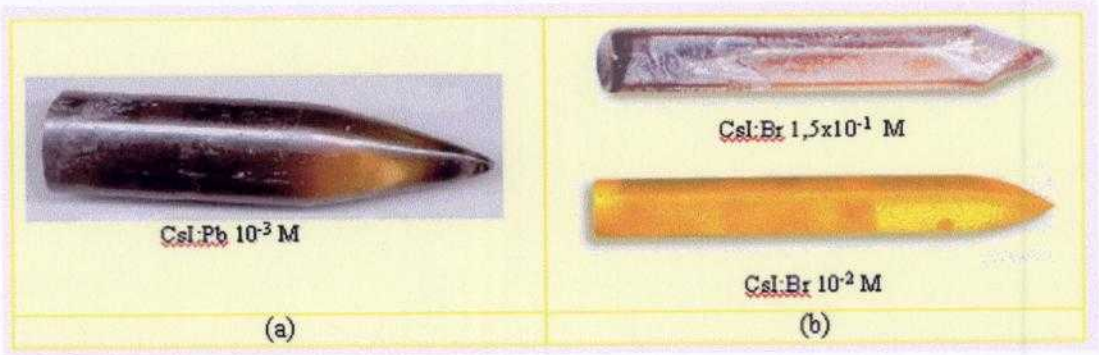

FIGURA 24. Cristal de CsI:Pb (a) e cristais CsI:Br (b) crescidos pela técnica de Bridgman.

4.1.1 Cristais de iodeto de césio ativados com bromo CsI:Br e ativados com chumbo CsI:Pb obtidos pela técnica de Bridgman após tratamento térmico.

Na FIG. 25 são mostrados cristais CsI:Br e CsI:Pb crescidos pela técnica de Bridgman a uma taxa de 1mm h^{-1} e após tratamento térmico à 350° C por 24 horas. Os cristais crescidos apresentaram 50 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro. O tempo total de crescimento foi de 120 horas.

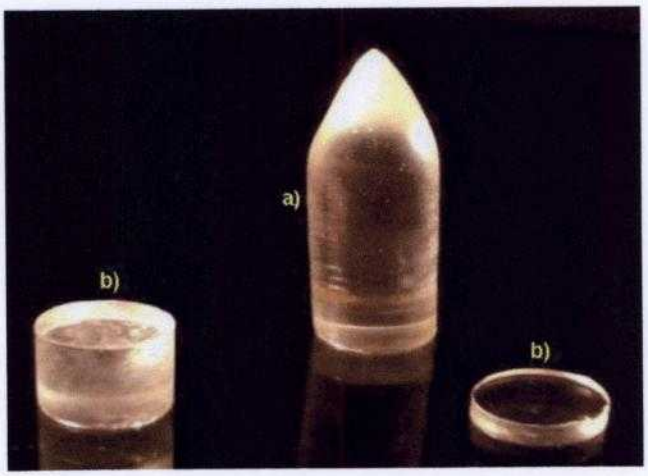

FIGURA 25. Cristais de CsI:Br e CsI:Pb obtidos por meio da técnica de Bridgman.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

4.1.2 Cristais CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb

Na FIG. 26 são mostrados os cristais de CsI puro, cristais de CsI:Br e cristais de CsI:Pb demonstrando sua transparência em função da concentração dos elementos dopantes.

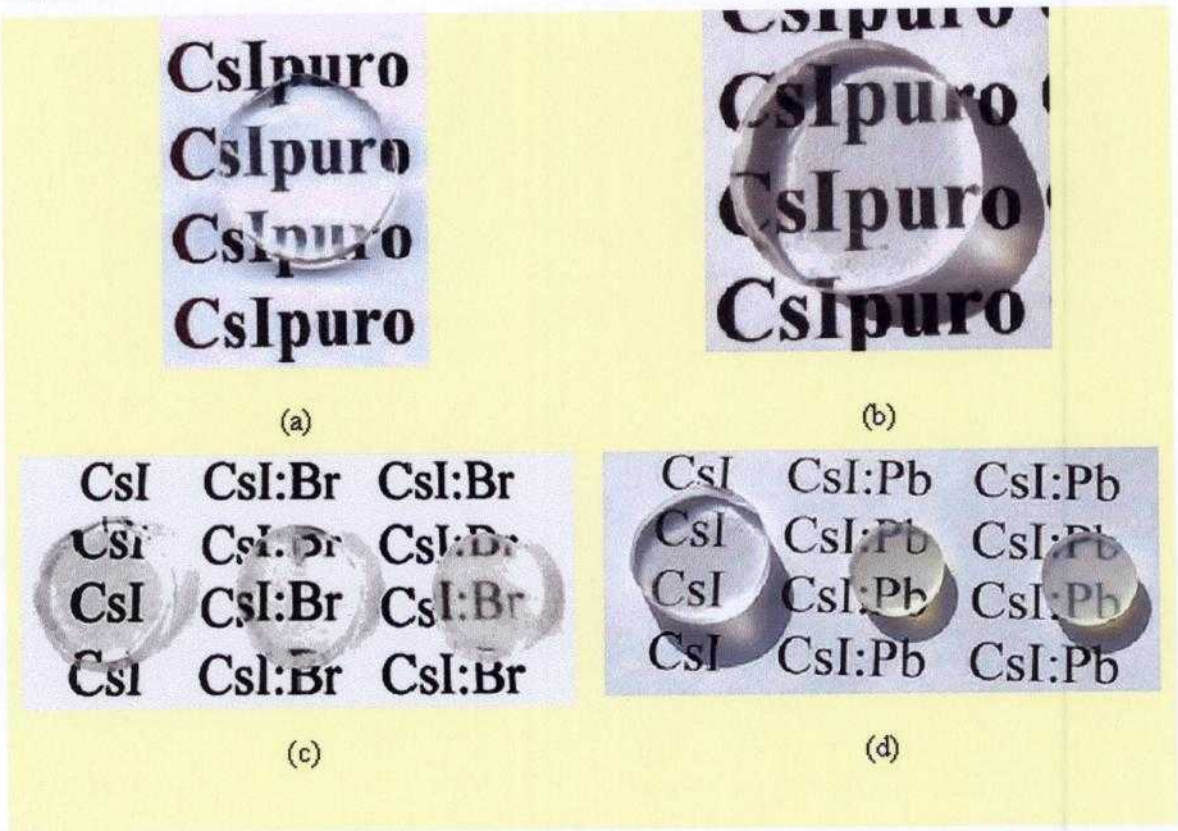

FIGURA 26. Fotografias dos cristais obtidos. (a) e (b) cristais de iodeto de césio puro, (c) cristais CsI puro e CsI:Br com fração molar 10^{-2} e $1{,}5x10^{-1}$ do elemento dopante, (d) cristais CsI puro e CsI:Pb com fração molar $5x10^{-4}$ e 10^{-2} do elemento dopante.

4.2 Espectrometria de fluorescência de Raios-X por dispersão de energia - EDXRF

Tendo em vista que as impurezas na rede cristalina podem interferir na qualidade e nas características fotofísicas do cintilador é necessário que a qualidade do material de partida seja previamente analisado. Na TAB. 2 é apresentada a concentração de traços de impurezas encontradas nos sais de CsI, CsBr e PbI_2 determinadas por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia.

TABELA 2. Teor de impurezas encontradas nos sais de CsI, CsBr e PbI_2 determinadas por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia.

Sal	Elemento	Concentração (ppm)
Iodeto de césio (CsI)	Zr	57 ± 1,71
	Fe	17 ± 0,51
Brometo de césio (CsBr)	Zn	32 ± 1,28
	Ni	30 ± 1,20
Iodeto de chumbo (PbI_2)	Co	43 ± 1,72
	Ni	36 ± 1,44
	Fe	33 ± 1,32

4.3 Análise por ativação neutrônica

Os resultados da análise por ativação neutrônica para determinação da concentração de bromo nos cristais CsI:Br e CsI puro crescidos estão apresentados na TAB.3.

TABELA 3. Teor de bromo encontrado em uma região intermediária dos 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	Concentração de bromo (fração molar)
CsI:Br 10^{-2} M	$0,75x10^{-2} \pm 0,02x10^{-2}$
CsI:Br $5x10^{-2}$ M	$4,32x10^{-2} \pm 0,12x10^{-2}$
CsI:Br 10^{-1} M	$0,91x10^{-1} \pm 0,02x10^{-1}$
CsI:Br $1,5x10^{-1}$ M	$1,41x10^{-1} \pm 0,04x10^{-1}$
CsI puro	ND

ND – Não detectado nas condições experimentais da análise.

4.3.1 Distribuição do dopante bromo no volume cristalino de CsI:Br 10^{-1} M

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. Os resultados da concentração de bromo em dezoito regiões do bloco cristalino de CsI:Br 10^{-1} M após tratamento térmico, estão apresentados na TAB.4 e representados na FIG. 27.

TABELA 4. Determinação da concentração de bromo em 18 fatias de 6 mm de espessura do cristal de CsI:Br, efetuada por análise por ativação neutrônica.

Fatia do cristal de CsI:Br	Concentração de bromo (fração molar)
1	$0{,}50 \times 10^{-1} \pm 0{,}003$
2	$0{,}52 \times 10^{-1} \pm 0{,}003$
3	$0{,}57 \times 10^{-1} \pm 0{,}004$
4	$0{,}53 \times 10^{-1} \pm 0{,}003$
5	$0{,}60 \times 10^{-1} \pm 0{,}004$
6	$0{,}50 \times 10^{-1} \pm 0{,}003$
7	$0{,}56 \times 10^{-1} \pm 0{,}004$
8	$0{,}61 \times 10^{-1} \pm 0{,}004$
9	$0{,}65 \times 10^{-1} \pm 0{,}004$
10	$0{,}64 \times 10^{-1} \pm 0{,}004$
11	$0{,}66 \times 10^{-1} \pm 0{,}004$
12	$0{,}61 \times 10^{-1} \pm 0{,}004$
13	$0{,}66 \times 10^{-1} \pm 0{,}005$
14	$0{,}81 \times 10^{-1} \pm 0{,}006$
15	$0{,}95 \times 10^{-1} \pm 0{,}007$
16	$0{,}96 \times 10^{-1} \pm 0{,}007$
17	$1{,}01 \times 10^{-1} \pm 0{,}008$
18	$1{,}56 \times 10^{-1} \pm 0{,}012$

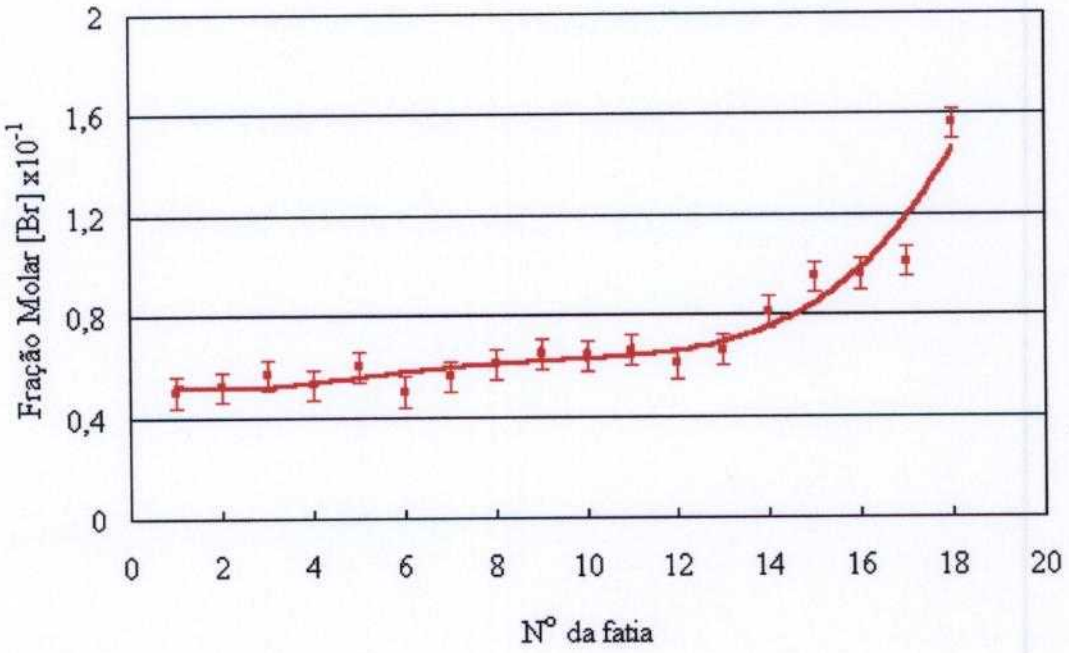

FIGURA 27. Concentração do bromo em função da altura do cristal de CsI:Br.

4.4 Absorção atômica

Os resultados da análise por absorção atômica de chama para determinação da concentração de chumbo nos cristais CsI:Pb e CsI puro crescidos estão demonstrados na TAB.5.

TABELA 5. Determinação da concentração de chumbo em uma região intermediária dos cristais de CsI:Pb e CsI puro efetuada por absorção atômica de chama.

Amostras cristais de CsI:Pb	Concentração de chumbo (fração molar)
CsI:Pb $5x10^{-4}$ M	$0,35x10^{-4} \pm 0,028x10^{-4}$
CsI:Pb 10^{-3} M	$0,20x10^{-3} \pm 0,016x10^{-3}$
CsI:Pb $1,5x10^{-3}$ M	$0,68x10^{-3} \pm 0,05x10^{-3}$
CsI:Pb 10^{-2} M	$0,18x10^{-2} \pm 0,01x10^{-2}$
CsI puro	ND

ND – Não detectado nas condições experimentais da análise.

Os resultados da concentração de chumbo em quatorze regiões do bloco cristalino de CsI:Pb 10^{-3} M, após tratamento térmico, estão apresentados na TAB. 6 e representados na FIG. 28.

TABELA 6. Determinação da concentração de chumbo em 14 fatias de 6 mm de espessura do cristal de CsI:Pb, efetuada por absorção atômica de chama.

Fatia do cristal de CsI:Pb	Concentração de chumbo (fração molar)
1	$0,02x10^{-3} \pm 0,002x10^{-3}$
2	$0,73x10^{-3} \pm 0,058x10^{-3}$
3	$0,48x10^{-3} \pm 0,038x10^{-3}$
4	$0,37x10^{-3} \pm 0,030x10^{-3}$
5	$0,10x10^{-3} \pm 0,008x10^{-3}$
6	$0,30x10^{-3} \pm 0,024x10^{-3}$
7	$0,27x10^{-3} \pm 0,022x10^{-3}$
8	$0,66x10^{-3} \pm 0,053x10^{-3}$
9	$0,15x10^{-3} \pm 0,012x10^{-3}$
10	$0,18x10^{-3} \pm 0,014x10^{-3}$
11	$0,26x10^{-3} \pm 0,021x10^{-3}$
12	$0,28x10^{-3} \pm 0,022x10^{-3}$
13	$3,90x10^{-3} \pm 0,312x10^{-3}$
14	$5,42x10^{-3} \pm 0,434x10^{-3}$

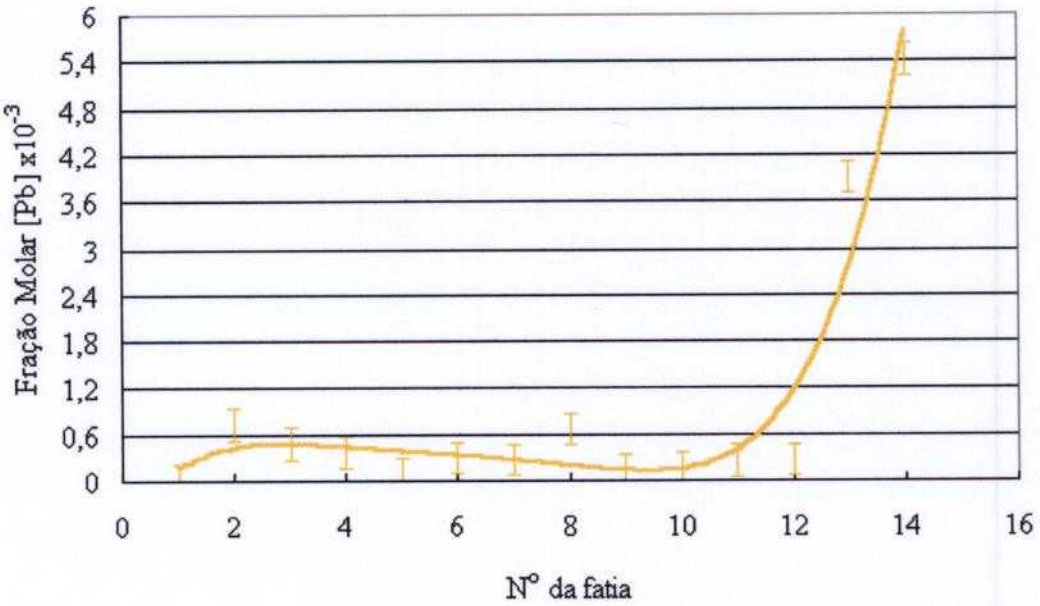

FIGURA 28. Concentração do chumbo em função da altura do cristal de CsI:Pb.

4.5 Difração de raios-X

Os resultados dos Lauegramas indicam que os materiais obtidos apresentam-se na forma monocristalina. Nas FIG. 29, 30 e 31 estão ilustrados os espectros de Laue obtidos para os cristais de CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb , respectivamente.

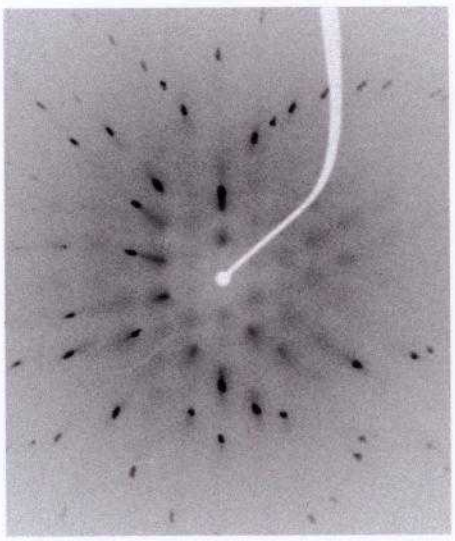

FIGURA 29. Lauegrama obtido para o cristal CsI puro.

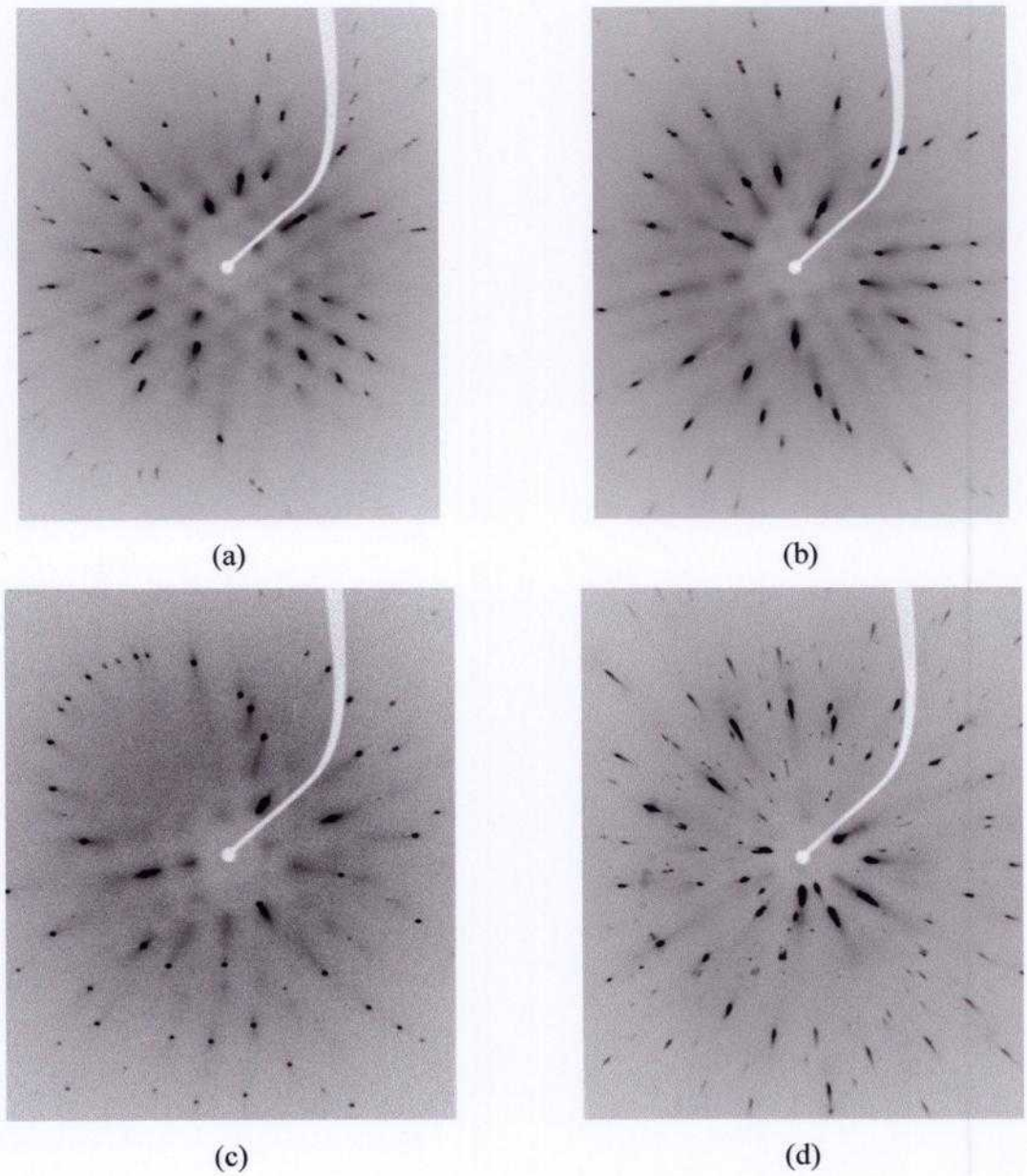

FIGURA 30. Lauegramas obtidos para os cristais CsI:Br em várias concentrações do elemento dopante. (a) 10^{-2} M, (b) $5x10^{-2}$ M, (c) 10^{-1} M, (d) $1,5x10^{-1}$ M.

