

# Cerâmicas de tungstato de cádmio para aplicação como cintilador

(Cadmium tungstate ceramics for application as scintillator)

Suellen Maria Valeriano Novais<sup>1</sup>, Ronaldo Santos Silva<sup>2</sup>, Antonio Carlos  
Hernandes<sup>2</sup>, Zélia Soares Macedo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-00, São Cristóvão-SE, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

*suellenvaleriano@yahoo.com.br*

(Recebido em 04 de outubro de 2006; aceito em 20 de novembro de 2006)

O presente trabalho tem como objetivo a produção de cerâmicas cintiladoras de tungstato de cádmio ( $\text{CdWO}_4$  – CWO). A rota de produção empregada foi a síntese de estado sólido (ou mistura de óxidos). Antes da calcinação, os precursores óxido de cádmio e óxido de tungstênio foram homogeneizados em almofariz de ágata. Utilizou-se ainda o óxido de bismuto para a produção de cerâmicas dopadas com 1% em mol de bismuto, a fim de melhorar a eficiência dos cintiladores. Como existe a possibilidade de perda de  $\text{Cd}^{2+}$  a temperaturas acima de 1000 °C, também foram produzidas cerâmicas com 1% de excesso de óxido de cádmio. A fase cristalina única do material foi obtida após duas calcinações e comprovada por difratometria de Raios X (DRX). Para a caracterização, foram realizadas medidas de radioluminescência com fonte de radiação  $\beta$  e Raios X. Através da Microscopia de Força Atômica (AFM) foram feitas imagens da superfície das cerâmicas sinterizadas. A densidade dos corpos cerâmicos foi calculada pelo método de Arquimedes e comparada com a densidade teórica (7.99 g/cm<sup>3</sup>).

Palavras-chave: Cerâmicas, Cintiladores,  $\text{CdWO}_4$ .

The aim of the present work is the production of cadmium tungstate scintillator ceramics ( $\text{CdWO}_4$  – CWO). The route of production employed was the solid state synthesis. Before the calcinations, the precursors cadmium oxide and tungsten oxide were homogenized in an agate mortar. Bismuth oxide was used in the production of doped ceramics with 1% in mol of bismuth, in order to improve de efficiency of the scintillators. Since there is a possibility of  $\text{Cd}^{2+}$  loss at temperatures above 1000 °C, ceramics with 1% of cadmium oxide excess were also produced. The crystalline phase was obtained after two calcinations, according to X-Ray diffraction results. For the characterization, radioluminescence measurements were performed under  $\beta$  and X-radiation. Images of the surface of the sintered ceramic were registered by Atomic Force Microscopy. The density of ceramics bodies was calculated by the Archimedes' method and compared with the theoretical density (7.99 g/cm<sup>3</sup>).

Keywords:  $\text{CdWO}_4$ , ceramics, scintillators.

## 1. INTRODUÇÃO

O cintilador é um material luminescente que absorve radiação de alta energia e emite luz visível. Para ser usado como cintilador, o material deve converter a energia cinética de partículas carregadas em luz com alta eficiência, ser transparente aos fótons por eles gerados e possuir baixo tempo de decaimento da luminescência induzida. Esses dispositivos possuem uma vasta aplicação em sistemas de formação de imagens para física médica e inspeção industrial, em dosimetria, medicina nuclear e física de altas energias<sup>1,2</sup>.

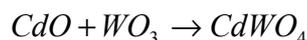
Cerâmicas cintiladoras são materiais que reproduzem as propriedades dos cintiladores monocristalinos, com a vantagem da simplicidade do processo de produção e redução de custos. Além disso, o processamento cerâmico oferece a vantagem de uniformidade na distribuição de dopantes e aditivos, reduzindo a emissão pós-luminescência (*afterglow*)<sup>3</sup>.

O tungstato de cádmio é um cintilador cristalino de alta eficiência na detecção de raios X e raios  $\gamma$ . Sua luminescência altamente eficiente na região do azul e seu baixo *afterglow* fazem do CWO um material bastante adequado para aplicação em radiometria de intensidades muito baixas e em tomografia computadorizada<sup>4</sup>.

Até o momento, não existem relatos na literatura enfocando a síntese e caracterização de corpos cerâmicos de CWO. A produção de cerâmicas significaria então um grande avanço no desenvolvimento desses materiais detectores.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para produzir  $CdWO_4$  por síntese do estado sólido utilizou-se os óxidos  $WO_3$  (Fluka, 3N) e  $CdO$  (Vetec, 3N), na proporção molar 1:1. Eles foram moídos em almofariz de ágata e calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h em forno elétrico de atmosfera aberta. Esta seqüência moagem-calцинаção era repetida 2 vezes para se obter fase cristalina única. Após a síntese, as cerâmicas eram prensadas uniaxialmente sob a forma de pastilhas com 6 mm de raio, e sinterizadas entre  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1090\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h.



Para a síntese dos pós cerâmicos dopados com bismuto, 1% dos íons  $Cd^{2+}$  foram substituídos por  $Bi^{3+}$  no cálculo estequiométrico da reação descrita acima.



