

Caracterização da Radioluminescência e da Termoluminescência do CdWO_4

S.M.V. Novais, R.S. da Silva, Z.S. Macedo

Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

suellenvaleriano@yahoo.com.br

Medidas de radioluminescência e termoluminescência foram realizadas em pó cerâmico de CdWO_4 , um cintilador de ótimas características para aplicação em medicina nuclear e tomografia computadorizada. A fim de analisar a influência do grau de pureza dos reagentes nesses processos, duas amostras diferentes foram produzidas. Como esperado, a termoluminescência mostrou-se consideravelmente mais sensível à concentração de impurezas, principalmente na região entre 75 e 300 K. À temperatura ambiente, a radioluminescência das duas amostras apresentou praticamente a mesma intensidade.

Palavras-chave: CdWO_4 , radioluminescência, termoluminescência.

Radioluminescence and thermoluminescence measurements were performed on CdWO_4 ceramic powder, a scintillator with excellent features for application in nuclear medicine and computed tomography. In order to study the influence of the precursors purity, two samples were produced. As expected, thermoluminescence was several times more sensitive to impurity concentration, mainly in the region between 75 and 300 K. At room temperature, the radioluminescence of both samples exhibited almost the same intensity.

Keywords: CdWO_4 , radioluminescence, thermoluminescence.

1) INTRODUÇÃO

O tungstato de cádmio (CdWO_4 – CWO) é um cintilador de estrutura cristalina monoclinica do tipo wolframita. Sua luminescência é intrínseca, atribuída à aniquilação de éxcitons auto-armadilhados que formam os complexos $(\text{WO}_6)^{6-}$, apresentando máximo de emissão em 2,5 eV. As principais características desse material são a alta eficiência na detecção de raios X e γ , natureza não higroscópica e resistência à radiação. O conjunto dessas qualidades torna o CWO uma excelente opção para registro de radiação ionizante em aplicações como gamagrafia, medicina nuclear e tomografia computadorizada [1,2,3].

Quando radiação de alta energia interage com a rede cristalina, ocorre a formação de um grande número de pares elétron-buraco através da excitação dos átomos ou moléculas constituintes. Esses elétrons e buracos migram pelo material havendo duas possibilidades: (i) se recombinarem e a energia ser transferida para íons luminescentes; (ii) serem armadilhados em defeitos pontuais da rede.

No primeiro caso, os íons luminescentes que foram promovidos para um estado excitado retornam ao estado fundamental emitindo luz visível, sendo este processo denominado radioluminescência (RL). No segundo, o desarmadilhamento do portador de carga (com posterior recombinação e emissão de luz) pode ser conseguido com o aquecimento da amostra. O processo de emissão de luz termicamente estimulada por um material que tenha sido previamente irradiado é chamado de termoluminescência (TL). As técnicas de RL e TL são, por isso, complementares na caracterização de materiais cintiladores.

Neste trabalho, a RL e a TL do CdWO_4 foram caracterizadas para duas amostras de pós cerâmicos de graus de pureza diferentes.

2) MATERIAIS E MÉTODOS

CdWO_4 na forma de pó cerâmico foi produzido via síntese de estado sólido. Óxidos de cádmio e de tungstênio, em proporção estequiométrica, foram homogeneizados em almofariz e calcinados em forno de atmosfera aberta a 600 °C por 3 h. Para obter fase cristalina única, foi necessário repetir esse procedimento três vezes. Duas amostras diferentes foram sintetizadas e classificadas de acordo com o grau de pureza dos reagentes utilizados (Tabela 1).

Tabela 1: Descrição dos reagentes usados para a síntese das diferentes amostras de $CdWO_4$

	CdO	WO_3
Amostra 3N	Vetec, 3N	Fluka, 3N
Amostra 4N	Sigma-Aldrich, 4N	Sigma-Aldrich, 4N

As medidas de Difratomia de Raios X (DRX) (Rigaku RINT 2000/PC) foram realizadas usando a radiação $K\alpha$ do Cu, em modo *step scan*, intervalo de 2θ entre 5 e 80 °, passo de 0,02 ° e tempo de aquisição de 10 s.

A RL foi medida a temperatura ambiente para comprimentos de onda de emissão entre 300 e 1100 nm, usando feixe de raios X de 10,5 keV, disponível no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron de Campinas (LNLS - Campinas).

Para a TL, as amostras foram previamente irradiadas por luz UV (300-370 nm) durante 1 h a 17 K. A curva de emissão foi então medida entre 17 e 450 K, com taxa de aquecimento linear de 20 K/min.

3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de difratometria de raios X (Figuras 1 e 2) foram analisados usando o método de Rietveld (Software Fullprof [4]) e confirmaram a formação da fase cristalina desejada após três calcinações. Os resultados do refinamento estrutural estão em boa concordância com os valores teóricos [5] e são apresentados na Tabela 2.