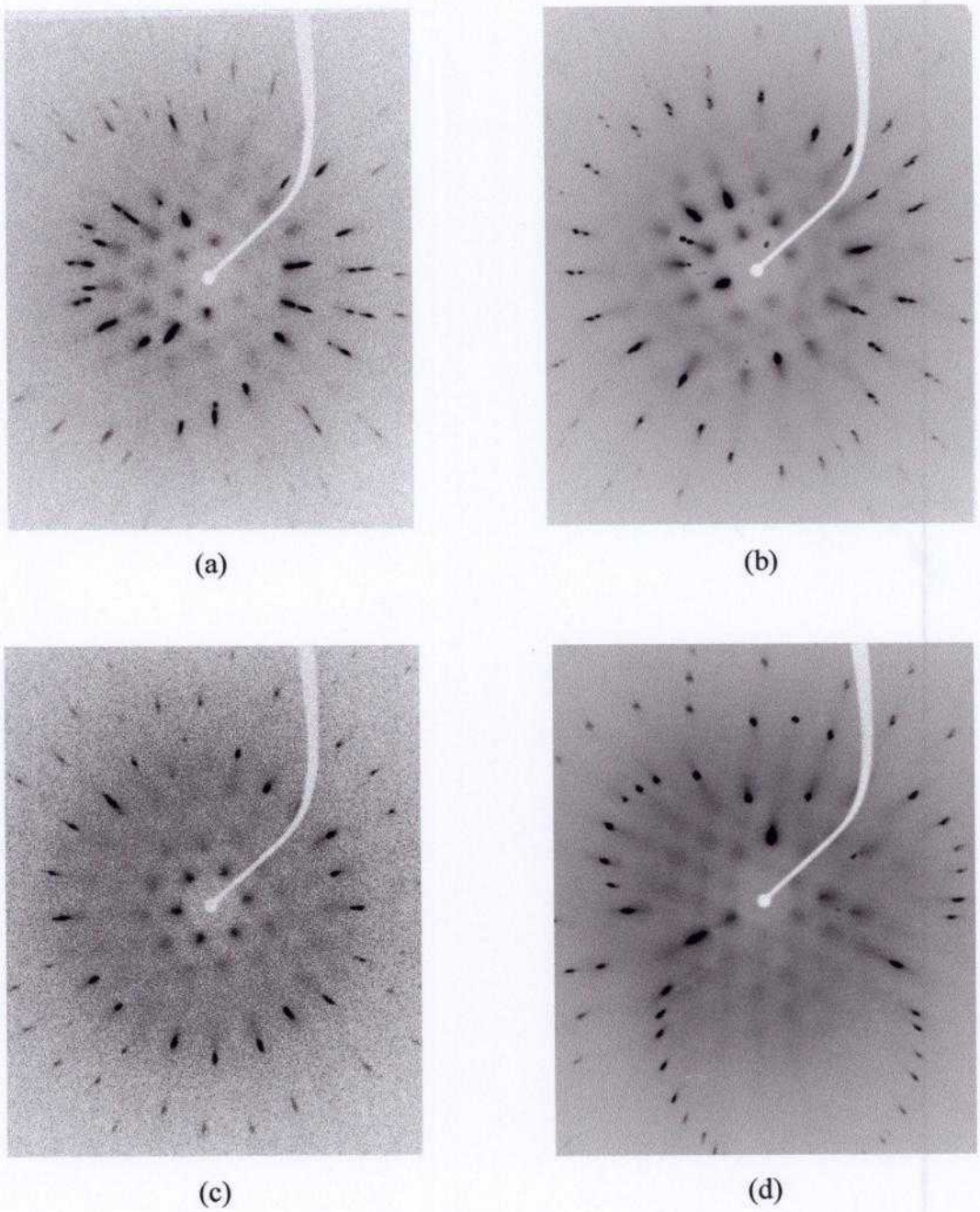

FIGURA 31. Lauegramas obtidos para os cristais CsI:Pb em várias concentrações do elemento dopante. (a) $5x10^{-4}$ M, (b) 10^{-3} M, (c) $1,5x10^{-3}$ M, (d) 10^{-2} M.

4.6 Microdureza Vickers

A propriedade de dureza num sólido é uma medida que mescla a resistência à fratura e à deformação plástica /elástica desses materiais. A dureza é uma propriedade importante, visto que é uma medida da resistência mecânica dos cristais. Os resultados das medições de microdureza Vickers dos cristais CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb são apresentados

na TAB. 7 e demonstrados nas FIG. 32 e 33. Cada valor da dureza corresponde à média de vinte indentações e o respectivo desvio padrão.

TABELA 7. Determinação de microdureza Vickers em cristais CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb.

Cristal	Fração Molar	Microdureza Vickers (Kg/mm^2)
CsI	puro	8,86 ± 1,23
CsI:Br	10^{-2}	13,09 ± 0,92
	$5x10^{-2}$	19,56 ± 0,94
	10^{-1}	23,29 ± 1,91
	$1,5x10^{-1}$	25,16 ± 3,39
CsI:Pb	$5x10^{-4}$	9,21 ± 1,38
	10^{-3}	10,64 ± 0,95
	$1,5x10^{-3}$	11,58 ± 1,20
	10^{-2}	12,73 ± 0,60

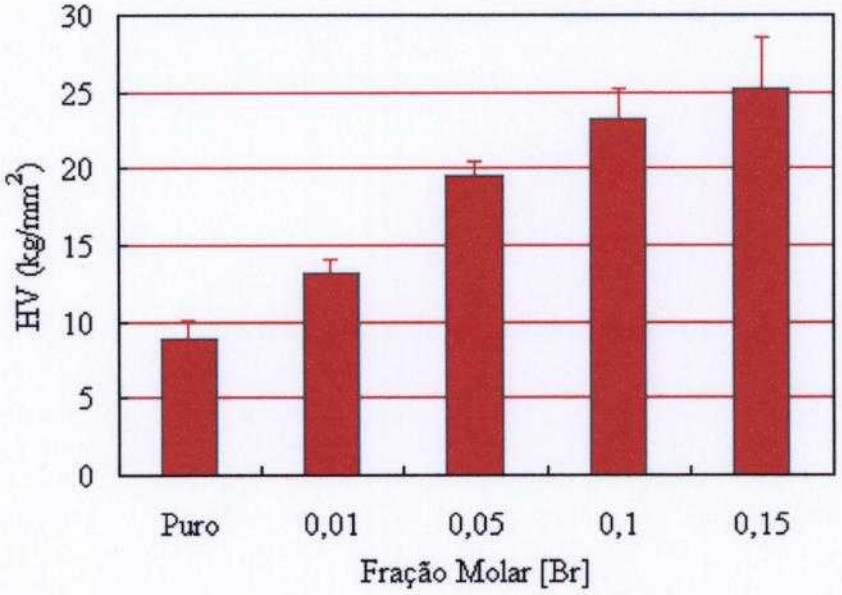

FIGURA 32. Microdureza Vickers do cristal CsI puro e em função da concentração do dopante Br.

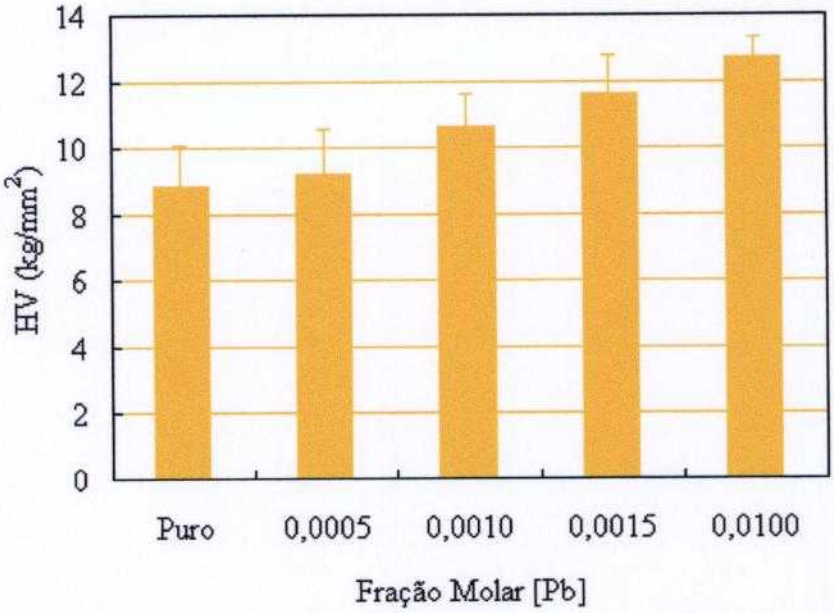

FIGURA 33. Microdureza Vickers do cristal CsI puro e em função da concentração do dopante Pb.

4.7 Transmitância dos cristais CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro crescidos pela técnica de Bridgman

Nas FIG. 34 e 35 são mostradas as curvas de transmitância dos cristais de CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb em várias concentrações dos elementos dopantes.

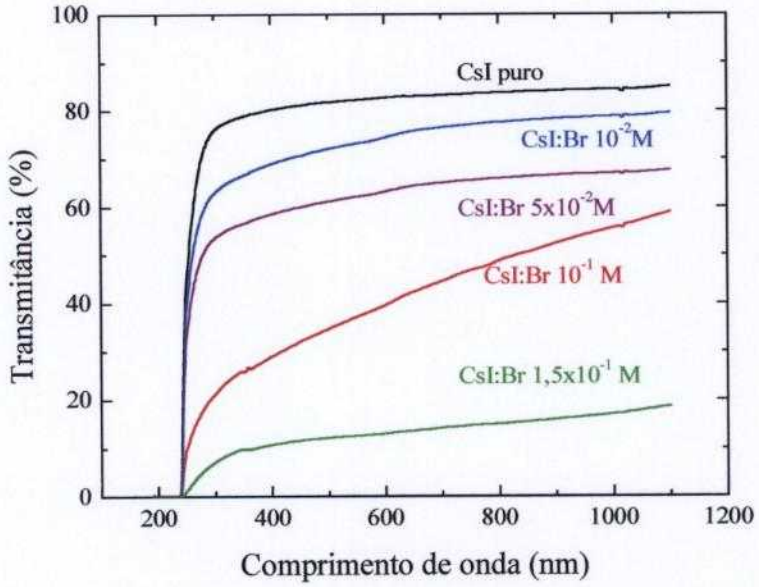

FIGURA 34. Curvas de transmitância em função do comprimento de onda para os cristais CsI puro e CsI:Br com espessuras de 1 cm.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

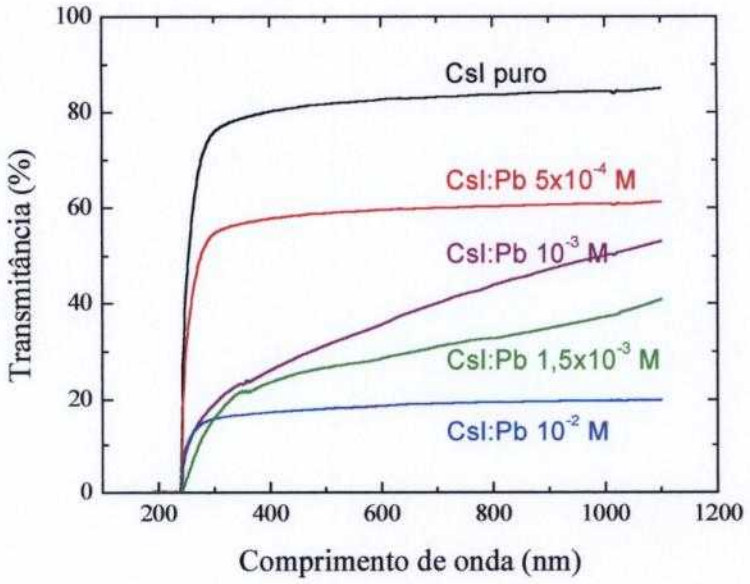

FIGURA 35. Curvas de transmitância em função do comprimento de onda para os cristais CsI puro e CsI:Pb com espessuras de 1 cm.

4.8 Emissão de luminescência

Os espectros de luminescência em função do comprimento de onda para o cristal CsI puro e o cristais CsI:Br 10^{-2} M, $5x10^{-2}$ M, 10^{-1} M e $1,5x10^{-1}$ M , excitados com radiação gama da fonte de ^{60}Co são apresentados na FIG. 36.

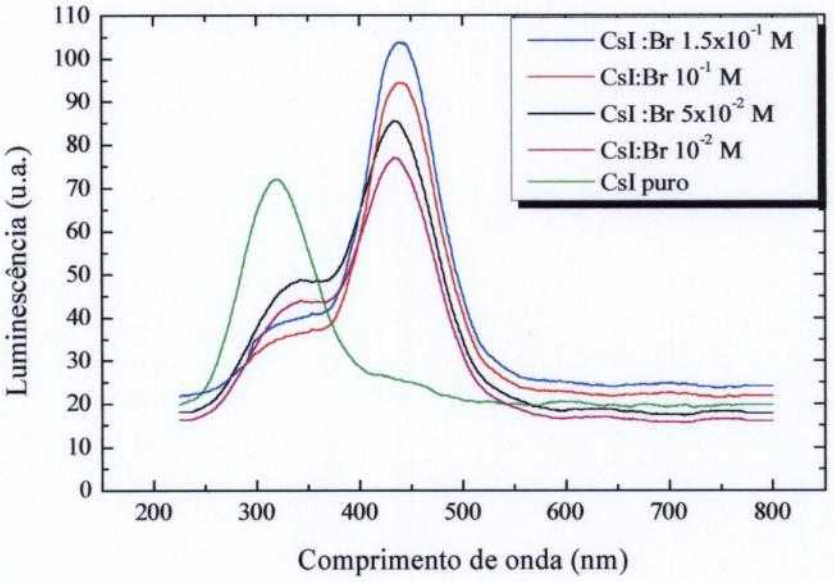

FIGURA 36. Espectros de luminescência para os cristais de CsI puro e CsI:Br 10^{-2} M, $5x10^{-2}$ M, 10^{-1} M e $1,5x10^{-1}$ M utilizando radiação gama do Co^{60}.

Os espectros de luminescência em função do comprimento de onda para o cristal CsI puro e os cristais CsI:Pb 10^{-2} M, $1{,}5x10^{-3}$ M, 10^{-3} M e $5x10^{-4}$ M excitados com radiação gama da fonte de ^{60}Co são apresentados na FIG. 37.

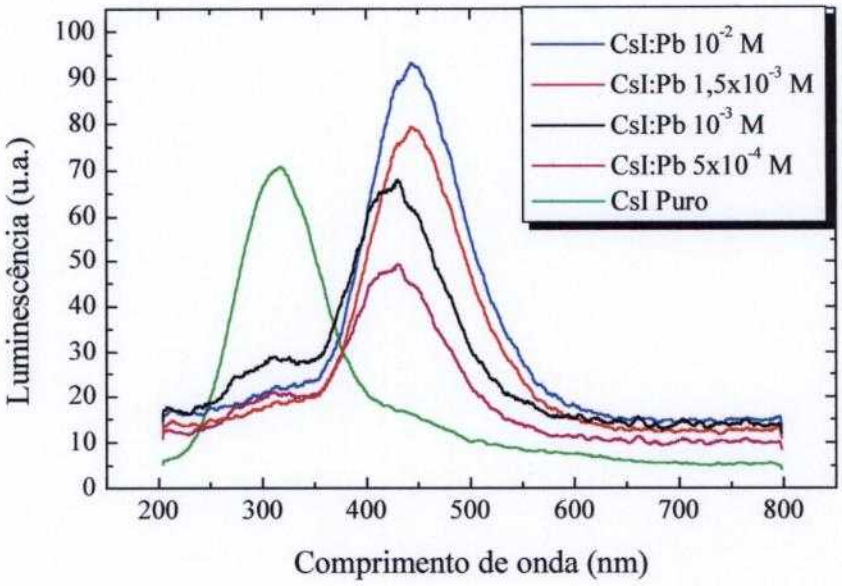

FIGURA 37. Espectros de luminescência para os cristais de CsI puro e CsI:Pb 10^{-2} M, $1{,}5x10^{-3}$ M, 10^{-3} M e $5x10^{-4}$ M utilizando radiação gama do Co^{60}.

4.9 Determinação do tempo de decaimento de luminescência

Na TAB. 8 é apresentado o tempo de decaimento de luminescência dos cristais de CsI:Br e CsI:Pb com várias concentrações dos elementos dopantes. Nas FIG. 38 e 39 são apresentadas as curvas de decaimento de luminescência dos cristais CsI:Br e CsI:Pb. Para fins de comparação, foi determinada a constante de decaimento de luminescência para o cristal de CsI puro, conforme ilustrado na FIG.40.

TABELA 8. Resultados do tempo de decaimento de luminescênca dos cristais de CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb com várias concentrações dos elementos dopantes. As incertezas das medidas experimentais foram de 15%.

Cristal	Fração Molar	Tempo de decaimento de luminescência (ns)
CsI puro		12
CsI:Br	10^{-2}	16
	$5x10^{-2}$	17
	10^{-1}	19
	$1,5x10^{-1}$	19
CsI:Pb	$5x10^{-4}$	13
	10^{-3}	14
	$1,5x10^{-3}$	14
	10^{-2}	17

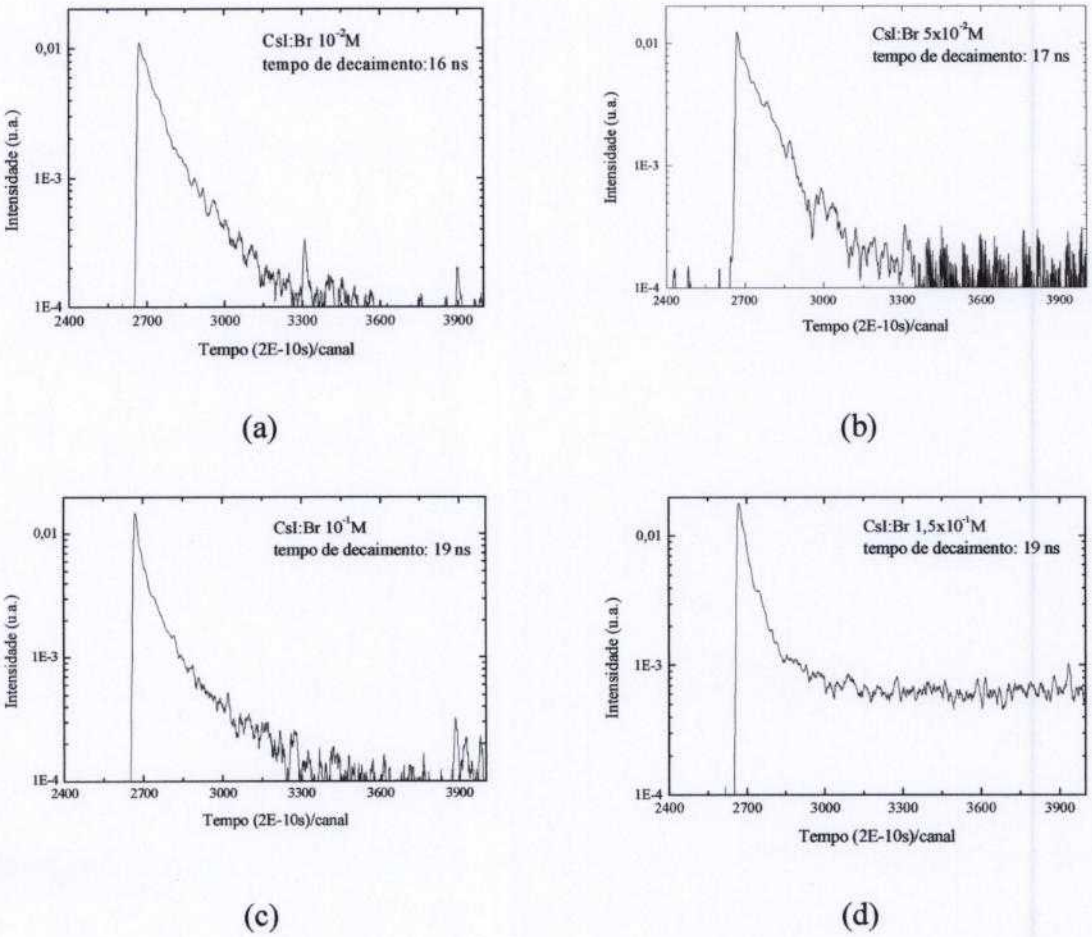

FIGURA 38. Espectros de tempo de decaimento de luminescência dos cristais CsI:Br em várias concentrações. (a) 10^{-2} M, (b) $5x10^{-2}$ M, (C) 10^{-1} M e (d) $1,5x10^{-1}$ M.

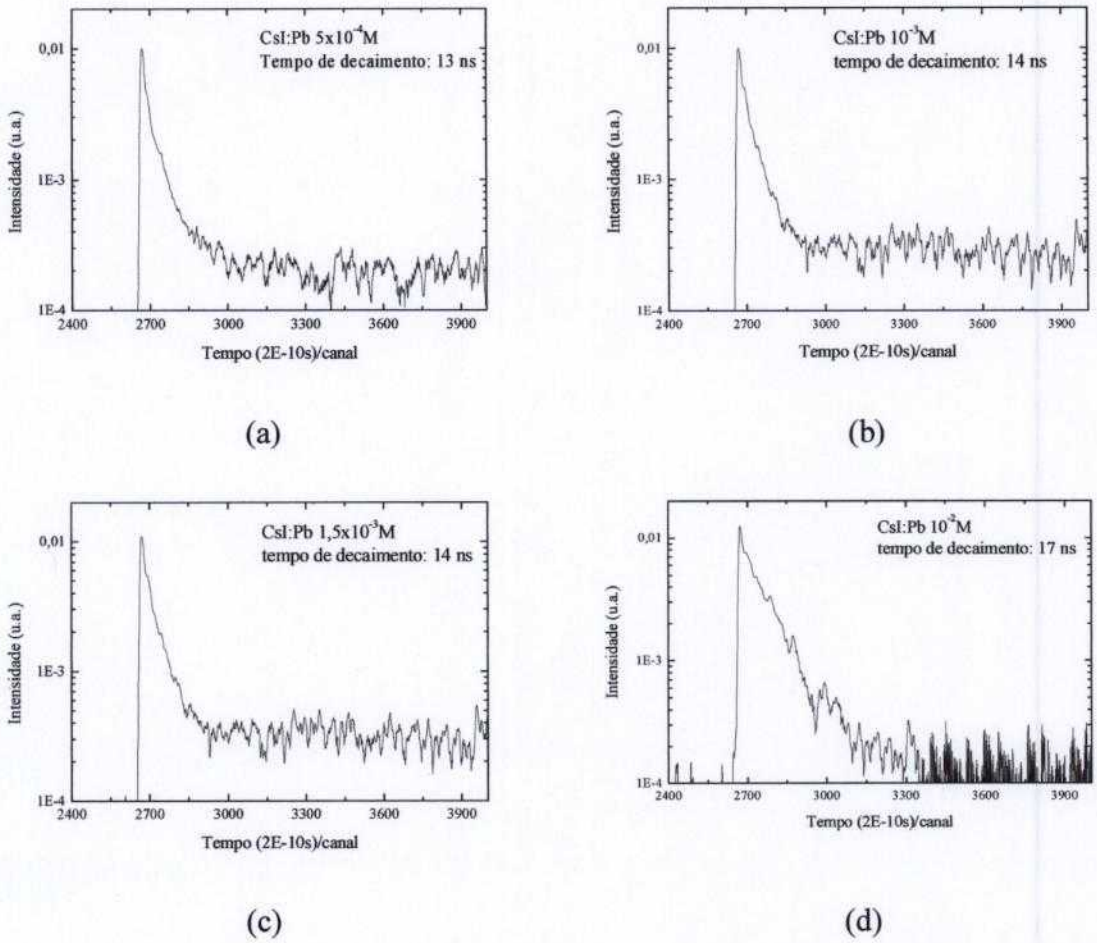

FIGURA 39. Espectros de tempo de decaimento de luminescência dos cristais CsI:Pb em várias concentrações. (a) $5x10^{-4}$ M, (b) 10^{-3} M, (c) $1,5x10^{-3}$ M e (d) 10^{-2} M.

