

PROJETO DE PESQUISA INSTITUCIONAL

**DESENVOLVIMENTO DE DETECTORES DE RADIAÇÃO UTILIZANDO CRISTAIS
CINTILADORES INORGÂNICOS EM MATRIZ CsI. ESTUDO DE LÍTIO E BORO
COMO CANDIDATOS A DOPANTES**

**Área de atuação: 240- Instalações e Equipamentos para aplicações de
Técnicas Nucleares**

PROPONENTE: Maria da Conceição Costa Pereira

CTR – Centro de Tecnologia das Radiações

email: macoper@ipen.br

PROJETO DE PESQUISA

DESENVOLVIMENTO DE DETECTORES DE RADIAÇÃO UTILIZANDO CRISTAIS CINTILADORES INORGÂNICOS EM MATRIZ CsI. ESTUDO DE LÍTIO E BORO COMO CANDIDATOS A DOPANTES

A) IDENTIFICAÇÃO DA PROPOSTA

Área de atuação: 240- Instalações e Equipamentos para aplicações de Técnicas Nucleares

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 diversas áreas que se beneficiam das radiações tais como, a medicina, indústria 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, diodos avalanche e câmaras CCD (dispositivo de carga acoplada) 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 [2]. Esse episódio marcou o início da era dos contadores de cintilação.

No início dos anos 50 vários outros cintiladores inorgânicos foram descobertos, iodeto de cério dopado com tálio (CsI:Tl) [3], iodeto de cério puro (CsI) [4], fluoreto de cério (CsF) [5] e iodeto de lítio dopado com európio (LiI:Eu) [6]. Durante os vinte anos seguintes, a pesquisa com cintiladores foi relativamente menos produtiva e somente três novos materiais foram propostos; iodeto de cério dopado com sódio (CsI:Na) [7], fluoreto de cálcio dopado com európio (CaF₂:Eu) [8] e óxido de germanato de bismuto (Bi₄Ge₄O₁₂) (BGO) [9].

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 bário (BaF_2) [10] e sua interpretação deu início à pesquisa de novos tipos de cintiladores rápidos. Progresso tem sido feito nessa área incluindo BaLiF_3 , KMgF_3 e CsCaCl_3 ; esses novos materiais de cintilação têm sido inseridos em diferentes 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 como 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 elétrons/positrons em aceleradores. Um detector de cintilação de grandes dimensões denominado calorímetro 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 High Energy Physics (HEP) e também em experimentos de física nuclear [11, 12].

Cristais inorgânicos são os cintiladores mais utilizados para a detecção de raios gama, raios-X e nêutrons térmicos. A escassez ^3He está forçando a comunidade de nêutrons à pesquisar outros métodos de detecção. O cintilador inorgânico pode ser uma alternativa.[13] Na detecção de nêutrons, é necessário a captura por isótopos com alta seção de choque. Para cada energia do nêutron incidente, a probabilidade de ocorrer uma reação de conversão depende da seção de choque do nuclídeo conversor. O ^6Li (lítio) com 7,4% de abundância natural, é um elemento usado como conversor para a detecção de nêutrons térmicos. Ele apresenta seção de choque de 940 barns para nêutrons térmicos [14]. O boro em sua ocorrência natural, apresenta-se como uma mistura de dois isótopos estáveis, o boro-10 (19,61%) e o boro-11 (80,39%). O boro-10 é um excelente absorvedor de nêutrons térmicos face a sua alta seção de choque de 3849 barns. Essas

características, tornam esses elementos bastante atrativos como candidatos a dopantes na matriz iodeto de céσιο.

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. Sendo assim a pesquisa leva a um aumento de cintiladores adequados disponíveis para aplicações práticas que atendam a um ou mais requisitos.

Rendimento de luz (fótons/MeV), tempo de decaimento de luminescência, densidade, n° atômico, emissão de luminescência, transmitância óptica, tamanho do cristal, grau de higroscopia, resistência mecânica e relação custo/benefício devem ser considerados no âmbito de todas as aplicações. Entretanto, desde que os sistemas de detecção futuros poderão requerer grandes quantidades desses materiais de cintilação, o conhecimento tecnológico de métodos de fabricação no tamanho e configurações geométricas desejadas em grande escala torna-se o item mais importante a ser considerado para qualquer novo material [15,16].