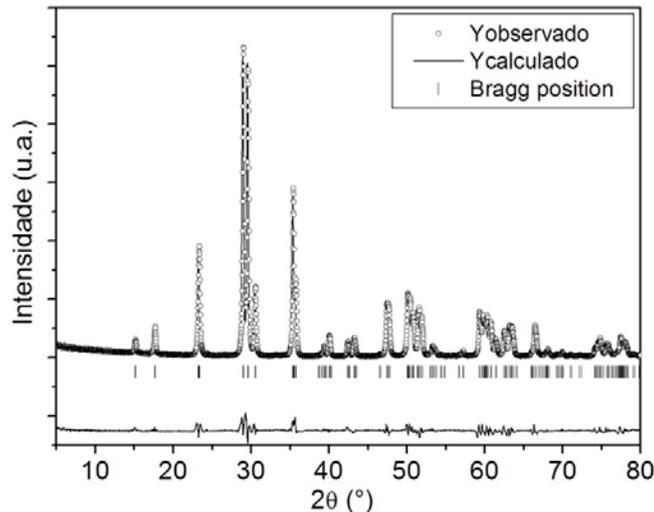


Figura 1: Refinamento do difratograma da amostra 3N calcinada 3 vezes. Na parte inferior é mostrada a diferença $Y_{observado} - Y_{calculado}$.

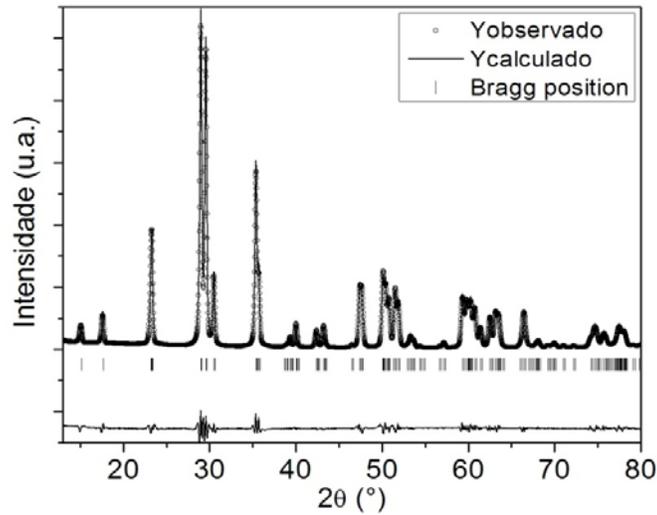


Figura 2: Refinamento do difratograma da amostra 4N calcinada 3 vezes. Na parte inferior é mostrada a diferença $Y_{\text{observado}} - Y_{\text{calculado}}$.

Tabela 2: Resultados do refinamento estrutural usando o método de Rietveld

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	R_{Bragg}
<i>Amostra 3N</i>	5,028	5,856	5,075	91,533	4,82
<i>Amostra 4N</i>	5,024	5,852	5,069	91,528	2,16

As curvas de RL (Figura 3) mostram espectros iguais para as duas amostras. Ambas apresentaram a emissão característica do CdWO_4 em 500 nm, além de um pequeno ombro em aproximadamente 450 nm. A eficiência de cintilação, estimada pelo cálculo da área sob a curva RL, é praticamente indiferente ao grau de pureza da amostra.

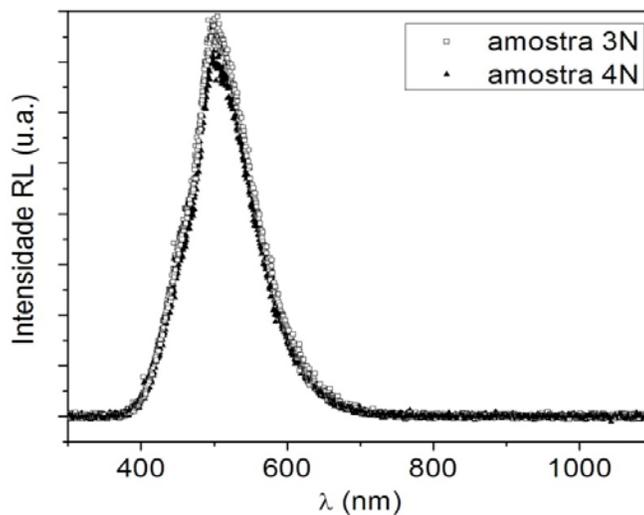


Figura 3: RL de amostras de CdWO_4 excitadas por raios X de 10,5 keV

Já a TL é uma técnica muito mais sensível à presença de impurezas no material. Concentrações da ordem de ppm já são suficientes para produzir diferenças significativas nos sinais. A Figura 4 apresenta os resultados das medidas de TL.

