INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**OTIMIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DE CRISTAIS CINTILADORES
INORGÂNICOS EM MATRIZ CsI DOPADA COM LÍTIO PARA USO
COMO DETECTORES DE RADIAÇÃO**

LUCAS FAUSTINO TOMAZ

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. MARIA DA CONCEIÇÃO
COSTA PEREIRA**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**OTIMIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DE CRISTAIS CINTILADORES
INORGÂNICOS EM MATRIZ CsI DOPADA COM LÍTIO PARA USO
COMO DETECTORES DE RADIAÇÃO**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

LUCAS FAUSTINO TOMAZ

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear -
Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. Maria da
Conceição Costa Pereira**

**São Paulo
2019**

Fonte de Financiamento: CNEN

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

TOMAZ, L. F. **OTIMIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DE CRISTAIS CINTILADORES INORGÂNICOS EM MATRIZ CsI DOPADA COM LÍTIO PARA USO COMO DETECTORES DE RADIAÇÃO**. 2019. 101 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Tomaz, Lucas Faustino

OTIMIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DE CRISTAIS CINTILADORES
INORGÂNICOS EM MATRIZ CsI DOPADA COM LÍTIO PARA USO COMO
DETECTORES DE RADIAÇÃO / Lucas Faustino Tomaz; orientadora
Maria da Conceição Costa Pereira. -- São Paulo, 2019.
101 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Cristais cintiladores inorgânicos. 2. Crescimento de
cristais. 3. Cristais em matriz Iodeto de cézio. 4. Detectores
de radiação. 5. Detectores de nêutrons. I. Pereira, Maria da
Conceição Costa, orient. II. Título.

Siga o caminho que deve seguir
Tenha muita fé que isso vai refletir
Construir a base para evoluir
E viver em pura comunhão

E nunca temer o que está por vir
Se uma porta fecha outra tem que abrir
Se plantar o bem as coisas vão fluir naturalmente

Jah está comigo e também com você
Ele nos dá o abrigo, basta nisso você crer

Marcus Rosa, 2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho como exemplo de vitória concedida pelo Leão da tribo de Judá, pois enquanto eu respirar o ar da vida seguirei em Seu caminho.

Aos meus amados pais Ana e Dionisio.

Às amadas Pã e Dinda, Giselly e Maria de Lourdes.

À minha melhor amiga e melhor companhia, com quem eu tenho a felicidade de compartilhar a vida a mais de uma década, minha amada esposa Emanuele.

À todos educadores que tive na vida escolar e acadêmica, em especial àqueles que são minhas fontes inspiradoras, modelos de dedicação, profissionalismo e sobre tudo de paixão por educar e que desta maneira me despertaram a mesma paixão: Alice do Rosário, Ana Paula Bortolotti, Armando Vidigal Jr., Elaine Neri, Icimone Braga de Oliveira, Kédima Matos, Leonardo Godim de Andrade e Silva, Maria da Conceição Costa Pereira e Maria Hercilia Madaglia.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora professora Dra. Maria da Conceição Costa Pereira por seu acolhimento, dedicação exemplar, orientação irrestrita e por me formar cientista.

À professora Dra. Icimone Braga de Oliveira por me apresentar este Instituto e me formar químico.

À professora Dra. Maria Hercília Madaglia por todo incentivo por me formar educador.

Ao Dr. Tufic Madi Filho e ao MSc José Roberto Berretta por todos ensinamentos e auxílio com a instrumentação eletrônica de detecção.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN –SP), em especial ao Centro de Tecnologia das Radiações (CETER) por ter disponibilizado suas instalações para o desenvolvimento deste trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela bolsa concedida.

À todos colegas e colaboradores do IPEN que em algum momento me auxiliaram na execução deste trabalho, na troca de ideias e no companheirismo e, em especial, à MSc. Beatriz Ribeiro Nogueira, à Dra. Carla Daruich, ao Engenheiro José Ronaldo de Oliveira Marques e ao Tecnólogo Vagner Fernandes.

RESUMO

TOMAZ, L. F. **Otimização do crescimento de cristais cintiladores inorgânicos em matriz CsI dopada com lítio para uso como detectores de radiação.** 2019. 100 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

São denominados cintiladores os materiais sólidos, líquidos ou gasosos capazes de converter radiação de alta energia em radiação no espectro ultravioleta ou visível de forma eficiente, ao absorver de maneira parcial ou total a radiação incidente. No que se refere a área de investigação de cristais cintiladores, os inorgânicos ocupam considerável espaço no grupo dos cintiladores utilizados nas áreas de trabalho com radiação, aplicados como detectores. Este trabalho teve por objetivo desenvolver cristais cintiladores inorgânicos em matriz de CsI, utilizando o íon lítio (Li^+) como elemento dopante em concentrações de 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M e 10^{-4} M por meio da técnica de Bridgman. Estudou-se o comportamento dos cristais excitando-os com diferentes níveis de energia de radiação alfa, gama e também com radiação de nêutrons e comparou-se os resultados a matriz pura de CsI. Os cristais foram excitados com radiação gama no intervalo de energia de 59 keV à 1333 keV, radiação alfa com energia de 5,54 MeV e com radiação de nêutrons com energia de 1 MeV a 12 MeV. Os cristais CsI:Li também foram submetidos a caracterizações físicas e químicas tais como: transmitância óptica, emissão de luminescência, distribuição do dopante Li ao longo do eixo de crescimento e confirmação da estrutura cristalina. Os cristais dopados com lítio apresentaram melhor resposta a radiação alfa quando comparados com o cristal CsI puro e a sensibilidade aumenta conforme o também aumento da concentração do dopante Li, cristais CsI:Li com as concentrações de 10^{-2} M e 10^{-3} M apresentaram a melhor altura de pulso para radiação gama. Os cristais CsI:Li apresentaram sensibilidade a detecção de nêutrons, com volume de contagens expressivamente superior ao cristal de CsI puro. Os cristais de CsI:Li 10^{-3} M e 10^{-2} M apresentaram melhor detecção à radiação de nêutrons no intervalo de concentração do dopante Li estudado. A adição do Li à matriz CsI resultou em cristais com resultados promissores para uso como detectores, quando excitados com radiação alfa, radiação gama e radiação de nêutrons.

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

ABSTRACT

TOMAZ, L. F. **Optimization of growth of the inorganic scintillators crystals in CsI matrix doped with lithium for use as radiation detectors.** 2019. 100 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Scintillators are solid, liquid or gaseous materials capable of efficiently converting high energy radiation into radiation in the ultraviolet or visible spectrum, by partially or totally absorbing the incident radiation. Regarding the investigation of scintillating crystals, the inorganics occupy considerable space in the group of scintillators used in the areas of work with radiation and they are applied as detectors. The objective of this work was to develop inorganic scintillation crystals in the CsI matrix using the lithium ion (Li^+) as a doping element, in concentrations of 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M and 10^{-4} M, by means of the Bridgman technique. The behavior of the crystals was studied by exciting them with different energy levels of alpha radiation, gamma radiation and also, with neutron radiation and the results were compared to the pure CsI matrix. The crystals were excited with gamma radiation in the energy range of 59 keV to 1333 keV, alpha radiation with energy 5.54 MeV and neutron radiation with energy of 1 MeV to 12 MeV. The CsI:Li crystals were, also, subjected to physical and chemical characterization, such as: optical transmittance, emission of luminescence, distribution of Li dopant along the growth axis and confirmation of the crystal structure. Lithium doped crystals showed better response to alpha radiation when compared to pure CsI crystal and sensitivity increases as the dopant Li concentration also increased, crystals CsI:Li with concentrations of 10^{-2} M and 10^{-3} M presented the best pulse height for gamma radiation. CsI: Li crystals showed sensitivity to neutron detection, with counts volume significantly higher than pure CsI crystal. The CsI:Li 10^{-3} M and 10^{-2} M crystals showed better neutron radiation detection in the Li doping concentration range studied. Addition of Li to the CsI matrix resulted in crystals with promising results for use as detectors, when excited with gamma, alpha and neutron radiation.

Key words: scintillator, crystal growth, radiation detectors.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Detectores de radiação e cintiladores.....	12
1.2 Crescimento de cristais e a técnica de Bridgman	14
1.3 Cristais de CsI e dopagem seletiva	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivos específicos	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Radiações e as interações com a matéria	18
3.1.1 Interação de nêutrons com a matéria	19
3.1.1.1 Espalhamento de nêutrons	20
3.1.1.2 Reações de absorção de nêutrons	21
3.1.1.3 Reações de fissão nuclear.....	21
3.1.2 Radiação α	21
3.1.3 Interação da radiação gama com a matéria	22
3.1.3.1 Efeito Compton	23
3.1.3.2 Efeito Fotoelétrico	24
3.1.3.3 Produção de pares	25
3.2 Detectores de radiação	27
3.2.1 Emulsões fotográficas	28
3.2.2 Detectores a gás	28
3.2.3 Câmara de ionização	28
3.2.4 Detectores proporcionais	29
3.2.5 Detectores tipo Geiger-Müller.....	29
3.2.6 Detectores semicondutores	29

3.2.7 Detectores termoluminescentes	30
3.2.8 Detectores cintiladores	31
3.3 Cristais cintiladores inorgânicos	32
3.3.1 Mecanismo de emissão de luminescência em cintiladores inorgânicos	33
3.3.2 Obtenção de espectro de energia com cristais cintiladores inorgânicos	35
3.4 Considerações gerais sobre crescimento de cristais	38
3.4.1 Nucleação e crescimento	38
3.4.2 Fenômeno de segregação de impurezas	39
3.4.3 Crescimento de cristais pela técnica de Bridgman	39
3.4.4 Dopagem seletiva de cristais	41
3.5 Cristais em matriz CsI	41
3.5.1 Cristal CsI puro	42
3.5.2 Cristal CsI:Na	43
3.5.3 Cristal CsI:Br	43
3.5.4 Cristal CsI:Pb	43
3.5.5 Cristal CsI:Tl	44
3.5.6 Cristal CsI:Li	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 Procedimento experimental para a realização do crescimento de cristais CsI:Li e CsI puro	45
4.1.1 Forno Bridgman vertical	45
4.1.2 Material do cadinho e configuração geométrica	46
4.1.3 Tratamento químico e térmico dos cadinhos	48
4.1.4 Desumidificação e purificação dos sais de partida de CsI e LiI	49
4.1.5 Selagem dos cadinhos de quartzo	51

4.1.6 Crescimento dos cristais de CsI:Li e CsI puro	53
4.1.7 Tratamento térmico dos cristais crescidos	55
4.1.8 Usinagem e polimento dos cristais	55
4.2 Caracterização física e química do material de partida e dos cristais	57
4.2.1 Análises térmicas	57
4.2.2 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX)	58
4.2.3 Microscopia óptica	58
4.2.4 Difração de raios X	59
4.2.5 Transmitância óptica	59
4.2.6 Emissão de luminescência	60
4.2.7 Análise por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP OES)	61
4.2.8 Caracterização dos cristais como sensores de radiação	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 Cristais CsI:Li antes e após tratamento térmico e polimento	65
5.2 Perfil de temperatura do forno utilizado na técnica de Bridgman vertical para crescimento de cristais	67
5.3 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX)	68
5.4 Caracterização térmica	68
5.5 Análise por Difração de Raios-X	71
5.6 Microscopia óptica	72
5.7 Transmitância dos cristais CsI:Li e CsI puro	73
5.8 Emissão de Luminescência	75
5.9 Distribuição do dopante lítio no volume cristalino	78
5.10 Resposta dos cristais à radiação gama	80
5.11 Resposta dos cristais à radiação alfa	89

5.12	Resposta dos cristais à radiação de nêutrons	91
6.	CONCLUSÕES.....	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1 INTRODUÇÃO

1.1 Detectores de radiação e cintiladores

São denominados cintiladores os materiais sólidos, líquidos ou gasosos capazes de converter uma radiação de alta energia em radiação no espectro ultra violeta ou visível, ao absorver de maneira parcial ou total a radiação incidente [1,2]. A efetividade no uso de cintiladores só foi possível em função de avanços no desenvolvimento de dispositivos fotoelétricos, os quais tornaram possível amplificar a luminosidade produzida pelo cintilador e ainda convertê-la em sinais elétricos passíveis de serem contabilizados em conjunto com instrumentos eletrônicos apropriados [3,4,5].

Detectores a cintilação são brevemente classificados em grupos como: cristais inorgânicos, cristais orgânicos, plásticos e líquidos. No que se refere a área de investigação de cintiladores, os cristais inorgânicos constituem uma grande porção, sendo utilizados nas áreas de trabalho com radiação, aplicados como detectores ou ainda como espectrômetros. Dentre os cristais mais difundidos encontram-se o iodeto de sódio (NaI) e iodeto de cério (CsI), ambos podem ser utilizados puros ou com dopantes, e ainda fluoreto de cério (CsF), iodeto de lítio dopado com európio (LiI:Eu) e o óxido de germanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) (BGO) sendo os últimos três propostos nas últimas três décadas [4,5,6].

Comercialmente, esses cristais cintiladores inorgânicos são bastante explorados e já estabelecidos, os quais são largamente utilizados nos setores que atuam com radiação ionizante. São alguns exemplos de setores e aplicações: medicina nuclear em sondas radio guiadas, tomógrafos de emissão de pósitron (PET), tomógrafos de raios X computadorizado (CT) e em gama-câmaras; na indústria como cintilômetros portáteis, gamagrafia, medidores de espessura e sondas de medição de contaminação; na investigação científica em física de energias altas, espectrometria gama, em calorímetro eletromagnético de absorção total (EM), e em física espacial e astronomia [5,6].

Existe um interesse contínuo em encontrar novos cristais cintiladores inorgânicos ou melhorar as características de cristais cintiladores já conhecidos. Entretanto encontrar novos cristais de cintilação que atendam às 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 cristais devem possuir ainda rendimento de luz alto, alta estabilidade química à radiação e boa resistência mecânica [5]. Esforços têm sido feitos para encontrar ou sintetizar um material cintilador ideal, que atenda a todos os quesitos necessários para os vários tipos de radiação. Entretanto tal material ainda não foi descoberto. Sendo assim a pesquisa na área leva a um aumento de cintiladores disponíveis que atendem a uma ou mais demandas específicas.

Cristal de iodeto de sódio dopado com tálio (NaI:Tl) é o mais utilizado, por possuir boa resposta linear a detecção de elétrons e raios γ . É obtido em configurações geométricas variadas, e no grupo dos cintiladores inorgânicos é o cristal que possui maior produção de luz por energia incidente. Sua principal desvantagem é ser altamente higroscópico, sendo necessário o uso de capsulas que são geralmente confeccionadas em alumínio e o condicionam em atmosfera inerte, porém, com o emprego de uma capsula de metal o cristal perde a capacidade de detectar elétrons, pois os mesmos não conseguem atravessar o material da capsula [6,7].

Os cristais de óxido de germanato de bismuto, também chamados BGO, têm como característica principal elevado número atômico, a saber: 83 para Bi, 32 para Ge e 8 para O; e com isto a probabilidade de interação por efeito fotoelétrico entre a radiação incidente e o cristal aumenta expressivamente. Possui melhores propriedades mecânicas se comparado ao NaI:Tl e também melhor resistência a umidade. A desvantagem principal dos cristais BGO é sua baixa produção de luz, chegando a somente 10 a 20 % da luz emitida pelo NaI:Tl nas mesmas condições e seu custo pode chegar a ser 3 vezes maior que o custo do NaI:Tl [4,5,7].

Cristais em matriz iodeto de cério (CsI, CsI:Tl e CsI:Na) são os cristais mais utilizados logo depois do cristal NaI:Tl. Os cristais em matriz CsI possuem maior coeficiente de absorção quando comparados com NaI:Tl, esta característica permite a construção de detectores em arranjos mais compactos. Também possuem boa resistência mecânica a choques e vibrações, são pouco quebradiços, pouco higroscópicos e têm menor custo que os cristais BGO [5,7].

Cristais em matriz CsI são aplicados na detecção de raios gama, raios X, elétrons, partículas alfa e nêutrons. E considerando a escassez do isótopo ^3He , material comumente utilizado na detecção de nêutrons, o cintilador inorgânico em matriz CsI capaz de detectar nêutrons de forma eficiente pode ser uma alternativa para este setor [8,9].

A detecção de nêutrons pode ser realizada pela captura do nêutron por isótopos com alta seção de choque de absorção. Para cada energia de nêutron incidente, a probabilidade de ocorrer uma reação de conversão dependerá da seção de choque do nuclídeo conversor. O isótopo ^6Li (lítio) com 7,5% de abundância natural, é um elemento usado como conversor para a detecção de nêutrons térmicos. Ele apresenta grande seção de choque de 940 barns para absorção de nêutrons térmicos. Outro fator a citar é que o lítio assim como o cézio é um metal alcalino, parte constituinte da maioria dos cristais cintiladores inorgânicos que são de haletos alcalinos [4,8,10,11,12].

Essas características, tornam o elemento lítio bastante atrativo como candidato a dopante na matriz iodeto de cézio na busca por um novo cristal cintilador inorgânico. Os estudos com cristais CsI:Li buscam, também, atender a demanda de mercado por novos materiais detectores de nêutrons, que possam ser obtidos em diversas configurações geométricas e de custo relativamente baixo. Desta maneira, cristais CsI:Li poderão contribuir com os diversos setores que fazem o emprego da tecnologia de nêutrons [9,12].

1.2 Crescimento de cristais e a técnica de Bridgman

Cristais são sólidos cujos os átomos constituintes organizam-se tridimensionalmente num padrão específico bem definido chamado de célula unitária e esta célula repete-se de maneira ordenada por toda estrutura do material. Cristais são comumente encontrados na natureza e em alguns casos apresentam estrutura perfeitamente ordenada, denominada estrutura monocristalina, onde existe somente uma única célula unitária orientando as demais existentes [13]. A obtenção sintética de cristais requer um grande esforço ainda que já existam técnicas bem aprimoradas e consolidadas. A obtenção de monocristais por sua vez requer ainda mais dedicação [14].