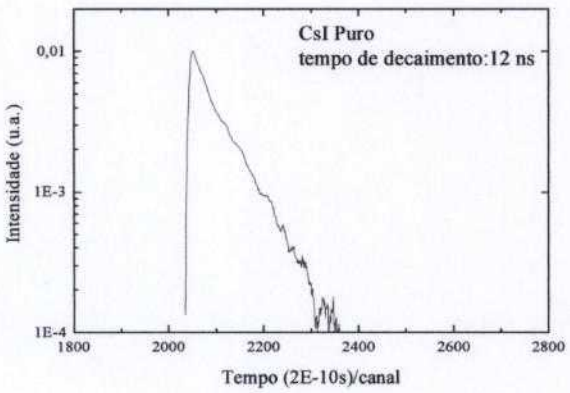

FIGURA 40. Espectro de tempo de decaimento de luminescência do cristal CsI puro.

4.10 Resposta dos cristais cintiladores à radiação gama

Os espectros apresentados nas FIG. 41 a 55 ilustram os resultados da espectroscopia gama para as radiações do ^{133}Ba (355 keV), ^{137}Cs (662 keV), ^{54}Mn (835 keV), ^{22}Na (511 keV e 1275 keV), ^{60}Co (1173 keV e 1333 keV) e ^{65}Zn (1115 keV) obtidos com o sistema cristais de CsI:Br com várias concentrações do elemento dopante, acoplados ao tubo fotomultiplicador. Nas FIG. 56 a 61 são mostrados os resultados da espectroscopia gama para as radiações do ^{133}Ba (355 keV), ^{137}Cs (622 keV), ^{54}Mn (835 keV), ^{22}Na (511 keV e 1275 keV), ^{60}Co (1173 keV e 1333 keV) e ^{65}Zn (1115 keV) obtidos com o sistema cristal CsI puro acoplado ao tubo fotomultiplicador.

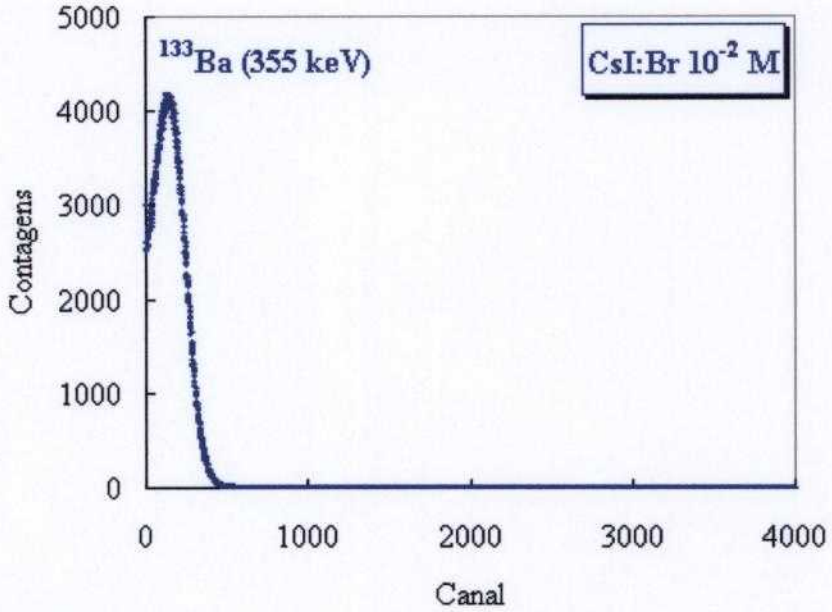

FIGURA 41. Espectro obtido para a radiação do ^{133}Ba com o cristal CsI:Br 10^{-2} M.

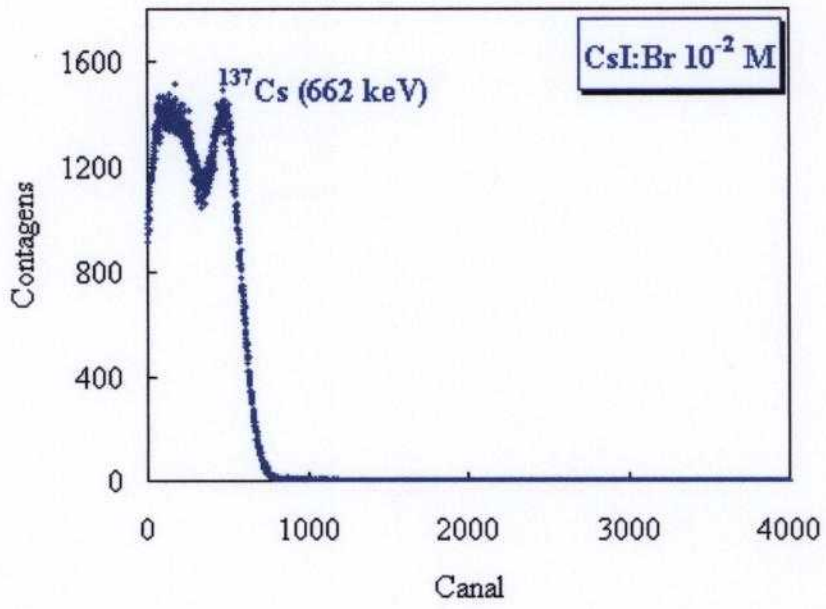

FIGURA 42. Espectro obtido para a radiação do ^{137}Cs com o cristal CsI:Br 10^{-2} M.

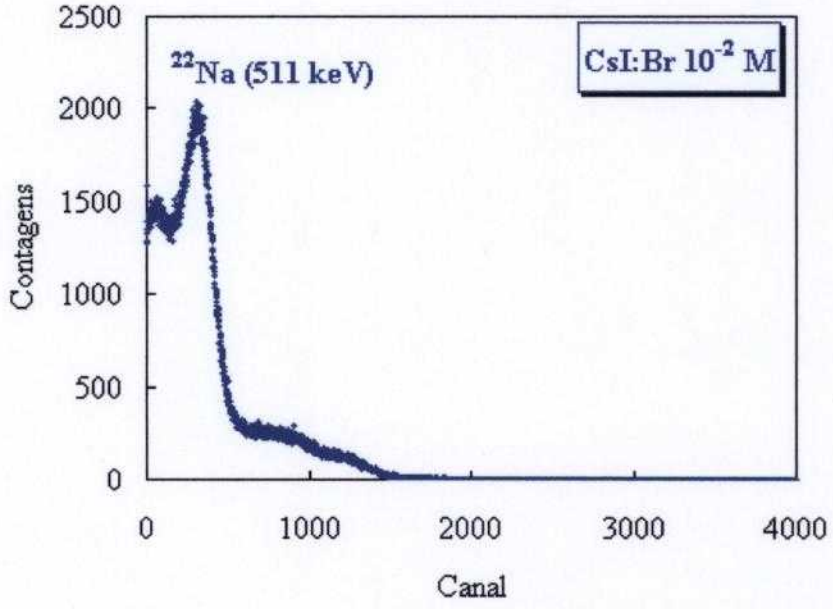

FIGURA 43. Espectro obtido para a radiação do ^{22}Na com o cristal CsI:Br 10^{-2} M.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

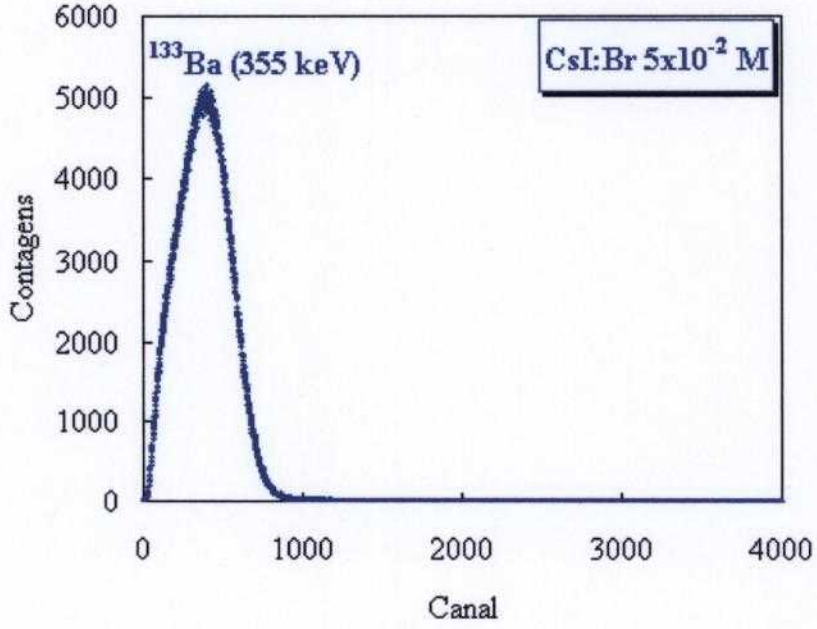

FIGURA 44. Espectro obtido para a radiação do ^{133}Ba com o cristal CsI:Br $5x10^{-2}$ M.

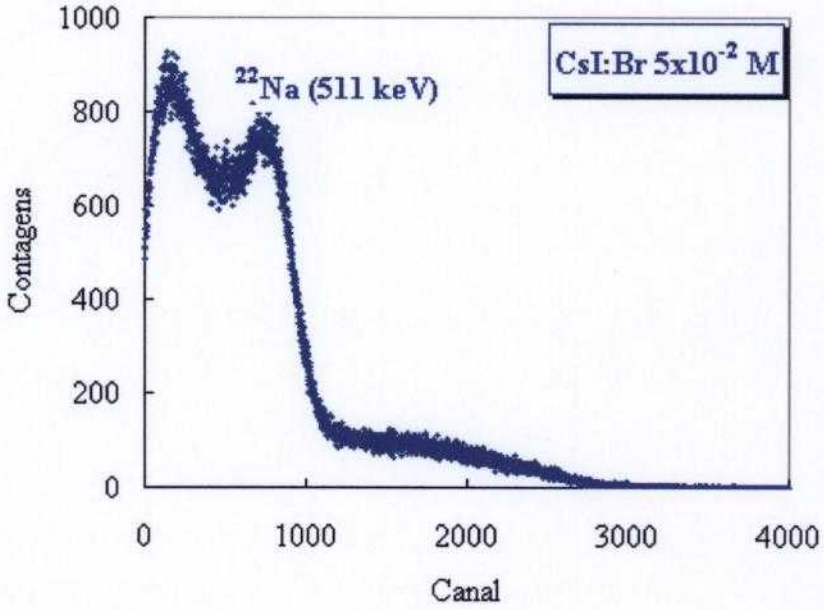

FIGURA 45. Espectro obtido para a radiação do ^{22}Na com o cristal CsI:Br $5x10^{-2}$ M.

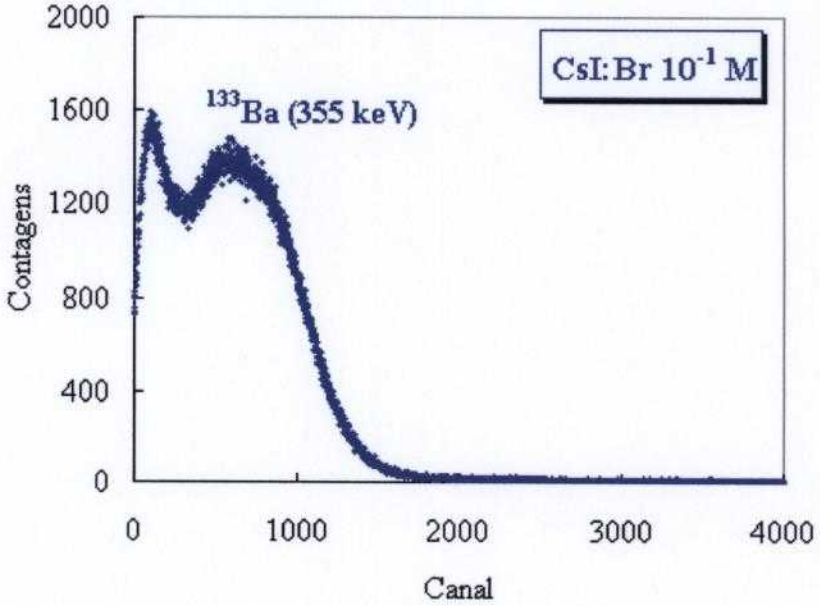

FIGURA 46. Espectro obtido para a radiação do ^{133}Ba com o cristal CsI:Br 10^{-1} M.

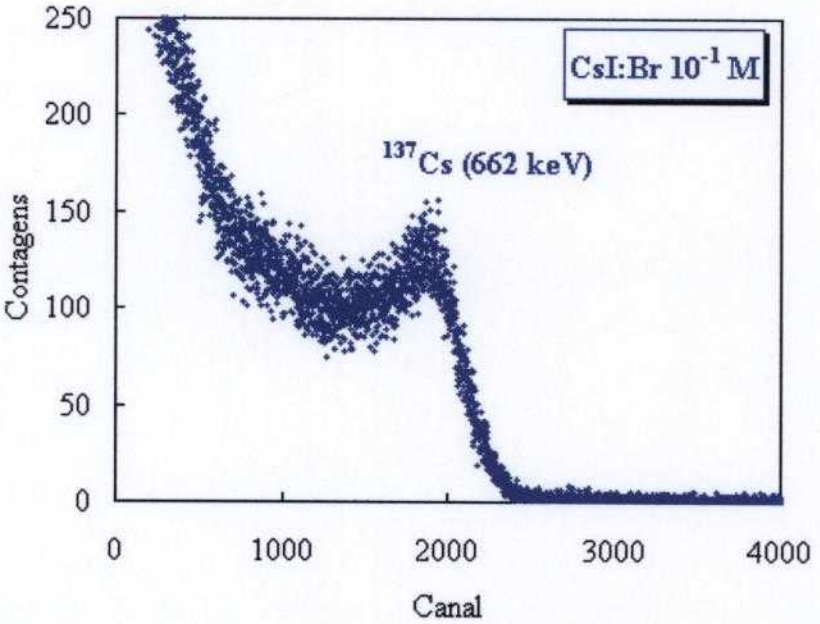

FIGURA 47. Espectro obtido para a radiação do ^{137}Cs com o cristal CsI:Br 10^{-1} M.

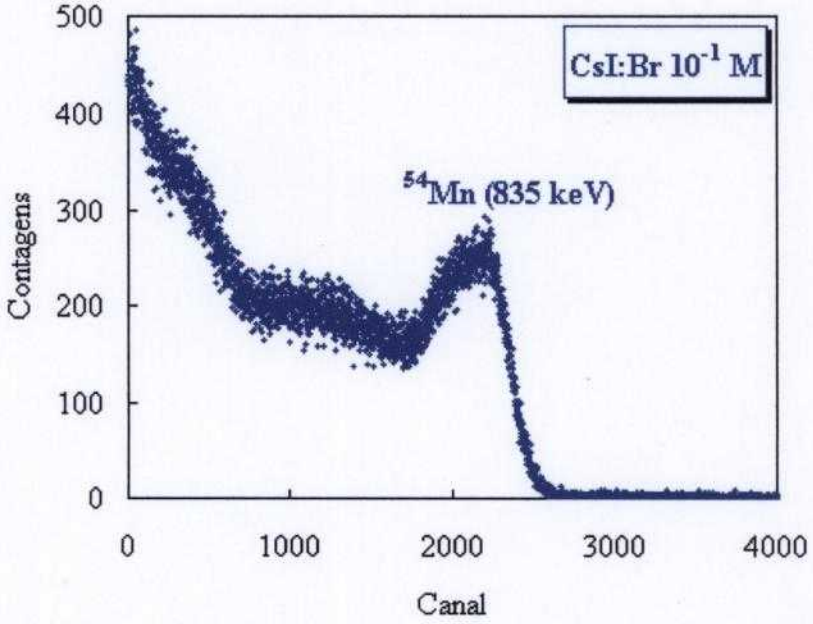

FIGURA 48. Espectro obtido para a radiação do ^{54}Mn com o cristal CsI:Br 10^{-1} M.

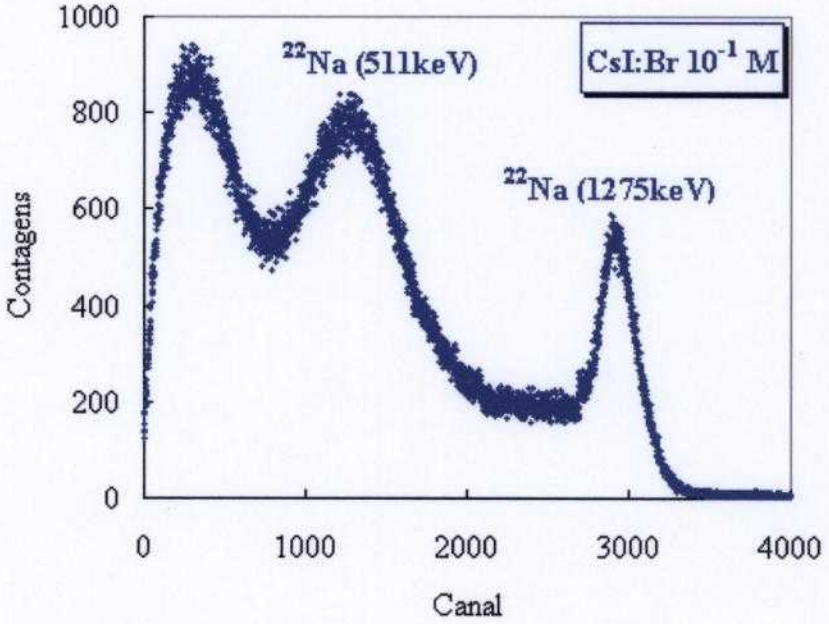

FIGURA 49. Espectro obtido para a radiação do ^{22}Na com o cristal CsI:Br 10^{-1} M.

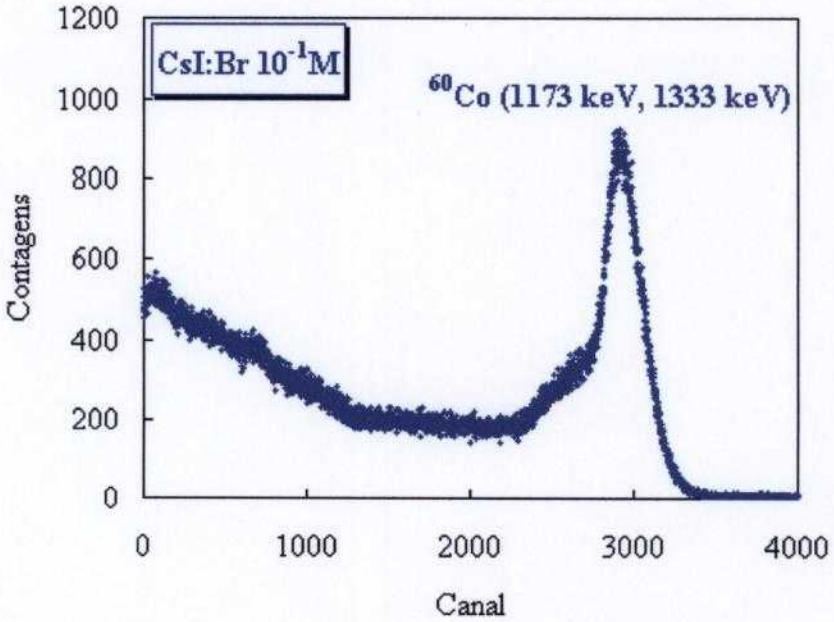

FIGURA 50. Espectro obtido para a radiação do ^{60}Co com o cristal CsI:Br 10^{-1} M.

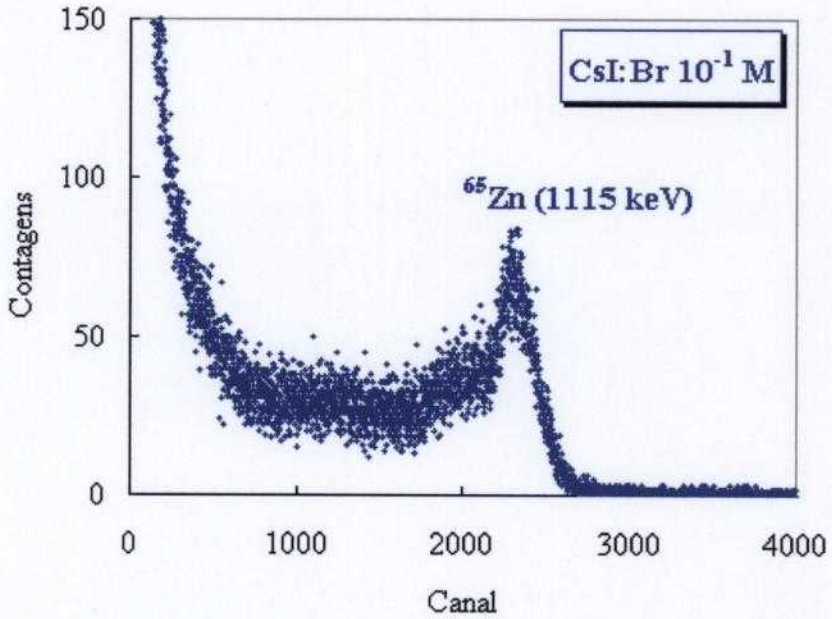

FIGURA 51. Espectro obtido para a radiação do ^{65}Zn com o cristal CsI:Br 10^{-1} M

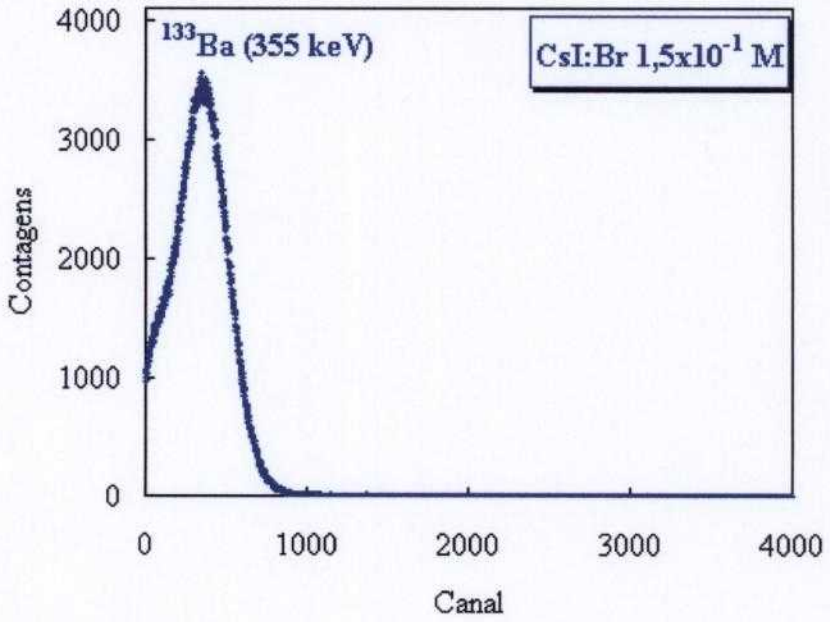

FIGURA 52. Espectro obtido para a radiação do ^{133}Ba com o cristal CsI:Br 1,5x10^{-1} M.