Neste contexto, a proposta deste trabalho é: (a) Desenvolver cristais cintiladores inorgânicos em matriz de CsI, utilizando candidatos a dopantes tais como o íon lítio (Li^+) e o íon boro (B^{3+}). Será crescido cristal de CsI puro para fins de comparação, (b) Contribuir no entendimento quanto às propriedades ópticas, estruturais e cintiladoras do cristal de CsI dopado com lítio e dopado com boro, (c) Determinar a melhor concentração do íon dopante lítio (Li^+) e a melhor concentração do íon dopante B^{3+} para seu desempenho como detectores de radiação. Esses estudos fornecerão uma contribuição para o desenvolvimento de novos materiais cintiladores, apropriados para aplicações específicas.

B) QUALIFICAÇÃO DO PRINCIPAL PROBLEMA A SER ABORDADO

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

radiação, intervalo de energia e características 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 [17,18,19]. A melhor compreensão dos vários mecanismos de cintilação tem possibilitado o uso de novos materiais para detecção de vários tipos de radiação.

Com o avanço no desenvolvimento de aceleradores de partículas de energias diferentes, depara-se com a necessidade de desenvolvimento 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 [20]. Portanto, devido a necessidade de grande escala de cristais para o projeto do detector, a escolha desses cristais deve atender os critérios da simplicidade da sua obtenção, montagem e que o seu custo seja exequível. Estas necessidades tornam os cristais baseados em CsI promissores para essas aplicações por atenderem a esses requisitos, e ainda, têm a vantagem de serem utilizados como detectores de radiação ionizante sob condições adversas de operação, que requerem resistência mecânica e térmica altas [21]. A matriz de CsI é pouco higroscópica, os seus constituintes possuem número atômico alto, é de fácil manuseio, podem ser obtidos cristais com essa matriz no tamanho e na configuração geométrica desejada 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 [22,23]. 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. Hamada e colaboradores [24] 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. [25] 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 μ s 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 1 μ s praticamente inviabiliza estudos temporais rápidos como aqueles da estrutura de decaimento realizados na física nuclear [20].

No fim de 1988, alguns trabalhos reportaram 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 [20,22]. No entanto, aliada a componente rápida, o cristal de CsI puro tem componente de decaimento lento, de 1 μ s a aproximadamente 420 nm. Em 1990, os estudos realizados por Woody e colaboradores [26] 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 baixo.

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 [27,28,29].

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 [30,31] observa-se a necessidade de se estudar novos dopantes para serem incorporados a matriz de CsI.

Neste contexto o principal problema a ser abordado nesta pesquisa é o estudo do candidato lítio (Li) e do candidato (B^{3+}) à dopantes em matriz CsI. Pouca literatura tem-se observado para cristais CsI:Li quando excitados com radiação gama [32], porém não encontra-se na literatura nenhuma informação para cristais CsI:Li quando excitados com radiação de nêutrons.

No processo de crescimento de cristais, quando adicionamos ao sistema uma pequena quantidade de impureza (dopante) esta se distribui 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.

Devido aos raios iônicos dos elementos Cs^+ (raio iônico 1,74 Å) e Li^+ (raio iônico 0,92 Å) ambos com número de coordenação VIII apresentarem valores que diferem entre si em 47%, a substituição iônica fica prejudicada, sendo assim a dificuldade em crescer esse tipo de cristal é um desafio. Investigar a forma como o íon Li^+ irá alojar-se na rede cristalina é um segundo desafio a ser vencido.

A distribuição do dopante Li^+ e do dopante B^{3+} no volume cristalino constitui outro desafio tecnológico, visto que é altamente desejável uma distribuição homogênea do dopante numa região apreciável dos cristais destinados a construção de detectores de radiação, sendo a otimização da eficiência de emissão de luz de cintilação 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.

C) OBJETIVOS A SEREM ALCANÇADOS

Objetivo do projeto

Desenvolver cristais cintiladores inorgânicos em matriz de CsI, utilizando o íon lítio (Li^+) e o íon (B^{3+}) como elementos dopantes, para uso como detectores de radiação. Será crescido cristal de CsI puro para fins de comparação.