P. W. Bridgman desenvolveu uma técnica de crescimento de monocristais que consiste em fundir o material de partida numa temperatura pouco acima de seu ponto de fusão, e após, deslocá-lo lentamente por uma seção poucos graus abaixo do seu ponto de solidificação em um recipiente de base afinada, proporcionando um grande período de interface sólido-líquido, o que permite a orientação dos muitos núcleos cristalinos em um único arranjo ordenado [15].

Alguns dos fatores complicadores desta técnica estão ligados à necessidade de um estudo prévio e controle preciso na temperatura do forno para que se obtenha um gradiente de temperatura ideal, onde a entalpia do sistema favoreça a nucleação orientada monocristalina. Nesta técnica o recipiente com o sal é deslocado pelo forno através do gradiente de temperatura, requerendo também controle preciso deste movimento. O recipiente a comportar o sal necessita estar em atmosfera inerte, livre de umidade, oxigênio ou qualquer contaminante indesejado, e preferencialmente acondicionado em pressão negativa [16,17,18].

1.3 Cristais de CsI e dopagem seletiva

O iodeto de cézio data sua descoberta nos anos de 1950, possui um bom desempenho na detecção de radiação ionizante, é um cristal com resposta rápida a excitação, possui número atômico elevado, rendimento de luz relativamente alto e possui dois componentes principais de emissão, em 310 nm na região do espectro ultravioleta e o segundo em 460 nm na região do espectro visível [3,4].

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, denominadas impurezas substitucionais, ou ocupando posições que não estão definidas na estrutura, conhecidas como impurezas intersticiais. Impurezas adicionadas a um cristal podem modificar drasticamente as características do mesmo, sendo possível aumentar a sua capacidade de emissão de luz, diminuir o tempo de decaimento de luminescência e, ou, aumentar sua sensibilidade a um determinado tipo de radiação e assim aprimorar o cristal para uma aplicação específica [19].

Rendimento de luz (fótons/MeV), tempo de decaimento de luminescência, densidade, número atômico, emissão de luminescência, transmitância óptica, tamanho do cristal, grau de higroscopia, resistência mecânica e relação custo/benefício devem ser considerados no âmbito de propor um cristal como detector de radiação. 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 [20,21].

Neste contexto o principal assunto abordado nesta pesquisa foi o estudo do candidato lítio à dopante em matriz CsI. Pouca literatura tem-se observado para cristais CsI:Li quando excitados com radiação gama, e menor ainda são os estudos encontrados relativos à excitação de cristais CsI:Li com radiação de nêutrons. Por seu custo relativamente baixo quando comparado a outras matrizes de cristais cintiladores inorgânicos, elevado número atômico e alta secção de choque de absorção de nêutrons do elemento lítio, cristais CsI:Li mostraram-se promissores para as áreas de pesquisa dos cristais cintiladores como possíveis novos detectores de nêutrons [9,22].

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver cristais cintiladores inorgânicos em matriz de CsI, utilizando o íon lítio (Li^+) como elemento dopante em diferentes concentrações. Estudar seu comportamento excitando-os com diferentes níveis de energia de radiação alfa, gama e também com radiação de nêutrons. Os cristais foram obtidos, utilizando a técnica de Bridgman vertical. Para fins de comparação e padronização foi crescido um cristal de CsI referenciando os demais aos espectros obtidos na literatura.

2.1 Objetivos específicos

Otimizar o processo de crescimento de cristais de CsI:Li, para desenvolver e produzir detectores de radiação.

Contribuir no entendimento quanto às propriedades ópticas, estruturais e cintiladoras do cristal de CsI dopado com lítio.

Determinar a melhor concentração do dopante lítio no volume cristalino para uma melhor resposta a radiação alfa, gama e radiação de nêutrons.

Estudar a emissão de luminescência nos cristais crescidos no intervalo de concentração do íon lítio de 10^{-4} a 10^{-1} M.

Avaliar a transmitância óptica no intervalo de comprimento de onda de 200 nm a 1100 nm.

Determinar a estrutura cristalina dos cristais por meio de difração de raios X.

Estudar a resposta dos cristais cintiladores quando excitados com radiação gama de diferentes energias, radiação alfa e radiação de nêutrons.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Radiação e as interações com a matéria

Os raios X foram descobertos em 1895 por Wilhelm Röntgen, e a radioatividade, em 1896 por Henri Becquerel, ao verificar que emissões de minério de urânio eram capazes de gravar filmes fotográficos [23]. Pierre e Marie Curie isolaram quimicamente o elemento químico que denominaram como rádio, o qual se originavam as emissões energéticas, o que resultou no aumento da intensidade dessas emissões, as quais descobriu-se posteriormente serem radiações, tais como: elétrons, partículas alfa e raios gama emitidos pelos átomos de rádio [24].

Podemos afirmar que radiação é energia em trânsito, da mesma forma que calor é energia térmica em trânsito e vento é ar em trânsito. Portanto radiação é uma forma de energia, emitida por uma fonte e transmitida através do vácuo, do ar ou de meios materiais. Consideram-se radiações partículas atômicas ou subatômicas energéticas, tais como partículas alfa (α), elétrons, pósitrons, prótons e nêutrons etc., que são denominadas radiações corpusculares; e as ondas eletromagnéticas, também chamadas de radiações ondulatórias [25,26,27].

A radiação pode ser classificada em ionizante e não ionizante, e isto dependerá de sua capacidade de ionizar ou não a matéria. Ionizante é a radiação que consegue arrancar elétrons que se encontrem ligados a átomos e moléculas, e isto pode ocorrer de maneira direta ou indireta, nos casos em que a radiação carrega consigo energia suficiente para isso. Uma radiação pode ionizar indiretamente por meio de duas etapas num só processo: Primeiramente serão liberadas partículas carregadas no meio (fótons podem gerar elétrons e ou pósitrons e nêutrons liberam prótons ou íons mais pesados). Na etapa seguinte as partículas então liberadas depositarão energia no meio através da interação direta Coulombiana [15,28].

As Partículas α (núcleo do átomo de hélio), β^- (elétrons) e β^+ (pósitron) são emitidas espontaneamente de núcleos instáveis de átomos. Além disso, feixe dessa e de outras partículas podem ser produzidos em aceleradores de partículas ou em reatores nucleares. Uma onda eletromagnética é constituída de um campo elétrico e um campo

magnético oscilantes, perpendiculares entre si que se propagam no vácuo com velocidade da luz $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$. A depender de sua frequência, a onda receberá diferentes denominações, como por exemplo: micro ondas, luz visível, radiação ultra violeta ou radiação gama, na ordem decrescente de frequência [25,26,28].

A radiação ionizante não pode ser percebida pelo ser humano em nenhum dos seus sentidos, a percepção tardia tende a ocorrer quando algum dano significativo já tenha ocorrido por conta da exposição à radiação [29]. Para que o ser humano possa se valer dos bons proveitos da energia nuclear e das radiações ionizantes em geral, sem que corra riscos e provoque impactos negativos, se faz necessário o desenvolvimento e, ou, aprimoramento de materiais e equipamentos detectores de radiação [7,24,27]. Para desenvolver ou aprimorar um material ou equipamento detector, é necessário conhecer os meios pelos quais a radiação pode interagir com a matéria. Somente desta maneira será possível advir um detector eficiente [12,20,30,31].

3.1.1 Interação de nêutrons com a matéria

Nêutrons são oriundos da fissão espontânea de núcleos instáveis, de fissão induzida de núcleos relativamente estáveis ou resultantes de ionização em processos de decaimento específicos. Por não possuir carga elétrica a interação do nêutron com os campos elétricos de um átomo é desprezível, seu poder de penetração é muito maior quando comparado a todas outras radiações, e logo, a interação de nêutrons com a matéria ocorre diretamente com o núcleo atômico [7,8,26,31,32].

Os nêutrons apresentam propriedades de interação muito dependentes da sua energia. Existem intervalos de energia em que ocorrem ressonâncias no processo de captura, o que interfere fortemente na taxa de reações nucleares. Estas ressonâncias constituem argumentos básicos para o comportamento quântico das interações entre partículas e núcleos. Por isso, dependendo de seu intervalo de energia, os nêutrons recebem as denominações, a saber:

- Ultrarrápidos – nêutrons com energia acima de 100 MeV.
- Rápidos – nêutrons com energia entre 1 a 100 MeV.
- Intermediários – nêutrons com energia entre 1 a 1000 KeV.
- Epitérmicos – nêutrons no intervalo intermediário de termalização com energia entre 0,025 eV e 0,4 eV.
- Lentos – nêutrons com energia entre 1 eV e 1000 eV, região de ressonância de absorção de nêutrons por muitos núclídeos.
- Térmicos – com velocidade correspondente ao movimento atômico em temperatura ambiente. Eles são obtidos por moderação de nêutrons de alta velocidade em material moderador, usualmente hidrogenados. Embora a distribuição de velocidade seja uma quase maxwelliana assume-se que os nêutrons térmicos possuem energia de 0,0025 eV.
- Frios – nêutrons com velocidade semelhante ao movimento dos gases em temperatura extremamente baixas. São obtidos por atenuação em blocos de grafite. Sua energia está no intervalo de 10^{-4} a 10^{-3} eV.

Os processos de interação de nêutrons com a matéria podem ocorrer por meio de espalhamento elástico e inelástico, por absorção com captura radioativa ou ainda com reação de fissão atômica [8,32,33].

3.1.1.1 Espalhamento de nêutrons

As reações de espalhamento são dominantes, o nêutron após interagir com o núcleo atômico continua livre, entretanto terá sua velocidade e trajetória modificadas. No espalhamento elástico a energia cinética total do sistema é mantida mesmo após a colisão do nêutron com o núcleo. Para caracterizar a reação de espalhamento como inelástica, parte da energia do nêutron deve ser transferida para o núcleo atômico tornando este excitado. Após

uma sequência de colisões o nêutron tende a perder energia e assim passa a entrar em equilíbrio térmico com o meio [32,33].

3.1.1.2 Reações de absorção de nêutrons

Para tratar de reações de absorção neutrônica é necessário adotar uma grandeza nomeada secção de choque, que mede a probabilidade da interação do nêutron com um meio em questão. A unidade utilizada para essa grandeza é o barn, de símbolo b, é uma unidade equivalente a 10^{-24} cm^2 [32].

A secção de choque varia de elemento químico para elemento químico, de isótopo para isótopo e também é variável de acordo com a energia do nêutron incidente [8].

Para nêutrons de baixa energia com a maior parte dos isótopos a reação predominante é a de captura radioativa. O nêutron é capturado pelo núcleo atômico e este passa a um estado excitado, e em resposta a instabilidade o núcleo libera uma emissão gama [4].

3.1.1.3 Reações de fissão nuclear

O nêutron pode também induzir reações nucleares a partir de sua interação com o núcleo, essa reação será seguida da emissão de uma ou mais partículas pelo núcleo transformado, por exemplo nêutron-pósitron (n, p), nêutron-2 nêutrons (n,2n), nêutron-deutério (n, d) e nêutron-alfa (n, α). A mais conhecida reação de nêutrons com a matéria é a reação de fissão. Núcleos de átomos muito pesados como ^{239}Pu , ^{235}U e ^{238}U podem sofrer fissão e dividir-se em dois núcleos menores ao interagir com um nêutron. Esta reação libera grande quantidade de energia térmica que pode ser aproveitada para geração de energia elétrica [8,31,32,33,34,35].

3.1.2 Radiação alfa α

Quando o número de nêutrons e prótons é elevado, o núcleo atômico pode tornar-se instável devido à repulsão elétrica que existe entre os prótons, esta força de repulsão pode superar a força nuclear atrativa de curto alcance, da ordem do diâmetro

nuclear. Isso pode ocasionar a emissão pelo núcleo de partículas constituídas de dois nêutrons e dois prótons (núcleo de 4He), o descarte de 2 cargas elétricas positivas (2 prótons) e 2 nêutrons, num total de 4 núcleons, e ainda grande quantidade de energia [7,23]. Geralmente os núcleos emissores alfa têm número atômico elevado e, para alguns deles, a emissão pode ocorrer espontaneamente [25,26,30].

Partículas α perdem energia basicamente por ionização em colisões íon-átomo, o perfil de ionização versus a distância percorrida em um material mantém-se praticamente idêntica e pode-se destacar três etapas:

1. A partícula α , incidente com grande velocidade, interage por pouco tempo com os elétrons envoltórios dos átomos do meio e, dessa maneira, a ionização será pequena e quase constante;

2. A medida que a partícula α perde velocidade, ela passa a interagir de maneira mais forte com os elétrons do átomo e o poder de ionização aumenta até chegar a um máximo quando captura um elétron do meio, e passa do íon $^{+2}$ para um íon $^{+1}$.

3. A carga da partícula α cai de $^{+2}$ para $^{+1}$ e faz o seu poder de ionização cair rapidamente até chegar a zero, quando o íon $^{+1}$ captura outro elétron e se torna um átomo de hélio neutro.

A radiação alfa interage com o detector produzindo um ou mais elétrons que carregam uma parte ou toda energia da radiação incidente. E dessa forma a produção de pares elétron-íon no detector será proporcional a quantidade de partículas incidentes tornando possível a coleta de dados e a medição da energia [26,28,29].

3.1.3 Interação da radiação gama com a matéria

Apesar de muitos mecanismos possíveis de interação dos raios gama com a matéria sejam conhecidos, apenas três principais exercem uma função importante em medidas de radiação, a saber: Efeito Compton, Efeito fotoelétrico e produção de pares [3,4,25,27,32].

3.1.3.1 Efeito Compton

O mecanismo de espalhamento Compton ocorrerá quando um fóton incidir em um elétron de uma órbita mais externa do material absorvedor. Este mecanismo é predominante para energias de fóton incidente ($h\nu$) médias. Pode ser tratado como choque elástico entre os fótons e o elétron, pois a energia cinética e o momento linear de ambos, permanecem praticamente inalterados após o choque [24,25,32,33].

Com $T_{\max}$ o espalhamento Compton ocorre o desvio do fóton em um ângulo θ relativo à direção original, após transferir parte de sua carga energética ao elétron, assumindo que o elétron esteja inicialmente c^2 em repouso, este então será ejetado, sendo denominado elétron de recuo [26,34,35]. A Figura 1 mostra a representação esquemática do efeito Compton.

Figura 1 – Representação esquemática do efeito Compton.

Fonte: [7]

A energia de um fóton espalhado $E'\gamma$ depende da energia do fóton incidente $E\gamma$ e do ângulo de espalhamento θ , em relação à direção do fóton incidente, dada pela expressão,

$$E'\gamma = \frac{E\gamma}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \quad (1)$$

onde,

$$\alpha = \frac{E\gamma}{m_e c^2} \quad (2)$$

A energia do fóton espalhado é máxima para $\theta = 0^\circ$ e mínima para $\theta = 180^\circ$. A energia cinética do elétron ejetado é máxima para este caso, e igual a,

$$T = T_{\max} = E'\gamma = \frac{2\alpha}{1 + 2\alpha} \quad (3)$$

A transferência de energia pode ocorrer numa variação de zero até uma grande fração da $h\nu$, assim como o espalhamento pode ocorrer em qualquer ângulo. Em fótons com energias intermediárias o efeito Compton é predominante pois é o intervalo onde a energia de ligação do elétron é desprezível quando comparada com a energia do fóton incidente. Com o aumento do número atômico do átomo absorvedor a probabilidade de espalhamento Compton também aumenta, devido ao aumento na disponibilidade de elétrons livres como alvos [7,29,34,35].

3.1.3.2 Efeito Fotoelétrico

O efeito fotoelétrico ocorre quando um fóton incidente interage com o elétron orbital de um átomo e transfere toda sua energia a este elétron, com isso o fóton incidente desaparece completamente e, em reposta, um fotoelétron é ejetado do átomo de uma de suas camadas energéticas, mais frequentemente da camada K [7,25,32,33].

A emissão do fotoelétron dá origem a uma vacância que será ocupada por um outro elétron de um nível energético diferente. Este rearranjo eletrônico provoca a emissão de um ou mais raios X ou elétrons Auger. O efeito fotoelétrico é predominante para energias $h\nu$ menores e a probabilidade aumenta de acordo com o também aumento do número atômico do meio absorvedor.

O efeito fotoelétrico é caracterizado pela transferência total da energia da radiação X ou gama (que desaparece) a um único elétron orbital, que é expelido com uma energia cinética E_c bem definida,

$$E_c = h\nu - E_b \quad (4)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação e E_b é a energia de ligação do elétron orbital. Como E_c difere da energia do fóton de um valor constante E_b , com a sua transferência para o material de um detector, pode ser utilizada como mecanismo de identificação do fóton e de sua energia [7,24,35].

Para que ocorra o efeito fotoelétrico a energia $h\nu$ deve ser pouco superior à energia de ligação do elétron (E_b). A Figura 2 mostra a representação esquemática do efeito fotoelétrico.

Figura 2 – Representação esquemática de efeito fotoelétrico.

Fonte: [7]

3.1.3.3 Produção de pares

A produção de pares ocorrerá se um fóton possuidor energia superior a duas vezes o equivalente em energia de massa de repouso de um elétron, interagir com o campo coulombiano de um átomo ao passar próximo de seu núcleo. Neste processo toda energia do fóton incidente é convertida em matéria na forma de um elétron e um pósitron.

Nesta interação entre fóton incidente e campo coulombiano do núcleo, o fóton é substituído pelo par elétron-pósitron e todo excedente de energia acima de 1,02 MeV, que é a energia requerida para este processo, se converte em energia cinética. O par elétron-pósitron perde energia por ionização quando percorre o meio, mas também há a probabilidade de que ocorra perda de parte da energia por freamento de Bremsstrahlung [7,25,27,30,31].