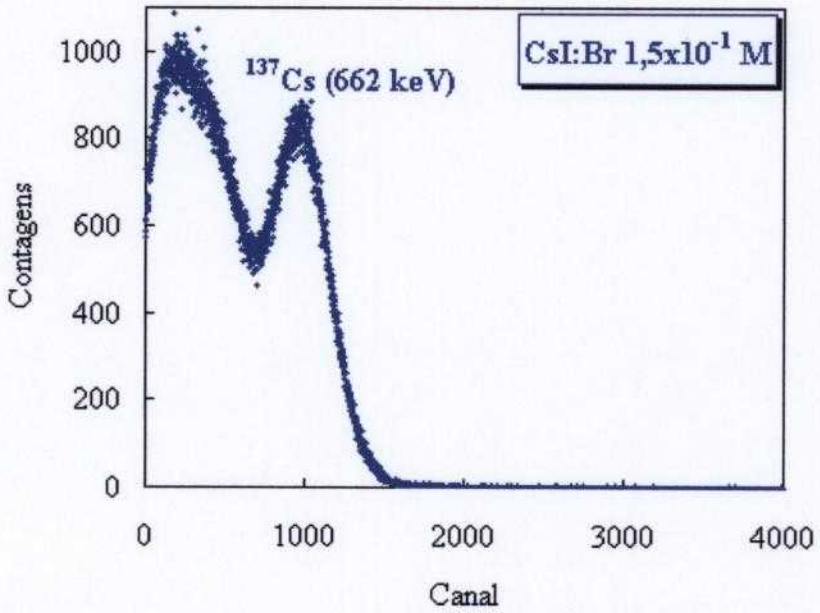

FIGURA 53. Espectro obtido para a radiação do ^{137}Cs com o cristal CsI:Br 1,5x10^{-1} M.

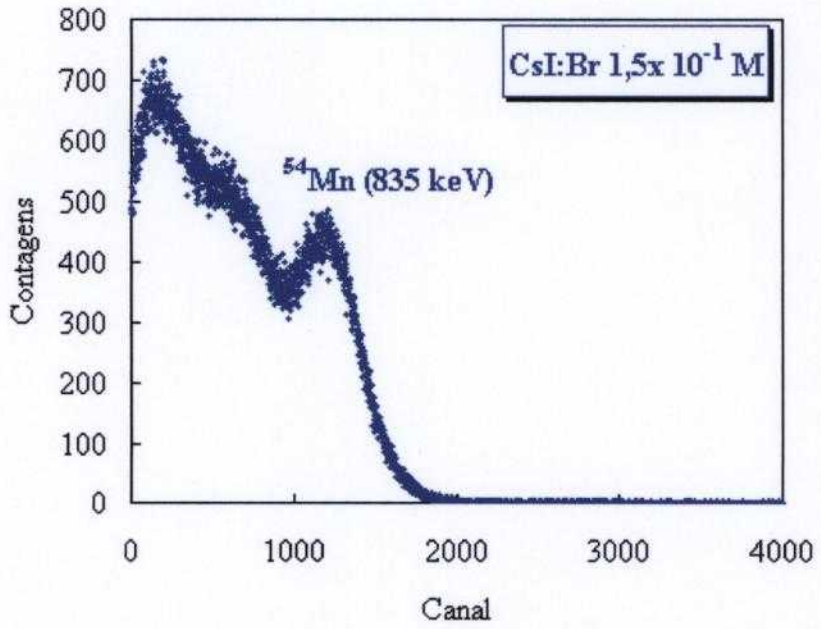

FIGURA 54. Espectro obtido para a radiação do ^{54}Mn com o cristal CsI:Br 1,5x10^{-1} M.

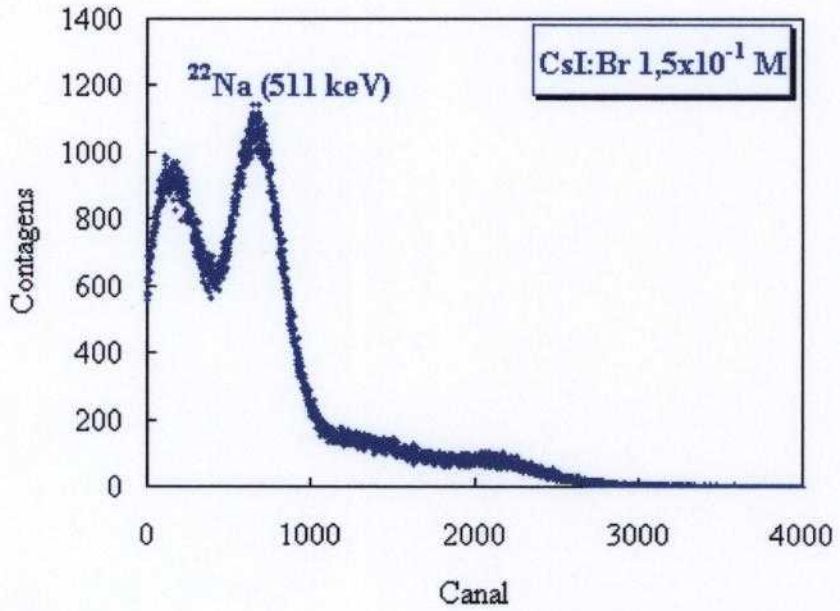

FIGURA 55. Espectro obtido para a radiação do ^{22}Na com o cristal CsI:Br 1,5x10^{-1} M.

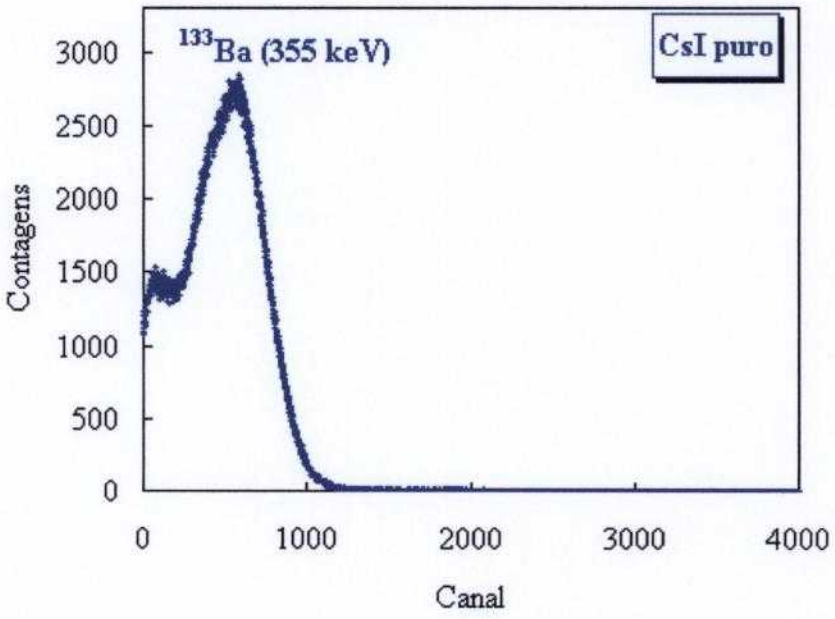

FIGURA 56. Espectro obtido para a radiação do ^{133}Ba com o cristal CsI puro.

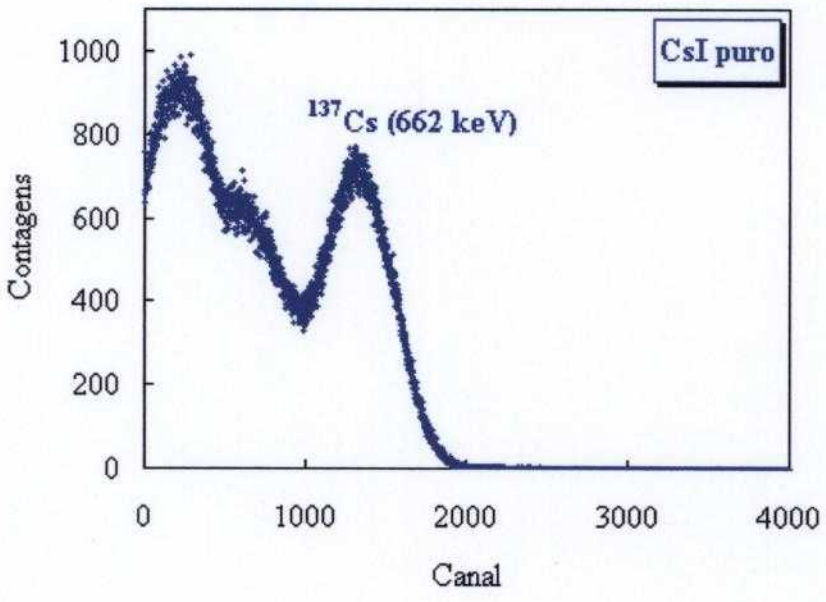

FIGURA 57. Espectro obtido para a radiação do ^{137}Cs com o cristal CsI puro.

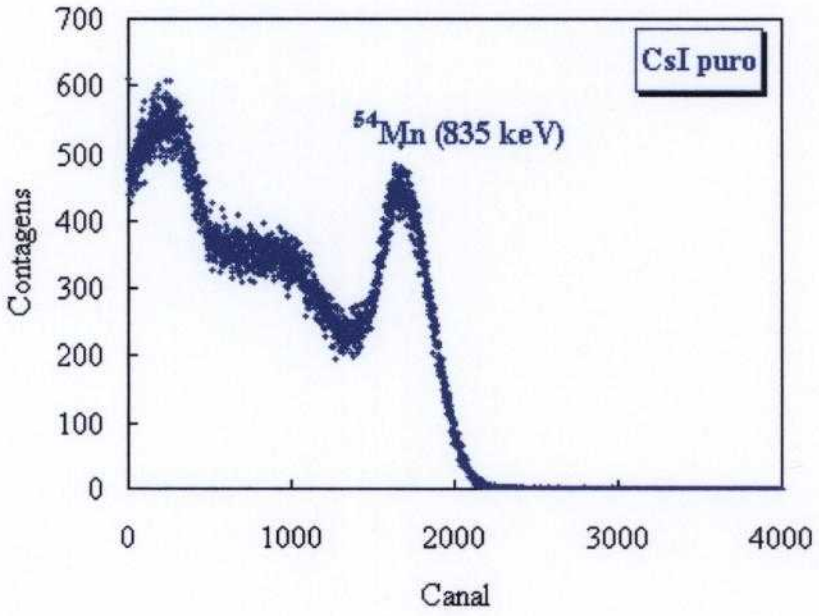

FIGURA 58. Espectro obtido para a radiação do ^{54}Mn com o cristal CsI puro.

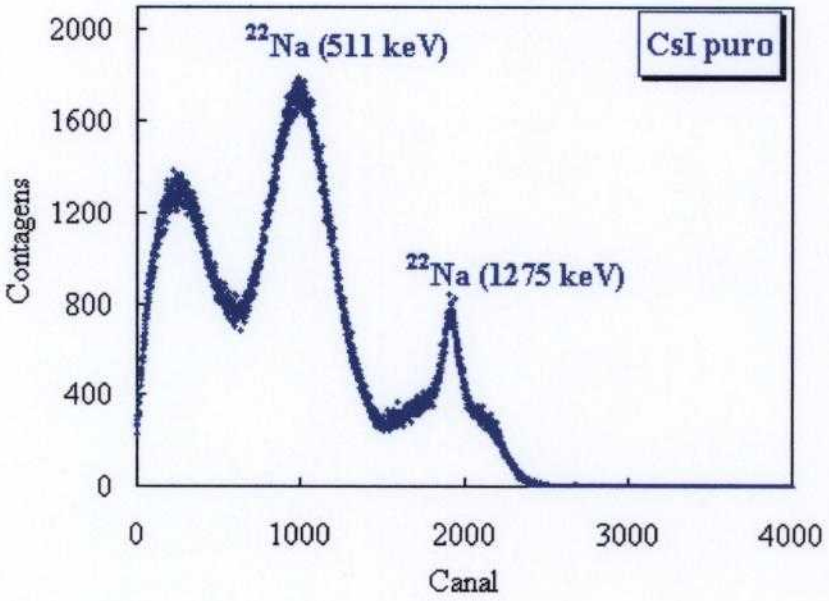

FIGURA 59. Espectro obtido para a radiação do ^{22}Na com o cristal CsI puro.

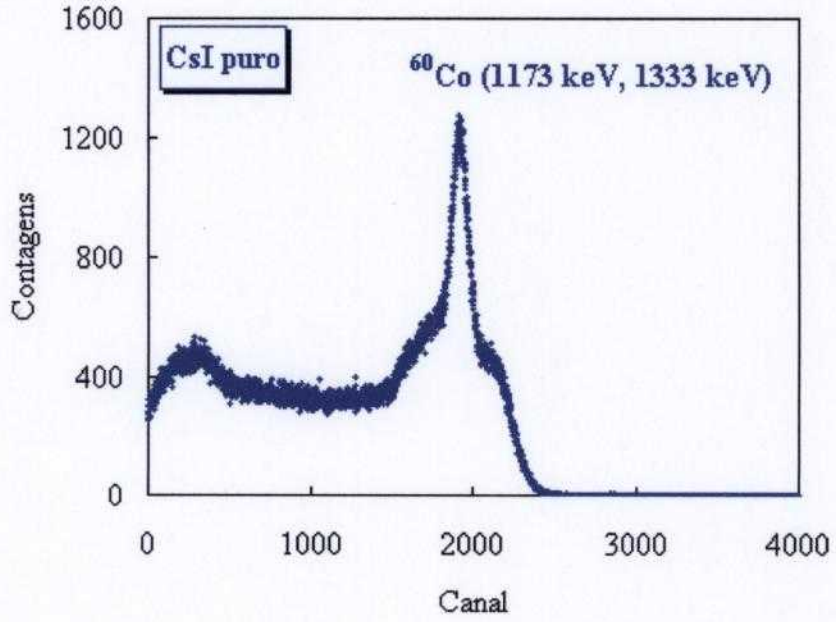

FIGURA 60. Espectro obtido para a radiação do ^{60}Co com o cristal CsI puro.

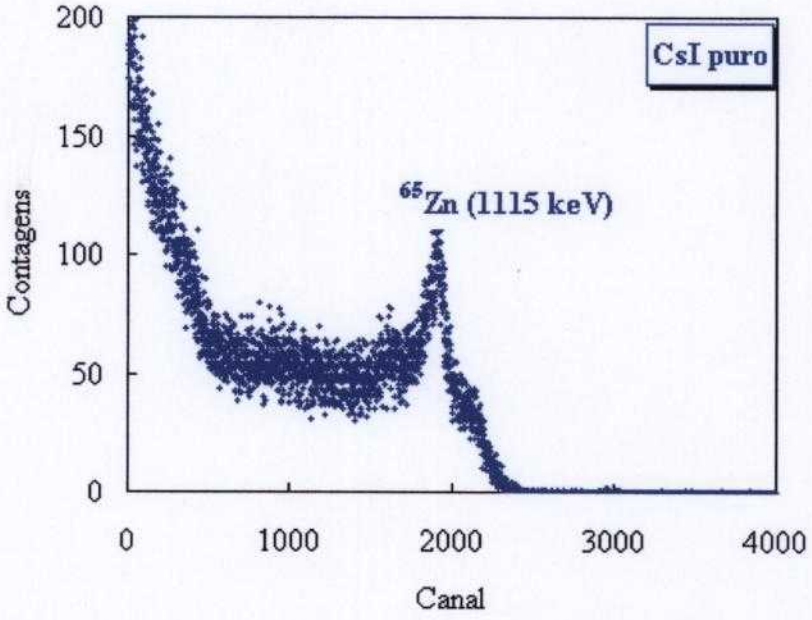

FIGURA 61. Espectro obtido para a radiação do ^{65}Zn com o cristal CsI puro.

As resoluções percentuais dos cristais CsI:Br e CsI puro acoplados à fotomultiplicadora em função da energia da radiação gama, no intervalo de 355 keV a 1333 keV, estão apresentadas na Tabela 9 e representadas na FIG. 62.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

TABELA 9. Resultados da resolução percentual em função da energia da radiação gama para os cristais de CsI puro e CsI:Br com várias concentrações do elemento dopante. (NI = fotopico não identificado).

Fonte Radioativa	Energia (keV)	Cristal CsI:Br 10^{-2} M Resolução (%)	Cristal CsI:Br $5x10^{-2}$ M Resolução (%)	Cristal CsI:Br 10^{-1} M Resolução (%)	Cristal CsI:Br $1,5x10^{-1}$ M Resolução (%)	Cristal CsI puro Resolução (%)
^{133}Ba	355	>90	>90	>90	>90	>90
^{22}Na	511	53,1	40,7	49,1	46	51,4
^{137}Cs	662	36,7	NI	22	32,4	41,2
^{54}Mn	835	NI	NI	28,2	27,8	26,5
^{65}Zn	1115	NI	NI	11,2	NI	14,1
^{60}Co	1173 1333	NI	NI	9,3	NI	11,1
^{22}Na	1275	NI	NI	9,1	NI	8,7

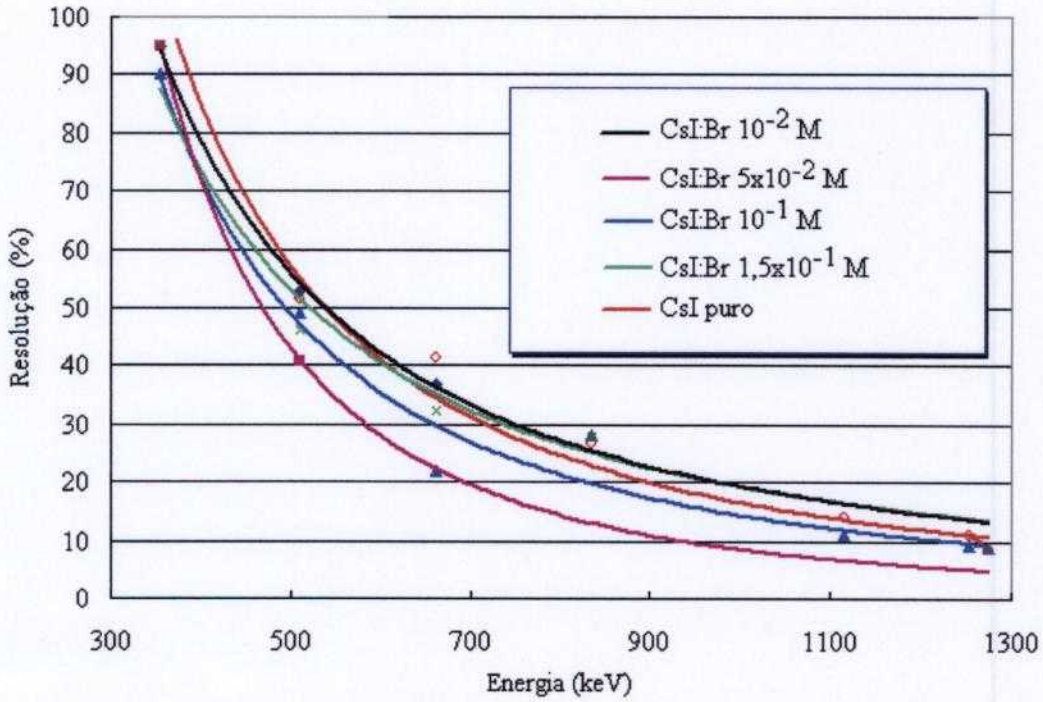

FIGURA 62. Resoluções percentuais dos cristais CsI:Br com várias concentrações de bromo e CsI puro acoplados ao tubo fotomultiplicador em função da energia da radiação gama.

Nas FIG. 63 a 66 são mostradas as correlações lineares entre a energia da radiação gama das fontes utilizadas, e o número de canal.

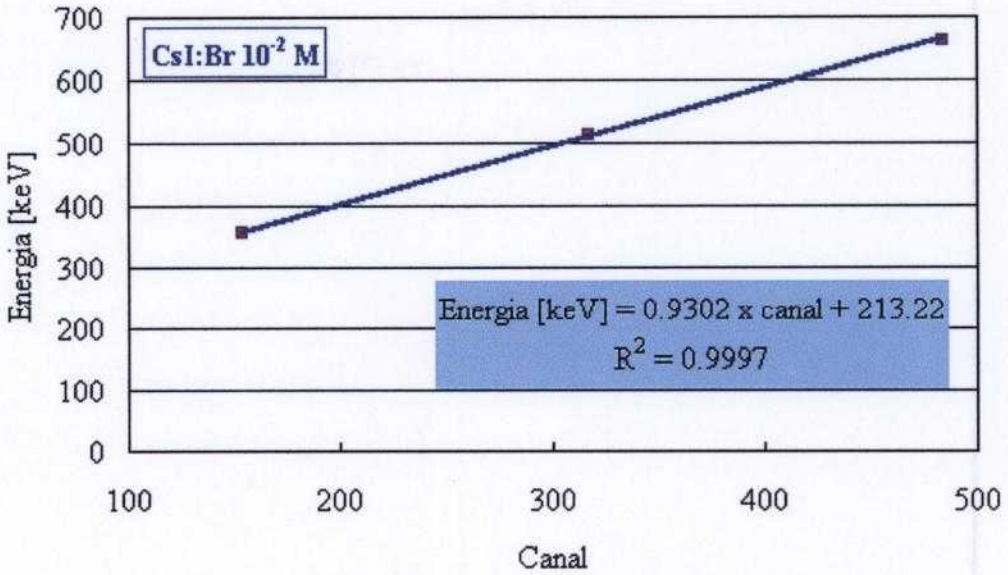

FIGURA 63. Curva de linearidade de resposta do sistema de detecção utilizando o cristal CsI:Br 10^{-2} M em função das energias do ^{133}Ba, ^{22}Na, ^{137}Cs.

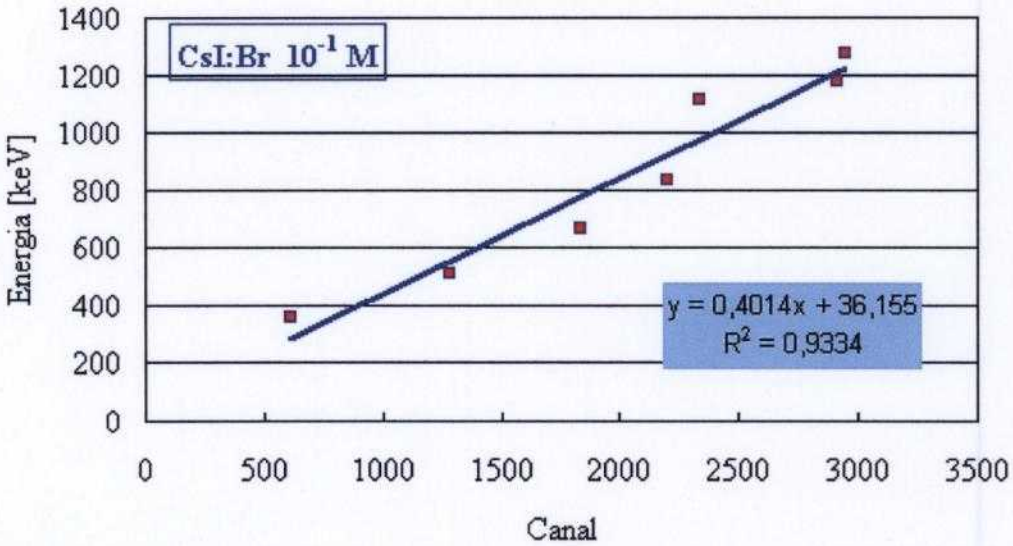

FIGURA 64. Curva de linearidade de resposta do sistema de detecção utilizando o cristal CsI:Br 10^{-1} M em função das energias do ^{133}Ba, ^{22}Na, ^{137}Cs, ^{54}Mn, ^{65}Zn e ^{60}Co.