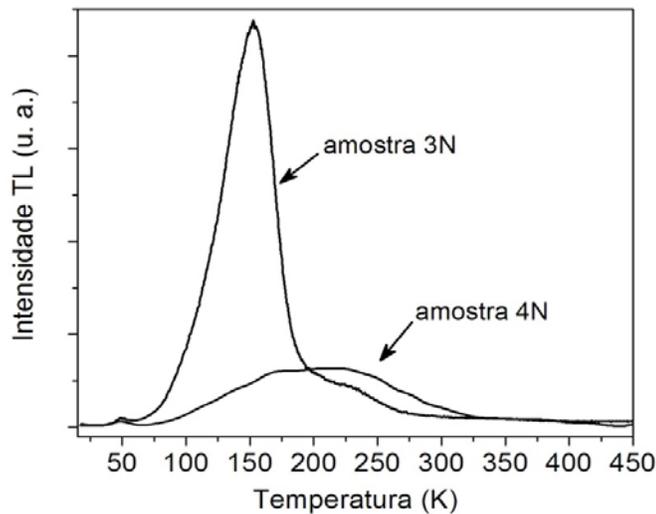


Figura 4: Curva de emissão TL. Taxa de aquecimento de 20 K/min

Os chamados parâmetros cinéticos que caracterizam um determinado pico TL são a energia de ativação E (profundidade da armadilha), fator de frequência s (frequência com a qual o portador de carga tenta escapar da armadilha) e ordem cinética b ($1 \leq b \leq 2$).

Até o momento, apenas o pico em 47 K foi caracterizado para a amostra 4N através dos métodos da forma do pico [6] e da posição do pico [7]. Foram encontrados os valores médios $E = (55 \pm 2)$ meV, $s = 5,4 \times 10^4$ s⁻¹ e $b = 2$, ou seja, cinética de segunda ordem, com probabilidade de rearmadilhamento dominante sobre a probabilidade de recombinação. Esses valores estão em boa concordância com [8,9], que atribuem as armadilhas a centros O^{\cdot} (buracos armadilhados por íons oxigênio).

A sobreposição de picos acima de 100 K está atualmente sob investigação através do método de aquecimentos parciais.

4) CONCLUSÕES

Medidas de RL e TL foram realizadas para caracterizar o cintilador CdWO₄ produzido em forma de pó cerâmico. As curvas de RL apresentaram emissões principais em 500 nm e pouca diferença na eficiência de cintilação para as duas amostras com diferentes graus de pureza (3N e 4N). Isso mostraria que para aplicações envolvendo essa faixa de energia (10,5 keV), reagentes de baixa pureza seriam suficientes, o que envolveria um menor custo.

Já as curvas de TL se mostraram consideravelmente mais sensíveis à concentração de impurezas. Os parâmetros cinéticos do primeiro pico (47 K) foram investigados através dos métodos da forma do pico e da posição do pico, chegando a valores em concordância com a literatura.

5) AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, ESCURIAL, FINEP, FAPITEC-SE e UFS/PAIRD pelo apoio financeiro.

1. BURACHAS, S.Ph.; DANEVICH, F.A.; GEORGADZE, A.Sh.; KLAPDOR-KEINGROTHAUS, H.V.; KOBYCHEV, V.V.; KROPIVYANSKY, B.N.; KUTS, V.N.; MULLER, A.; MUZALEVSKY, V.V.; NIKOLAIKO, A.S.; PONKRATENKO, O.A.; RYZHIKOV, V.D.; SAI, A.S.; SOLSKY, I.M.; TRETYAK, V.I.; ZDESENKO, Yu.G. Large Volume CdWO₄ Crystals Scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **399**:164-168 (1996).
2. PANKRATOV, V.; GRIGORJEVA, L.; MILLERS, D.; CHERNOV, S.; VOLOSHINOVSKII, A.S. Luminescence Center Excited State Absorption in Tungstates. *Journal of Luminescenc.* **94-95**:427-432 (2001).
3. NAGORNAYA, L.; ONYSHCHENKO, G.; PIROGOV, E.; STARZHINSKIY, N.; TUPITSYNA, I.; RYZHIKOV, V.; GALICH, Yu.; VOSTRETOSOV, Yu.; GALKIN, S.; VOROKIN, E. Production of the high-quality CdWO₄ single crystals for application in CT and radiometric monitoring. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **537**:163-167 (2005).
4. Rodriguez-Carvajal J 2001 ProgramFullprof 2000 (version July 2001) Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS)
5. HIZHNYI, Yu.A.; NEDILKO, S.G.; NIKOLAENKO, T.N. Theoretical investigation of the luminescence centres in PbWO₄ and CdWO₄ crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 537:36-39 (2005).
6. CHEN, R. On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves. *Journal of Applied Physics* **40**:570-585 (1969).
7. HOOGENSTRAATEN, W. Electron traps in ZnS Phosphors. *Philips Research Reports* **13**:515-562 (1958).
8. LAGUTA, V.V.; NIKL, M.; ROSA, J.; GRINYOV, B.V.; NAGORNAYA, L.L.; TUPITSINA, I.A. Electron spin resonance study of self-trapped holes in CdWO₄ scintillator crystals. *Journal of Applied Physics* **104**:103525 (2008).
9. VEDDA, A.; MORETTI, F.; FASOLI, M.; NIKL, M.; LAGUTA, V. Intrinsic trapping and recombination centers in CdWO₄ investigated using thermally stimulated luminescence. *Physical Review B* **80**:045104 (2009).