Quando esse par elétron-pósitron atingir repouso o pósitron deixa de existir após transmitir toda sua energia cinética por colisão e interagir com um elétron produzindo dois fótons de aniquilação, já o elétron permanecerá na matéria ocupando algum orbital disponível. A Figura 3 mostra a representação esquemática do efeito produção de pares por meio da reação:

Figura 3 – Representação esquemática do efeito produção de pares.

Fonte: [7]

Predominantemente interações fotoelétricas ocorrem em todos os materiais em energias de fótons suficientemente baixas, à medida que a energia cresce, a probabilidade de efeito fotoelétrico diminui e rapidamente a probabilidade de efeito Compton aumenta e este acaba se tornando o efeito predominante. Com o contínuo aumento da energia do fóton, a probabilidade de efeito Compton decresce em termos absolutos, mas continua aumentando em relação ao efeito fotoelétrico. Para fótons com energias acima de alguns MeV, a produção de pares passa a ser a principal interação de fótons. A Figura 4 mostra a variação na

participação de cada um desses processos de acordo com a variação de Z e da energia dos fótons [7,24,28,31].

Figura 4 - Importância relativa dos diversos processos de interação dos fótons com a matéria em função da energia do fóton e do número atômico do meio absorvedor.

Fonte: [30]

3.2 Detectores de radiação

De maneira geral um detector de radiação se comporta como um transdutor ao converter a energia da radiação incidente em um sinal passível de medição. Os detectores evoluíram partindo das primeiras telas cintiladoras e placas radiográficas seguindo para diversos materiais orgânicos e inorgânicos, semicondutores e isolantes [26,34,35].

Na interação da radiação corpuscular e eletromagnética com a matéria, ocorre a produção de um ou mais elétrons que carregam parcial ou totalmente a energia da radiação incidente. Se for coletado de modo constante a energia proveniente da ionização, o valor desta será equivalente a energia da radiação incidente [7,24,30,32].

Os mecanismos de conversão mais utilizados são os que envolvem geração de cargas elétricas, geração de luz, calor, alteração dinâmica em determinados processos químicos e a impressão de películas fotográficas. Em geral, detectores de radiação são construídos com um material com sensibilidade a radiação associado a um sistema que converte os efeitos desta sensibilidade em uma grandeza para medição da radiação incidente [3,7,30].

3.2.1 Emulsões fotográficas

Emulsões fotográficas foram os primeiros dispositivos utilizados como detectores de radiação. São geralmente constituídas de cristais de haletos de prata, em geral brometo de prata (AgBr), disperso em uma matriz gelatinosa inerte. A radiação ao interagir com a emulsão de AgBr sensibiliza os átomos de Ag convertendo os íons Ag^+ em Ag metálico. O Ag metálico determina uma imagem pertinente ao caminho percorrido pela radiação no meio. Após um processo químico de revelação apropriado é possível obter uma imagem clara da trajetória da radiação incidente [7,26].

3.2.2 Detectores a gás

Constituem os detectores de radiação mais tradicionais e difundidos no mercado. A radiação interage com os gases provocando a ionização e excitação de seus átomos constituintes, com isso ocorre a formação de pares elétron-íon e por meio da adoção de eletrodos e o estabelecimento de campos elétricos, a coleta dos elétrons e íons é realizada, isto torna possível a efetiva detecção da radiação. O sinal pode ser coletado como corrente contínua ou pulsos [3,4,7].

A versatilidade deste método de detecção pode ser constatada observando a variedade de arranjos e configurações diferentes em equipamentos como, câmaras de ionização, detectores proporcionais e do tipo Geiger-Müller [4,7,24].

3.2.3 Câmara de ionização

Este tipo de detector é constituído de um cilindro ou de placas paralelas que são preenchidos com gases nobres ou ar [3,4,7]. Associado a dois eletrodos que induzem uma diferença de potencial elétrico e com a monitoria desta corrente elétrica, será possível, em meio a radiação ionizante, fazer a coleta dos íons e elétrons provenientes da ionização dos átomos dos gases. Os íons sob a ação de um potencial elétrico, movimentam-se em direção aos eletrodos gerando corrente elétrica que indica a presença de radiação [7].

3.2.4 Detectores proporcionais

Detectores proporcionais possuem arranjo semelhante as câmaras de ionização, diferenciados pela utilização de potencial elétrico superior ao arranjo das câmaras de ionização [29,31]. Com o elevado potencial elétrico aplicado ao sistema, a aceleração dos íons gerados pela ionização colide com os átomos do gás presente e geram novas ionizações, favorecendo a captação do sinal elétrico [3].

3.2.5 Detectores tipo Geiger-Müller

Detectores de radiação do tipo Geiger-Müller também possuem arranjo semelhante as câmaras de ionização e aos detectores proporcionais, porém utilizam potencial de polarização dos eletrodos superior ao utilizado em detectores proporcionais [6,7]. O potencial utilizado possui valor tão elevado que é capaz de multiplicar os íons provenientes de colisão por um fator da ordem de 10^8 a 10^9 [26,32].

Neste processo, ao aumentar o sinal de saída fica possível simplificar a eletrônica associada a este detector, tornando-o compacto, prático e funcional para usos diversos de detecção de campo radioativo [7,26].

3.2.6 Detectores semicondutores

Materiais semicondutores apresentam-se em estruturas cristalinas e possuem elétrons em duas bandas energéticas bem definidas e separadas por uma banda proibida [16,33]. A banda de menor energia é denominada banda de valência e a de maior energia

banda de condução. Na banda de valência se encontram elétrons responsáveis pelas ligações covalentes que geram as forças interatômicas. Na banda de condução encontram-se os elétrons com energia suficiente para migrar através do material gerando então a condutividade do mesmo, sendo o tamanho da banda proibida o fator a determinar a capacidade de um material ser isolante, semiconductor ou condutor [31,35,36,37].

Devido a composição destes materiais serem com elementos de número atômico elevado, sua configuração geométrica é bastante compacta. Excitado com energia adequada, os elétrons do material semiconductor são retirados da banda de valência e alcançam a banda de condução, este processo cria uma lacuna na banda de valência que desencadeia um desequilíbrio na carga da estrutura e aplicando um campo elétrico a este material é possível fazer a coleta do sinal gerado neste processo [26,31,37,38].

O detector semiconductor se destaca em virtude do baixo valor de energia necessário para criar um par elétron-lacuna (aproximadamente 3 elétron-volt eV para detector de germânio), um valor dez vezes menor que o necessário para criar um par de íons nos detectores gasosos (aproximadamente 30 eV) [29].

3.2.7 Detectores termoluminescentes

Detectores termoluminescentes possuem estrutura cristalina dielétrica e contêm ativadores convenientes que podem estar presentes em quantidades muito pequenas. A adição de ativadores cria defeitos na rede cristalina que capturam e armazenam elétrons portadores de carga [7,29].

O mecanismo de detecção consiste na ionização dos elétrons do material por meio da transferência de energia da radiação incidente para o meio, os elétrons são aprisionados nas falhas (armadilhas) da rede cristalina. Ao submeter o material a um aquecimento pré programado os elétrons aprisionados são liberados em um processo de desexcitação emite um fóton na região de espectro da luz visível [27,29,31].

3.2.8 Detectores cintiladores

Cintiladores são largamente utilizados não somente na detecção de radiação, mas também na medição de energia da radiação, principalmente para raios gama. Seu funcionamento está baseado na capacidade que algumas substâncias possuem de produzir cintilações induzidas por radiação. O material cintilador converte radiação de alta energia em radiação no espectro violeta ou visível, as cintilações podem ser detectadas e amplificadas utilizando componentes de eletrônica fotossensíveis e após uma série de processos sucessivos, o sinal é convertido e se obtém um pulso com carga proporcional a energia depositada pela radiação no detector [7,26,28,30].

São características ideais para um bom detector cintilador: converter toda a energia depositada em seu meio em luz detectável, a produção de luz deve ser proporcional à energia depositada, o material deve ser transparente no comprimento de onda em que produz a cintilação e ter baixo índice de refração e ser de fácil obtenção em variadas configurações geométricas [20,21,30].

Ainda não existe disponível no mercado um material que reúna todas estas características em condições ideais, mas alguns materiais apresentam boas características para utilização em diferentes aplicações.

Diferentes tipos de materiais são aplicados atualmente como detectores cintiladores, podendo ser divididos em quatro grupos principais: Orgânicos, inorgânicos, plásticos e líquidos.

Apenas dois materiais orgânicos são popularmente empregados como detectores cintiladores, são eles, o antraceno e o estilbeno, sendo o antraceno o material orgânico cintilador há mais tempo utilizado e o que possui a maior eficiência de cintilação desta categoria. Os cintiladores orgânicos possuem baixa resistência mecânica e são de difícil obtenção em grandes dimensões [7,30].

Os cintiladores inorgânicos possuem densidade elevada e assim uma maior probabilidade de interação com a radiação eletromagnética [39]. Em geral são constituídos de metais alcalinos contendo ou não um elemento ativador (dopante) em pequenas

concentrações [40]. São obtidos em variadas configurações geométricas, possuem resistência mecânica superior aos cintiladores orgânicos e também melhor resposta de emissão luminosa [30,38,39].

Detectores de radiação de cintilação líquidos são constituídos de uma solução cintiladora depositada em um recipiente fechado, que possui na sua formulação um solvente. Em geral são empregados hidrocarbonetos, um cintilador primário com a função de absorver a excitação proveniente das moléculas do solvente, e ainda um componente cintilador secundário com a função de absorver os fótons emitidos pelo cintilador primário e convertê-los a uma melhor região espectral de acordo com o equipamento fotomultiplicador utilizado [7,26]. Alguns exemplos de substâncias utilizadas são: fenil-fenil-Oxazol (PPO), p-terfenil, fenil-bifenil-oxidiazol (PBD) e o butil-PBD [21].

Algumas soluções cintiladoras líquidas podem ser submetidas a um processo de polimerização gerando soluções cintiladoras em estado sólido. A adoção da prática de polimerização das soluções cintiladoras líquidas viabiliza o uso destes em arranjos detectores de grande volume, devido ao baixo custo e a facilidade de fabricação [21].

3.3 Cristais cintiladores inorgânicos

Embora materiais cintiladores tenham sido utilizados ainda no início do século XX como detectores de radiação, um grande hiato é observado na história devido à dificuldade de realizar a contagem das cintilações com o olho humano, ainda que com auxílio de um microscópio.

Somente por volta da metade do século XX, em 1948, Hartmut Kallmann [39] resgatou o método de detecção com materiais cintiladores ao utilizar cristais cintiladores acoplados a um tubo fotomultiplicador, o qual era capaz de medir a pequeníssima intensidade de luz emitida por cristais fluorescentes orgânicos. Além de detectar a presença de um campo de radiação, Kallmann verificou que a intensidade da luz emitida pelos cristais era proporcional à energia depositada no mesmo, tanto para emissões beta como para emissões gama. A partir desta constatação foi possível discriminar a energia emitida por cada amostra radioativa e identificar o radionuclídeo presente, inaugurando uma nova era no que se refere a espectrometria gama [1,2,40,41].

O experimento de Kallmann motivou a retomada nos estudos de materiais cintiladores e à pesquisa de novos materiais. Ainda no ano de 1948 Robert Hofstadter [40] demonstrou que o cristal inorgânico de iodeto de cério dopado com tálio (NaI:Tl) possuía um ótimo rendimento na produção de luz e muito superior aos outros materiais empregados na época [20,39,41].

Nas duas décadas seguintes 1950 e 1960, outros cristais cintiladores inorgânicos foram descobertos, com destaque para o iodeto de cério puro (CsI), iodeto de cério dopado com tálio (CsI:Tl), iodeto de cério dopado com sódio (CsI:Na) e o fluoreto de cálcio dopado com európio (CaF₂:Eu) [5,7,21].

Descobertas notáveis marcam também a década de 1980 em especial para o cristal sintetizado de óxido de germanato de bismuto o BGO (Bi₄G₃O₁₂). Se comparado com cristais em matriz NaI e CsI, os cristais BGO possuem maior número atômico, tendo aplicabilidade em equipamentos de tomografia de emissão positrônica, da sigla em inglês PET [8,9]. Ainda na década de 1980 outro cristal de haleto alcalino foi descoberto o fluoreto de bário (BaF₂), também foram propostos cristais baseados em cério como elemento dopante como o ortosilicato de gadolínio dopado com cério (GSO:Ce) e outros [6,7,21].

Nas décadas seguintes até a atual década de realização deste trabalho, os avanços relacionados a novos cristais cintiladores estão ligados as composições complexas associadas ao dopante cério, por exemplo, GYAG:Ce, CeLaBr₃, e os mais recentes LiCaAlF₆, SrI₂:Eu, YbNi₄P₂ e ainda os denominados cristais elpasolitas Cs₂YLiCl₆:Ce, cristal Cs₂NaAlF₆:Cr e Cs₂NaGaF₆:Fe [42,43,44,45,46,47,48,49].

3.3.1 Mecanismo de emissão de luminescência em cintiladores inorgânicos

A emissão de fótons de luz em cristais cintiladores inorgânicos está diretamente ligada aos estados de energia definidos pela rede cristalina do material cintilador. Que é diferente dos materiais isolantes ou semicondutores onde existem somente algumas bandas discretas de energia que os elétrons podem ocupar [39,41].

Nos cintiladores a banda de valência é composta pelos elétrons que estão essencialmente ligados aos sítios da rede cristalina, a banda de condução é composta por

elétrons que possuem energia suficiente para migrar ao longo de toda a estrutura cristalina. Intermediária a estas duas bandas existe uma terceira, que é denominada banda proibida onde não se pode encontrar elétrons em um cristal puro [7,30,39].

A absorção de uma determinada quantidade de energia proveniente de um fóton incidente num cristal cintilador, faz com que elétrons sejam excitados na banda de valência e migrem para a banda de condução criando lacunas na banda de valência, dando origem a um éxciton. Essa determinada quantidade de energia é denominada como gap de energia, oriunda do termo em inglês *band gap*. No retorno do elétron à banda de valência ocorre a emissão de energia referente a diferença energética existente entre os níveis. Em um cristal puro o processo de emissão de fótons provenientes desta desexcitação não é eficiente [39,40].

Em cristais dopados com a presença de ativadores ocorre a formação de sítios especiais na rede cristalina no nível intermediário de energia, a banda proibida, nos quais um elétron excitado pode ocupar. O elétron ao desexcitar e retornar para a banda de valência poderá dar origem a um fóton ultravioleta ou visível devido o gap de energia entre banda de valência e banda proibida ser menor que o gap de transição entre as bandas condução-valência [4,5,7,39,40].

De maneira resumida, o processo de produção de luz nos cristais cintiladores pode ser dividido em cinco etapas, a saber: 1) a radiação ionizante incide no cristal, 2) elétrons são elevados a banda de condução, 3) formação de lacunas na banda de valência, 4) formação de éxcitons, 5) ocupação dos sítios dos ativadores, 6) desexcitação originando a um fóton [4,5,20,48,49]. A Figura 5 representa esquematicamente este processo.

Figura 5 - Representação do mecanismo de emissão de luz em cristais cintiladores inorgânicos puros e dopados.

Fonte: [48]

Nem toda energia depositada no cristal cintilador é transformada em luz visível. Existem outros processos de interações da radiação com o cristal cintilador resultando em transferência de energia e, a desexcitação poderá não ocorrer com a emissão de cintilações, mas, principalmente sob a forma de calor [7].

3.3.2 Obtenção de espectro de energia com cristais cintiladores inorgânicos

Para obter um espectro de energia com cristais cintiladores inorgânicos é necessário realizar a conversão e multiplicação dos fótons de cintilação em fotoelétrons. Os sinais luminosos provenientes da radiação ionizante são muito fracos, por isso há necessidade de conversão em sinais de maior amplitude [7,21,40].

No processo de detecção da radiação com cintiladores ocorrem duas conversões de energia, primeiro a conversão da radiação ionizante em fótons de luz visível e na sequência a conversão dos fótons de luz visível em elétrons. A segunda conversão deste processo de detecção é realizada com auxílio de um fotosensor, neste trabalho foi utilizado tubo fotomultiplicador [7,40]. A Figura 6 mostra a representação esquemática do processo de conversão da radiação ionizante em elétrons.

Figura 6 – Representação esquemática do processo de conversão da radiação ionizante em elétrons.

Fonte: autor da dissertação

Em ambos os processos de conversão são mantidas as proporções de sinal de entrada e saída, dessa maneira é possível afirmar que o número de elétrons na saída do fototubo é proporcional a energia depositada pela radiação incidente no cristal [39,40].

O processo de conversão da luz visível em elétrons e a multiplicação destes no tubo fotomultiplicador ocorre com a absorção do fóton de cintilação por um fotocátodo, que em geral é constituído de um metal extremamente fino, num processo de interação fotoelétrica. O número de elétrons emitidos por fóton incidente é que define a eficiência quântica do fotocátodo de uma fotomultiplicadora, que é tipicamente entre 10 e 20% [7,21].

Para 1 MeV de energia incidente no fotocátodo, a produção de elétrons no mesmo é tipicamente da ordem de alguns milhares. Este número de elétrons é ainda pequeno no que se refere a obtenção de sinal, portanto, um meio de multiplicação é aplicado acelerando os elétrons em direção a eletrodos do tubo fotomultiplicador denominados dínodos. São aplicadas diferenças de potenciais elétricos entre pares de dínodos da ordem de centenas de volts. Os elétrons livres ao atingirem os eletrodos transferem sua energia para os elétrons do metal que eventualmente é suficiente para fazê-los escapar do metal. Em condições normais, de 4 a 6 elétrons são ejetados para cada elétron incidente [39,40].