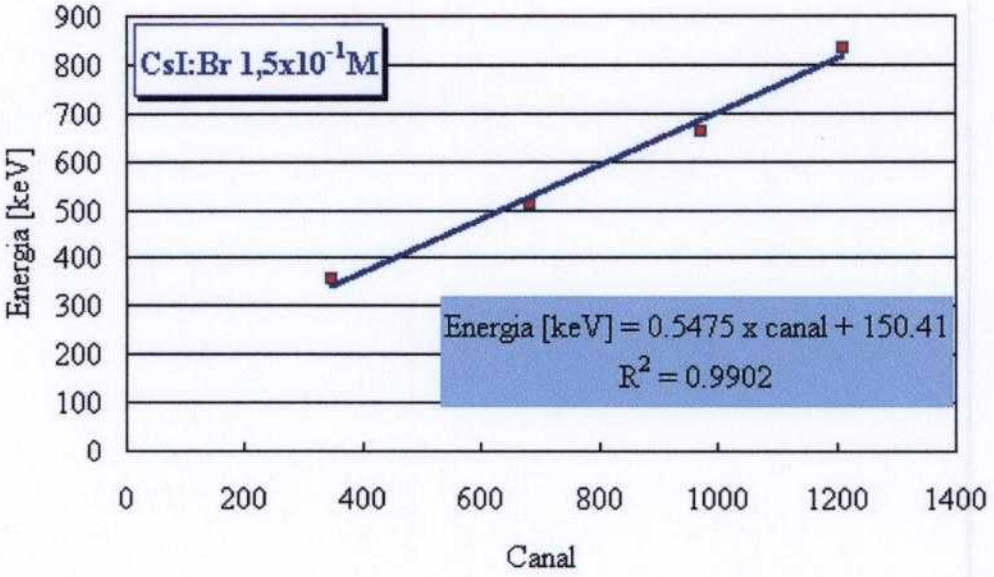

FIGURA 65. Curva de linearidade de resposta do sistema de detecção utilizando o cristal CsI:Br 1,5x10^{-1} M em função das energias do ^{133}Ba, ^{22}Na, ^{137}Cs, ^{54}Mn.

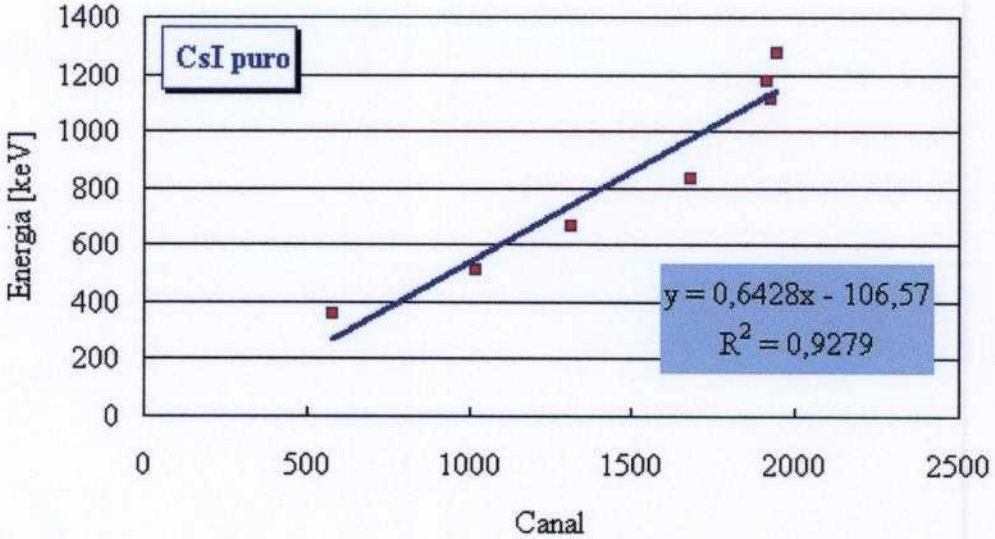

FIGURA 66. Curva de linearidade de resposta do sistema de detecção utilizando o cristal CsI puro em função das energias do ^{133}Ba, ^{22}Na, ^{137}Cs, ^{54}Mn, ^{65}Zn e ^{60}Co.

Nas FIG. 67 a 69 são mostradas as alturas de pulso para a radiação gama proveniente das fontes de ^{137}Cs, ^{54}Mn, ^{22}Na. Como pode ser observado nessas figuras, o comportamento da altura de pulso mostrou-se dependente da concentração molar de bromo. O detector de CsI:Br com concentração 10^{-1} M foi o que apresentou maior altura de pulso no intervalo de concentração estudado.

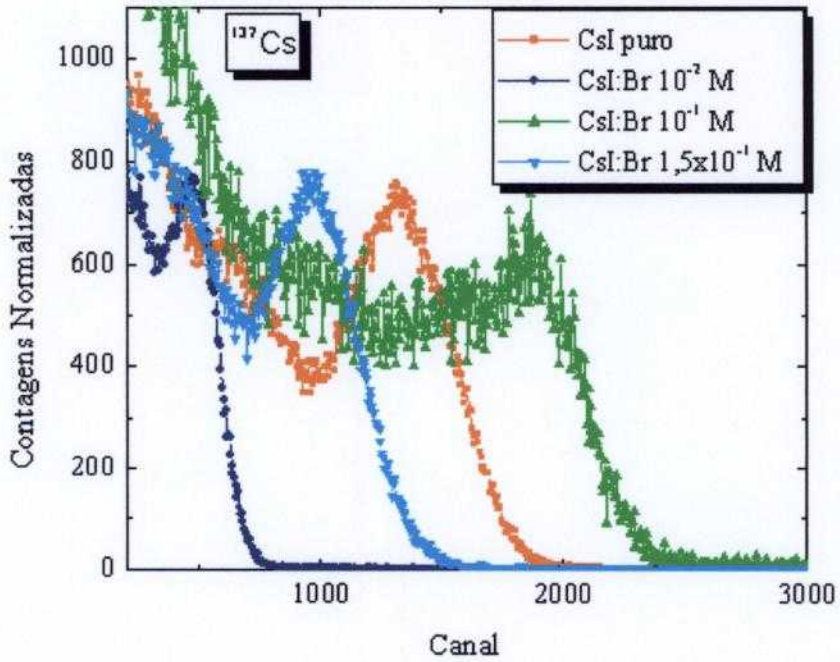

FIGURA 67. Altura de pulso obtida para a radiação gama do ^{137}Cs com os cristais de CsI:Br e CsI puro.

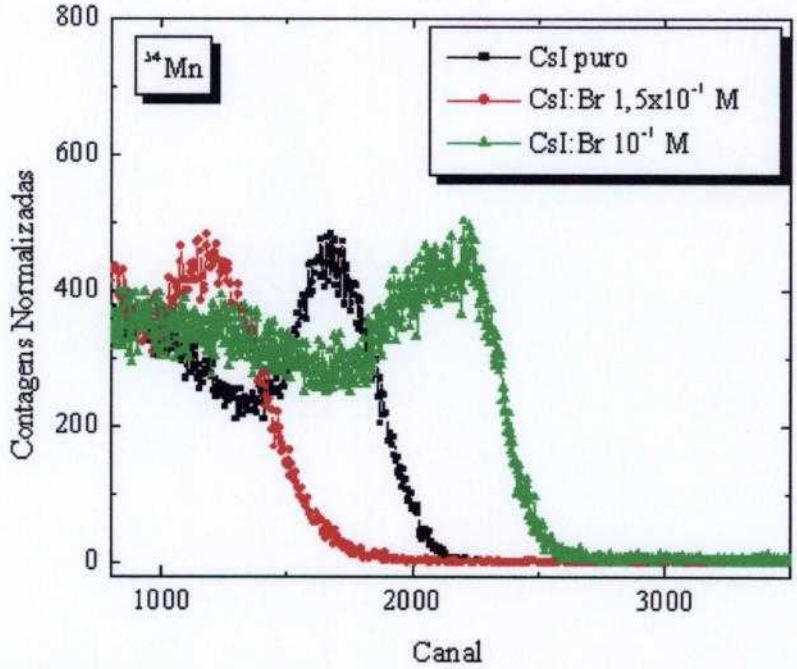

FIGURA 68. Altura de pulso obtida para a radiação gama do ^{54}Mn com os cristais de CsI:Br e CsI puro.

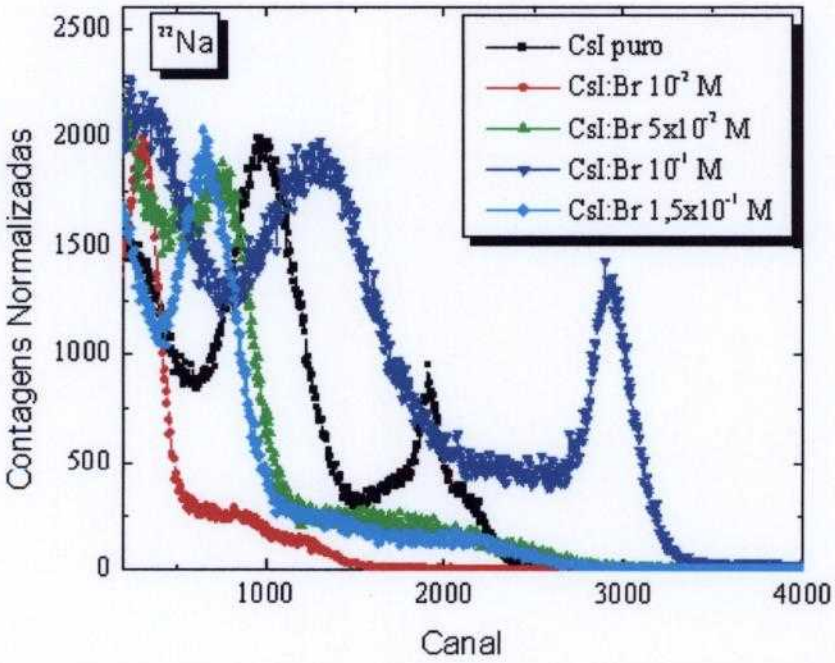

FIGURA 69. Altura de pulso obtida para a radiação gama do ^{22}Na com os cristais de CsI:Br e CsI puro.

Nas FIG. 70 a 73 apresentam-se os resultados da espectroscopia gama para a radiação do ^{137}Cs (662 keV), ^{60}Co (1173 keV e 1333keV), ^{22}Na (511 keV e 1275 keV) e ^{133}Ba (355 keV) obtidos com os cristais CsI:Pb. Pode ser observado que os cristais são sensíveis a estas radiações, entretanto os fotopicos desses radionuclídeos não foram identificados.

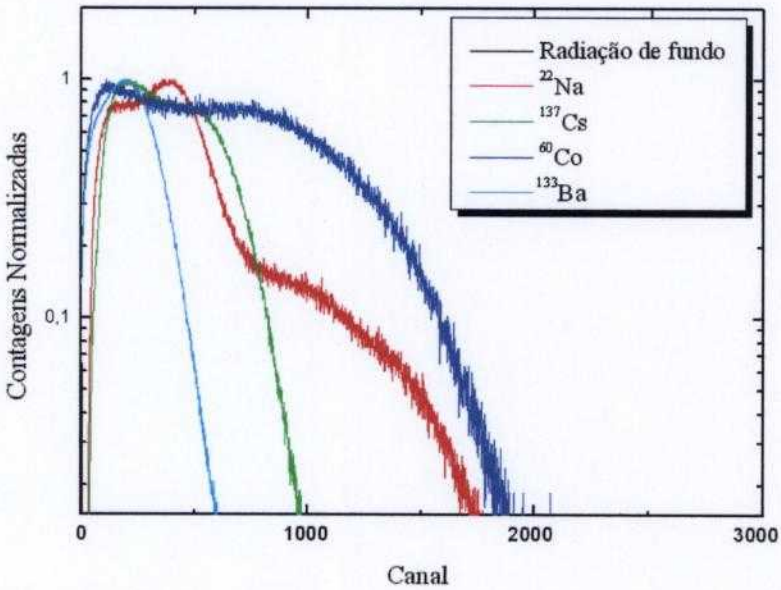

FIGURA 70. Espectros obtidos para a radiação do ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{22}Na e ^{133}Ba obtidos com os cristais CsI:Pb $5x10^{-4}$ M.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

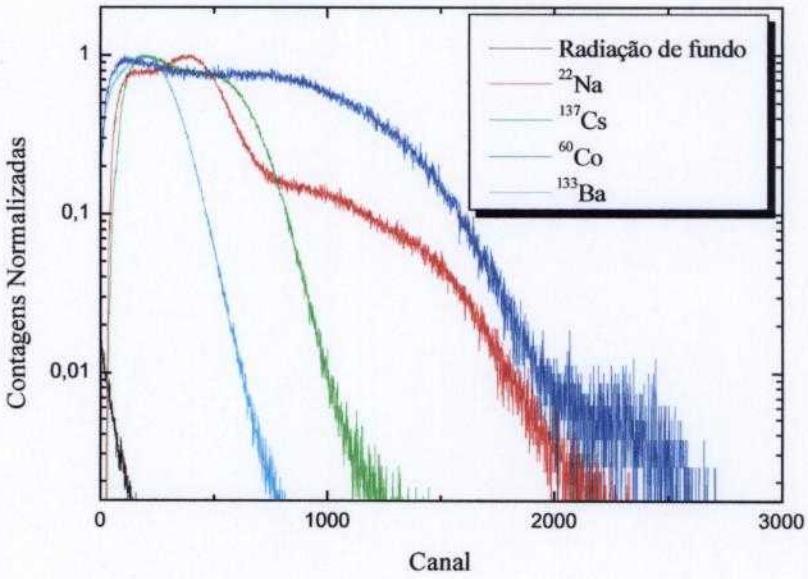

FIGURA 71. Espectros obtidos para a radiação do ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{22}Na e ^{133}Ba obtidos com os cristais CsI:Pb 10^{-3} M.

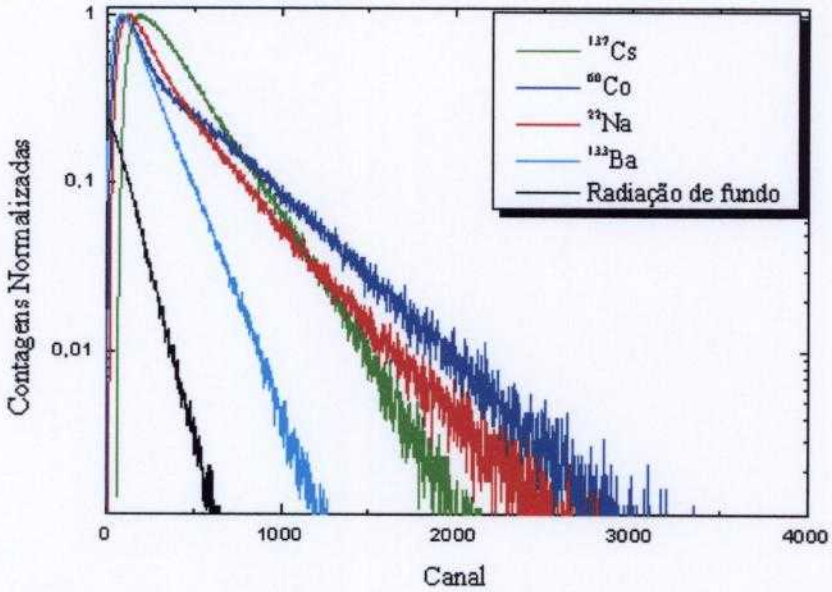

FIGURA 72. Espectros obtidos para a radiação do ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{22}Na e ^{133}Ba obtidos com os cristais CsI:Pb $1,5x10^{-3}$ M.

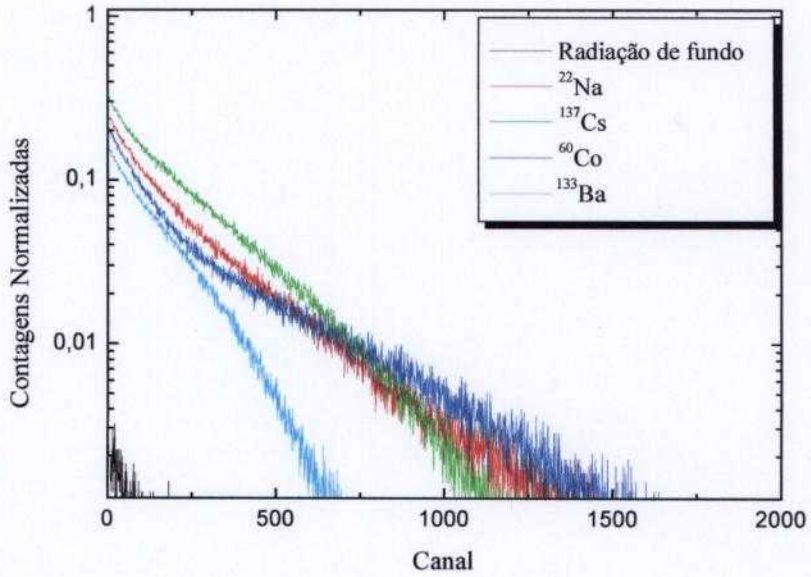

FIGURA 73. Espectros de energia obtidos para a radiação do ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{22}Na e ^{133}Ba obtidos com os cristais CsI:Pb 10^{-2} M.

4.11 Resposta dos cristais cintiladores à radiação de partículas alfa

Nas FIG. 74 a 78 são apresentados os resultados da espectroscopia alfa para a radiação do ^{241}Am (5,54 MeV) obtidos com os cristais cintiladores de CsI:Br e CsI puro.

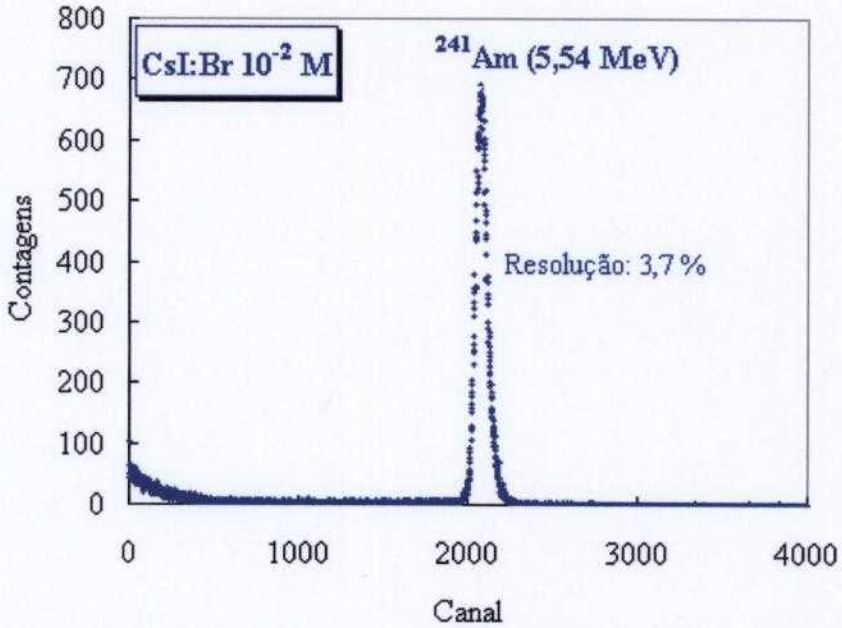

FIGURA 74. Espectro obtido para a radiação do ^{241}Am utilizando o cristal CsI:Br 10^{-2} M.

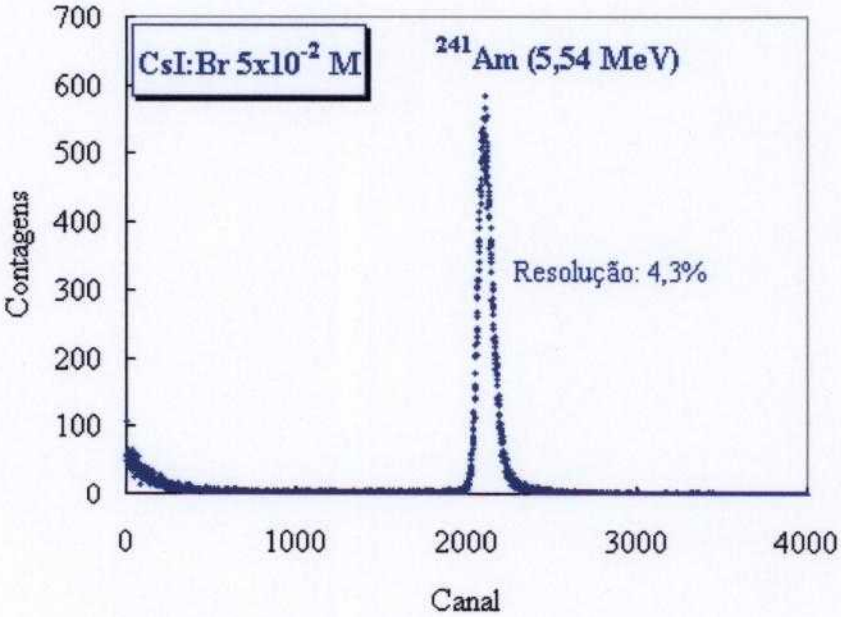

FIGURA 75. Espectro obtido para a radiação do ^{241}Am com o cristal CsI:Br 5x10^{-2} M.