Objetivos específicos

(a) Contribuir no entendimento quanto às propriedades ópticas, estruturais e cintiladoras do cristal de CsI dopado com lítio e dopado com boro;

(b) Determinar a melhor concentração do íon dopante lítio (Li^+) e a melhor concentração do íon dopante B^{3+} para seu desempenho como detector de radiação. Esses estudos fornecerão uma contribuição útil para o desenvolvimento de detectores de radiação, apropriados para aplicações específicas, tais como detecção de nêutrons, os quais podem ser utilizados para monitoramento, devido ao fato de que em nosso ambiente de trabalho, temos dois reatores de pesquisa nuclear e sistemas de calibração;

(c) Adequação da infra estrutura para aprimoramento da tecnologia de crescimento de cristais baseados em CsI, nos laboratórios do CTR- Centro de Tecnologia das Radiações- IPEN. Adequação do laboratório de instrumentação nuclear, o qual será utilizado para as detecções de radiação, principalmente quando utilizarmos radiação de nêutrons;

(d) Definição do intervalo de concentração do elemento dopante a ser estudado. Crescimento dos cristais em matriz CsI com os novos dopantes e cristal CsI puro para fins de comparação;

(e) Caracterização físico-química.

(f) Determinação da melhor concentração do íon dopante lítio e do íon dopante boro;

(g) Avaliação das características de detecção à radiação gama, partículas alfa e nêutrons dos cristais obtidos. Estudar o comportamento desse cristal quando submetido principalmente à radiação de nêutrons, observando-se que pouca literatura é encontrada;

(h) Em função da avaliação realizada, aprimorar os itens necessários e implantar a tecnologia otimizada no laboratório.

D) METODOLOGIA A SER EMPREGADA

Os cristais de iodeto de cézio ativados com lítio (CsI:Li), iodeto de cézio ativados com boro (CsI:B) e iodeto de cézio puro (CsI) serão crescidos pela técnica de Bridgman.[33, 34, 35] 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 que será utilizado neste projeto já foi 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.

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.

Será 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. Modificações necessárias serão introduzidas no decorrer dos experimentos.

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, possui 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.

Antes de iniciar o crescimento dos cristais de CsI:Li, CsI:B e CsI puro, será estudado 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 será 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.

Material de que é feito o cadinho e sua configuração geométrica

Os cadinhos utilizados no processo de crescimento de cristais serão confeccionados em quartzo, em função, desse material atender aos seguintes fatores: (a) ser térmico e mecanicamente estável até pelo menos 100°C acima do ponto de fusão do material a ser cristalizado, (b) ser quimicamente inerte ao material fundido e não influenciar as propriedades do cristal, (c) ser resistente à atmosfera onde é realizado o crescimento do cristal, (d) ser resistente às mudanças de temperatura e ao mesmo tempo ter baixa condutividade térmica em gradientes de temperatura elevados.

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

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 esteja isenta de

qualquer impureza. Nesse sentido, os cadinhos serão mergulhados em uma solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro a 1%) por 4 h e enxaguados em água destilada. A seguir serão 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. Nessa etapa da limpeza iremos utilizar, também, ácido nítrico (HNO_3) para comparar a eficiência de remoção de impurezas. Após sucessivos enxagues com água destilada os tubos serão mergulhados em água deionizada por 30 minutos. Terminado o processo de lavagem os cadinhos serão envolvidos em papel alumínio e colocados em estufa à 120°C para secagem. Este procedimento será aprimorado em função dos resultados apresentados.

Na etapa seguinte os cadinhos serão submetidos à vácuo de 10^{-6} mbar e temperatura de 500°C por 6 h. Este procedimento será necessário para minimizar o problema da aderência do cristal nas paredes do cadinho, pois diminui consideravelmente a umidade residual, removendo também eventuais impurezas que possam estar aderidas, podendo estas interferir no processo de crescimento dos cristais. Este procedimento sofrerá alterações de temperatura e tempo em função dos resultados apresentados.

Desumidificação e purificação dos sais de partida de iodeto de cézio (CsI), iodeto de lítio (LiI) e triiodeto de boro (BI_3)

Os sais de CsI, LiI e BI_3 , serão 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 será preenchido em aproximadamente 40% do seu volume (calculado da extremidade cônica até a constrição feita anteriormente) com o sal de CsI e o ativador lítio. O mesmo procedimento será efetuado com o ativador bromo. O processo de desumidificação seguirá 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, será mantido 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. Todos os parâmetros podem sofrer modificações em função dos resultados apresentados

Após as etapas anteriormente descritas será iniciado 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 Li será posicionado na zona quente do forno, e o material fundido à temperatura de 650° C. O mesmo procedimento será efetuados utilizando o sal de CsI e o dopante bromo. Após a fusão completa do sal será necessária a estabilização da temperatura, e o material fundido permanecerá nessa condição por 3 horas para garantir a homogeneização da carga. Só então será iniciado o deslocamento do cadinho, o qual será feito em direção à zona fria do forno a uma velocidade de 1 mm h^{-1} , por meio de um motor de corrente contínua. Durante esse procedimento deve-se evitar qualquer vibração ou movimento da interface sólido-líquido, pois poderá provocar mudanças na orientação do cristal. A temperatura será 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 será 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.