A fase cristalina única foi comprovada pela Difractometria de Raios-X (DRX) (Rigaku RINT 2000/PC), realizada em modo de varredura contínua no intervalo de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ . Pela Microscopia de Força Atômica (AFM) (Thermos-Microscopes CP-Reaserch AFM), modo contato, analisou-se o tamanho de grão da cerâmica sinterizada. Analisou-se também o espectro de emissão da radioluminescência para Raios X e  $\beta$  à temperatura ambiente, na região espectral de 200 a 800 nm.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os óxidos precursores utilizados ( $CdO$  e  $WO_3$ ) já possuem partículas submicrométricas. Esta formação permitiu que a etapa de moagem fosse eliminada na produção e que a homogeneização dos precursores fosse feita em almofariz. Normalmente, a moagem é empregada com o objetivo de reduzir o tamanho de partículas dos precursores, aumentando assim sua reatividade. No entanto, esta etapa, além de aumentar o tempo de processamento, também traz riscos adicionais de contaminação do material. No presente trabalho, estes riscos foram eliminados.

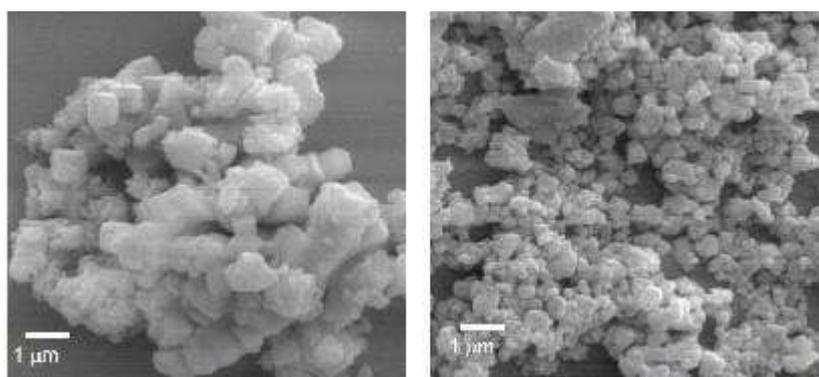


Figura 1 - Imagens obtidas por MEV dos óxidos precursores utilizados ( $CdO$  e  $WO_3$ )

Os resultados do DRX são apresentados na Figura 2. Após a primeira calcinação ainda se observa a presença de pequenas quantidades dos precursores. A fase cristalina única foi obtida após uma segunda moagem e posterior calcinação. O pó dopado também apresentou fase cristalina única após duas calcinações.

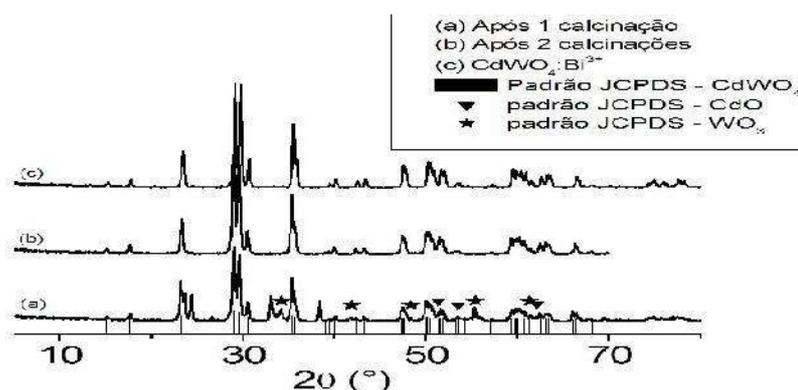


Figura 2 - Padrões de difração dos pós. Indexados utilizando o banco de dados JCPDS

Com o objetivo de se determinar as melhores condições de sinterização das cerâmicas, realizaram-se ensaios de sinterização, com temperaturas de patamar entre 900 °C e 1070 °C. Nestes corpos cerâmicos, foram analisadas a retração linear e a densidade dos corpos sinterizados. Os resultados são apresentados nas Tabelas I e II. O processo de sinterização tem início a 975 °C, aproximadamente. Entre 1030 °C e 1090 °C não houve variação significativa da densidade. Apesar da possibilidade de vaporização de CdO a temperaturas acima de 1000 °C, as amostras com excesso desse óxido apresentaram menor densidade do que a amostra estequiométrica.