Os elétrons são ejetados com energia da ordem de 1 a 2 eV quando acelerados por uma diferença de potencial da ordem de 100 V. Os elétrons sempre atingem o dínodo consecutivo com energia aproximada de 100 eV. Estes valores mantêm-se constantes a cada estágio, em geral tubos fotomultiplicadores possuem 10 estágios de aceleração gerando um ganho total da ordem de 10^6 [7,21].

Atualmente existe grande variedade de tubos fotomultiplicadores aplicáveis a diversas configurações, com ampla faixa dinâmica e boa reprodutibilidade [3,4,21].

Figura 7 – Representação esquemática do mecanismo multiplicador de luz no equipamento fotomultiplicador

Fonte: [50]

O tubo fotomultiplicador libera um sinal elétrico na forma de pulsos, e estes possuem distribuição de amplitude e altura proporcionais as interações da radiação com o cristal e são posteriormente analisados com auxílio de instrumentação eletrônica nuclear composta de um amplificador e um analisador de pulso, mono ou multicanal. O resultado deste registro pode ser plotado em forma de um histograma com o uso de um software apropriado.

O histograma mostrará para cada intervalo de altura de pulso a quantidade de pulsos registrada. A este histograma é dado o nome de espectro de altura de pulso, e este representa a distribuição das energias depositadas no cristal cintilador provenientes dos fótons incidentes no material [3,4].

Para realizar a determinação de energia de raios gama, o conjunto detector deve ser exposto a uma fonte com energia conhecida. Com esse processo é obtido um espectro de energia correspondente aos picos de absorção da energia conhecida e é realizada uma

calibração relacionando altura de pulso e energia da fonte emissora, possibilitando determinar a energia de fontes emissoras desconhecidas [3,4,7,26].

3.4 Considerações gerais sobre crescimento de cristais

3.4.1 Nucleação e crescimento

Todos os métodos de crescimento de cristais têm por objetivo aumentar a organização estrutural de um material de partida, que de modo geral, é considerado amorfo, dando origem a uma estrutura com orientação monocristalina [51]. A diferença entre os diversos métodos de crescimento de cristais é a maneira como é induzida essa organização estrutural. A organização estrutural também pode ser entendida como a diminuição da entropia de um sistema [13,14,19]. Os parâmetros termodinâmicos competentes ao crescimento de cristais são os que tratam da energia livre de Helmholtz [52]. Para tanto é necessária uma fonte de aquecimento que forneça energia cinética para desprender os átomos do material amorfo, seguida de uma fonte de resfriamento para diminuir a energia cinética e propiciar condições para a formação de uma estrutura cristalina. A este processo é dado o nome de nucleação [52,53,54].

O controle do processo de cristalização é muito importante na definição das propriedades do material final e conseqüentemente para sua aplicabilidade. A cristalização ou transformação de fases líquido-sólido é composta por duas etapas, a primeira caracterizada pelo aparecimento de pequenas regiões com arranjo ordenado de átomos recebe o nome de nucleação, em seguida, após a estabilização destas áreas como núcleos da nova fase cristalina ocorre o crescimento e se dá origem ao cristal [15,17,18,19].

A etapa de nucleação poderá ocorrer de maneira homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea ocorre quando um líquido fundido em equilíbrio metaestável é resfriado a uma temperatura muito abaixo de seu ponto de fusão sem que a solidificação ocorra. Isto ocorre em um material cristalizável pois abaixo da temperatura de fusão a energia livre da fase cristalina é menor que a do líquido [52,53]. A nucleação homogênea ocorre na ausência de um substrato e isto na prática é difícil de ocorrer devido impurezas quase sempre contidas no líquido ou nas paredes do cadinho [16,54].

A nucleação heterogênea ocorre quando em um sistema de líquido fundido existe um facilitador energético para o processo de nucleação. Este facilitador pode ser um material propositalmente inserido no volume líquido, como uma partícula sólida, ou uma superfície favorável existente no cadinho que comporta o material fundido. A nucleação heterogênea ocorre de maneira mais fácil pois a barreira de potencial para nucleação de um material cristalizável sobre um substrato é menor que a barreira de potencial para nucleação homogênea [53,54].

3.4.2 Fenômeno de segregação de impurezas

A incorporação de uma impureza (soluto ou dopante) a um solvente leva à formação de uma solução binária, caracterizada por meio de um coeficiente de distribuição (ou segregação). Em soluções em que o estado de agregação sólido-líquido se apresente em equilíbrio a uma determinada temperatura, pode-se definir o coeficiente de segregação no equilíbrio (k), como a relação entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a concentração de soluto no líquido (C_L), ou seja:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (6)$$

No caso em que a solubilidade do dopante no sólido for menor do que no líquido, o coeficiente de segregação do dopante, (k), será menor do que a unidade $k < 1$, desta maneira o sólido terá uma concentração menor de dopante do que o líquido que o origina, rejeitando a impureza, e no caso de um processo de crescimento de cristais ela será segregada para a região final de crescimento. Em um caso oposto onde a solubilidade do dopante é maior na fase sólida que na fase líquida que o origina, $k > 1$, a fase sólida passa a rejeitar o solvente e dá origem a uma porção sólida com concentração maior que a nominal [16,53,54,55].

3.4.3 Crescimento de cristais pela 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 uma substância líquida a uma temperatura muitos graus abaixo de seu ponto de fusão sem que haja solidificação. Este fenômeno é chamado de super resfriamento [15,17,56,57].

A técnica Bridgman vertical de crescimento de monocristais foi desenvolvida por P. W. Bridgman em 1925 [15]. Consiste na solidificação fracionada de um material previamente fundido ao submetê-lo a um gradiente de temperatura apropriado. 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 [53,54,55,56,57].

Nessa técnica, o material a ser crescido é, no início, completamente fundido em um cadinho com configuração geométrica de base afinada em forno vertical, aplicando uma temperatura a cerca de 50 °C acima do seu ponto de fusão. Após a completa fusão e homogeneização da carga, o recipiente contendo o material é 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 solidificação do material, ocorrerá o início do processo de nucleação.

Devido à base do cadinho ser afinada, há grande probabilidade de formação de um único núcleo crítico orientador, devido ao pequeno volume de líquido que é super resfriado nesta região do cadinho. 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 um material com estrutura monocristalina desejado [15,16,17,18,19].

Vários núcleos podem ser formados em lugar de apenas um. No entanto, 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 [19].

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, já foi observado que para se preservar a qualidade dos monocristais sempre são utilizadas velocidades moderadas [53,54].

3.4.4 Dopagem seletiva de cristais

A introdução intencional de uma ou mais impurezas 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 [54].

As solubilidades desses dopantes não são, normalmente, iguais nas diferentes fases em equilíbrio, 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 de impurezas, modifica continuamente as concentrações das fases originando um perfil de concentração na fase cristalina na direção de crescimento. Este fenômeno pode ser utilizado de maneira muito vantajosa no processo de crescimento de cristais [53,54]. No entanto os processos de cristalização não são efetuados em condição de equilíbrio e outros parâmetros associados ao processo podem afetar a distribuição dos dopantes na fase cristalina [51].

3.5 Cristais em matriz CsI

Nas últimas três décadas os cristais em matriz CsI foram o foco de muitos trabalhos de pesquisa científica, estimulado pelo avanço de desenvolvimento de equipamentos fotossensíveis com grande área de sensibilidade e distribuição espectral coincidentes com os espectros de emissão luminosa dos cristais baseados em CsI. Neste período, a matriz CsI mostrou-se bastante versátil para diferentes aplicações em arranjos detectores de radiação variados. Também foram desenvolvidos muitos trabalhos no sentido de buscar a melhora de suas características detectoras e cintiladoras ao incorporar diferentes materiais dopantes [58,59,60,61,62,63,64,65,66].

Os cristais cintiladores inorgânicos de iodeto de cério possuem alta produção de luz (dependendo do dopante), densidade elevada, baixa higroscopia, custo relativamente baixo e ainda são cristais de fácil manuseio [60,62,63,66]. A melhor compreensão do mecanismo de cintilação destes cristais tem possibilitado o uso de novos materiais na incorporação da matriz CsI. Ainda que muitos dos fundamentos de física, essenciais para

explicar o processo de cintilação, vêm sendo estudados, a busca pelo aprimoramento destes cristais continua sendo importante na pesquisa e desenvolvimento dos mesmos. Sua versatilidade pode ser justificada devido a sua boa resposta a radiação gama, raios-X, elétrons, alfa e até radiação de nêutrons, também nas diferentes variações de elemento dopante como tálio, sódio, bromo, chumbo, cádmio, bário, prata e lítio [63,64,65].

A adição de um elemento dopante, mais especificamente, busca alterar características como diminuir o tempo de decaimento de luminescência (fator fundamental para física de energias altas), adequar o espectro de emissão luminosa à região espectral de maior sensibilidade do fotosensor, elevar o número atômico efetivo (resultando na maior probabilidade interação por efeito fotoelétrico), elevar a relação quantidade de luz produzida por fóton incidente e elevar a sensibilidade do cristal para um determinado tipo de radiação [20,30,63]. Alguns resultados destas pesquisas de aprimoramento de cristais de iodeto de célio são mostrados nos itens 3.5.1 a 3.5.6.

3.5.1 Cristal CsI puro

Trata-se de um cristal de emissão rápida, com densidade de $4,51 \text{ g/cm}^3$, número atômico efetivo 54 e possui rápido tempo de decaimento de luminescência entre 10 e 35 ns [3,4]. Tem boa resposta a variados tipos de radiação, possui boa sobreposição entre a região espectral de emissão e sua qualidade de transmitância devido sua principal emissão ser realizada em 320 nm região onde possui 65 % aproximadamente de transparência [3,4,30].

É possível encontrar na literatura trabalhos de pesquisa referentes ao componente de emissão lento dos cristais CsI puros, com cerca de $1 \mu\text{s}$ variando o comprimento de onda entre 380 e 600 nm. Esta característica está diretamente ligada ao método de manufatura dos cristais seguidos do tratamento térmico dos mesmos, que resulta no aumento ou diminuição do número de armadilhas na rede cristalina. Sua principal limitação no comparativo com os cristais CsI dopados é a baixa produção de luz de aproximadamente 4.10^3 fótons/MeV [3,4,30,61,67,68,69].

3.5.2 Cristal CsI:Na

O cristal de CsI:Na possui pico de emissão luminosa em 420 nm, densidade 4,51 g/cm³, número atômico efetivo 54. O pico de emissão em 420 nm apresenta boa sobreposição com a região de maior sensibilidade das fotomultiplicadoras bi alcalinas. Seu tempo de decaimento é relativamente lento com aproximadamente 1 μ s. Sua desvantagem se deve ao fato de ser bastante higroscópico [3,4,70].

3.5.3 Cristal CsI:Br

Cristais de CsI:Br possuem produção de luz superior aos cristais CsI puros e apresentam pico de emissão máxima de luminescência na região espectral de 420 nm. Para fótons neste comprimento de onda os cristais CsI:Br possuem pouco mais de 65 % de transparência, mostrando-se praticamente transparente a sua cintilação [66]. Uma grande vantagem que possuem sobre os cristais CsI:Tl é o menor tempo de decaimento de luminescência, cujos valores estão entre 19 e 37 ns. O curto tempo de decaimento de luminescência somado a boa sobreposição de sua emissão de luminescência em relação a região de maior eficiência dos tubos fotomultiplicadores bi alcalinos viabilizam os cristais CsI:Br para uso como detectores de radiação em física de energias altas [71].

3.5.4 Cristal CsI:Pb

Cristais CsI:Pb possuem emissão de luminescência máxima em 450 nm, têm produção de luz superior ao cristal CsI puro e inferior a produção de luz dos demais cristais dopados em matriz CsI e possui tempo de decaimento de luminescência curto entre 13 e 17 ns. Tem como principal desvantagem a transmitância ótica. Cristais com concentração de chumbo em CsI:Pb 10^{-2} M são os que apresentam maior produção de luz, porém na região espectral entre 240 e 1100 nanômetros possuem transmitância inferior a 20 %, resultando na perda de mais de 80 % dos fótons de cintilação produzidos [30,67].

3.5.5 Cristal CsI:Tl

Os cristais CsI:Tl são os que possuem maior eficiência de detecção gama por unidade de volume com excelente produção de luz [65]. A concentração do dopante com a

razão molar 10^{-3} é a que possui máximo rendimento de luz para absorção gama. Possuem pico de emissão máxima com 550 nm, região onde possui aproximadamente 80 % de transparência. Com emissão em 550 nm sua aplicação fica favorecida ao uso com fotodiodos, seu tempo de decaimento de luminescência é de 1,06 μ s, que é considerado longo e o inviabiliza para o uso em física de energias altas [72,73].

3.5.6 Cristal CsI:Li

A proposta de dopagem da matriz iodeto de cézio com o elemento lítio é relativamente nova, embora o lítio já seja um conhecido material detector de nêutrons [8,9,11,12,74,75]. Cristais CsI:Li possuem bom desempenho como detector de nêutrons térmicos através da reação (n, α) , fato constatado por PEREIRA [9] no ano de 2013. No mesmo trabalho também se pode notar o superior volume de luz produzida pelo cristal CsI:Li quando comparado ao cristal CsI puro [9,12,22].

O trabalho apresentado por PEREIRA [9], viabilizou um novo elemento dopante para uma matriz já conhecida, bastante difundida, que pode vir a suprir as necessidades da comunidade de física de nêutrons no que se refere a detecção de nêutrons. Para atender a essa demanda e viabilizar de fato o cristal CsI:Li como um novo cristal detector é preciso desenvolver novos trabalhos, tal como este, para o melhor entendimento quanto às suas propriedades óticas, mecânicas e cintiladoras e também encontrar a melhor concentração do elemento dopante lítio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Procedimento experimental para a realização do crescimento de cristais CsI:Li e CsI puro

Os cristais de iodeto de cério dopados com lítio (CsI:Li) e iodeto de cério puro (CsI) foram crescidos utilizando a técnica de Bridgman vertical. O processo de crescimento de cristais por esta técnica requer cuidados especiais na preparação do material de partida, no levantamento do perfil de temperatura do forno, no tratamento químico e térmico dos cadinhos, na escolha do material de que é feito o cadinho e a sua configuração geométrica e na velocidade de crescimento a ser utilizada.

4.1.1 Forno Bridgman vertical

Os cristais foram crescidos em matriz CsI dopados com Li efetuado pelo método de Bridgman, utilizando a infraestrutura do laboratório de crescimento de cristais localizado no CETER - Centro de Tecnologia das Radiações - IPEN. O sistema é composto por um forno tubular de alumina com 60 mm de diâmetro e 600 mm de comprimento projetado para trabalhar com ampolas seladas em seu interior. O forno atinge uma temperatura máxima de 800°C e possui uma distribuição calorífica específica, de modo que permite obter um gradiente favorável a cristalização do material de partida com um único núcleo orientador para compor um monocrystal. O forno possui uma central eletrônica com micro controladores de temperatura e também um motor de passo com avanço controlado por controlador lógico programável para o deslocamento da ampola por toda extensão do forno, que neste trabalho foi a uma velocidade de 1 mm.h⁻¹.

O levantamento do perfil térmico do forno utilizado no método de Bridgman, foi fundamental para mapear o gradiente térmico ao qual o material de partida, no estado de pó foi submetido ao processo de crescimento dos cristais de CsI:Li. Este mapeamento consiste em conhecer o gradiente de temperatura por toda extensão do forno. O ideal é que possua uma zona fria seguido de uma zona quente e logo depois de outra zona fria, garantido assim, a melhor estabilidade termodinâmica possível durante o processo de crescimento. O forno foi programado para atingir a temperatura de 680 °C, a partir da qual foi obtida uma curva de temperatura em função da posição do termopar no interior do forno. A posição do

termopar foi deslocada em intervalos de 5 mm no interior do forno e registrada a sua temperatura. A Figura 8 mostra uma imagem da vista frontal do forno utilizado neste trabalho.

Figura 8 – Forno Bridgman vertical

Fonte: autor da dissertação.

4.1.2 Material do cadinho e configuração geométrica

Os cadinhos utilizados no processo de crescimento de cristais foram confeccionados em quartzo com 99,9 % de pureza em SiO_2 , em função deste material atender aos fatores seguintes:

- (a) ser resistente à choques térmicos e mecanicamente estável até pelo menos 100 °C acima do ponto de fusão do material utilizado. Temperatura de fusão (TF) do CsI: 620 °C e TF quartzo: 1750 °C,
- (b) ser quimicamente inerte ao material fundido e não influenciar as propriedades do cristal,
- (c) ser resistente à atmosfera em que é realizado o crescimento do cristal,
- (d) ter baixa condutividade térmica em gradientes de temperatura elevados [13,20,55].

Os cadinhos foram confeccionados a partir de um tubo de quartzo com 26,15 mm de diâmetro, paredes com espessura de 2 mm por 400 mm de comprimento. A extremidade inferior dos cadinhos foi moldada numa forma cônica, originando uma área com volume pequeno para que um único núcleo seja formado inicialmente e sirva de orientação para o crescimento restante da estrutura monocristalina. A atmosfera para o crescimento dos cristais adotada neste trabalho foi o alto vácuo em 10^{-3} Pascal com a finalidade de remover a umidade e qualquer outra impureza presente no ar atmosférico. Os cadinhos foram confeccionados com uma constrição em sua parte central superior, onde foram colocados pequenos cilindros também 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 meio de solda de oxiacetileno. A Figura 9 mostra a representação do cadinho utilizado neste trabalho.

Figura 9 - Diagrama esquemático dos tubos de quartzo utilizados no processo de crescimento de cristais.

Fonte: autor da dissertação.