Os cristais serão cortados nas dimensões desejadas para cada tipo de experimento com serra de disco diamantado (ISOMET LOW SPEED SAW). O corte será 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 serão polidos com etileno glicol p.A. ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), utilizando-se um material denominado Sontara (DuPont). Este produto apresenta características de maciez e pureza ideais para polimento de superfícies sem causar qualquer tipo de dano. O movimento do cristal sobre o Sontara durante o polimento deve ser em forma de 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.

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

Os materiais de partida, sal de CsI (99,99%), o dopante LiI (99%) e o dopante BI₃ (95%) serão 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.

Absorção atômica

Com a finalidade de avaliar a distribuição do dopante lítio ao longo dos cristais de CsI:Li será utilizada a técnica analítica de absorção atômica de chama. Amostras do cristal serão cortadas em fatias e de cada fatia será retirada uma fração de 100 mg para a análise. O mesmo procedimento será utilizado para avaliar a distribuição do dopante boro ao longo do cristal de CsI:B

Ensaio 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 serão efetuados ensaios de transmitância em amostras de cristais CsI:Li e cristais de CsI:B em várias concentrações utilizando-se um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu UV 1601 PC). O sistema de medidas será basicamente uma fonte de luz, um monocromador e um detector. Entre estes dois elementos, posiciona-se a amostra. A grandeza medida neste trabalho será a absorbância (A), que se relaciona com a transmitância (T) por meio da expressão:

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

A região espectral de abrangência será de 190 nm a 1100 nm, e o comprimento do caminho óptico será de 10 mm. O caminho óptico poderá ser alterado em função dos resultados obtidos. Nessas medidas será obtida a transmitância da amostra em função do comprimento de onda da radiação. As mesmas medidas serão efetuadas para o cristal CsI puro para fins de comparação.

Emissão de luminescência

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

Caracterização dos cristais como sensores de radiação

No estudo da resposta à radiação gama, nêutrons e partículas alfa os cristais serão usinados, polidos e acoplados diretamente ao tubo fotomultiplicador bi-alkalino (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 estarão em contato com o fotosensor serão recobertos em várias camadas com fita teflon para assegurar boa reflexão de luz. As fontes radioativas serão posicionadas no centro da face superior do cristal. Experimentos serão conduzidos para determinar a melhor distância entre cristal e fonte radioativa. Os módulos eletrônicos utilizados para o tratamento dos sinais provenientes do tubo fotomultiplicador serão 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.

E) PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS OU TECNOLÓGICAS DA PROPOSTA

1. Obtenção de filmes finos para intensificação de luz, utilizáveis em equipamentos de inspeção de objetos não desejáveis em, por exemplo, alimentos, malas, etc.;
2. Sondas cirúrgicas;

3. Estudo da possibilidade de uso como dosímetro pessoal para operadores do reator nuclear IEA-R1 (reator de pesquisa do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP).;
4. Obtenção de detectores para tomógrafos industriais;
5. Domínio tecnológico da obtenção de detectores de radiação utilizando materiais cintiladores;
6. Contribuição ao entendimento do fenômeno de luminescência em cristais inorgânicos;
7. Atender as necessidades específicas dos usuários de detectores de radiação, oferecendo alternativas nacionais;
8. Formação de recursos humanos qualificados na área de crescimento de cristais, detectores de radiação e instrumentação nuclear;
9. Fortalecer o trabalho de cooperação entre grupos multidisciplinares, como físicos, engenheiros, químicos e médicos;
10. Divulgação dos resultados em periódicos técnico-científicos e em Congressos.