Tabela I - Retração linear dos corpos cerâmicos sinterizados durante a rampa de aquecimento, a uma taxa de 10°C/min

Temperatura	$(L-L_0)/L_0$
900°C	0 %
950°C	0 %
975°C	$(-0,8 \pm 0,9) %$
1000°C	$(-2,8 \pm 0,9) %$
1025°C	$(-5 \pm 9) %$
1050°C	$(-3 \pm 1) %$
1070°C	$(-8,8 \pm 0,9) %$

Tabela II - Densidade relativa dos corpos cerâmicos sinterizados por 5 h a diferentes temperaturas

Cerâmica pura	
Temperatura e Tempo de patamar	Densidade relativa (%)
1030°C/5h	96±1
1070°C/5h	98±1
1090°C/5h	95±4
Produzida com excesso de CdO (1%)	
1030°C/5h	80,5±0,3
Dopada com 1 mol% de Bi	
1030°C/5h	91±1



Figura 3 - Imagens obtidas por AFM da topografia da cerâmica sinterizada

A Figura 3 apresenta as imagens obtidas por microscopia de força atômica. Observou-se o crescimento exagerado dos grãos nas cerâmicas sinterizadas por 5 h, o que pode significar uma baixa energia de ativação do processo de difusão de massa durante a sinterização. O crescimento exagerado de grãos nem sempre é desejável, pois pode prejudicar a acomodação dos grãos, resultando em alto grau de porosidade da cerâmica e enfraquecimento da coesão inter-grãos. O crescimento exagerado de grãos deverá ser evitado com a redução do tempo de patamar.

As medidas de radioluminescência fornecem informações sobre a eficiência dos cintiladores. As curvas de radioluminescência apresentaram espectros de emissão semelhantes, centrados em 500 nm, para irradiação partículas  $\beta$  (Figura 5) e com raios X (Figura 4). Sob radiação-X, a eficiência do CWO (área sob a curva) é 4 vezes maior do que a eficiência do  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (que é um cintilador bastante utilizado em equipamentos de imagens médicas).

A cerâmica dopada com bismuto apresentou uma banda de emissão máxima deslocada para 550 nm e eficiência inferior à da cerâmica pura. Este fato pode estar relacionado a mecanismos de armadilhamento competindo com a emissão luminescente do material. Estes mecanismos poderão ser melhor entendidos após a análise cinética das curvas de termoluminescência do  $\text{CdWO}_4$ , que está atualmente em andamento.

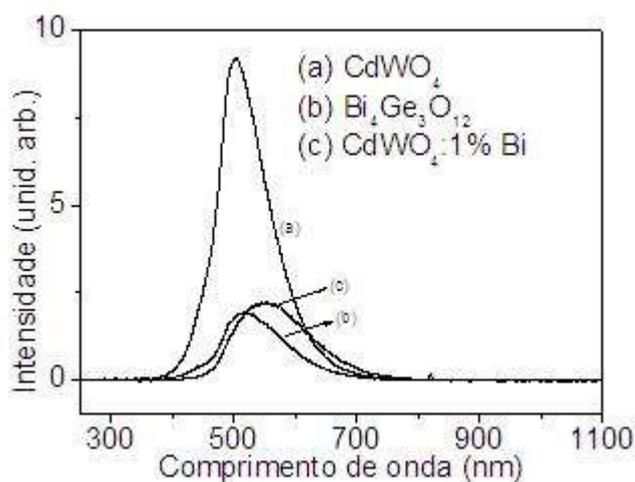


Figura 4 - RL: espectro de emissão para irradiação com Raios X

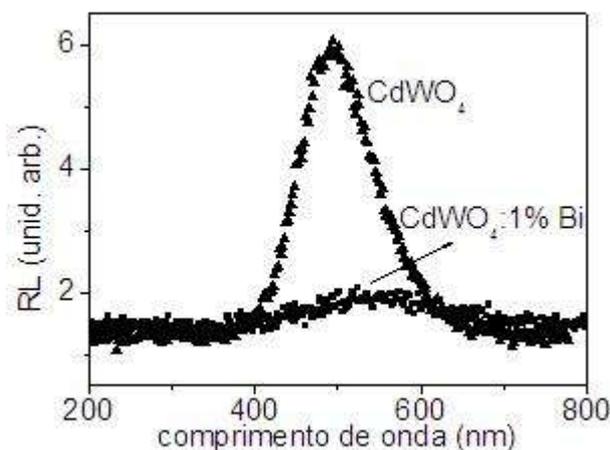


Figura 5 - RL: espectro de emissão para irradiação com  $\beta$

#### 4. CONCLUSÕES

A síntese por mistura de óxidos mostrou-se bastante eficiente para a produção de fase cristalina única do  $\text{CdWO}_4$ . A densidade máxima obtida em ensaios de sinterização foi 98 %, a uma temperatura de 1070 °C por 5 h. O crescimento exagerado de grãos deverá ser evitado com a redução do tempo de sinterização.

O CWO apresenta grande potencial de aplicação em sistemas de radiografia digital pela técnica de imaging plate, que requer boa eficiência luminosa do detector, mas que não exige transparência do mesmo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FINEP, MAX e FAPESP, pelo apoio financeiro. S. Valeriano agradece a F.A.A. de Jesus pelo apoio na redação do texto.

<sup>1</sup>Z. S. Macedo, R. S. Silva, M. E. G. Valerio, A. C. Hernandez, *NIM B* **218**, 153 (2003).

<sup>2</sup>Z. S. Macedo, A. C. Hernandez, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (7), 1870 (2002).

<sup>3</sup>E. Hell, W. KnuK pfer, D. Mattern, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **454**, 40 (2000).

<sup>4</sup>M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, H. Yahagi, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **349**, 407 (1994).