4.1.3 Tratamento químico e térmico dos cadinhos

Após a etapa de moldagem dos cadinhos de quartzo, os mesmos foram submetidos ao tratamento químico. Esse procedimento mostrou-se necessário para que a superfície das paredes internas dos cadinhos estejam livres de qualquer impureza. Tais cuidados foram necessários para minimizar a contaminação do cristal por impurezas indesejáveis durante o crescimento dos cristais.

A limpeza foi realizada por meio da imersão dos cadinhos em solução de 10 % de Extran MA 2 neutro em água destilada para remoção de possíveis gorduras adsorvidas nas paredes dos cadinhos permanecendo nesta solução por duas horas. Após esse período, os cadinhos foram enxaguados por várias vezes com água destilada.

A fim de remover quaisquer impurezas que eventualmente possam ter persistido após o primeiro banho, os cadinhos foram imergidos em solução de 5% HF em água destilada e mantidos em banho por vinte minutos, e então, novamente enxaguados sucessivamente com água destilada e finalmente enxaguados com água ultrapura com condutividade de 0,05

$\mu\text{S}/\text{cm}$ para assegurar alto grau de descontaminação necessário no processo de crescimento de cristais. Terminado o processo de limpeza, os cadinhos foram colocados em estufa à 100°C por 24 h para secagem.

Os cadinhos ainda passaram por uma etapa de tratamento térmico em forno horizontal para minimizar o problema de aderência do material de partida (CsI e LiI) nas suas paredes durante o processo de crescimento de cristais. O processo consistiu em submete-los a atmosfera de alto vácuo de 10^{-3} Pa e aquecimento de 400°C por duas horas para remoção da umidade residual das paredes dos mesmos. A Figura 10 mostra o forno horizontal utilizado no tratamento térmico dos cadinhos de quartzo e o sistema controlador de temperatura.

Figura 10 – Forno horizontal utilizado no tratamento térmico dos cadinhos de quartzo.

Fonte: autor da dissertação.

4.1.4 Desumidificação e purificação dos sais de partida de CsI e LiI

O sal de partida iodeto de cério (CsI), foi adquirido comercialmente da Sigma Aldrich com pureza de 99,9 % e o sal de iodeto de lítio (LiI) foi adquirido da Merck com pureza de 99,9 %.

Para a preparação da carga para o processo de crescimento de cristais, o sal de CsI foi previamente aquecido em estufa a 150°C por 1 h, resfriado a temperatura ambiente em dessecador, em seguida foi pesado 100 g e adicionado ao cadinho. O sal dopante LiI foi

previamente mantido em estufa a 100 °C por 15 minutos, resfriado a temperatura ambiente em dessecador, pesado com alíquotas referentes as concentrações de interesse deste trabalho, e adicionado ao cadinho. Esse procedimento com o sal de LiI mostrou-se necessário, em função do mesmo ser higroscópico. O dopante Li foi introduzido observando-se a razão molar $[Li]/[CsI] = 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$.

Após essas etapas o sal de CsI e o dopante Li, já inserido no cadinho de quartzo, foram submetidos ao processo de desumidificação sob atmosfera de alto vácuo contínuo de 10^{-3} Pa e temperatura de 200 °C por 2 h. Durante este processo foi mantido o sistema com taxa de aquecimento de 25 °C. O sistema é previamente programado, para que terminada essa etapa o sistema retorne a temperatura ambiente. A Figura 11 apresenta o esquema de tratamento térmico dos cadinhos de quartzo e de desumidificação e purificação dos sais de partida.

Figura 11 – Esquema do forno utilizado no tratamento térmico dos cadinhos de quartzo e de desumidificação dos sais de CsI e LiI (a) acoplados ao sistema de vácuo (b).

Fonte: autor da dissertação.

4.1.5 Selagem dos cadinhos de quartzo.

Finalizado o processo de desumidificação e purificação, levou-se o conjunto para efetuar o selamento do cadinho por meio de solda de oxiacetileno. A selagem é realizada imediatamente após a desumidificação com o tubo em atmosfera 10^{-3} Pa para isolar o interior do cadinho do ambiente externo.

Na Figura 12 é mostrado esquematicamente o procedimento de uma selagem a vácuo, utilizando um maçarico de oxiacetileno para amolecer o quartzo.

Figura 12 - Esquema do procedimento de selagem do cadinho de quartzo.

Fonte: autor da dissertação.

Com o maçarico, inicialmente foi aquecido o cadinho circundando a região do copo até que a parede do cadinho encoste nele (Figura 13). A selagem foi realizada em seguida com a fusão das paredes do copo e do cadinho com o jato do maçarico no máximo de aquecimento. Esta etapa do trabalho necessitou de vários ensaios prévios com cadinhos em vácuo, sem o material de partida a fim de otimizar as condições de selagem. Em condições otimizadas e com o devido primor, a operação de selagem foi realizada em 30 minutos. Para evitar a respiração de sílica vaporizada pelo aquecimento utilizou-se uma máscara protetora com o filtro apropriado e para proteção dos olhos usou-se óculos para

soldagem com lente DIN8. A Figura 13 mostra a fotografia que foi feita durante uma das selagens dos cadinhos de quartzo em vácuo com o material de partida em seu interior.

Figura 13 – Processo de selamento de cadinhos de quartzo utilizando maçarico.

Fonte: autor da dissertação.

Neste procedimento, utilizou-se maçarico de solda WM-22, tipo injetor, indicado para trabalhos de solda em vários tipos de materiais cuja espessura esteja entre 0,8 e 25 mm. Utiliza oxigênio e acetileno, podendo este último provir de fonte de baixa ou média pressão. Possui injetor perfeitamente protegido pela porca de ligação, entre a extensão e o cabo. Corpo de bronze de alta resistência. Engaxetamento plástico das hastes das válvulas tipo esfera, auto vedantes, que garantem vedação perfeita. Extensões com ponteiros de cobre cromado resistentes à corrosão, à aderência de escórias, dissipando melhor o calor.

O cadinho de quartzo selado em vácuo contendo o sal de CsI e o sal de LiI necessita ter metade do seu volume (calculado da extremidade cônica até a constrição) disponível para acomodar a expansão gasosa que ocorre durante o processo de fusão.

4.1.6 Crescimento dos cristais de CsI:Li e CsI puro

O crescimento dos cristais pela técnica de Bridgman utilizou o forno de duas zonas (quente e fria). O cadinho de quartzo contendo a carga de CsI e o dopante Li foi posicionado na zona quente do forno, e aquecido lentamente até à temperatura de 650 °C, o qual foi mantido nessa posição até a fusão completa da carga.

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 1 mm.h⁻¹. A temperatura foi rigorosamente controlada utilizando-se um controlador com microprocessador. Este deslocamento em direção à zona fria do forno permite que o crescimento do cristal no cadinho seja sempre da extremidade inferior a superior. Após 120 horas, o cadinho foi ocupado com o monocristal [20,30]. A Figura 14 mostra o cadinho contendo o sal de CsI e o dopante lítio sendo introduzido no forno Bridgman para fusão do sal. O esquema do crescimento dos cristais no interior do forno é mostrado na Figura 15.

Figura 14 – Cadinho de quartzo com sal de CsI e Li sendo introduzido no forno Bridgman.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 15 - Esquema do processo de crescimento dos cristais.

ETAPA DE CRESCIMENTO DO CRISTAL

Fonte: autor da dissertação.

4.1.7 Tratamento térmico dos cristais crescidos

Terminada a etapa de crescimento, os cristais foram retirados do cadinho e transferidos para um tubo de quartzo limpo, onde foram tratados termicamente. Neste procedimento utilizou-se vácuo contínuo de 10^{-3} Pa e temperatura de 350 °C por 24 h com a finalidade de reduzir tensões residuais provenientes da etapa de crescimento.

4.1.8 Usinagem e polimento dos cristais

Após o tratamento térmico, os cristais foram cortados nas dimensões desejadas para cada tipo de experimento com a máquina de corte BUEHLER ISOMET Low Speed Saw, a qual utiliza serra de corte de precisão com borda diamantada, projetada para o corte de vários tipos de materiais com mínima deformação. Este cortador de precisão de baixa velocidade é direcionado para peças delicadas usando apenas força alimentada por

gravidade. O corte dos cristais foi efetuado lentamente durante o intervalo de 50 min evitando-se choques mecânicos. Foi utilizado etileno glicol PA $C_2H_4(OH)_2$ como lubrificante durante o processo de corte. A Figura 16- mostra o equipamento utilizado neste trabalho.

Figura 16 - Cortador de precisão BUEHLER ISOMET Low Speed Saw.

Fonte: autor da dissertação.

Após o corte, os cristais necessitaram passar por processo de polimento nas faces que sofreram contato com a serra. O polimento foi realizado utilizando pano Sontara (Dupont) sobre a superfície plana de uma placa de vidro. Este produto apresenta durabilidade e resistência a produtos químicos, é ideal para utilização em áreas que necessitam controle de contaminação, além de possuir maciez necessária para evitar arranhões em superfícies delicadas. O movimento dos cristais sobre o Sontara no processo de polimento foi em formato de “oito” e sem movimentos bruscos a fim de garantir um desgaste homogêneo e evitar choques mecânicos. Foi utilizado o etileno glicol como abrasivo. O polimento termina quando as duas faces estiverem completamente lisas e os cristais transparentes. Figura 17 mostra um cristal em processo de polimento.

Figura 17 – Polimento de cristal de CsI:Li

Fonte: autor da dissertação.

4.2 Caracterização física e química do material de partida e dos cristais

4.2.1 Análises térmicas

Estas análises são o estudo da relação entre uma propriedade física e, ou, quantidade de um material em função de sua temperatura. A medida é feita enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada mantida em uma atmosfera especificada.

Termogravimetria (TGA) permite detectar perda ou ganho de massa, evidenciando propriedades como estabilidade térmica, pureza, grau de hidratação, cinética de reações químicas, entre outras [76].

Análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual é medida a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência termicamente inerte. Na calorimetria exploratória diferencial (DSC), a diferença entre a taxa de fluxo de calor na amostra e em um material de referência é medida. A técnica permite avaliar variações de calor específico,

como transições sólido-sólido, transição vítrea e polimorfismo, e mudanças de entalpia como fusão, cristalização, vaporização, reações químicas e outras [76].

Neste trabalho, os dados de análise térmica foram obtidos em equipamento de medidas simultâneas modelo SDT 600 TG, DTA/DSC, fabricado por TA Instruments. Os ensaios foram conduzidos em triplicata, empregando-se massa inicial de amostra de 9,5 mg $\pm$ 0,5 mg, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ou de nitrogênio com vazão de 100 mL/min. Os dados de temperatura de fusão e estabilidade térmica do sal de CsI foram determinados durante o aquecimento linear a uma razão de 20 °C/min, da temperatura ambiente até 950°C.

4.2.2 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)

Com a finalidade de avaliar o sal de CsI adquirido comercialmente foi realizada análise por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia. EDX é um método que permite fazer análise qualitativa e semiquantitativa, onde a amostra é excitada por um feixe de elétrons. Em resposta as partículas incidentes carregadas, o átomo emite raio X característico da singularidade de sua estrutura atômica, o que permite qualifica-lo a partir da detecção deste raio X, de acordo com a intensidade do sinal captado no detector, é então possível determinar com quase exatidão a quantidade deste átomo presente na amostra [77]. As amostras foram analisadas utilizando equipamento EDX-720 da Shimadzu.

4.2.3 Microscopia óptica

A microscopia óptica é uma técnica empregada para ver próxima uma amostra com a ampliação de uma lente com a luz visível. A técnica de microscopia óptica permite o aumento de imagens através da luz que após incidir sobre a amostra, passa por um conjunto de lentes objetivas, que formam e aumentam a imagem, e lentes oculares que aumentam a imagem [78]. Neste trabalho foi utilizado um microscópio óptico marca Zeiss, modelo AXIO imager M2m, câmara AXIOCAM 305 color, a fim de verificar a qualidade da superfície dos cristais obtidos pela técnica de Bridgman. Foi utilizada uma amostra do cristal de CsI:Li com 14 mm de espessura antes do polimento com etileno glicol e após o polimento. O aumento das imagens utilizado neste trabalho foi de 50X.

4.2.4 Difração de raios X

A difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas bastante difundida e largamente utilizada. Suas origens remontam ao princípio do século XX. No caso da difratometria de raios X, a grade de difração é um cristal de algum composto químico, (neste caso foi o cristal baseado em CsI), e os componentes da rede são átomos ou moléculas do composto. Cada átomo ou molécula ocupa um ponto da rede, e a menor unidade do cristal que mantém sua simetria é denominada célula unitária. A célula unitária contém toda a informação sobre a geometria do cristal uma vez que este pode ser construído a partir de múltiplas cópias desta célula unitária transladadas tridimensionalmente. O espaçamento entre dois pontos da rede característicos dos cristais é da ordem de 10^{-10} mm, que equivale ao comprimento de onda característico das radiações eletromagnéticas na faixa espectral dos raios X, por isso sendo capaz de produzir efeitos perceptíveis de difração neste tipo de onda [79,80].

Uma fração de aproximadamente 4 cm³ monolítica foi reduzida a pó utilizando um pistilo e um almofariz de cerâmica. O equipamento utilizado na análise foi o da marca Bruker modelo D8 Advance 3kW, equipado com tubo de radiação de cobre, goniômetro de 250 mm, monocromador de grafite e detector de cintilação. A potência utilizada no tubo foi de 35 mA.

4.2.5 Transmitância óptica

Foram efetuados ensaios de transmitância óptica em amostras de cristais CsI:Li com concentrações 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M e 10^{-1} M utilizando-se um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu UV 1601 PC). A região espectral de abrangência foi de 190 nm a 1100 nm, e o comprimento do caminho óptico foi de 3 mm. As mesmas medidas foram efetuadas para o cristal CsI puro para fins de comparação. Foi utilizado antes e após a leitura das amostras, um padrão Termo Spectronic Standards, modelo 333150, identificado como 50% branco referência 325D296009-1 com valores de transmitância e absorbância definidos, com a finalidade de confirmar a calibração do equipamento.

4.2.6 Emissão de luminescência

Os espectros de emissão de luminescência para os cristais cintiladores CsI:Li e CsI puro foram avaliados pela análise fotométrica dos cristais estimulados com uma fonte radioativa de ^{137}Cs (662 keV) 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. A Figura 18 mostra o diagrama esquemático do sistema de medições de emissão luminescente dos cristais cintiladores CsI:Li e CsI puro.

Figura 18 – Diagrama esquemático do sistema de medição de emissão de luminescência dos cristais CsI:Li e CsI puro.

Fonte: autor da dissertação.

4.2.7 Análise por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP OES)

Devido ao fenômeno de segregação de impurezas no processo de crescimento de cristais, foi necessário investigar o comportamento do elemento dopante lítio quanto a sua distribuição ao longo do volume cristalino.

Esta investigação foi realizada por meio da técnica analítica de espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP OES), a qual baseia-se nas observações de emissões radiativas dos elementos constituintes da amostra, em um plasma, geralmente argônio. No plasma obtêm-se átomos e íons livres que podem ser detectados e determinados quantitativamente em função das intensidades de emissão em comprimentos de onda específicos. A vantagem do uso de um plasma como fonte de excitação, quando comparado com uma chama, é a obtenção de temperaturas mais altas e ambientes quimicamente menos reativos [81].

Por se tratar de uma análise destrutiva, foi utilizado somente o cristal CsI:Li 10^{-3} M, por este apresentar boa resposta à radiação de nêutrons e gama. Este cristal foi cortado em 10 fatias com espessura de 14 mm cada. De cada fatia foi retirado uma amostra de 100 mg da face superior e solubilizada com ácido clorídrico (HCl) 1 M, em seguida completou-se o volume até o menisco do balão volumétrico de 25 mL. Foram, portanto, preparadas 10 amostras para análise. A Figura 19 mostra o esquema do cristal cortado em 10 fatias.

Figura 19 - Esquema em corte do cristal de CsI:Li

Fonte: autor da dissertação.

4.2.8 Caracterização dos cristais como sensores de radiação

No estudo da resposta à radiação gama, partículas α e radiação de nêutrons, os cristais foram usinados, polidos e acoplados diretamente à fotomultiplicadora bi alcalina (modelo RCA 8575, 21 pinos) usando-se graxa de silicone (Dow Corning) de viscosidade de 0,5 McStokes [9] como interface óptica. Os módulos eletrônicos utilizados para o tratamento dos sinais provenientes da fotomultiplicadora 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. Os cristais foram preparados com 20 mm de diâmetro e 14 mm de espessura para todos os experimentos.

Utilizou-se cinco diferentes fontes de radiação gama ^{241}Am , ^{133}Ba , ^{60}Co , ^{137}Cs e ^{22}Na , com energias no intervalo de 59 keV a 1333 keV. As fontes radioativas foram posicionadas no centro da face superior do cristal. O estudo da resposta a radiação gama foi realizado de duas maneiras, a saber:

1) para efeito de comparação de desempenho, os cinco cristais utilizados neste trabalho foram submetidos a um único ajuste eletrônico com tensão de operação do tubo fotomultiplicador em 2400 V.

2) A fim de extrair o melhor resultado de captação de dados dos cristais CsI:Li 10^{-2} M e 10^{-3} M, diferentes ajustes eletrônicos foram utilizados, com tensões de operação do tubo fotomultiplicador variando entre 2250 V e 2400 V.

O tempo de acumulação no processo de contagem foi de 600 s. A Figura 20 mostra o diagrama do sistema de detecção.

Figura 20 – Representação esquemática explodida do arranjo usado para as medições.

Fonte: autor da dissertação.

Para o estudo de resposta a radiação de partículas α foi utilizado uma fonte não selada alfa, com energias entre 5,389 MeV e 5,545 MeV, emitidas pelo ^{241}Am . A fonte foi acoplada em contato direto com os cristais cintiladores. A tensão de operação do tubo fotomultiplicador foi de 2400 V. O tempo de acumulação no processo de contagem foi de 600 s.