F) ORÇAMENTO DETALHADO

1. Cortadeira de precisão ISOMET LOW SPEED (Buehler)	R\$ 15.600,00
2. Discos de corte com bordas diamantadas série 15LC	R\$ 5.700,00
3. Material Bibliográfico	R\$ 2.000,00
4. Sal de iodeto de cézio 99,995% suprapur	R\$ 20.000,00
5. Sal de iodeto de lítio p.A.	R\$ 6.000,00
6. Sal de iodeto de boro p.A	R\$ 6.100,00
7. Cadinhos de quartzo	R\$ 6.500,00
8. Análises de caracterização físico-químicas	R\$ 8.000,00
9. Reagentes químicos	R\$ 4.000,00
10. Vidrarias em geral	R\$ 3.000,00
11. Serviços	R\$ 40.000,00
12. Sistema de vácuo	R\$ 60.000,00
TOTAL	R\$ 176.900,00

G) CRONOGRAMA FÍSICO

Materiais e equipamentos	1° semestre	2° semestre	3° semestre	4° semestre
Cortadeira de precisão ISOMET LOW SPEED SAW (Buehler)	R\$ 15.600,00			
Discos de corte diamantados série 15LC	R\$ 5.700,00			
Material Bibliográfico	R\$ 1.000,00	R\$ 1.000,00		
Sal de iodeto de cério 99,995% suprapur	R\$ 20.000,00			
Sal de iodeto de lítio p.A.	R\$ 6.000,00			
Sal de iodeto de boro p.A.	R\$ 6.100,00			
Cadinhos de quartzo	R\$ 6.500,00			
Análises de caracterização físico-químicas		R\$ 4.000,00	R\$ 2.000,00	R\$ 2.000,00
Reagentes químicos	R\$ 2.000,00	R\$ 2.000,00		
Vidrarias em geral	R\$ 2.000,00	R\$ 1.000,00		
Serviços	R\$ 20.000,00	R\$ 10.000,00	R\$ 5.000,00	R\$ 5.000,00
Sistema de vácuo	R\$ 60.000,00			
Total	R\$ 144.900,00	R\$ 18.000,00	R\$ 7.000,00	R\$ 7.000,00

CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Atividades	1° semestre	2° semestre	3° semestre	4° semestre
Preparação dos cadinhos	X	X	X	X
Crescimentos de cristais	X	X	X	X
Análises de caracterização físico-químicas			X	X
Análises de transmitância			X	X
Análises de luminescência			X	X
Caracterização como detector de radiação			X	X

H) IDENTIFICAÇÃO DE TODOS OS PARTICIPANTES DO PROJETO

Nome	Formação/função	Dedicação (horas/semana)
Maria da Conceição Costa Pereira	Química Industrial Pesquisadora (CTR/IPEN)	20
Tufic Madi Filho	Físico-Pesquisador (CEN/IPEN)	10
José Roberto Berretta	Físico-Pesquisador (CRPQ/IPEN)	8
Carlos Henrique de Mesquita	Físico- Pesquisador (CTR/IPEN)	8
Vagner Fernandes	Técnico em mecânica-Manutenção (CTR/IPEN)	4
Lucas Faustino Tomaz	Aluno de mestrado (CTR)	20
Marlene Cristina Pinto	Aluna de iniciação científica (CTR)	20

I) DISPONIBILIDADE EFETIVA DE INFRA-ESTRUTURA E DE APOIO TÉCNICO PARA O DESENVOLVIMENTO DO PROJETO

O IPEN/CNEN-SP dispõe de um laboratório destinado ao desenvolvimento de crescimento de cristais, localizado no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR). Neste laboratório encontram-

se dois fornos: a) um vertical para uso no processo de desumidificação dos sais de partida e também utilizado para tratamento térmico dos cristais crescidos; (b) forno vertical destinado ao crescimento dos cristais.

O Instituto dispõe de um laboratório de instrumentação nuclear, sob responsabilidade do Centro de Engenharia Nuclear (CEN). Esse laboratório possui a infra estrutura necessária para caracterização dos cristais como detectores de radiação, tais como: (a) instrumentação adequada para efetuar as medições (b) fontes seladas de radiação.

O CTR possui laboratórios equipados com: capelas, balanças analíticas, destilador, aparelho deionizador Milli-Q, espectrofotômetro UV visível, reagentes analíticos e vidrarias em geral.

