

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO  
DETECTOR SEMICONDUTOR DE  
IODETO DE CHUMBO**

***ICIMONE BRAGA DE OLIVEIRA***

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

Orientadora:  
**Dra. Margarida Mizue Hamada**

São Paulo  
2001

*Pelo passado,  
Obrigado.  
Quanto ao futuro,  
Sim.*

## **Agradecimentos**

*Em especial, à Dra. Margarida Mizue Hamada, muito mais do que minha orientadora. Agradeço pelo constante incentivo, paciência, confiança, amizade e por doar tanto de si para minha formação científica. Obrigada pelo modo e dedicação como me conduziu neste território árduo e novo.*

*À minha mãe por todos os esforços na educação dos filhos: "Bom é ensinar, melhor é educar".*

*Ao MSc. Fabio Eduardo da Costa pela amizade e auxílio indispensável na realização das medidas específicas para avaliação do cristal como detector, bem como nas discussões para interpretação dos resultados.*

*A João Carlos Gimenez por toda ajuda e contribuição na preparação e selamento dos tubos de quartzo.*

*A Francisco E. Sprenger pelo projeto e auxílio na montagem do sistema de refinamento zonal.*

*A José Sabino e pessoal da Oficina do IPEN pela confecção e construção do sistema de refinamento zonal.*

*A Valdir Cosmos e Samir Somessari pela contribuição na montagem do forno de purificação, assistência e manutenção da parte elétrica.*

*À Dra. Sônia Licia Baldochi e bolsistas do Laboratório de Crescimento de Cristais – CLA/IPEN pelo auxílio no primeiro ensaio de refinamento zonal.*

*À Dra. Maria José A. Armelin pelas medidas de ativação neutrônica no Reator Nuclear do IPEN. Obrigada pela atenção e solicitude.*

*Ao Dr. Lisandro Pavie Cardoso e Rogério Marcon, do Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física da Unicamp, pela medida de orientação cristalográfica, corte de cristais e discussão dos resultados.*

*Ao MSc. Nelson Omi por todo o apoio e por estar sempre disposto a ajudar nas horas mais confusas. Seus conhecimentos em informática foram fundamentais.*

*Ao Dr. Tufic Madi Filho pela preciosa colaboração, sugestões e incentivo durante o desenvolvimento do trabalho.*

*Ao Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, por me proporcionar a oportunidade de desenvolver este trabalho. E em especial aos colegas Conceição, José Mauro, Hélio, Mauro, Gilberto, Elisa, Jorge, Marcos, Fernanda e Sandra pelo companheirismo e contribuições.*

*Ao Eng<sup>o</sup> Wilson A. P. Calvo, chefe do Centro de Tecnologia das Radiações, pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho.*

*À Dra. Susy Frei Sabato pela amizade, carinho e por estar sempre presente em todos os meus momentos de desânimo. Obrigada pelos inúmeros “bate-papos” e constante apoio.*

*Aos bolsistas-amigos do Centro de Tecnologia das Radiações e amigo Valderes Pinheiro da Emgeprom pelo companheirismo, momentos de descontração e por estes anos de agradável convívio.*

*À Fapesp pela oportunidade e suporte financeiro, os quais geraram valiosa contribuição para a realização deste trabalho.*

*A Deus por me proporcionar o privilégio de ter tantos amigos a agradecer e por mais esta etapa vencida.*

**Muito obrigada!**

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
1.1 <i>Objetivo do trabalho</i>	11
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	12
2.1 <i>Purificação por meio da fusão por zona</i>	12
2.1.1 Coeficiente de segregação de impurezas	12
2.1.2 Refinamento zonal	15
2.2 <i>Características de crescimento de cristais</i>	17
2.2.1 Nucleação	17
2.2.2 Método de Bridgman	19
2.3 <i>Interação da radiação gama com a matéria</i>	20
2.3.1 Efeito fotoelétrico	21
2.3.2 Efeito Compton	22
2.3.3 Produção de pares	23
2.4 <i>Interação das partículas carregadas com a matéria</i>	24
2.5 <i>Detectores Semicondutores</i>	24
2.5.1 Teoria das bandas de energia	25
2.5.2 Fatores que influenciam a resolução em energia	26
2.5.2.1 Processo de coleta de cargas	26
2.5.2.2 Ruído eletrônico	27
2.5.3 Classificação dos semicondutores	28
2.5.4 Alguns detectores semicondutores que operam à temperatura ambiente	28
2.5.5 Propriedades físicas do PbI <sub>2</sub>	30

<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>33</b>
3.1	<i>Materiais e reagentes</i>	33
3.2	<i>Equipamentos utilizados</i>	33
3.3	<i>Procedimentos experimentais</i>	36
3.3.1	Descrição dos fornos	36
3.3.1.1	Forno de purificação por refinamento zonal	36
3.3.1.2	Forno de Bridgman	38
3.3.2	Tratamento químico e térmico dos tubos de quartzo	39
3.3.3	Purificação do sal de $PbI_2$	40
3.3.3.1	Purificação por Bridgman repetido	40
3.3.3.2	Purificação por refinamento zonal	41
3.3.4	Crescimento dos cristais	42
3.3.5	Usinagem, polimento e tratamento das superfícies dos cristais	42
3.3.6	Métodos de caracterização	43
3.3.6.1	Análise por ativação de nêutrons	43
3.3.6.2	Difração de Raios-X	44
3.3.6.3	Microscopia por varredura eletrônica	44
3.3.6.4	Contactos elétricos	44
3.3.7	Avaliação da resposta do cristal como detector de radiação	45
3.3.7.1	Medidas de características elétricas	45
3.3.7.2	Medidas da corrente de fuga do detector	45
3.3.7.3	Medidas de fotosensibilidade do detector	46
3.3.7.4	Resposta do detector à radiação	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>49</b>
4.1	<i>Purificação do sal de <math>PbI_2</math></i>	49