Na resposta à radiação de nêutrons foi usada uma fonte de AmBe com energia de 1 MeV a 12 MeV [36] posicionada a 70 mm do cristal. A tensão de operação da

fotomultiplicadora foi de 2400 V. O tempo de acumulação no processo de contagem foi de 600 s. A fluência foi de $2,6 \times 10^6$ nêutrons/segundo. A Figura 21 mostra: (a) o arranjo montado para a medição de nêutrons, o qual é formado por uma barreira de poliestireno borado e placas de parafina com a finalidade de proteger o operador e (b) o cristal cintilador acoplado ópticamente ao tubo fotomultiplicador.

Figura 21 – Apresenta o arranjo montado para a medição de nêutrons, o qual é formado por uma barreira de poliestireno borado e placas de parafina (a) e o cristal cintilador acoplado ópticamente ao tubo fotomultiplicador (b).

(a)

(b)

Fonte: autor da dissertação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 já existentes. Para a maioria das aplicações tecnológicas são necessários monocristais homogêneos e de alta perfeição estrutural. Esses requisitos mínimos, dificilmente são detectados em monocristais naturais, onde o ambiente, a temperatura e outros parâmetros importantes do processo não são encontrados. Dessa forma, a preparação de monocristais artificiais, onde os parâmetros envolvidos no processo são controlados é de especial interesse para a área de detectores de radiação.

Nesse sentido, foram realizados vários ensaios de crescimento de cristais de CsI com o dopante Li em várias concentrações molares, por meio da técnica de Bridgman. Vários foram os parâmetros envolvidos no crescimento dos cristais, entre eles, o material de que é feito o cadinho e sua configuração geométrica, limpeza dos materiais, a pureza do material de partida, o perfil térmico do forno e a velocidade de crescimento, foram os mais importantes.

Foram obtidos neste trabalho um total de oito (08) cristais cintiladores inorgânicos em matriz CsI, com os seguintes parâmetros: um cristal CsI puro que serviu como comparação e referência, por possuir muitos dados disponíveis na literatura. Os arranjos experimentais de detecção, emissão de luminescência e transmitância óptica foram ajustados buscando reproduzir os dados de referência da literatura, e mais quatro cristais dopados com o elemento lítio sendo uma unidade para cada concentração expressa em razão molar a seguir, CsI:Li 10^{-4} M, CsI:Li 10^{-3} M, CsI:Li 10^{-2} M e CsI:Li 10^{-1} M. Foram crescidos, também, três (03) cristais para caracterização físico-química.

5.1 Cristais CsI:Li antes e após tratamento térmico e polimento.

Todos cristais apresentaram bom aspecto, com crescimento uniforme seguindo o desenho dos cadinhos e sem deformações ou trincas. A Figura 22 mostra o cristal CsI:Li 10^{-3} M crescido pela técnica de Bridgman vertical, (a) está disposto o cristal em vista superior cortado e polido e na forma bruta com a geometria do cadinho e (b) o mesmo cristal

em vista lateral cortado e polido na geometria adotada para este trabalho nas dimensões de 26 mm de diâmetro e 14 mm de espessura após a etapa de tratamento térmico.

Figura 22 - Cristal cintilador de CsI:Li 10^{-3} M, (a) cristal cortado na geometria adotada para este trabalho, (b) cristal polido e cristal na forma geométrica do cadinho.

(a)

(b)

Fonte: autor da dissertação

5.2 Perfil de temperatura do forno utilizado na técnica de Bridgman vertical para crescimento de cristais.

A Figura 23 mostra a curva obtida do perfil de temperatura do forno. Este procedimento mostrou-se necessário para verificar a simetria do gradiente de temperatura antes e após a região de temperatura máxima do forno. Foi a partir dessa região que se iniciou o crescimento dos cristais.

Figura 23 – Perfil de temperatura do forno utilizado no crescimento de cristais de CsI:Li e CsI puro.

Fonte: autor da dissertação.

A curva característica do perfil de temperatura do forno mostrou comportamento de acordo com o esperado, especialmente nos valores de temperatura próximos à 680°C, e mostrou, também, estabilidade térmica. O termopar e o cadinho de quartzo contendo o sal de CsI e o sal de LiI, não devem encostar nas paredes do interior do forno, durante todo o deslocamento no processo de crescimento de cristais. Este fato pode comprometer a estrutura cristalina do material em crescimento e sua termodinâmica de formação. O deslocamento do cadinho no interior do forno deve ser sempre centralizado, evitando gradientes de temperatura indesejáveis ou impactos mecânicos. O controle rigoroso do processo de deslocamento do cadinho de quartzo no interior do forno, o qual foi efetuado com velocidade

de 1 mm/h, de modo a minimizar possíveis vibrações ou distúrbios mecânicos foram fatores fundamentais para obtenção de cristais com estrutura cristalina adequada.

5.3 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX)

Considerando que as impurezas na rede cristalina podem interferir na qualidade e nas características fotofísicas do cintilador, foi necessário avaliar previamente o material de partida (sal de CsI). Pelos resultados experimentais determinados por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX), apresentados na Tabela 1, verificou-se que não foram detectados elementos em concentrações tais que poderiam constituir fontes de contaminação ou que pudessem afetar a qualidade dos cristais, confirmando a especificação do fabricante.

Tabela 1 - Análise elementar de espectroscopia de raio X por dispersão de energia.

Elemento	% em massa atômica
I	72,665
Cs	27,191
Fe	0,092
Cu	0,062

Fonte: Autor da dissertação.

5.4 Caracterização térmica

A Figura 24 mostra dados de termogravimetria do CsI obtidos conforme programa de aquecimento semelhante ao empregado no forno de crescimento de cristais com o objetivo de eliminar traços de umidade presentes no sal precursor dos detectores de radiação. O programa de temperatura iniciou-se com o aquecimento a uma razão de 50 °C/min da temperatura ambiente até 100 °C e permanência nesta temperatura por 60 min. O passo seguinte constou do aquecimento na mesma taxa até 200 °C seguido de etapa isotérmica de 180 minutos nessa temperatura. Os dados da Figura 24 permitem constatar as condições de conservação do sal, com teor de umidade menor do que 0,1 %.

Figura 24 - Curva termogravimétrica de CsI tal como recebido, obtida sob atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 20 mL/min, para verificação do teor de umidade.

Fonte: autor da dissertação

Técnicas simultâneas TGA-DSC simplificam a interpretação dos resultados. Permitem diferenciar eventos endotérmicos e exotérmicos não associados à perda de massa, como fusão e cristalização, e outros que envolvem variação de massa tal como a degradação.

A Figura 25 ilustra esta afirmação, apresentando curvas termo analíticas de técnicas diferentes obtidas simultaneamente.

Figura 25 - Técnicas simultâneas TGA-DSC

Fonte: autor da dissertação.

As curvas em cor preta representam dados obtidos em atmosfera oxidante de ar sintético, enquanto as curvas em cor vermelha expressam os dados termoanalíticos obtidos em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2). As linhas contínuas, seja preta ou vermelha, correspondem às curvas termogravimétricas de massa de amostra em função da temperatura. Nestas linhas pode-se observar que a amostra é termicamente estável até cerca de 630 °C, dados obtidos considerando-se a taxa de aquecimento de 20 °C/min. A partir desta temperatura é possível observar a perda de massa da amostra devido ao processo de degradação térmica.

As curvas pontilhadas de cores preta e vermelha representam dados de fluxo de calor (W/g) referentes aos ensaios realizados em atmosfera de ar sintético ou N_2 , respectivamente. Novamente, observa-se um comportamento independente da atmosfera do forno, oxidante ou inerte. Assim, pode-se observar que a amostra apresenta pico endotérmico bem definido entre 625 °C e 650 °C, correspondente à fusão do CsI. Por outro lado, a significativa variação da linha base das curvas DSC no sentido endotérmico pode ser associada à perda de massa observada nas curvas TG, devido à variação do calor específico da amostra.

5.5 Análise por Difração de raios X

O resultado da análise de difração de raios X, foi compatível com os padrões de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc), de acordo com microficha 6-311 (IPEN/CNEN-SP), a qual corresponde a estrutura do CsI. O difratograma completo está apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Difratograma completo de raios X do cristal CsI puro

Fonte: autor da dissertação.

A análise de difração de raios-X demonstrou que a rede cristalina do cristal CsI puro crescido pela técnica de Bridgman e utilizando os recursos disponíveis neste trabalho resultou em estrutura cúbica de face centrada. A identificação das fases foi feita por meio de comparação experimental do difratograma de raios-X com o descrito em tabelas do JCPDS (US JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS) [20,73].

5.6 Microscopia óptica

As Figuras 27 e 28 mostram as imagens obtidas em microscópio óptico com aumento de 50X das superfícies dos cristais antes e após polimento com etileno glicol P. A.

Figura 27 – Imagem da superfície do cristal CsI:Li após o corte com a máquina BUEHLER ISOMET Low Speed Saw, a qual utiliza serra de corte de precisão com borda diamantada.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 28 - Imagem da superfície do cristal CsI:Li após polimento utilizando etileno glicol P. A.

Fonte: autor da dissertação.

Na utilização de cristais cintiladores como detectores de radiação, o processo de polimento das faces, é bastante importante para que se possa obter cristais com superfícies planas, isentas de riscos ou orifícios, os quais funcionam como centros espalhadores da radiação [82]. Nesse sentido, foram conduzidos experimentos para obtenção de imagens de uma amostra do cristal de CsI:Li após o corte Figura 27 e após o polimento Figura 28. Observando as duas imagens foi possível notar melhora significativa na superfície do cristal e assim finalizar o processo de polimento.

5.7 Transmissão dos cristais CsI:Li e CsI puro

A transparência de um cristal cintilador é uma característica importante, para uso como detector de radiação, visto que a luz produzida durante o processo de cintilação deve ser transferida de forma eficiente para o fotosensor . Com a finalidade de determinar o grau

de transparência dos cristais crescidos, foram realizados ensaios de transmitância óptica na região espectral de abrangência de 190 nm à 1100 nm. Em todas as amostras dos cristais CsI:Li e CsI puro, a transmitância diminuiu em função do decréscimo do comprimento de onda. A Figura 29 mostra as curvas de transmitância dos cristais de CsI puro e CsI:Li em várias concentrações do elemento dopante lítio.

Figura 29 - Curvas de transmitância em função do comprimento de onda para os cristais CsI puro e CsI:Li com espessuras de 3 mm.

Fonte: autor da dissertação.

A transmitância óptica do cristal CsI puro foi de 80% para comprimento de onda de 1100 nm caindo praticamente ao nível de zero para comprimentos de onda abaixo de 240 nm, cujos valores estão de acordo com a literatura [30,63,72]. O cristal CsI:Li 10^{-4} 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. O cristal CsI:Li 10^{-1} M apresentou a menor transmitância no intervalo de concentração de lítio estudado, com 60 % para comprimento de onda de 1100 nm e 40% para comprimento de onda de 400 nm.

O cristal CsI:Li 10^{-2} M apresentou transmitância óptica de aproximadamente 65% para comprimento de onda de 1100 nm caindo ao nível de zero para comprimentos de onda abaixo de 240 nm. Em comprimentos de onda entre 400 nm a 600 nm, a transmitância óptica variou de 50% a 55%. O intervalo de comprimento de onda de 400 nm à 600 nm é a área de sensibilidade da eficiência quântica dos tubos fotomultiplicadores.

A transmitância óptica do cristal CsI:Br 10^{-3} M foi de aproximadamente 73% para comprimento de onda de 1100 nm e praticamente zero para comprimentos de onda abaixo de 240 nm. No intervalo de comprimento de onda de 400 nm à 600 nm, região de interesse de estudo de intensidade de luminescência, a transmitância óptica variou de 55% à 65%.

Observou-se diminuição significativa da transmitância em relação ao cristal CsI puro à medida que aumenta a concentração de lítio nos cristais crescidos. Perdendo transparência também no comprimento de onda em que produz cintilações. A diminuição dos valores de transmitância nas curvas de CsI:Li, pode ser atribuída a absorbância do Li introduzido na rede cristalina.

5.8 Emissão de Luminescência

Conhecer o comprimento de onda de máxima intensidade de luminescência dos cristais cintiladores é fundamental na seleção do fotosensor mais adequado para montagem de detectores de radiação, isto é, o fotosensor deve ter a região de máxima sensibilidade a mais próxima possível do centro da banda de emissão do cristal. Por sua vez, cada cristal cintilador possui características próprias quanto aos fótons de luz emitidos e 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 de emissão de luminescência do cristal cintilador e a respectiva eficiência quântica do fotosensor.

Os espectros de luminescência em função do comprimento de onda para o cristal CsI puro e os cristais CsI:Li 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M e 10^{-1} M, excitados com radiação gama proveniente de uma fonte de ^{137}Cs , são apresentados na Tabela 2 e mostrados na Figura 30.

Tabela 2 – Contagens para os cristais CsI:Li 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M e 10^{-1} M e puro excitados com radiação gama de uma fonte de ^{137}Cs .

Comprimento de onda (nm)	Contagens CsI puro	Contagens CsI:Li 10^{-4} M	Contagens CsI:Li 10^{-3} M	Contagens CsI:Li 10^{-2} M	Contagens CsI:Li 10^{-1} M
250	640	485	619	600	791
260	598	524	664	639	790
270	740	638	750	739	895
280	770	681	789	744	973
290	780	707	898	864	1092
300	900	755	997	905	1138
310	890	794	1084	1031	1179
320	820	775	1120	1100	1263
330	828	760	1170	1273	1220
340	800	763	1260	1311	1208
350	800	697	1311	1480	1196
360	740	620	1427	1716	1214
370	722	598	1500	1843	1290
380	716	538	1500	1969	1259
390	660	551	1666	2095	1255
400	640	492	1711	2182	1261
410	625	511	1719	2171	1308
420	600	471	1755	2168	1295
430	620	488	1616	2153	1262
440	615	500	1466	1928	1202
450	637	524	1402	1804	1171
460	680	500	1300	1544	1124
470	640	500	1161	1350	1069
480	665	486	1075	1228	966
490	660	480	976	1104	922
500	659	509	892	928	897
510	640	466	692	857	821
520	609	476	714	762	808
530	519	506	670	703	827
540	573	490	637	690	817
550	570	515	617	640	771
560	532	450	644	626	779
570	535	522	562	634	717
580	540	481	627	603	826
590	440	490	592	599	788
600	500	447	578	646	800
610	477	442	545	599	781
620	420	466	523	590	764
630	470	461	547	552	810
640	430	483	580	582	760
650	429	463	543	549	677
660	418	410	504	518	645
670	449	470	555	599	733
680	430	475	546	581	606
690	460	489	551	556	657
700	540	485	558	592	625

Fonte: autor da dissertação

Figura 30 - Espectros de luminescência para os cristais de CsI puro e CsI:Li 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M e 10^{-1} M utilizando radiação gama do ^{137}Cs .

Fonte: autor da dissertação

Como pode ser observado na Figura 30, 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 [19,30,62]. A origem desta luminescência no cristal é atribuída à característica do material em sua forma pura. Como mostra a Figura 30, os espectros de luminescência para os cristais CsI:Li apresentaram picos de máxima emissão luminosa no comprimento de onda próximo de 420 nm para todas as concentrações do elemento dopante. Além de um pico intenso em 420 nm, pico de emissão com intensidade mais baixa próximo de 320 nm foi também observado no espectro de luminescência dos cristais de CsI:Li.

A emissão a 420 nm pode ser atribuída à presença dos íons lítio, 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 Figura 30 o cristal CsI:Li 10^{-2} M foi o que apresentou a maior intensidade de luminescência no intervalo estudado. O cristal CsI:Li 10^{-1} M apresentou uma diminuição

significativa na intensidade luminosa, quando comparado as demais concentrações. Essa diminuição de luminescência pode ser atribuída a saturação da rede cristalina que ocorre quando é ultrapassado a quantidade de elemento dopante que uma rede cristalina pode aceitar.

Comparando os cristais dopados e cristal puro, as mudanças mais significativas foram o aumento expressivo da intensidade de luminescência e o deslocamento do pico dos cristais dopados para comprimento de onda ao redor de 420 nm, na qual encontra-se a região de maior sensibilidade dos tubos fotomultiplicadores bi alcalinos (fotossensor utilizado neste trabalho), apresentando desta forma uma excelente sobreposição entre o espectro de luminescência dos cristais e a eficiência quântica do fotossensor; tornando esses cristais adequados para uso como detectores de radiação.

5.9 Distribuição do dopante lítio no volume cristalino

Para cintiladores destinados a construção de detectores de radiação, é conveniente uma distribuição homogênea dos dopantes em uma vasta região do volume cristalino, visto que a eficiência de emissão de luminescência é dependente dessa homogeneidade.

No decorrer do processo de cristalização a concentração inicial do elemento dopante pode ser modificada originando um gradiente de concentrações diferentes, esse gradiente deve ser um parâmetro de controle de qualidade importante na obtenção de cristais cintiladores [55].

Os resultados da concentração de lítio em 10 regiões do bloco cristalino de CsI:Li 10^{-3} M, obtidos por (ICP OES) são apresentados na Tabela 3 e mostrados na Figura 31.