O IPEN possui serviço de radioproteção (SRP) para acompanhamento durante os experimentos com fontes radioativas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TSOULFANIDIS, N. *Measurement and Detection of Radiation*. New York, N.Y.: Harper & Row, 1983.
2. HOFSTADTER, R. Alkali halide scintillation counters. *Phys. Rev.*, v.74, 100.1948.
3. VAN SCIVER, W. ; HOFSTADTER, R. Scintillations in thallium-activated CaI_2 and CsI . *Phys. Rev.* v.84, p. 1062, 1951.
4. BONANOMI, J.; ROSSEL, J. Scintillations de luminescence dans des iodures d'alcalins. *Helv. Phys. Acta.* v.25, p.725, 1952.
5. VAN SCIVER, W.; HOFSTADTER, R. Gamma-and alpha-produced scintillation in cesium fluoride. *Phys. Rev.* v.87, p.552, 1952.
6. SCHENCK, J. Activation of lithium iodide by europium. *Nature*, v.171, p.518, 1953.
7. BRINKMAN, P. $\text{CsI}(\text{Na})$ scintillation of crystals. *Phys. Lett.* v.15, p.305, 1965.
8. 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.
9. WEBER, M. J.; MONCHAMP, R. R. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: spectral and decay properties. *J. Appl. Phys.* v.44, p.5495, 1973.
10. 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.

11. 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.
12. LECOQ, P.; MIKHAILIN, V.V. *Inorganic Scintillators and Their Applications. SCINT 99*, Moscow State University, Moscow, 2000.
13. EIJK, C. W. E., Inorganic Scintillators for thermal neutron detection. *IEEE Transactions on Nuclear Science.*, v. 59, 5, 2012.
14. KNOLL, G. F., Radiation Detection and Measurement. 3rd ed. Hoboken, NJ. John Wiley & Sons, 2000.
15. NOVOYNY, R. Inorganic scintillators—a basic material for instrumentation in physics. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* v.537, p.1-5, 2005.
16. WEBER, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. *Journal of Luminescence.* v.100, p.35-45, 2002.
17. TSOULFANIDIS, N. *Measurement and Detection of Radiation*. New York, N.Y.: Harper & Row, 1983.
18. DELANEY, C. F. G., FINCH, E. C. *Radiation Detectors*. Physical principles and applications. 1992.
19. BIRKS, J.B. *The theory and practice of scintillation counting*. New York, Pergamon, 1964.
20. ISHII, M.; KOBAYASHI, M. Single crystals for radiation detectors. *Prog. Cristal Growth and Charact. of Materials.* v.23, p.245-311, 1991.
21. 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.
22. 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.
23. SHWARTZ, B. Electromagnetic calorimeters based on CsI crystals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* v.A453, p.205-209, 2000.
24. 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.
25. 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.

26. 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.
27. The 6th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. Chamonix, France. September 16-21, 2001.
28. The 7th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. Valencia, Spain. September 08-12, 2003.
29. The 8th Internacional Conference on Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications. Crimea, Ukraine. September 19-23, 2005.
30. PEREIRA, M.C.C.; MADI FILHO, TUFIC; HAMADA, M. M. Development of crystals based on cesium iodide for measurements of gamma radiation and alpha particles. *NUKLEONIKA Intern. Journal of Nuclear Research*. v.54, n.3, p. 151-155, 2009.
31. PEREIRA, M. C. C.; HAMADA, M. M. Luminescence and scintillation characteristics in the CsI:Br crystal on Br concentrations. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, v. 537, p. 189-192, 2005.
32. LEE, W. G.; DOH, S. H.; RO, T. I.; KIM, W.; KANG, H. D.; MOON, B. S. Scintillation characteristics of CsI(Li) single crystals. *Journal of the Korean Sensors Society*. v.8, n.5, p. 359-367, 1999.
33. RAVI, B. and RAJARAJAN, G. Study on Growth and optical, scintillation properties of thallium doped cesium iodide scintillator crystal. *Oriental Journal of Chemistry*. v. 30 n. 2, p.581-586, 2014.
34. PEREIRA, M. C. C.; FILHO, T. M. ; NAHUEL C. J. P. Inorganic Scintillation Crystals for Neutron Detection. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 63, p. 1699-1702, 2016.
35. PEREIRA, M. C. C.; FILHO, T. M. . Scintillation Characteristics of CsI Crystal Doped Br under Gamma and Alpha Particles Excitation. *Materials Sciences and Applications*, v. 05, p. 368-377, 2014.