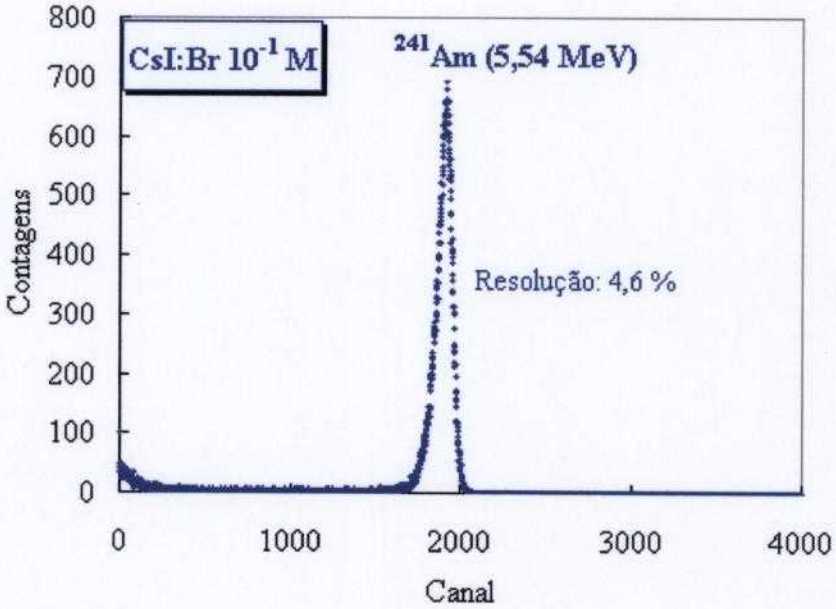

FIGURA 76. Espectro obtido para a radiação do ^{241}Am com o cristal CsI:Br 10^{-1} M.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

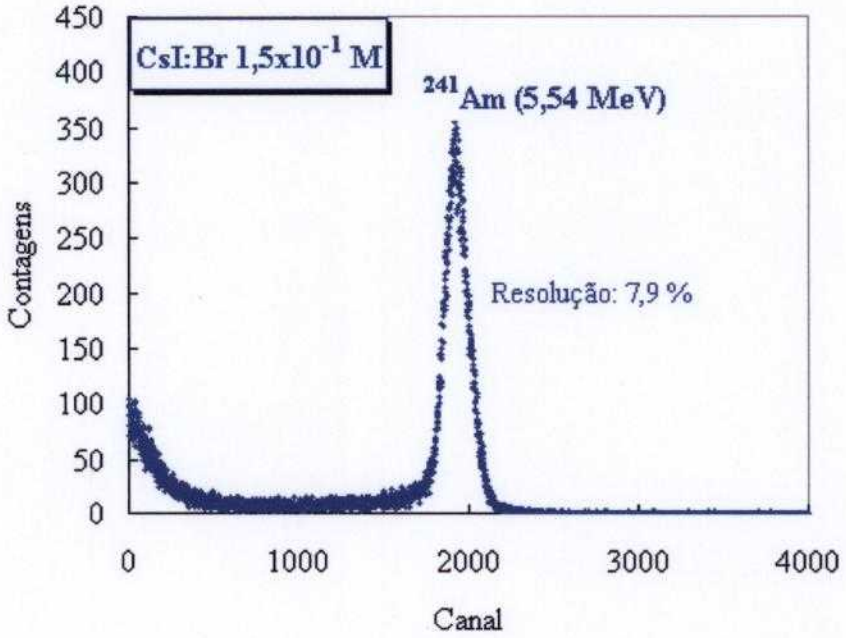

FIGURA 77. Espectro obtido para a radiação do ^{241}Am com o cristal CsI:Br 1,5x10^{-1} M.

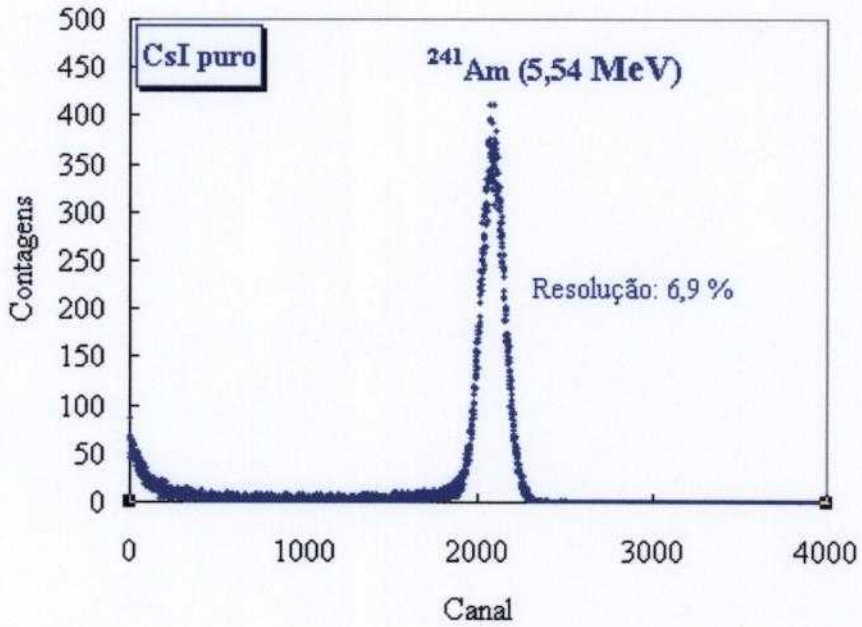

FIGURA 78. Espectro obtido para a radiação do ^{241}Am com o cristal CsI puro.

A resolução percentual dos cristais de CsI:Br e do cristal CsI puro para a radiação alfa de uma fonte radioativa de ^{241}Am em função da concentração do dopante bromo está representada na FIG. 79.

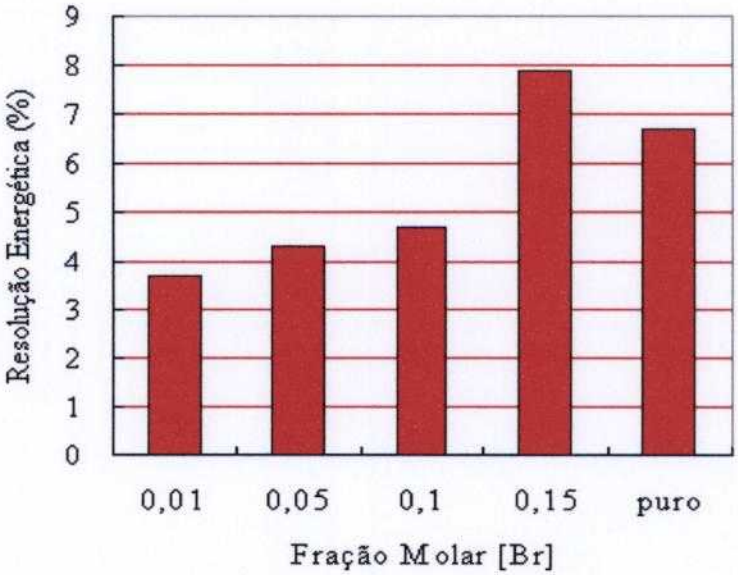

FIGURA 79. Resolução percentual dos cristais CsI:Br e CsI puro para a radiação alfa do ^{241}Am em função da concentração do dopante bromo.

Nas FIG. 80 a 83 são mostrados os resultados da espectroscopia alfa para a radiação do ^{241}Am (5,54 MeV) obtidos com os cristais cintiladores de CsI:Pb.

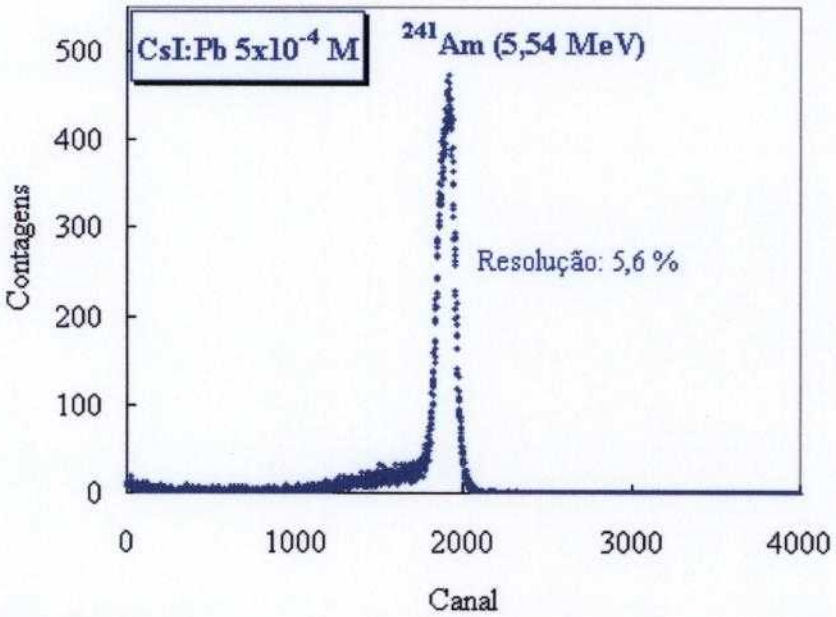

FIGURA 80. Espectro obtido para a radiação do ^{241}Am com o cristal CsI:Pb 5x10^{-4} M.

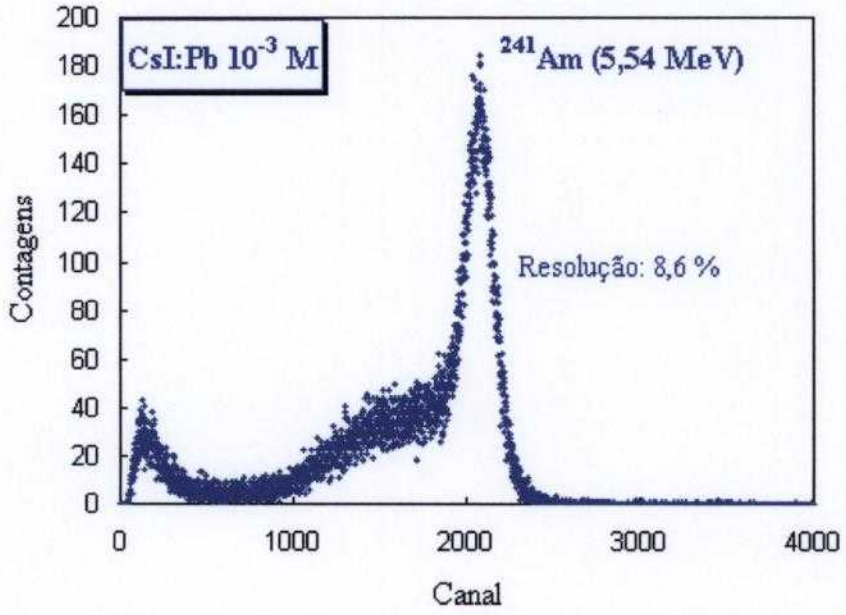

FIGURA 81. Espectro obtido para a radiação do ^{241}Am com o cristal CsI:Pb 10^{-3} M.

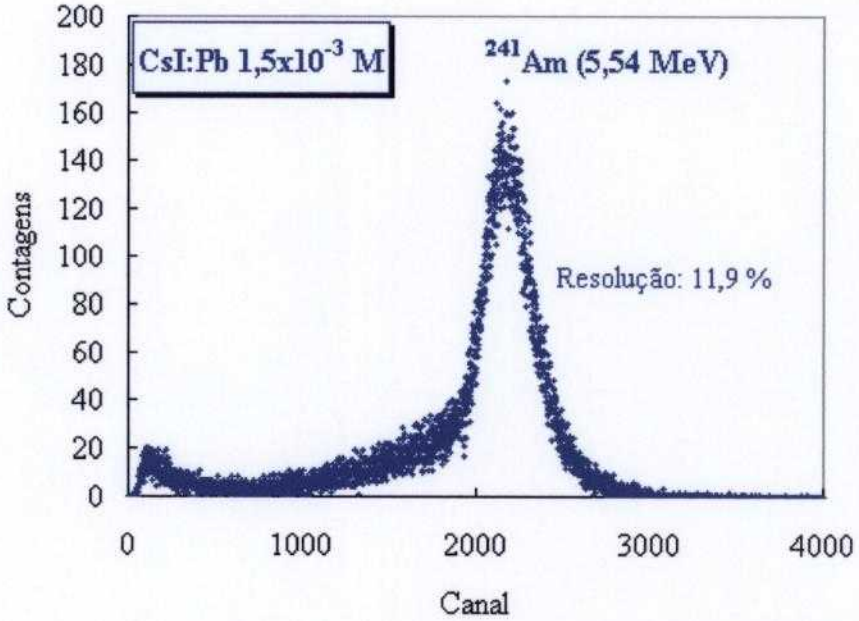

FIGURA 82. Espectro obtido para a radiação do ^{241}Am com o cristal CsI:Pb $1{,}5\times10^{-3}$ M.

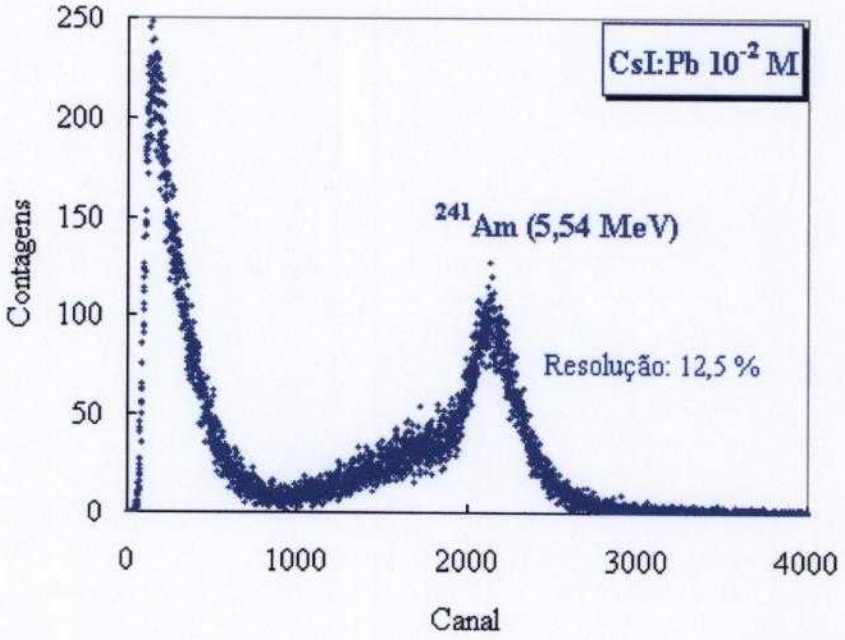

FIGURA 83. Espectro obtido para a radiação do ^{241}Am com o cristal CsI:Pb 10^{-2} M.

Na FIG. 84 são apresentadas as resoluções percentuais dos cristais de CsI:Pb e cristal CsI puro para a radiação alfa de uma fonte radioativa do ^{241}Am em função da concentração do dopante chumbo.

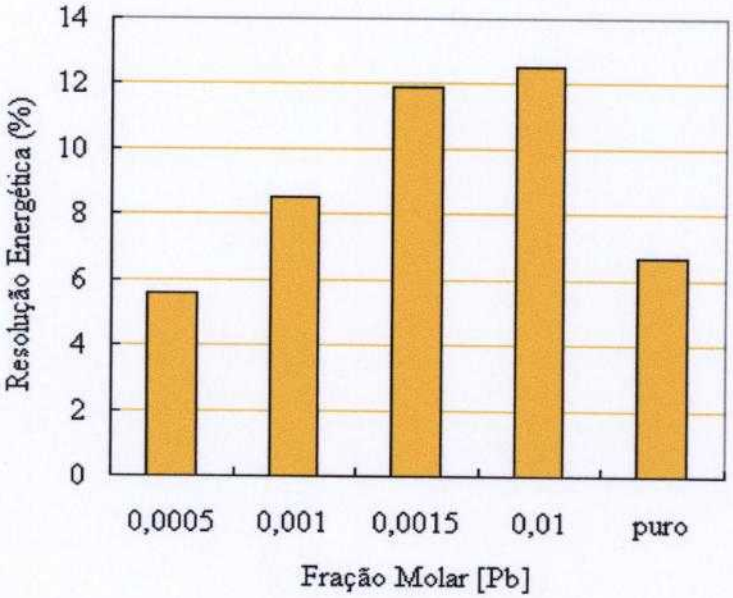

FIGURA 84. Resolução percentual dos cristais CsI:Pb e CsI puro para a radiação alfa do ^{241}Am em função da concentração do dopante chumbo.

5. DISCUSSÃO

A necessidade de detectar radiação surgiu logo após a descoberta de raios-X e da radioatividade e é um desafio que se estende ao século XXI. A detecção da radiação e a medida de suas propriedades é requerida em todas as facetas da técnica nuclear, ou seja, nos estudos científicos, na operação de reatores para produção de energia, em proteção radiológica, na indústria e na área médica. A diversidade das interações físicas entre radiação e matéria é tal que se pode afirmar que nenhum detector se presta à medida de todos os tipos de radiação, nem mesmo a aplicações genéricas de um só tipo de radiação, portanto cada detector tem aplicabilidade limitada a casos particulares.

O tipo de detector empregado depende de vários fatores; as partículas a serem observadas, a energia das partículas e do ambiente em que o detector deve ser usado. Portanto é evidente a necessidade de se elaborar processos e instrumentos capazes de tornar perceptível a presença de partículas e suas propriedades. O desenvolvimento e projeto de novos detectores de radiação utilizando cristais de cintilação que permitam aumentar a eficiência, a rapidez da resposta, a precisão em dose e em energia e ao mesmo tempo, possibilitem simplificar e reduzir custos no processo de produção, são foco constante de investigação científica. O preço do material de partida e o método de fabricação dos cristais nas medidas e configurações desejáveis são itens considerados no custo final do produto.

As propriedades de um sólido cristalino que resultam de sua estrutura particular podem ser largamente modificadas pela presença de defeitos cristalográficos e químicos. Muitos dos dispositivos optoeletrônicos atualmente utilizados e em desenvolvimento são provenientes de cristais obtidos através da introdução controlada de impurezas na rede cristalina e ou de desvios de sua estequiometria. A homogeneidade, a estequiometria e a perfeição estrutural têm-se mostrado de grande relevância na otimização de suas propriedades específicas para aplicações em dispositivos e sensores óticos e na área de detecção da radiação.

Nem sempre é possível, entretanto, interferir de modo apropriado nos processos de crescimento com o objetivo de modificar uma ou mais propriedades de um monocristal. Essa limitação se deve, principalmente, aos parâmetros termodinâmicos intrínsecos de alguns compostos que, devido às suas peculiaridades, as variações de composição e de temperatura, não modificam convenientemente os potenciais químicos das fases em equilíbrio (a pressão é, invariavelmente, mantida constante nos processos convencionais de crescimento de monocristais pelo método de fusão).

Para a grande maioria das aplicações tecnológicas são necessários monocristais homogêneos e de alta perfeição estutural. Esses requisitos mínimos, dificilmente são encontrados em monocristais naturais, onde o ambiente, a temperatura e outros parâmetros importantes do processo não são controlados. Com o domínio e o aperfeiçoamento das técnicas de crescimento de cristais ao longo dos anos, tem permitido o desenvolvimento de novos materiais e a otimização dos materiais conhecidos. Dessa forma, a preparação de monocristais artificiais, onde os principais parâmetros envolvidos no processo são controlados é de especial interesse para a área de detectores de radiação.

Os fenômenos de cristalização, que congregam os processos de nucleação e de crescimento de cristais, constituem uma área importante na ciência dos materiais. É claramente muito mais difícil preparar um monocristal do que um material policristalino e esse esforço só se justifica se o monocristal apresentar vantagens relevantes para as suas aplicações tecnológicas. Essas vantagens dos monocristais estão, principalmente, relacionadas com a sua anisotropia, a uniformidade na composição e na ausência dos contornos de grãos, inevitavelmente presentes nas formas policristalinas dos compostos, que alteram muitas de suas propriedades físicas, como a sua absorção ótica ou espalhamento, aprisionamento de elétrons de condução, entre outras. Desse modo, diversas aplicações tecnológicas só são possíveis com a utilização de monocristais e estes possuem fundamental importância para o entendimento e determinação das propriedades dos compostos.

Nesse sentido, foram realizadas várias experiências de crescimento de cristais de CsI com os novos candidatos a dopantes, utilizando o sistema Bridgman vertical. Vários são os parâmetros envolvidos no crescimento de cristais pela técnica 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.

O perfil de temperatura do forno de Bridgman vertical mostrou grande estabilidade térmica e a possibilidade de crescimento de outros monocristais haletos alcalinos e materiais semicondutores, com ponto de fusão abaixo de 1000° C. O gradiente de temperatura na região de cristalização é de aproximadamente 21° C (FIG. 14). Na técnica de Bridgman, o perfil de temperatura é considerado adequado para o crescimento de monocristais quando apresenta duas regiões lineares que passam por um intervalo de 3,0 a 5,0 cm com uma temperatura de operação 50° C acima da temperatura de fusão do material. Na preparação de monocristais de boa qualidade, grandes gradientes térmicos são necessários na região de crescimento [31,60].

Há de se ressaltar que a limpeza dos materiais no processo de crescimento de cristais é de fundamental importância para a obtenção de bons resultados. Para tanto os cadinhos foram submetidos a um tratamento químico rigoroso e tratamento térmico sob vácuo. A desumidificação do sais de partida (materiais e métodos) mostrou-se também muito importante para evitar o problema da aderência do cristal ao cadinho. Observamos em algumas experiências a aderência do cristal às paredes do cadinho, resultando na geração de trincas durante o processo de crescimento e consequentemente na perda da amostra. O problema da quebra do cadinho está associado a fatores tais como: recristalização do quartzo e presença de umidade. Quando o quartzo é aquecido por um período longo acima de 1000° C sofre uma devitrificação, o que pode ocasionar a quebra do mesmo, devendo-se portanto sempre trabalhar com temperaturas abaixo desse valor [27,30]. Por outro lado, a causa de tal aderência é a presença de íons OH^- e O_2^- no material de partida ou nas paredes do cadinho na forma de umidade. Segundo Rosemberg [61] uma concentração abaixo de 1 ppm destes íons nos haletos alcalinos é suficiente para reduzir a tensão superficial entre o fundido e a parede do cadinho, provocando a diminuição do ângulo de contato e como consequência o umedecimento das paredes do cadinho.

O uso do cadinho com configuração geometrica apropriada (FIG. 15), é outro fator relevante no processo de crescimento de cristais pela técnica de Bridgman vertical pois permite a formação de um núcleo cristalino o qual propaga-se para formar um

cristal [60]. A ausência de semente implica que, de alguma forma, devemos restringir a nucleação inicial a um único núcleo cristalino, o qual é mais provável de acontecer se o volume super-resfriado for pequeno. Para tanto, a extremidade cônica do cadinho foi o ponto de início da solidificação e favoreceu o controle do crescimento. Devido ao processo de crescimento de cristais ocorrer em cadinhos selados permite um controle mais rigoroso da perda de dopantes voláteis (como bromo), bem como da pureza dos cristais obtidos.

Outro fator considerado na utilização da técnica de Bridgman vertical foi o material utilizado na confecção dos cadinhos. Este, obviamente, deverá ter ponto de fusão mais alto do que o material nele contido e não reagir quimicamente com o mesmo, afim de preservar pelo menos o grau de pureza inicial do material em crescimento. Como nesta técnica, o material solidifica em contato com o cadinho, é importante que sua contração térmica seja menor que a do cristal, evitando-se desta forma, a introdução de tensões durante o resfriamento. A condutividade térmica do material do cadinho é outra grandeza importante. De acordo com Sanghamitra e Wilcox [62], a forma de interface de crescimento, tem grande influência na propagação de núcleos indesejáveis durante a solidificação. Esta, entretanto, é controlável pela utilização de cadinhos, cuja condutividade térmica seja compatível com a do material encapsulado. Como o líquido está contido em recipientes tubulares, o crescimento do sólido está restrito à seção transversal do recipiente, e podem ocorrer trincas em função da mudança de volume decorrente da transformação líquido/sólido ou por eventuais diferenças significativas dos coeficientes de expansão térmica do material e do cadinho.

A velocidade de crescimento, a minimização de vibrações ou distúrbios mecânicos foram fatores de bastante importância na obtenção do monocristal. Desde que, no interior do forno, existem variações radiais de temperatura, qualquer oscilação do cadinho provoca flutuações térmicas que perturbam o processo de crescimento. Durante esse procedimento evitou-se qualquer vibração ou movimento da interface sólido-líquido, pois poderia provocar mudanças de orientação no cristal. A baixa velocidade de crescimento (1 mm h^{-1}) permite a homogeneização cristalina da interface sólido-líquido. Pequenas velocidades de crescimento provocam pequenos fluxos de impurezas para a fase líquida que podem, se houver tempo suficiente, serem distribuídas uniformemente na fase líquida que, no caso ideal, elimina o gradiente de temperatura de solidificação.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

A dissociação dos sais em altas temperaturas depende muito da pureza dos materiais de partida utilizados, sendo assim é necessário que esses materiais sejam previamente analisados. Pelos resultados experimentais determinados por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (TAB. 2), verificou-se que não foram detectados elementos nos sais utilizados no crescimento dos cristais, em concentrações tais que poderiam constituir fontes de contaminação ou serem responsáveis por alterações no crescimento dos cristais, confirmando a qualidade dos sais, adquiridos comercialmente da Merck S/A.