Tabela 3 - Distribuição da concentração de lítio no volume cristalino

Número da fatia	Concentração de Li em $\mu\text{g.mL}^{-1}$ na solução analítica	Concentração de Li em razão molar no cristal
01	$0,32 \pm 0,02$	3.10^{-3}
02	$0,06 \pm 0,01$	$0,57.10^{-3}$
03	$0,033 \pm 0,001$	$0,3.10^{-3}$
04	$0,037 \pm 0,004$	$0,35.10^{-3}$
05	$0,040 \pm 0,009$	$0,38.10^{-3}$
06	$0,038 \pm 0,007$	$0,36.10^{-3}$
07	$0,034 \pm 0,006$	$0,32.10^{-3}$
08	$0,11 \pm 0,03$	1.10^{-3}
09	$0,15 \pm 0,01$	$1,4.10^{-3}$
10	$1,26 \pm 0,02$	12.10^{-3}

Comentários: Os valores informados referentes a concentração de Li na solução analítica representam o valor médio seguido de desvio padrão de três leituras consecutivas da amostra. Solução analítica composta de 100 mg de amostra do cristal CsI:Li 10^{-3} M solubilizado em meio ácido de 25 mL de HCl 1 M.

Fonte: autor da dissertação

Figura 31 – Distribuição da concentração de lítio no volume cristalino

Fonte: autor da dissertação

Os resultados obtidos da análise por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indicaram uma concentração mais elevada no topo do cristal (fatia 10), com subsequente diminuição na fase inicial do crescimento. Uma considerável uniformidade na concentração de lítio foi encontrada entre a fatia 2 e a fatia 7, como pode ser observado na Figura 31, sendo esta a região do bloco cristalino adequada para uso como detector de radiação. A partir da fatia 9 a concentração de lítio cresce abruptamente e conseqüentemente essa região deve ser desprezada. A região inicial de crescimento, fatia 1, apresentou concentração de lítio um pouco mais elevada, sendo também descartada. O aumento da concentração de lítio na região final do crescimento já era esperado, visto que as impurezas tendem a migrar para a fase final do crescimento devido ao fenômeno de segregação [52,53,54].

Considera-se que o volume cristalino necessita apresentar boa homogeneidade na concentração do dopante, os resultados obtidos mostraram que 70% do cristal é adequado para uso como detector de radiação.

5.10 Resposta dos cristais à radiação gama

A investigação dos cristais quanto ao seu desempenho como detector de radiação gama foi realizada utilizando fontes emissoras com energias no intervalo de 59 keV a 1333 keV. As fontes de radiação foram posicionadas em contato com os cristais. Os espectros foram individualmente obtidos em resposta a excitação gama sofrida pelos cristais nas quatro concentrações produzidas neste trabalho e pelo cristal CsI puro. Foi também investigada a influência da radiação de fundo e do ruído eletrônico. As Figuras 32, 33, 35, 36, 37, 38 e 39 mostram os espectros obtidos na detecção da radiação gama com um único ajuste eletrônico com todos os cristais para fim de comparação sob condições idênticas. A Figura 34 utilizada como parâmetro de referência mostra um espectro gama de uma fonte ^{22}Na obtida com um cristal CsI puro, este espectro retirado da literatura de autoria de Pereira [30]. As Figuras 40 a 44 mostram os espectros de radiação gama obtidos com os cristais CsI:Li 10^{-3} M e CsI:Li 10^{-2} M, onde, em cada espectro foi utilizado um ajuste eletrônico diferente afim da obtenção do melhor desempenho de cada cristal para cada uma das energias que foram submetidos.

Figura 32 - Espectros de detecção obtidos com fonte gama de ^{22}Na comparado com espectro coletado de ruído eletrônico e da radiação de fundo.

Fonte: autor da dissertação

Figura 33 - Espectros de detecção obtidos com o cristal CsI puro utilizando radiação gama proveniente de fontes de ^{241}Am (59 keV), ^{133}Ba (355 keV), ^{60}Co (1173 keV e 1333 keV), ^{137}Cs (662 keV), ^{22}Na (511 keV e 1275 keV).

Fonte: autor da dissertação.

Figura 34 - Espectro de detecção obtido com cristal CsI puro e fonte gama ^{22}Na .

Fonte: [30].

Figura 35 - Espectros de detecção obtidos com os cinco cristais excitados com radiação gama proveniente de fonte ^{241}Am (59 keV).

Fonte: autor da dissertação

Figura 36 - Espectros de detecção obtidos com os cinco cristais excitados com fonte gama ^{133}Ba (355 keV).

Fonte: autor da dissertação

Figura 37 - Espectros de detecção obtidos com os cinco cristais excitados com fonte gama ^{60}Co (1173 keV e 1333 keV).

Fonte: autor da dissertação

Figura 38 - Espectros de detecção obtidos com os cinco cristais excitados com fonte gama ^{137}Cs (662 keV).

Fonte: autor da dissertação

Figura 39 - Espectros de detecção obtidos com os cinco cristais excitados com fonte gama ^{22}Na (511 keV e 1275 keV).

Fonte: autor da dissertação.

Figura 40 - Espectros de detecção obtidos com os cristais CsI:Li 10^{-3} M e CsI:Li 10^{-2} M excitados com fonte gama ^{241}Am e fotomultiplicadora com tensão de operação de 2300 V.

Fonte: Autor da dissertação

Figura 41 – Espectros de detecção obtidos com os cristais CsI:Li 10^{-3} M e CsI:Li 10^{-2} M excitados com fonte gama ^{133}Ba e fotomultiplicadora com tensão de operação de 2300 V.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 42 – Espectros de detecção obtidos com os cristais CsI:Li 10^{-3} M e CsI:Li 10^{-2} M excitados com fonte gama ^{60}Co e fotomultiplicadora com tensão de operação de 2300 V.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 43 – Espectros de detecção obtidos com os cristais CsI:Li 10^{-3} M e CsI:Li 10^{-2} M excitados com fonte gama ^{137}Cs e fotomultiplicadora com tensão de operação de 2300 V.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 44 – Espectros de detecção obtidos com os cristais CsI puro, CsI:Li 10^{-3} M e CsI:Li 10^{-2} M excitados com fonte gama ^{22}Na e fotomultiplicadora com tensão de operação de 2300 V.

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 32 é mostrado o espectro obtido com a fonte gama de ^{22}Na comparado com o ruído eletrônico e a radiação de fundo. Pode-se notar o superior volume de contagens obtidas com a fonte de ^{22}Na em relação as contagens de radiação de fundo e ruído eletrônico. Tal comparação é necessária para assegurar que as interferências de ruído e de radiação de fundo não influenciam de maneira significativa nos ensaios deste arranjo detector.

A Figura 33, mostra espectros de detecção do cristal CsI puro excitado com as cinco fontes de radiação gama utilizadas neste trabalho, este ensaio buscou situar o arranjo eletrônico num parâmetro de reprodutibilidade de ensaios e espectros encontrados na literatura, dentre eles o da Figura 34, de autoria de Pereira [30]. Pode-se afirmar que foi alcançado o resultado de um espectro com comportamento condizente quanto ao desempenho dos cristal CsI puro encontrado na literatura, tendo em vista que o cristal não possui característica para ser utilizado como espectrômetro por não possuir boa resolução se comparado aos cristais de iodeto de cério dopado com tálio CsI:Tl [72,73]. Apesar da baixa resolução dos espectros obtidos por este cristal com este arranjo eletrônico, foi possível

verificar que o mesmo apresenta boa distinção em energia, dispondo-a em diferentes canais, como ^{241}Am (59 keV) nos primeiros 300 canais e posicionando o ^{60}Co (1173 keV e 1333 keV) entre os canais 3100 e 3500. Foi possível, também, distinguir com clareza os dois picos de energia característicos do ^{22}Na (511 keV e 1275 keV) em diferentes canais dado a diferença de energia de suas duas emissões.

A adição do dopante lítio nos cristais de CsI, influenciou significativamente seu comportamento como detector gama. Nas Figuras 35 a 39 pode-se observar que a altura de pulso é dependente da concentração de Li. Considerando que a captação dos dados foi realizada num mesmo arranjo, nas mesmas condições e com um mesmo ajuste eletrônico. Pode-se notar que, à medida que a energia da fonte emissora gama aumenta, os espectros mudam para canais que correspondem a energias mais altas. Portanto, a detecção com esses cristais tem a característica de detector proporcional.

Os cristais CsI:Li 10^{-3} M e 10^{-2} M apresentaram melhor resultado de altura de pulso quando comparados ao CsI puro. A altura de pulso é consequente a quantidade de luz produzida no cristal resultante da energia incidente.

Nas Figuras 35 a 39, pode-se notar que o cristal CsI:Li 10^{-4} M, o de menor concentração neste trabalho, tende a seguir o mesmo comportamento do cristal CsI puro. Isto indica que essa quantidade de adição de dopante não é o suficiente para alterar significativamente as características da matriz CsI. Em todos espectros obtidos com este cristal é notável a tendência de os picos coincidirem no mesmo intervalo de canais que os espectros obtidos com o cristal de CsI puro.

Os cristais de CsI:Li 10^{-3} e 10^{-2} M, apresentaram comportamento diferente do cristal CsI puro. Nas Figuras 35 a 39 não é possível afirmar a existência, mas só a tendência a formação de picos, ainda assim apresentaram diferenças entre espectros de diferentes energias e fontes radioativas.

O cristal de CsI:Li 10^{-1} M, possui a maior concentração do elemento dopante lítio dentre os cristais trabalhados, também apresenta distinto comportamento comparado aos demais cristais utilizados. Quando excitado com ^{241}Am (59 keV), Figura 35, produziu número de contagens reduzido. Quando excitado com ^{133}Ba (355 keV), ^{137}Cs (662 keV),

^{60}Co (1173 keV e 1333 keV), ^{22}Na (511 keV e 1275 keV), Figuras 36 a 39, percebe-se um volume de contagens significativo tanto quanto as contagens dos demais cristais. Tal constatação sugere que o cristal CsI:Li 10^{-1} M perdeu sensibilidade na detecção de emissões radioativas de menor energia, mas continuou a detectar as emissões de energia maior.

As Figuras 40 a 44 mostram espectros gama obtidos com ajustes eletrônicos diferentes para os cristais CsI:Li 10^{-3} M e CsI:Li 10^{-2} M. Os diferentes ajustes foram realizados para a verificação do melhor desempenho de cada um dos três cristais com cada uma das cinco diferentes fontes gama. Esse segundo método de avaliação foi necessário devido aos resultados pouco conclusivos apresentados por estes cristais como mostrado nas Figuras 35 a 39. Nesta configuração pode-se notar que os dois cristais apresentaram espectros melhor definidos tendo o cristal CsI:Li 10^{-2} M espectros de detecção bastante próximo do formato referência apresentado pelo cristal CsI puro como mostrados nas Figuras 35 a 39.

5.11 Resposta dos cristais à radiação alfa

As Figuras 45 e 46 mostram os espectros de detecção alfa oriunda de uma fonte não selada de ^{241}Am obtidos com os cristais CsI puro, CsI:Li 10^{-4} M, CsI:Li 10^{-3} M, CsI:Li 10^{-2} M e CsI:Li 10^{-1} M. Foi também investigada a influência da radiação de fundo e do ruído eletrônico para este arranjo experimental. O estudo da sensibilidade dos cristais a radiação alfa se faz necessário devido a interação do elemento dopante lítio com nêutrons ocorrer por meio da reação n alfa.

Figura 45 - Espectros de detecção obtidos com fonte alfa ^{241}Am comparado com espectro coletado do ruído eletrônico e da radiação de fundo.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 46 - Espectros de detecção obtidos com os cinco cristais excitados com radiação alfa de uma fonte ^{241}Am .

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 45 é mostrado o espectro obtido com a fonte alfa de ^{241}Am comparado com o ruído eletrônico e a radiação de fundo. Pode-se notar o superior número de contagens obtidas com a fonte radioativa ^{241}Am em relação as contagens de radiação de fundo e ruído eletrônico. Pode-se então afirmar que não há interferências de ruído e de radiação de fundo significativas neste arranjo detector.

A Figura 46 mostra os espectros de radiação alfa obtidos com os cristais CsI puro, CsI:Li 10^{-4} M, CsI:Li 10^{-3} M, CsI:Li 10^{-2} M e CsI:Li 10^{-1} M. Os cinco espectros foram obtidos com as mesmas configurações do arranjo detector com o intuito de comparar o desempenho dos cristais. De acordo com a Figura 46 é possível afirmar que a sensibilidade a radiação alfa e, ou, a produção de luz aumenta de acordo com o também aumento da carga do elemento dopante lítio.

5.12 Resposta dos cristais à radiação de nêutrons

O estudo do desempenho dos cristais excitados com radiação de nêutrons foi realizado com uma fonte de AmBe que possui energia variável de 1 MeV a 12 MeV. Os espectros foram obtidos individualmente com a fonte emissora de nêutrons posicionada a 7 cm dos cristais. Foi investigada, também, a influência do ruído eletrônico e da radiação de fundo para este arranjo.

Figura - 47 Espectros de detecção obtidos com fonte de nêutrons AmBe comparado com espectro coletado do ruído eletrônico junto da radiação de fundo com cristal CsI:Li 10^{-2} M.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 48 - Espectros de detecção obtidos com os cinco cristais excitados com fonte de nêutrons de AmBe.

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 47 dispõe a comparação entre o volume de contagens obtidas com o cristal CsI:Li 10^{-2} M quando excitado com radiação de nêutrons, e as contagens obtidas da radiação de fundo e ruído eletrônico. Pode-se notar um volume superior de contagens provenientes da resposta do cristal a excitação de nêutrons, constatando que o arranjo adotado para estes ensaios não sofreu interferência significativa dos efeitos citados.

A Figura 48 mostra os espectros de resposta dos cristais com concentrações 10^{-4} M à 10^{-1} M e o cristal puro, quando excitados com nêutrons. O cristal de CsI puro apresentou resposta com significativo número de contagens e com a tendência a formação de um pico entre os canais 1800 e 2200. O cristal CsI:Li 10^{-4} M, com menor concentração de dopante, assim como na comparação com a excitação com radiação gama, apresenta um comportamento que muito se assemelha ao cristal de CsI puro.

Os cristais de CsI:Li 10^{-2} M e 10^{-3} M apresentam espectros de detecção com um volume de contagens superior aos demais cristais, comportamento oposto ao apresentado nas comparações com fontes radioativas gama. A significativa melhora de detecção pode ser atribuída a capacidade que o elemento dopante lítio possui de interagir com nêutrons, justificado por sua alta secção de choque de absorção (640 barns) [8]. Isso demonstra que os

cristais de CsI dopados com lítio podem ser explorados em arranjos para detecção de nêutrons em campo misto pois o mesmo não sofrerá interferência significativa de radiação gama, podendo proporcionar a detecção de nêutrons mais seguramente.

O cristal CsI:Li 10^{-1} M apresenta o menor volume de contagens, com pouca resposta a interação com nêutrons ainda que o mesmo possua a maior quantidade do elemento dopante lítio. O comportamento inferior no desempenho de detecção de nêutrons, pode ser atribuído a saturação da rede cristalina devido a quantidade de dopante. A estrutura cristalina, assim como observado na literatura, incorpora somente uma determinada quantidade de dopantes [53,54].

6. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido buscou avaliar e otimizar o método de obtenção do cintilador em matriz CsI dopado com lítio, visando os aspectos relevantes para a utilização como detector de radiação.

A técnica de Bridgman vertical utilizada neste trabalho, mostrou-se adequada para o crescimento de cristais de CsI puro e CsI dopados com lítio.

A análise do sal de partida por termogravimetria apresentou baixo teor de umidade, permitindo assim, com esse resultado, otimizar o processo de desumidificação e purificação do sal de partida.

A metodologia de polimento das superfícies dos cristais adotada neste trabalho mostrou-se satisfatória por meio das imagens obtidas por microscopia eletrônica.

A adição de Li à matriz CsI resultou em cristais com resultados promissores, quando excitados com radiação gama, alfa e radiação de nêutrons. Os cristais mostraram sensibilidade no intervalo de energia de 59 keV a 1333 keV e sensibilidade a nêutrons rápidos e térmicos.

Os cristais crescidos apresentaram qualidades ópticas apropriadas, apresentando diminuição no valor da transmitância à medida que aumenta a concentração do elemento dopante, evidenciando a incorporação do Li na matriz CsI. O cristal CsI:Li com concentração mais elevada, 10^{-1} M, exibiu um decréscimo significativo na transmitância quando comparado ao cristal CsI puro.

Os espectros de luminescência com pico de máxima emissão em 420 nm apresentaram boa sobreposição com o espectro de eficiência quântica das fotomultiplicadoras bi alcalinas, fotosensor utilizado neste trabalho, o que demonstra a viabilidade de utilização dos cristais de CsI:Li como detectores de radiação.

A análise da concentração do dopante em dez (10) fatias com fração molar 10^{-3} mostrou que 70% do volume cristalino apresentou homogeneidade de concentração do

dopante lítio. A distribuição do lítio no volume cristalino, apresentou comportamento adequado, com concentração maior no início do processo de crescimento, mantendo-se praticamente uniforme entre as fatias 2 e 7, e com aumento significativo do dopante no final do crescimento.

O resultado da análise de difração de raios-X mostrou uma estrutura compatível com o padrão cristalino cúbico de face centrada (cfc).

Os cristais de CsI:Li com concentração 10^{-3} M e 10^{-2} M apresentaram a melhor altura de pulso quando excitados com radiação gama.

O cristal de CsI:Li 10^{-1} M apresentou melhor detecção à radiação alfa.

Os cristais de CsI:Li 10^{-3} M e 10^{-2} M apresentaram melhor detecção à radiação de nêutrons no intervalo de concentração do dopante Li estudado.

No nosso ambiente de trabalho os cristais CsI:Li poderão ser utilizados como detectores de nêutrons e como dosímetros pessoais, para trabalhadores no reator de pesquisa nuclear IEA-R1 e IPEN/MB-01.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIMA, R. S.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F.; Raios-X: Fascinação medo e ciência. *QUIMICA NOVA*, V. 32, p. 263-270, 2010.
- [2] RUTHERFORD, E.; *The collected papers of Lord Rutherford of Nelson*. v. 3, 1. ed. Londres: Routledge, 2014.
- [3] KNOLL, G. F.; *Radiation detection and measurement*. Nova Iorque: Willey, 1999.
- [4] TSOULFANIDIS, N.; *Measurement and detection of radiation*. Nova Iorque: Harper & Row, 1983.
- [5] MILBRATH, B. D.; PEURRUNG, A. J.; BLISS, M.; WEBER, W. J.; Radiation detector materials: An overview. *Journal of Materials Research*. v. 23, p. 2561-2581, 2008.
- [6] YANAGIDA, T.; *Inorganic scintillating materials and scintillation detectors. Proceedings of the Japan Academy – Series B physical and Biological Sciences*. v. 94. p. 75-97, 2018. Suplemento 2.
- [7] TAHUATA, L.; SALATI, I. P. A.; DI PRINZIO, M. A. R. R.; Radio proteção e dosimetria: Fundamentos. 9. rev. Rio de Janeiro: IRD-CNEN. 2013. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/073/45073465.pdf>. Acesso em 10 mai. 2019.
- [8] ZAMBONI, C. B.; Fundamentos da física de nêutrons. São Paulo: Livraria da física. 2007.
- [9] PEREIRA, M. C. C.; MADI FILHO, T.; CARDENAS, N.; PATRICIO, J.; Inorganic cintillation crystals for neutron detection. In ANIMA, 3rd, June 23-27, 2013, Marseille, France. Disponível em: <<https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=SingleRecord&RN=46071437>>. Acesso em: mai. 2019.
- [10] ATKINS, P.; DE PAULA, J.; Físico-química 1. 10. ed. São Paulo: LTC, 2017.
- [11] MAYER, M.; BLISS, M.; Optimization of lithium-glass fibers with lithium depleted coating for neutron detection. *Nuclear Inst. And Methods in Physics Research*. v. 930, p. 37-41, 2019.
- [12] TOMAZ, L. F.; MADI FILHO, T.; BERRETTA, J. R.; PEREIRA, M. C. C.; Growth and optics characteristics of the CsI:Li scintillator crystal for use as radiation detector. In: International Atlantic Conference, Oct. 21 to oct 25, 2019, Santos, SP
- [13] CALLISTER, W. D.; Ciência e engenharia de materiais: uma introdução, New Jersey, NY: John Wiley & Sons, 2002.
- [14] GARCIA, A.; Solidificação: fundamentos e aplicações, São Paulo: Editora Unicamp, 2001.
- [15] BRIDIGMAN, P. W.; Crystal growth process, *American Academy of Arts and Sciences*, v. 60. p. 295-300, 1925
- [16] OLIVEIRA, I. B.; Desenvolvimento do cristal semicondutor de brometo de tálio para aplicações como detector de radiação e fotodetector. 2006. 114 p. Tese (Doutorado em tecnologia nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- [17] MARGUILIES, M.; WITOMSKI, P.; DUFFAR, T.; Optimization of Bridgman crystal growth process. *Journal of Crystal Growth*, v. 266, p. 175-181, 2004.
- [18] BRICE, J. C.; Crystal growth process. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1986.
- [19] TILLEY, R. J. D.; Crystals and crystal structures. Chichester: John Wiley and Sons, 2006.
- [20] PEREIRA, M. C. C.; Desenvolvimento de cristais baseados em iodeto de cério para aplicação como detectores de radiação. 2006. 116 p. Tese (Doutorado em tecnologia nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [21] DUJARDIN, C.; AUFRAY, E.; COURCHESNE, E. B.; DORENBOS, P.; LECOQ, P.; NIKL, M.; VASIL'EV, A. N.; YOSHIKAWA, A.; ZHU, Y. R.; Needs, trends, and advances in inorganic scintillators. *IEEE Transcriptions on Nuclear Science*. v. 65, p. 1977-1995, 2018.
- [22] MADI FILHO, T.; PEREIRA, M. C. C.; BERRETTA, J. R.; CARDENAS, J. P. N.; Study of a Li doped CsI scintillator crystal as a neutron detector. *Brazilian Meeting on Nuclear Physics*, 37th, Sep. 8-12, Maresias, SP: BR. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/25770/21676.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: mai. 2019.
- [23] MARTINS, R. A.; Como Becquerel não descobriu a radioatividade. Caderno Catarinense de Ensino de Física, v. 7, p. 27-45, 1990.
- [24] OKUNO, E.; Radiação: efeitos riscos e benefícios. 2. ed. São Paulo: Oficina de textos, 2018.
- [25] PODGORSK, E. B.; Radiation oncology physics: a handbook for teachers and students. Vienna: IAEA, 2005.
- [26] OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M.; Física das radiações. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.
- [27] NOUAILHETAS, Y.; ALMEIDA, C. E. B.; PESTANA, S.; Radiações ionizantes e a vida. Rio de Janeiro: CENEN, 2016.
- [28] ATTIX, F. H.; Introduction to radiological physics and radiation dosimetry. Weinheim: Wiley-VCH, 1991.
- [29] ANDREO, P.; BURNS, D. T.; NAHUM, A. E.; SEUNTJENS, J.; ATTIX, F. H.; Fundamentals of ionizing radiation dosimetry. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- [30] PEREIRA, M. C. C.; Desenvolvimento e caracterização do cristal cintilador de CsI(Tl) utilizado como detector de radiação. 1997. 90 p. Dissertação (Mestrado em tecnologia nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [31] GONÇALVES, O. L.; FEDERICO, C. A.; Física de nêutrons. Em: Escola avançada de energia nuclear, 5a, Jun. 25-30, 2012, São Paulo, SP: BR. Disponível em: <<http://eaen.ipen.br/fn13.pdf>>. Acesso em: mai. 2019
- [32] EISBERG, R.; RESNICK, R.; Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. 9 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1994.

- [33] BARROSO, P.; Introdução a física nuclear e de partículas elementares. São Cristovão: CESAD, 2012. Disponível em:
<http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalogo/10252431032014Introducao_a_Fisica_Nuclear_e_de_Partículas_Elementares_aula01.pdf>. Acesso em: 18 mai. 2019.
- [34] CHUNG, K. C.; Introdução à física nuclear. Rio de Janeiro: EDUERJ, 2001.
- [35] MENEZES, D. P.; Introdução à física nuclear e de partículas elementares. Florianópolis: EDUFSC, 2002.
- [36] OLIVEIRA, I. B.; HAMADA, M. M.; MADI FILHO, T.; Development of a gamma and nêutron detector using TlBr crystal. In: International Atlantic Conference, sep. 30 to oct 05, 2007, Santos, SP
- [37] SÁ, J. R.; ANJOS, R. M.; CARDOSO, R. P.; MUNIZ, M. C.; CID, A. S.; LACERDA, T. C.; Interação das físicas das radiações com o cotidiano: uma prática multidisciplinar para o ensino de física. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 39, 2017. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172017000100603#B1>. Acesso em: maio 2019.
- [38] COSTA, F. E.; Desenvolvimento de sondas cirúrgicas radio guiadas com semicondutores de TlBr e com cristais cintiladores de CsI(Tl). 2001. 121 p. Tese (Doutorado em tecnologia nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [39] KALLMANN, H. P.; SPRUCH, G. M.; Luminescence of organic and inorganic materials. Whitefish: LLC, 2013.
- [40] HOFSTADTER, R.; Alkali halide scintillation counters. American Physical Society, New Jersey: 1948
- [41] BIRKS, J. B.; The theory and practice of scintillation counting. New York: Pergamon, 1964.
- [42] TEDESCO, J. C. G.; Caracterização dos monocristais $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6\text{:Cr}^{3+}$ e $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6\text{:Fe}^{3+}$ por meio de ressonância paramagnética eletrônica. 2006. 126 p. Dissertação (Mestrado em física) Instituto de física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [43] PEDRO, S. S.; Propriedades ópticas, magnéticas e estruturais de monocristais $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ dopados com cromo trivalente. Tese (Doutorado em física) Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- [44] DOTY, F. P.; ZHOU, X.; YANG, P.; RODRIGUEZ, M. A.; *Elpasolites scintillators*. California (USA): Sandia National Laboratories. Dec. 2012.
- [45] YANAGIDA, T.; YOSHIKAWA, A.; YOKOTA, Y.; MAEO, S.; KAWAGUSHI, N.; ISHIZU, S.; Crystal growth, optical properties, and alpha-ray responses of Ce doped LiCaAlF_6 for different Ce concentration. *Journal of Optical Materials*, v. 32, p. 311-314, 2009.
- [46] YANAGIDA, T.; KAWAGUSHI, N.; FUGIMOTO, Y.; FUKUDA, K.; YOKOTA, Y.; YAMAZAKI, A.; Basic study of europium doped LiCaAlF_6 scintillator and its capability for thermal neutron imaging application. *Journal of Optical Materials*, v. 33, p. 1243-1247, 2011.
- [47] KLIEMT, K.; KRELLNER, C.; Crystal growth by Bridgman and Czochralski method of the ferromagnetic quantum critical material YbNi_4P_2 . *Journal of Crystal Growth*, v. 451, p 87-94, 2016.

- [48] LIMA, C. A.; Avaliação da performance dos detectores de iodeto de sódio NaI(Tl) em centrais nucleares. 2006, 80 p. Dissertação (Mestrado em engenharia nuclear). Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.
- [49] REBROVA, N. V.; GRIPPA, A. Yu.; PUSHAK, A. S.; GORBACHEVA, T. E.; PEDASH, V. Yu.; MALYY, T. S.; ANDRYUSHCHENKO, L. A.; VITOVSKYY, V. V.; CHERGINETS, V. L.; Scintillation properties of a large diameter CsCaBr₃:5%Eu²⁺ crystal. *Nuclear Inst. And Methods in Physics Research*. v. 927, p. 214-218, 2019.
- [50] MONTANHEIRO, M. N. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; PINTO, F. A.; Introdução à espectrometria gama. Boletim Didático nº 021, 1977, 37 p., Piracicaba, SP.
- [51] ANDRETA, J. P.; Cristalização: teoria e prática. São Carlos: IFSC-USP, 1999.
- [52] CALLEN, H. B.; Thermodynamics and an introduction to thermostatistics, 2. Ed. New Jersey: Wiley and Sons, 1985.
- [53] FLEMINGS, M. C.; Solidification processing: materials science and engineering. New York: Mac Graw-Hill, 1974.
- [54] OSVIENKO, D. E.; Crystal growth and properties. v. 2, New York: Springer-Verlag, 1980.
- [55] OLIVEIRA, I. B.; Desenvolvimento e caracterização do detector semicondutor de iodeto de chumbo. 2001. 94 p. Dissertação (Mestrado em tecnologia nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [56] CHEN, H.; GE, C.; LI, R. WANG, J.; WU, C.; ZENG, X.; Growth of lead molybdate crystals by vertical Bridgman method. *Bulletin of Materials Science*. v. 6, p. 555-560, 2005.
- [57] COUTO, M. S.; Escola de verão em crescimento de cristais: apostila 1. *Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais*, São Paulo, 1997.
- [58] PUSHAK, A.; VITOVSKYY, V.; VOLOSHINOVSKII, A.; SAVCHYN, P.; ANTONYAK, O.; DEMKIV, T.; DUCYUK, Y.; MYAGKOTA, S.; GEKTIN, A.; Luminescent properties of BaCl₂-Eu microcrystals embedded in a CsI matrix. *Radiation Measurements*. v. 65, p.402-406, 2013.
- [59] SEANGKAEW, P.; SONORPIM, S.; JITPUKDEE, M.; CHEEWAJAROEN, K.; YENCHAI, C.; THONG-ARAN, D.; YORDSIRI, V.; THANACHAYANONT, C.; NUNTAWONG, N.; Impact of precursor purity on optical properties and radiation detection of CsI:Tl scintillators. *Applied Physics A*. v. 122, p. 729, 2016.
- [60] WU, Y.; REN, G.; NIKL, M.; CHEN, X.; DING, D.; LI, H.; PAN, S.; YANG, F.; CsI:Tl⁺, Yb²⁺ : ultra-high light yield scintillator with reduced afterglow. *CrystEngComm*. v. 16, p. 3312-3317, 2014.
- [61] MIKHAILIK, V. B.; KAPUSTYANYK, V.; TSYBULSKYI, V.; RUDYK, V.; KRAUS, H.; Luminescence and scintillation properties of CsI: A potential cryogenic scintillator. *Physics Status Solid Basic*. v. 4, p. 804-810, 2015
- [62] PEREIRA, M. C. C.; HAMADA, M. M.; MADI FILHO, T.; MESQUITA, C. H.; Estudo do tempo de decaimento, resolução energética, transmitância e luminescência em cristais de iodeto de cério dopados com tálio [CsI(Tl)]. 1999. Disponível em: <
<http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/13591/04877.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>.
 Acesso em: jun. 2019.

- [63] CORTESE, V. C.; PEREIRA, M.C. C.; HAMADA, M. M.; Crescimento de cristais baseados em iodeto de cézio (CsI) para aplicação como detector de radiação. In: International Atlantic Conference, Aug. 28 to Sep. 28, 2005, Santos, SP.
- [64] GARAPIN, Y. V.; GUD, Y. Z.; PAVLIK, V. V.; Peculiarities of the defect formation mechanism in CsI-Ba and CsI-Cd single crystals. *Ukrainian Physics Journal*, v. 47, p. 763-768, 2002.
<<https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=SingleRecord&RN=34010634>>. Acesso em 03 jun. 2019
- [65] ZANG, Z.; ZHAO, Q.; LI, Y.; OUYANG, X.; Electronic structure and optical properties of CsI, CsI(Ag), and CsI(Tl). *Journal of the Korean Physical Society*. v. 68, p. 1069-1074, 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.3938%2Fjkps.68.1069>>. Acesso em: 02 jun. 2019.
- [66] BATISTA, N. Q.; SANTOS, R. A.; PEREIRA, M. C. C.: Crescimento e caracterização do cristal CsI:Br para uso como detector de radiação. In: International Atlantic Conference, out. 4-9, 2015, São Paulo, SP: (BR)
- [67] PEREIRA, M. C. C.; MADI FILHO, T.; BERRETTA, J. R.; TOMAZ, L. F.; PINTO, M. C.; Characteristics of Pb²⁺ doped CsI matriz under gamma and neutron excitations. In: International Atlantic Conference, out. 22-27, Belo Horizonte, MG: (BR). Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/28299/24134.pdf?sequence=1&isAllowed=>>>. Acesso em: jun. 2014.
- [68] AMSLER, C.; GROGLER, D.; FOFFRAIN, W.; LINDELOF, D.; MARCHESOTTI, M.; NIERDEBERGUER, P.; PRUYS, H.; REGENFUS, C.; RIEDLER, P.; ROTONDI, A.; Temperature dependence of pure CsI: scintillation light yield and decay time. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.*, v. A480, p.494-500, 2002.
- [69] HAMADA, M. M.; NUNOYA, Y.; KUBOTA, S.; SAKURAGI, S.; Suppression of the slow emission component in pure CsI by heat treatment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* V. A 365, p. 98-103. 1995.
- [70] KESZTHELYI, S. L.; HREHUSS, G.; Oscillation response function and decay time of CsI(Na) to charged particles. v. 68, p. 9-12, 1969.
- [71] PEREIRA, M. C. C.; HAMADA, M. M.; Estudo das características ópticas e cintiladoras do cristal CsI ativado com bromo crescido pela técnica de Bridgman. *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, v. 4, p. 1264-1267, 2002.
- [72] PEREIRA, M. C. C.; COSTA, F. E.; HAMADA, M. M.; Influência da concentração do ativador tálio nas características de cintilação do cristal de CsI(Tl). São Paulo (Brasil): Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. jun. 2004.
- [73] PEREIRA, M. C. C.; MADI FILHO, T.; BERRETTA, J. R.; MESQUITA, C. H.; Characteristics of the CsI:Tl Scintillator Crystal for X-Ray Imaging Applications. *Journal of Materials Sciences and Applications*, v. 9, p. 268-280, 2018.
- [74] SLAUGHTER, D. M.; STUART, C. R.; KLAASS, R. F.; MERRILL, D. B.; Performance of large lithium-gadolinium-borate scintillator. *IEEE Transcriptions on Nuclear Science*. v. 63, p. 1650-1658, 2016.

- [75] YANG, K.; MENGE, P. R.; Li co-doped NaI:Tl (NaIL) – A large volume neutron-gamma scintillator with exceptional pulse shape discrimination. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. v. 64, p. 2406-2413, 2017
- [76] IONASHIRO, M.; Fundamentos da Termogravimetria e análise térmica diferencial. 2 ed. São Paulo: Giz Editorial, 2014.
- [77] ABURAYA, J.; ADEDD, N.; TABACNICKS, RIZUTO, M. A.; BARBOSA, M.; X-ray production yield in standardized thik target pixe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. v. 249, 2006.
- [78] BRANDON, D.; KAPLAN, W. D.; Microstructural characterization of materials, 2nd edition. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008.
- [79] KITTEL, C.; Introduction to solid state physics. 7 ed. New York, NY: John Wiley, 1996.
- [80] FILHO. H. D. F.; LOPES, G. A. C.; Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de difração de raio X. Estação Científica – Universidade Federal do Amapá. Disponível em <https://periodicos.unifap.br/index.php/estacao/article/viewFile/1127/henriquev3n1.pdf>> acesso em 20 de Julho de 2019
- [81] DEB, S. B.; NAGAR, B. K.; SAXENA, M. K.; RAMAKUMAR, K. L.; Chemical characterization of materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. Bhabha Atomic Research Centre. Mumbai: India 2009. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/101/40101932.pdf?r=1&r=1> acesso em 20 de Julho de 2019
- [82] OLIVEIRA, I. B.; COSTA, F. E.; KIYOHARA, P. K.; HAMADA, M. M.; Influence of crystalline surface quality on TlBr radiation detector performance. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. v. 52, p. 2058-2062, 2005

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.