A introdução de uma determinada impureza em um cristal depende de propriedades físicas e químicas de ambos, ou seja, do dopante e da matriz. Em termos físicos, existe uma limitação de volume de íons que podem, em princípio, serem introduzidos na rede cristalina; além disso, qualquer arranjo substitucional deverá preservar a neutralidade elétrica do cristal. Em termos químicos, deve-se considerar que a impureza irá se acumular na fase em que sua introdução resulte em menor crescimento da energia livre do sistema. Este parâmetro é representado pelo coeficiente de segregação da impureza.

No presente estudo o bromo foi adicionado ao material de partida (sal de CsI) com frações molares de 10^{-2}, $5x10^{-2}$, 10^{-1} e $1,5x10^{-1}$. Pelo resultado obtido da análise por ativação com nêutrons (AAN) (TAB. 3) verificou-se que os valores médios encontrados nos cristais crescidos estão coerentes com as concentrações do Br introduzidas no sal de CsI, 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.

Uma distribuição homogênea dos dopantes numa região apreciável dos cristais é altamente desejável para materias destinados a construção de detectores de radiação, visto que a otimização da eficiência de emissão de luz de cintilação é dependente dessa homogeneidade. Porém a dificuldade de se obter uniformidade na concentração de dopantes, na direção de crescimento, é devido ao fato de que, geralmente o coeficiente de distribuição é diferente da unidade, o que origina um gradiente de concentração.

No estudo da distribuição do dopante bromo ao longo do volume cristalino, este foi adicionado ao material de partida (sal de CsI) com fração molar de 10^{-1}. No decorrer do processo de cristalização essa concentração é alterada originando um gradiente de concentração. Os resultados obtidos da análise por ativação neutrônica indicam uma concentração mais elevada no topo do cristal, com subsequente diminuição na fase inicial de crescimento. Uma boa uniformidade da concentração do Br entre a fatia 3 e fatia 14 foi encontrada, como pode ser observado na FIG. 27 e TAB. 4, sendo esta a região do volume cristalino indicada para sua utilização como detector de radiação. A partir da fatia 14 a concentração de bromo cresce abruptamente e consequentemente cristais cortados nessa região não apresentam homogeneidade do dopante. A alta concentração de bromo no topo do cristal é esperado tendo-se em conta ao fato do cristal crescer de baixo para cima e das impurezas tenderem a depositar-se no final do processo de crescimento, devido ao fenômeno de segregação.

O controle na distribuição dos dopantes ao longo dos cristais está relacionado ao fenômeno de segregação que ocorre durante o crescimento dos cristais. A micro-segregação é governada pelas perturbações localizadas na interface sólido-líquido e interfere na distribuição microscópica dos dopantes nos cristais. Estas perturbações são representadas pelo coeficiente efetivo de distribuição k_{ef} que está diretamente relacionado à velocidade de crescimento do sólido em relação ao líquido.

O elemento dopante chumbo foi adicionado ao material de partida (sal de CsI) com fração molar de $5x10^{-4}$, 10^{-3}, $1,5x10^{-3}$ e 10^{-2}. Pelo resultado obtido da análise por absorção atômica de chama verificou-se que ocorreu incorporação do chumbo na matriz de CsI, (TAB. 5). Cristais com concentrações de Pb acima de 10^{-2} M apresentaram composição de Pb não uniforme e uma grande região opaca. Zaslavsky e colaboradores [5] têm encontrado resultados semelhantes, crescendo CsI(Tl) com alta concentração do dopante e eles atribuem ser devido a uma possível decomposição da solução sólida e não uniformidade na composição.

Por meio do estudo da distribuição do elemento dopante Pb na matriz CsI com fração molar 10^{-3} verificou-se que os resultados obtidos acusam uma concentração mais elevada no topo do cristal à partir da fatia 12 e uma diminuição na fase inicial de crescimento. A concentração do dopante Pb apresentou boa uniformidade à partir da fatia 2

até a fatia 12, sendo portanto a região adequada para utilização como detector de radiação. Como pode ser observado na TAB. 6 e FIG. 28 as concentrações de Pb ao longo dessas fatias apresentam flutuações maiores que aquelas observadas para as medidas de Br (TAB. 4).

No processo de crescimento de cristais, quando adicionamos ao sistema uma pequena quantidade de impureza (dopante) esta se distribue na matriz cristalina substituindo os constituintes da rede, tomando o nome de impurezas substitucionais, ou ocupando posições que não estão definidas na estrutura, sendo então conhecidas como impurezas intersticiais.

Substituições iônicas em cristais são favoráveis quando os íons competidores apresentam diferenças de raios menores que 15%. Entre 15% e 30% o fenômeno é limitado e acima desses valores não há praticamente substituições iônicas. Substituições entre íons de mesma carga e até com diferença de uma carga é mais comum, sendo que a neutralidade elétrica deve ser mantida. Diferenças de cargas superiores a 1, torna a substituição mais difícil. A substituição pode ser limitada, quando os íons possuirem eletronegatividades diferentes e formarem ligações de diferentes padrões iônicos, mesmo quando os critérios de tamanho de raio iônico e carga são satisfeitos.

Em razão da proximidade do raio iônico (Br^- = 1,96 Å) e do (I^- = 2,20 Å) ambos com número de coordenação VI [63] e da compatibilidade de eletronegatividade entre (Br^- = 2,8 eV) e (I^- = 2,5 eV) espera-se que o íon Br^- ocupe uma posição substitucional ao íon I^- na rede cristalina.

Quando os íons competidores em uma matriz possuem eletronegatividades diferentes (Pb^{2+} = 1,8 eV) e (Cs^+ = 0,7 eV) e raios iônicos que diferem entre si em aproximadamente 25% (Pb^{2+} = 1,29 Å) e (Cs^+ = 1,74 Å) ambos com número de coordenação VIII, [63] a incorporação substitucional fica limitada. Isto explica a dificuldade encontrada em crescer cristais com concentrações de Pb acima de 10^{-2} M, os quais apresentaram composição de Pb não uniforme e uma grande região opaca. Enquanto que o elemento Br pode ser incorporado até uma concentração de $1{,}5 \times 10^{-1}$ M, obtendo-se cristais uniformes e transparentes.

As figuras de Laue (FIG. 29, 30 e 31) apresentam pontos característicos, os quais indicam que os materiais obtidos CsI puro, CsI:Br e CsI:Pb correspondem a estruturas monocristalinas. No caso do CsI:Br devido a provavel substituição do íon iodeto pelo íon brometo pode ter causado uma pequena tensão/distorção na rede devido ao fato do íon substitucional ter raio iônico um pouco menor quo o raio iônico do ion iodeto, representado na figura de Laue pela presença de pequenas manchas sobre os pontos distintos de difração. Finalmente os espectros de Laue indicaram que foram obtidos monocristais de boa qualidade.

A estabilidade química e resistência mecânica dos cintiladores são características importantes para diferentes aplicações. Em muitas aplicações industriais, os cristais cintiladores são usados em ambientes severos nos quais os cristais devem apresentar resistência ao impacto e ter resistência mecânica e dureza elevadas. É desejável que os cristais tenham estabilidade e inércia química em condições normais atmosféricas. Alguns materiais cintiladores são higroscópicos, limitando suas aplicações e aumentando o custo de produção. Os cintiladores CsI:Br e CsI:Pb desenvolvidos apresentam ligeira higroscopia, porém podem ser manuseados à temperatura ambiente sem necessidade de encapsulamento, tornando estes materiais bastante atrativos. Atento ao aspecto de estabilidade mecânica, foram realizados testes de dureza, os quais mostraram valores maiores em cristais dopados com relação ao cristal puro, sugerindo que a atuação dos elementos Br e Pb como dopantes afeta o endurecimento dos cristais crescidos de maneira à melhorar a resistência mecânica (TAB. 7) e (FIG. 32 e 33). No intervalo da concentração do dopante estudado, o valor de HV aumenta à medida que a concentração do dopante na matriz CsI aumenta. Sirdeshmukh e colaboradores [64] em um estudo de dureza dos haletos alcalinos obtiveram resultados distintos para as amostras de monocristais CsI puros de várias procedências. Além disso, o valor de microdureza determinado por esses autores apresentou resultado diferente daquele fornecido por um dos fabricantes. Em outra amostra do monocristal CsI crescido no Instituto de Cristalografia de Moscou, os autores obtiveram valor de dureza de 11,8 kg/mm^2, o qual é próximo do valor encontrado neste trabalho. Entretanto, essa comparação é limitada pelo fato de que detalhes do procedimento de crescimento desses cristais não são relatados e a magnitude da carga aplicada nos ensaios não é especificada.

Para o cristal dopado com Br o aumento da dureza foi aproximadamente de 3 vezes para a concentração de $1,5x10^{-1}$ M em relação ao CsI puro (TAB. 7 e FIG. 32) Resultado comparável tem sido encontrado pelo Zaslavsky e colaboradores [5] no estudo realizado adicionando o dopante Br no cristal de CsI(Tl), o qual resultou em um aumento aproximadamente de 2 vezes na dureza do cristal de CsI(Tl,Br).

A adição de Pb na matriz de CsI resultou no aumento da dureza dos cristais crescidos (TAB. 7 e FIG. 33). Em alguns estudos sobre a dureza de haletos alcalinos dopados com íons divalentes [65] é relatado o aumento da dureza desses materiais em função da concentração molar da impureza, porém nenhum estudo do efeito da adição de Pb na dureza do cristal CsI:Pb tem sido encontrado.

Para quantificar o grau de transparência dos cristais cintiladores produzidos, foram realizados ensaios de transmitância óptica no intervalo de luminescência. Em todas as amostras dos cristais a transmitância decresceu notadamente em função do decréscimo do comprimento de onda. A transmitância 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 10^{-2} M 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 10^{-2} M quando comparado ao cristal puro apresenta bons resultados, cujos valores estão de acordo com os apresentados na literatura [66]. Transmitância superior à 70% foi observada para comprimentos de onda acima de 400 nm, que é a área de sensibilidade da eficiência quântica das fotomultiplicadoras e fotodiodos, (FIG. 34).

O cristal CsI:Br $5x10^{-2}$ M apresentou transmitância óptica de aproximadamente 70% para comprimento de onda de 1100 nm caindo ao nível de zero para comprimentos de onda abaixo de 240 nm. Em comprimentos de onda acima de 400 nm a transmitância óptica variou de 58% a 70% (FIG 34).

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. Para o cristal de CsI:Br $1,5x10^{-1}$ M a transmitância óptica foi de

aproximadamente 20%. Esses dois cristais apesar de possuirem concentração do elemento dopante bromo próxima apresentaram diferença de transmitância óptica de aproximadamente 10% entre as duas curvas no intervalo de comprimento de onda de 320 nm a 450 nm; (FIG. 34) intervalo de interesse de estudo de intensidade de luminescência.

Observou-se diminuição significativa da transmitância em relação ao cristal CsI puro à medida que aumenta a concentração de bromo no cristais crescidos. A diminuição dos valores de transmitância na curva de CsI:Br, pode ser atribuída a absorvância do Br introduzido na rede cristalina. Comportamento similar foi observado para os cristais de CsI:Pb. (FIG. 35)

A presença de defeitos na rede cristalina está intimamente correlacionada com a qualidade de transparência do cristal, sendo que a transmitância não está propriamente correlacionada com a espessura do cristal sendo provavelmente mais dependente da qualidade do polimento da superfície. Em geral, para caminhos ópticos da ordem de alguns centímetros, a atenuação é completamente dominada pela reflexão e pelas perdas por espalhamento nas superfícies.

As investigações sobre luminescência nos sólidos em geral fornecem informações sobre a estrutura de bandas e níveis de energia de impurezas ou imperfeições na rede. O espectro de emissão luminescente envolve estados eletrônicos com coordenadas nucleares de equilíbrio do estado excitado a partir da qual ocorre a luminescência. O estudo da luminescência de um íon de impureza compreende a obtenção do espectro de excitação e emissão do íon. No espectro de excitação, a emissão total é medida como função do comprimento de onda da luz de excitação. No espectro de emissão o comprimento da onda da luz de excitação é mantida constante, e a distribuição espectral da emissão é determinada.

A intensidade da luz produzida e o comprimento de onda de máxima emissão luminosa são duas propriedades importantes dos cintiladores. A luz emergente do cristal afeta o número de fotoelétrons gerados na entrada do tubo fotomultiplicador, o qual por sua vez afeta a altura de pulso produzida na saída do sistema detector (cristal e fotosensor). Portanto, conhecer o comprimento de onda de máxima intensidade de luminescência do

cristal é extremamente importante na seleção do fotosensor mais adequado para montagem de detectores de radiação, isto é, o fotosensor deve ter região de máxima sensibilidade a mais próxima possível do centro da banda de emissão do cristal.

Como pode ser observado na FIG. 36, o comprimento de onda de máxima emissão de luminescência é característico para cada cristal. A intensidade máxima de luminescência no comprimento de onda de 320 nm, encontrada para o cristal CsI puro, está de acordo com a literatura [54,55,56]. A origem desta luminescência no cristal é atribuída à característica do material em sua forma pura. Na FIG. 36 são mostrados os espectros de luminescência para os cristais CsI:Br, os quais apresentaram picos de máxima emissão luminosa no comprimento de onda próximo de 430 nm para todas as concentrações do elemento dopante. Além de um pico intenso próximo de 430 nm, um 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 de luminescência a 430 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 ser observado na FIG. 36, o pico de luminescência próximo de 320 nm para cristal de CsI dopado com concentração maior de Br $1{,}5x10^{-1}$ 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 tálio (Tl) [8]. O comprimento de onda de máxima emissão luminosa ao redor de 430 nm encontra-se no intervalo de maior sensibilidade dos tubos fotomultiplicadores bialcalinos, apresentando uma excelente sobreposição entre o espectro de luminescência do cristal e de eficiência quântica dos tubos fotomultiplicadores; tornando-o adequado para utilização como detector de radiação

Na FIG. 37 são mostrados os espectros de luminescência dos cristais CsI:Pb em várias concentrações, verifica-se um pico de máxima emissão luminosa no comprimento de onda de 450 nm. Os picos de máxima luminescência ao redor de 450 nm, encontram-se na faixa de sensibilidade dos tubos fotomultiplicadores bialcalinos. No entanto, uma diminuição na intensidade de luminescência para o cristal CsI:Pb $5x10^{-4}$ M foi observada quando comparado ao cristal puro, enquanto, no caso do cristal CsI:Pb

10^{-2} M a intensidade do pico de emissão a 450 nm foi significativamente maior ao do cristal CsI puro.

Cada material cintilador possui características próprias quanto aos fótons de luz emitidos e, por outro lado, todo fotosensor é mais eficiente para determinado intervalo de comprimento de onda do fóton incidente. Sendo assim, é conveniente utilizar uma combinação adequada entre as características do material cintilador e a respectiva eficiência quântica do fotosensor. Babin e colaboradores [67] mencionam o interesse em cristais CsI:Pb como possíveis materiais para cintiladores, visto que sua luminescência é praticamente não estudada. Alguns dados relatados por diferentes autores são bastante contraditórios. Isto indica uma complexidade desse sistema e uma forte dependência das características ópticas dos cristais que podem estar relacionados com o método utilizado para o crescimento. De acordo com Keszthelyi-Landori e colaboradores [68], as características de cintilação dos cristais também são influênciadas pelo método de crescimento utilizado.

O CsI puro emite fótons com aproximadamente 4,0 eV no comprimento de onda de 320 nm [54,55,56]. Assim, para não serem totalmente absorvidos pela janela do tubo fotomultiplicador, a qual normalmente é de vidro, esta tem que ser de quartzo, o que aumenta muito o custo final de um detector. Portanto, o fato de os cristais desenvolvidos emitirem fótons em comprimentos de onda na região do visível, constitui uma vantagem, visto que é a região de maior eficiência quântica dos tubos fotomultiplicadores com janela de vidro.

Nas FIG. 38, 39 e 40 são apresentadas as curvas de decaimento de luminescência para os cristais CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro. Como pode ser observado nessas curvas, não houve diferenças significativas para as várias concentrações de bromo nos cristais avaliados. A incorporação do Br no cristal de CsI praticamente não alterou o tempo de decaimento comparado aquele obtido para CsI puro, cujos valores estão entre 16 ns e 19 ns. Resultados similares foram encontrados para os cristais de CsI:Pb, com tempo de decaimento no intervalo de 13 ns a 17 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.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

O cristal de CsI puro produzido neste trabalho para fins de comparação apresentou constante de decaimento de 12 ns, o qual está de acordo com a literatura [54,55,56].

O parâmetro tempo de decaimento de luminescência é um dos aspectos da qualidade dos cristais, principalmente para aplicações que exigem taxas altas de radiação ou radiações de energia alta. Os resultados de tempo de decaimento de luminescência encontrados neste trabalho são encorajadores tendo em vista que a introdução de íons dopantes como Tl^+ ou Na^+ na matriz CsI resultam no aumento do tempo de decaimento de luminescência para 1 μs e 630 ns respectivamente. O cristal CsI:Tl é um dos cintiladores de mais alta eficiência na detecção de raios gama por unidade de volume, porém o longo tempo de decaimento, da ordem de 1 μs, constitui uma de suas desvantagens tendo em vista o aumento da probabilidade da ocorrência de sobreposição de sinais quando fontes radioativas mais intensas são utilizadas. O tempo de decaimento da ordem de 1 μs praticamente inviabiliza estudos temporais rápidos como aqueles da estrutura de decaimento realizados na física nuclear. O cristal CsI:Na apresenta boa produção de luz, porém o tempo de decaimento de luminescência ainda é alto para aplicações específicas e sua principal desvantagem é apresentar higroscopia [1,3,51].

A qualidade de um conversor gama em cintilações pode ser avaliada pelo rendimento no processo da conversão de luz e resolução. O rendimento no processo da conversão de luz é determinado diretamente da relação fótons de luz/Mev da radiação incidente, porém lamentavelmente não foi possível essa determinação por não dispormos dos recursos instrumentais adequados. Um estudo indireto consiste em comparar a altura de pulso de um cristal padronizado com o respectivo sinal dos cristais em estudo. Nesse sentido foram conduzidos experimentos utilizando radiação gama das fontes de ^{22}Na, ^{54}Mn e ^{137}Cs e cristais CsI:Br e CsI puro.

A sensibilidade de um sistema de detecção depende da eficiência com a qual a luz gerada no cintilador é transmitida por reflexões internas ao fotosensor. Nesse sentido o acoplamento óptico entre o cristal e o fotosensor foi efetuado com graxa de silicone 0,5 McStockes a qual combina adequadamente com os índices de refração do cristal utilizado e da superfície da janela do fotosensor. Os fótons luminosos que chegam ao cristal interagem com o fotosensor, neste trabalho foi utilizado tubo fotomultiplicador.

No sistema de detecção os cristais desenvolvidos foram acoplados ópticamente ao fotocatodo. Os fótons luminosos deslocam os elétrons dos fotocatodos e estes são acelerados por uma série de eletrodos (dinodos) no tubo fotomultiplicador. Com o aumento da aceleração o número de eletrons é aumentado, e estes são coletados no anodo do tubo fotomultiplicador. No processo de detecção da cintilação, a proporcionalidade é mantida em cada etapa, isto é, o número de fótons liberados pelo cristal é proporcional à energia liberada no cristal, proveniente da radiação incidente. O número de elétrons deslocados no fotocatodo é proporcional ao número de fótons luminosos do cristal e a corrente elétrica gerada pelo tubo fotomultiplicador, sendo assim, a altura do pulso elétrico proveniente do tubo fotomultiplicador é proporcional à energia da radiação absorvida pelo cristal. Isto permite que as energias diferentes provenientes de radionuclídeos possam ser distinguidas entre si pela altura de pulso. Isto também permite diferenciar os fótons primários dos fótons que foram espalhados pelo efeito Compton antes de serem detectados. Os fótons que sofrem espalhamento Compton têm menos energia que os fótons primários, consequentemente têm altura de pulso menor.

Antes de iniciarmos as medições espectroscópicas com os cristais crescidos, obtivemos primeiramente o espectro da radiação de fundo do laboratório. Esta medição foi realizada com o objetivo de avaliar a intensidade e influência de possíveis fontes radioativas naturais existentes no ambiente de medição. As condições de medições foram idênticas para todos os cristais, ou seja, distância entre fonte e cristal, tempo de contagem, tensão no tubo fotomultiplicador, amplificação de sinal e volume dos cristais.

As medidas de altura de pulso utilizando radiação gama das fontes de ^{22}Na, ^{54}Mn e ^{137}Cs (FIG. 67, 68 e 69) permitiram concluir que o cristal CsI:Br 10^{-1} M apresentou a melhor altura de pulso e consequentemente melhor eficiência na detecção gama no intervalo de energia estudado quando comparado ao cristal CsI puro e aos cristais com outras concentrações do elemento dopante bromo.

Cada cristal cintilador desenvolvido e bem caracterizado apresenta concentração ideal de dopante. De acordo com Kaufman e colaboradores [69] a concentração ideal de dopante em um cristal iodeto de sódio dopado com tálio (NaI:Tl) é cerca de 0,1 mol %. Concentrações reais acima e principalmente abaixo deste valor provocam diminuição na amplitude do pulso. Os resultados encontrados neste trabalho

com relação à altura de pulso estão coerentes com os resultados dos autores citados. Desta forma, no intervalo de concentrações do elemento bromo estudado, a melhor resposta com relação à altura de pulso foi encontrada para o cristal CsI:Br 10^{-1} M. Para concentrações menores assim como para concentração de $1{,}5x10^{-1}$M, obteve-se diminuição na altura de pulso. Sendo assim é razoável indicar a concentração de 10^{-1} M de bromo como a melhor quantidade de dopante a ser adicionada na matriz CsI. Aliado ao fato de que o cristal CsI:Br com fração molar 10^{-1} apresentou tempo de decaimento de 19 ns, transmitância adequada na região de máxima emissão luminescente e aumento de dureza com relação ao cristal CsI puro.

Quanto à capacidade do sistema detector discriminar energias foram conduzidos experimentos utilizando radiação gama no intervalo de energia de 355 keV a 1333 keV e radiação alfa com energia de 5,54 MeV. Em ambas as configurações foi avaliado o parâmetro resolução, definido como a razão entre a largura total à meia altura (FWHM) e a localização do fotopico.

Na TAB. 9 e FIG. 62 são apresentadas as respostas à radiação gama utilizando os cristais CsI:Br em várias concentrações do elemento dopante e o cristal CsI puro. Como pode ser observado, a resolução para todas as energias estudadas pode ser determinada somente para o detector CsI dopado com Br com fração molar de 10^{-1}. Para os cristais dopados com concentrações menores que 10^{-1} M de Br não foi possível determinar a resolução para energias mais altas que 662 keV. Nos cristais de CsI:Br a luminescência observada a 430 nm é dominantemente originada pela presença do dopante (Br) e o espectro de luminescência e as suas características dependem da natureza de transição eletrônica envolvida no processo de emissão, o que pode explicar as diferenças obtidas nos resultados de resolução para diferentes concentrações do dopante. Nos cristais dopados com pequenas quantidades de impurezas metálicas, denominados de cristais extrínsecos, ainda que a radiação produza pares de íons ou exciton nos átomos do hospedeiro (CsI), estes retornam ao estado fundamental dissipando calor, sem emissão radioativa [4]. Outro fator que pode ser atribuído as diferenças observadas nos resultados da resolução energética é a resolução intrínseca ou a qualidade de cada cristal. A resolução intrínseca é influenciada pela concentração e uniformidade na distribuição do dopante no interior do cristal, quantidade de reflexões internas dos fótons da região do visível gerados a partir do dopante e condições de polimento [1,2,51]. Estes fatores podem interferir na estatística de

detecção dos fótons de luz emitidos no interior do cristal, em virtude da ocorrência da atenuação da luz produzida.

O cristal de CsI:Br dopado com 10^{-1} M de Br, foi o que apresentou resolução mensurável à radiação gama em todo o intervalo de energia estudado, 355 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 césio 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. Por outro lado, este cristal tem a vantagem de possuir tempo de decaimento de luminescência curto (19 ns), tornando-o adequado para uso em medidas de taxas de doses altas. Deve ser ressaltado, que não foi encontrado na literatura estudos referentes a resolução energética do cristal de CsI:Br, sendo reportado pela primeira vez neste trabalho.

A fim de que um sistema de detecção possa ser usado para fins de espectrometria é fundamental que a sua resposta seja linear à energia da radiação incidente. Por meio dos fotopicos principais dos emissores gama identificados nos espectros das FIG. 41 a 61 foram construídas curvas de calibração em energia do sistema e apresentadas nas FIG. 63 a 66, as quais evidenciam a linearidade do sistema de detecção.

A partir das curvas obtidas para os cristais de CsI:Pb utilizando radiação gama das fontes de ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{22}Na e ^{133}Ba (FIG. 70 a 73) não foi possível extrair a resolução destes detectores. A baixa capacidade de resolução dos cristais de CsI:Pb pode ser atribuída a auto absorção da luminescência nos próprios cristais pela presença do Pb nas suas estruturas. No entanto para aplicações onde a resolução energética não seja um item relevante, os cristais CsI:Pb podem ser utilizados quando se desejar um detector de radiação com boa resistência mecânica, custo relativamente baixo de produção e diferentes tamanhos e geometrias. Em calorímetros eletromagnéticos, a necessidade de grande escala de detectores de partículas de energia alta tem levado a colaboração internacinal para desenvolver, otimizar e produzir cintiladores para essa finalidade. O experimento Compact Muon Solenoid (CMS) no acelerador Large Hadron Collider (LHC) no CERN utiliza aproximadamente 80.000 cristais de $PbWO_4$ (tungstato de chumbo) totalizando aproximadamente 100 toneladas [70]. Outro projeto, ALICE, também no acelerador (LHC)

usará 18.000 cristais de $PbWO_4$, cerca de 13 toneladas [71]. O cristal cintilador $PbWO_4$ apresenta produção de luz de 250 fótons/MeV e tempo de decaimento de 5 a 15 ns [71,72].

A densidade do cristal CsI puro é de 4,51 g/cm^3 e a produção de luz de 0,06% em relação ao NaI:Tl. Como pode ser observado nas FIG. 67 a 69, o cristal de CsI dopado com bromo com concentração 10^{-1} M apresentou altura de pulso maior que o cristal de CsI puro. Por inferência o cristal CsI:Br possue produção de luz maior que 0,06% em relação ao NaI:Tl.

Os requisitos principais dos materiais cintiladores para aplicação em física de energias altas são: densidade alta, tempo de decaimento rápido e custo muito baixo. Devido a energia do fóton depositada no cristal ser muito alta, somente uma modesta eficiência de conversão de fótons de cintilação é necessária. O cristal de CsI:Br apresenta densidade menor que o cristal $PbWO_4$, no entanto uma produção de luz maior e custo menor, com tempo de decaimento de luminescência comparável ao $PbWO_4$.

Pela avaliação dos espectros de altura de pulso obtidos para CsI:Br (FIG. 67,68 e 69) e CsI:Pb (FIG. 70 a 73), quando excitados com radiação gama foi possível constatar que a resposta à radiação destes cristais, em termos da altura de pulso, é dependente da concentração do dopante. No entanto para excitação com partícula alfa, não foram observadas diferenças significativas nos resultados de altura de pulso em função das concentrações do dopante Br (FIG. 74 a 77) e Pb (FIG. 80 a 83). Resultados melhores de resolução energética foram encontrados para os cristais, quando excitados com partículas alfa comparados aos resultados obtidos com aqueles excitados com radiação gama. Observou-se também, uma melhoria nos resultados da resolução energética dos cristais de CsI:Br com a diminuição da concentração de bromo, quando excitados com partículas alfa. Picos definidos foram também observados para os cristais de CsI dopados com diferentes concentrações de Pb, quando excitados com partícula alfa (FIG. 80 a 83), diferentemente dos resultados encontrados para excitação com raios gama, onde não foi possível obter o espectro de energia (FIG. 70 a 73). Essas diferenças observadas entre as respostas dos cristais excitados com partículas alfa e raios gama têm sido atribuídas a mecanismos de transportes diferenciados de elétrons e lacunas para os centros de luminescência [73].

6. CONCLUSÕES

Aspectos relevantes que devem ser considerados para obtenção de cristais adequados para utilização como detectores de radiação, bem como sua caracterização físico-química foram abordados neste trabalho. Com base no estudo realizado foi possível concluir que:

A técnica de Bridgman vertical utilizada neste trabalho para o crescimento dos cristais CsI:Br, CsI:Pb 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 elementos dopantes bromo e chumbo mostraram-se adequados para serem incorporados à matriz CsI.

A análise da concentração do dopante bromo efetuada por ativação neutrônica demonstrou a estabilidade do bromo incorporado na estrutura do CsI. A análise da concentração do dopante bromo em dezoito fatias do cristal com fração molar 10^{-1} mostrou que 70% do cristal apresentou uma região homogênea em concentração de bromo, sendo esta a fração do volume cristalino apropriada para o uso como cintilador.

O resultado da análise de absorção atômica de chama realizada em cristais de CsI:Pb em várias concentrações permitiu concluir que ocorreu a incorporação do elemento dopante chumbo na matriz CsI. A análise da concentração do dopante chumbo em quatorze fatias do cristal com fração molar 10^{-3} mostrou que 70% do cristal apresentou uma região homogênea em concentração de chumbo, sendo esta a fração do volume cristalino apropriada para o uso como cintilador.

As figuras de Laue apresentaram pontos característicos, os quais indicam que os materiais obtidos CsI:Br, CsI:Pb e CsI puro correspondem a estruturas monocristalinas de boa qualidade.

O estudo de microdureza Vickers dos cristais de CsI:Br e CsI:Pb mostrou um aumento significativo em função da concentração dos elementos dopantes, quando comparado ao cristal CsI puro, melhorando desta forma a resistência mecânica dos cristais crescidos.

Os cristais de CsI:Br e CsI:Pb apresentaram qualidades ópticas adequadas. Os cristais crescidos em concentrações mais elevadas apresentaram uma diminuição significativa no valor de transmitância à medida que aumenta a concentração dos elementos dopantes.

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. Os espectros de luminescência com picos de máxima emissão ao redor de 430 nm e 450 nm 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.

Os cristais CsI:Br e CsI:Pb apresentaram valores de tempo de decaimento curto, demonstrando a viabilidade da sua utilização para medidas de taxas de doses altas e energias altas. 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.

Os cristais CsI:Br apresentaram resposta à radiação gama mostrando espectros com fotopicos definidos, sendo que no intervalo de concentração estudado o cristal com fração molar 10^{-1}, foi o que apresentou a melhor resolução e altura de pulso.

Os resultados apresentados para o cristal CsI:Br com fração molar 10^{-1} sugerem alta uniformidade das propriedades de cintilação em todo o volume cristalino, provavelmente devido a transparência adequado na região de luminescência, a emissão do ativador e a distribuição uniforme de centros de emissão individuais responsáveis pela cintilação no volume cristalino.

O cristal CsI:Br 10^{-1} M apresentou altura de pulso maior que o cristal CsI puro, indicando que a sua produção de luz é maior que 0,06% em relação ao cristal NaT:Tl.

Os cristais de CsI:Pb apresentaram sensibilidade à radiação gama detectando as energias das fontes radioativas utilizadas, entretanto não foi possível identificar os fotopicos correspondentes.

A produção de luz foi dependente da concentração do dopante, quando os cristais foram excitados com radiação gama. Entretanto, para excitação com partículas alfa, diferenças significativas não foram observadas em função da concentração do dopante.

Os cristais CsI:Br apresentaram resposta à radiação de partículas alfa mostrando espectros com picos definidos, sendo que no intervalo de concentração do dopante estudado o cristal com fração molar 10^{-2}, foi o que apresentou a melhor resolução.

Os cristais CsI:Pb, quando excitados com partículas alfa mostraram espectros com picos definidos, sendo que no intervalo de concentração do dopante estudado o cristal com fração molar $5x10^{-4}$ foi o que apresentou melhor resolução.

Os resultados mostraram a viabilidade da utilização dos cristais desenvolvidos neste trabalho para aplicação em física de altas energias.

O desenvolvimento dos cristais CsI:Br e CsI:Pb possibilita a implementação de mais uma linha de pesquisa na área de novos materiais com características de detecção de radiação, obtidos a partir de técnicas de fusão, nos laboratórios do Centro de Tecnologia das Radiações - CTR/IPEN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TSOULFANIDIS, N. ***Measurement and Detection of Radiation.*** New York, N.Y.: Harper & Row, 1983.

2. DELANEY, C. F. G., FINCH, E. C. ***Radiation Detectors***. Physical principles and applications. 1992.

3. BIRKS, J.B. ***The theory and practice of scintillation counting.*** New York, Pergamon, 1964.

4. ISHII, M.; KOBAYASHI, M. Single crystals for radiation detectors. ***Prog. Cristal Growth and Charact. of Materials.*** v.23, p.245-311, 1991.

5. ZASLAVSKY, B.G.; VASETSKY, A.M.; KUDIN, A. M.; GRES, V.Yu.; SHPILINSKAYA, T.A.; CHARKINA, T.A.; KOVALEVA, L.V.; MITCHKIN, A.I.; BOYARINTSEV, A.N.; SUMAROKOV, S.Y. Scintillation and mechanical properties of CsI(Tl,Br) crystals pulled from melt. ***Journal of Crystal Growth.*** v.212, p.751-754, 2001.

6. GRASSMANN, H.; LORENZ, E.; MOSER, H.G. Properties of CsI(Tl)- Renaissance of an old scintillation material. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.***, v.228, p.323-326, 1985.

7. SHWARTZ, B. Electromagnetic calorimeters based on CsI crystals. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*** v.A453, p.205-209, 2000.

8. 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 Trans. Nucl. Sci.***, v. 48, p.1148-1153, 2001.

9. GONG, W.G.; CARLIN, N.; GELBKE, C.K. Quality tests of CsI(Tl) scintillators. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*** v.A287, p.639-641, 1990.

10. WOODY, C.L.; LEVY, P.W.; KIERSTEAD, J.A. Readout techniques and radiation damage of undoped cesium iodide. ***IEEE Trans. Nucl. Sci.***,v.37 (2), p.492-499, 1990.

11. DERENZO, S. E.; WEBER, M. J. Prospects for first-principle calculations of scintillator properties. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.***, v.422, p.111-118, 1999.

12. The 6th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. Chamonix, France. September 16-21, 2001.

13. The 7th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. Valencia, Spain. September 08-12, 2003.

14. The 8th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. Crimea, Ukraine. September 19-23, 2005.

15. GAVEAU, B.; MIHOKOVA, E.; NIKL, M.; POLAK, K.; SCHULMAN, L. S. Anomalous decay of the slow component of Pb^{2+} emission. ***Physical Review B***. v.58, n°11, p.6938-6943, 1998.

16. BABIN, V.; FABENI, P.; KALDER, K.; NIKL, M.; PAZZI, G. P.; ZAZUBOVICH, S. Photo and thermally stimulated luminescence and defects in UV-irradiated CsI:Tl and CsI:Pb crystals. ***Radiation Measurements***. v.29, p.333-335, 1998.

17. ASADA, H.; YAMASHITA, H. Absorption spectrum of CsI:Pb^{2+} crystal. ***Journal of the Physical Society of Japan***. v.65 (2), p.649-650, 1996.

18. ZAZUBOVICH, S.; ACEVES, R.; FLORES, B. M.; FABENI, P.; KARNER, P.; PAZZI, T.; PEREZ, G. P., SALAS R.; JAANSON, N. Exciton 4.29 and 3.65 eV luminescence in CsI:Tl and CsI:Pb. ***Journal of Physics: Condensed Matter***, v.9, p.7249-7256, 1997.

19. GIBBS, J.W. (1878) Collected Works, vol.1. ***Thermodynamics***. Yale Univers. New York, 1968.

20. VOLMER, M.; KOSSEL, W.; STRANSKI, I. N. ***Die Kinetik der Phasenbildung***. : Dresden and Leipzig: Steinkopff, 1939.

21. BECKER, R.; DORING, W. ***Ann. Phys.*** 24, 719. 1935.

22. MUTAFTSCHIEV, B. Crystal Growth in Science and Technology.- Ed. H. Arend e J. Hulliger – NATO ASI series. ***Physics B***, v. 210, 27, 1989.

23. FLEMINGS, M. C. ***Solidification Processing, Materials Science and Engineering***. New York: Mac Graw-Hill, 1974.

24. OVSIENKO, D. E.; ALFINTSEV, G.A. ***Crystals Growth and Properties***. New York: Springer-Verlag, v.2, 1980.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

25. TAMMANN, G. ***States of aggregation***. New York. N.Y., Van Nostrand, D., 1952 apud Strickland – Constable, R. F. ***Kinetics and mechanics of crystallization***. London, Academic, 1968.

26. GATOS, H. C. On the selection of methods for crystal growth. The methods. BARDSLEY, W.; HURLE, D. T. J.; MULLIN, J. B. ***Crystal growth: a tutorial approach***. Proceedings of the Third International Summer School on Crystal Growth, 1977. Amsterdm, North-Holland Publishing Co. 1979.

27. WEISBERG, L. R. ***The art and science of growing crystals***. Ed. J.J. Gilman. Wiley, New York, 1963.

28. PFANN, W. G. ***Zone melting***. New York, N. Y.: John Wiley, 1958.

29. LAUDISE, R. A. ***The growth of single crystals***. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1970.

30. TARJÁN, I.; MÁTRAI, M. ***Laboratory Manual on Crystal Growth***. Budapest.: Akadémiai Kiadó, 1972.

31. Bridgman, P. W. ***Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*** 1925, 60, 305; Brice, J. C.; ***Crystal Growth Processes***, p. 295, 1986.

32. MARGULIES, M.; WITOMSKI, P.; DUFFAR, T. Optimization of the Bridgman crystal growth process. ***Journal of Crystal Growth***. v. 266, p.175-181, 2004.

33. PAMPLIN, B. R. ***Crystal Growth***. Pergamon Press, 1975

34. BALDOCHI, S.L. ***Síntese e crescimento de cristais de $BaLiF_3$ puros e dopados com Pb***. São Paulo: 1993. Tese Doutoramento – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP

35. BURTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. ***J. Chem. Phys***. v.21, p. 1987-1996, 1953.

36. HOFSTADTER, R. Alkali halide scintillation counters. ***Phys. Rev.***, v.74, 100.1948.

37. GILLETTE, R. H. Calcium and cadmium tungstate as scintillation counter crystals for gamma-ray detection. ***Rev. Sci. Instrum***. v21, 294, 1950.

38. VAN SCIVER, W. HOFSTADTER, R. Sccintillations in thallium-activated CaI_2 and CsI. ***Phys. Rev***. v.84, p. 1062, 1951.

39. BONANOMI, J.; ROSSEL, J. Scintillations de luminescence dans des iodures d'alcalins. Helv. ***Phys. Acta***. v.25, p.725, 1952.

40. VAN SCIVER, W.; HOFSTADTER, R. Gamma-and alpha-produced scintillation in cesium fluoride. ***Phys. Rev.*** v.87, p.52, 1952.

41. SCHENCK, J. Activation of lithium iodide by europium. ***Nature***, v.171, p.518, 1953.

42. BRINKMAN, P. CsI(Na) scintillation of crystals. ***Phys. Lett.*** v.15, p.305, 1965.

43. MENEFEE, J.; SWINEHART, C. F.; O'DELL, E. E. Calcium fluoride as an X-ray and charged particle detector. ***IEEE Trans. Nucl. Sci.*** v.13, p.720, 1966.

44. WEBER, M. J.; MONCHAMP, R. R. Luminescence of $Bi_4Ge_3O_{12}$: spectral and decay properties. ***J. Appl. Phys.*** v.44, p.5495, 1973.

45. ERSHOV, N. N., ZAKHAROV, N. G. ; RODNYI, P. A. Spectral-Kinetic study of the intrinsic-luminescence characteristics of fluorite-type crystals. ***Opt. Spectrosc.*** v.53, 51. 1982.

46. NEWMAN, H. B., Precision crystal electromagnetic calorimeters at high energy accelerators and colliders, in Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications. Proc. ***"Crystal 2000" Int. Workshop***, DE NOTARISTEFANI, F.; LECOQ, P.; SCHNEEGANS, M. Eds., Editions Frontieres, Gif-sur-Yvette, Cedex, France, 5, 1993.

47. LECOQ, P.; MIKHAILIN, V.V. ***Inorganic Scintillators and Their Applications.*** **SCINT 99,** Moscow State University, Moscow, 2000.

48. VAN EIJK, C. W. E. Inorganic-scintillator requeriments, in record of the Int. ***Workshop Physical Processes*** in Fast Scintillators. RODNYI, P. A.; VAN EIJK, C. W. E. Eds., Stratech Report TUD, Delf, The Netherlands, 1, 1994.

49. NOVOYNY, R. Inorganic scintillators–a basic material for instrumentation in physics. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*** v.537, p.1-5, 2005.

50. WEBER, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. ***Journal of Luminescence.*** v.100, p.35-45, 2002.

51. KNOLL, G. F. ***Radiation detection and measurement.*** 2.ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1989.

52. DERENZO, S. E.; KLINTENBERG, M. K.; WEBER, M. J. Quantum mechanical cluster calculations of critical scintillation processes. ***The 5th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications.*** Moscow. p.53-60, 2000.

53. VIJ, D. R. ***Luminescence of solids***. New York, N. Y., 1998.

54. HAMADA, M. M.; NUNOYA, Y.; KUBOTA, S.; SAKURAGI, S. Suppression of the slow emission component in pure CsI by hear tratment. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.***, v.A365, p.98-103, 1995.

55. UTTS, B. K.; SPAGNO, S. E. An investigation on the characteristics of pure CsI crystals. ***IEEE Trans. Nucl. Sci.***, v.37, p.134-138, 1990.

56. AMSLER, C.; GROGLER, D.; FOFFRAIN, W.; LINDELOF, D.; MARCHESOTTI, M.; NIEDERBERGER, P.; PRUYS, H.; REGENFUS, C.; RIEDLER, P.; ROTONDI, A. Temperature dependence of pure CsI: scintillation light yeld and decay time. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.***, v.A480, p.494-500, 2002.

57. MOREIRA, S. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). Tese Livre Docente. Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.

58. HAMADA, M. M.; OLIVEIRA, I. B.; ARMELIN, M. J.; MESQUITA, C. H. Trace impurities determined by neutron activation in PbI_2 crystal semicondutor. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*** v.A505, p.517-520, 2003.

59. MANTILLA, J.; BRITO, G. E. S.; HAAR, E.; SAGREDO, V.; BINDILATTI, V. The structure of $Zn_{1-x}M_{nx}In_2Se_4$ crystals grown by chemical vapour phase transport. ***J. Phys.: Condens. Matter.*** v.16, p.3555-3562, 2004.

60. UDAYASHANKAR, N. K. BHAT, H. L. Growth and characterization of indium antimonide and gallium antimonide crystals. ***Bull. Mater. Sci.*** v. 24, n°5 p.445-453, 2001.

61. ROSEMBERG, F. ***Purification of alkali halides in ultrapurity methods and techniques***. New York, N. Y.: M. Zief and R. Speigths, Marcel Dekker Inc., 1972.

62. SEN, S.; WILCOX, W. R. Influence of crucible on interface shape, position and sensitivity in the vertical Bridgman-Stockbarger technique. ***Journal of Crystal Growth***. v.28, p.36-40, 1975.

63. SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. ***Acta Cryst.*** A32, p. 751-767, 1976.

64. SIRDESHMUKH, D. B.; KRISHNA, P. G.; SUBHADRA, K. G. Systematic hardness measurements on single crystals and polycrystalline blanks of cesium halides. ***Bull. Mater. Sci.*** v.25, n°25, p.203-207, 2002.

65. SIRDESHMUKH, D. B.; SWAMY, T. K.; KRISHNA, P. G.; SUBHADRA, K. G. Systematic hardness measurements on mixed and doped crystals of rubidium halides. ***Bull. Mater. Sci.*** v.26, n°2, p.261-265, 2003

66. 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 EM-calorimeters. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*** v.A469, p.77-88, 2001.

67. BABIN, V.; KRASNIKOV, A.; NIKL, M.; NITSCH, K.; STOLOVITS, A.; ZAZUBOVICH, S. Luminescence and relaxed excited state origin in CsI:Pb crystals. ***Journal of Luminescence***. v.101, p. 219-226, 2003.

68. KESZTHELYI –LÁNDORI, S. ; FOLDVÁRI, I. ; VOSKA, R.; FODOR, Z. ; SERES, Z. Decay time measurements on "pure" CsI scintillators prepared by different methods. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*** v.A303, p.374-380, 1991.

69. KAUFMAN, R. G.; HADLEY, W. B.; HERSH, H. N. The scintillation mechanism in thallium doped alkali halides. ***IEEE Trans. Nucl. Sci.*** v.17 (2), p.82-87, 1970.

70. NOVOYNY, R. Inorganic scintillators-a basic material for instrumentation in physics. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*** v.A537, p.1-5, 2005.

71. MELCHER, C. L. Perspectives on the future development of new scintillators. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.***, v.537, p. 6-14, 2005.

72. KOBAYASHI, M.; USUKI, Y.; ISHII, M.; ITOH, M.; KIKL, M. Further study on different dopings into $PbWO_4$ single crystals to increase the scintillation light yield. ***Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*** v.540, p.381-394, 2005.

73. SCHOTANUS, P.; KAMERMANS, R.; DORENBOS, P. Scintillation characteristics of pure and Tl-doped CsI crystals. ***IEEE Trans. Nucl. Sci.*** v. 37 (2), p.177-182, 1990.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/IPEN

M23313

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil
http: //www.ipen.br

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, orgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.