4.1.1	Purificação por Bridgman repetido	49
4.1.2	Purificação por refinamento zonal	50
4.2	<i>Análise por ativação de nêutrons</i>	51
4.3	<i>Cristal de <math>PbI_2</math> obtido pela técnica de Bridgman</i>	56
4.4	<i>Difração de raios-X</i>	59
4.5	<i>Microscopia por varredura eletrônica</i>	61
4.6	<i>Montagem do detector de <math>PbI_2</math></i>	63
4.7	<i>Avaliação da resposta do detector</i>	65
4.7.1	Medidas de propriedades elétricas	65
4.7.2	Medida da corrente de fuga do detector	65
4.7.3	Medidas de fotosensibilidade do detector	67
4.7.4	Resposta do detector à radiação	69
<b>5</b>	<b>DISCUSSÕES</b>	73
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	84
	<b><i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i></b>	86

## **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO DETECTOR SEMICONDUTOR DE IODETO DE CHUMBO**

**Icimone Braga de Oliveira**

### **RESUMO**

Neste trabalho foi desenvolvido uma metodologia para purificação e crescimento do cristal de  $\text{PbI}_2$  bem como para sua caracterização como detector de radiação à temperatura ambiente. Os sais comerciais adquiridos foram purificados utilizando o método de refinamento zonal e, para o crescimento do material purificado, foi utilizado o método de Bridgman. Para avaliar a eficiência da purificação foram efetuados estudos de concentrações de impurezas nos sais e em três seções dos materiais purificados, por meio da análise por ativação neutrônica. Os resultados mostraram que as impurezas segregam preferencialmente para a seção final do lingote. Observou-se uma significativa diminuição da concentração de impurezas em função do número de passos de purificação. Os cristais crescidos apresentaram boa qualidade cristalina conforme resultado da análise de difração de raios-X. Para avaliar o cristal como detector semiconductor foram efetuadas medidas de corrente de fuga, resistividade e resposta à radiações alfa ( $^{241}\text{Am}$ ) e gama ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  e  $^{137}\text{Cs}$ ). A resposta à radiação é fortemente dependente da pureza do cristal. O cristal purificado com 500 passos de refinamento zonal apresentou 10% de resolução para a radiação alfa do  $^{241}\text{Am}$  e resolução compatível com a literatura para a radiação gama. A fotosensibilidade do cristal de  $\text{PbI}_2$  encontrada no intervalo de comprimento de onda de 400 a 600nm, sugere uma possível aplicação como fotodetector para acoplamento em cintiladores.

## **DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF THE LEAD IODIDE SEMICONDUCTOR DETECTOR**

***Icimone Braga de Oliveira***

### ***ABSTRACT***

A methodology for purification and growth of the  $\text{PbI}_2$  crystal as well as for its characterization as a room temperature radiation detector was developed in this work. Commercial salts were purified using the zone refining method and, for the purified material growth, the Bridgman method was used. To evaluate the purification efficiency, studies of the decrease impurities concentrations were made in the salts and in three sections of the materials purified, using the neutron activation analysis technique. The results showed that the impurities segregate preferentially in the ingot final section. A significant decrease of the impurities concentration in function of the purification pass number was observed. The grown crystals presented good crystalline quality according to the results of the ray-X diffraction analysis. To evaluate the crystal as a semiconductor detector, measurements of dark leakage current, resistivity and the response of ( $^{241}\text{Am}$ ) alpha particle and ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  and  $^{137}\text{Cs}$ ) gamma rays were carried out. The radiation response is strongly dependent on the crystals purity. The crystal purified with 500 passes exhibited energy resolution of 10% for the  $^{241}\text{Am}$  alpha particle and the gamma rays resolution was compatible with the literature. The photosensibility of the  $\text{PbI}_2$  crystal found in the wavelength from 400 to 600nm range suggests an another application at this crystal as a photodetector to be coupled to scintillators.

## **1 - INTRODUÇÃO**

Os cristais com propriedades semicondutoras são estudados como detectores desde a descoberta pioneira de Van Heerden sobre as qualidades condutivas do cristal de AgCl quando exposto à radiação ionizante<sup>(1)</sup>. Entretanto, o emprego dos detectores semicondutores foi limitado devido a pouca vantagem apresentada em relação aos cintiladores e as dificuldades na operação, produzida pelo armadilhamento dos portadores de carga, até a descoberta das excelentes características espectrométricas de radiação encontradas nos detectores semicondutores de Si e Ge de alta pureza. A partir de então a pesquisa e o desenvolvimento de cristais semicondutores para utilização como detectores de radiação vêm sendo estimulados<sup>(1,2)</sup>.

A principal característica dos semicondutores de Si e Ge está relacionada a sua excelente propriedade de transporte de carga, o que permite o uso de grandes cristais sem excessiva perda de portadores, devido ao armadilhamento ou às recombinações. Por outro lado, para estes materiais manterem o mesmo desempenho em aplicações como espectroscopia de raios-X e gama, eles devem ser operados à baixas temperaturas para reduzir a corrente de fuga gerada termicamente<sup>(3,4)</sup>. Como a refrigeração destes dispositivos é tecnicamente cara e difícil, principalmente quando os experimentos não são realizados em laboratórios, diversos outros materiais semicondutores com propriedades específicas têm sido objetos de estudos para aplicações como detectores de radiação<sup>(1,4)</sup>.

A utilização de detectores semicondutores que operam à temperatura ambiente, para a detecção da radiação ionizante e espectroscopia, vem tendo um aumento considerável em aplicações tão diversas como segurança nuclear, medicina, monitoramento de processos industriais, astronomia, física de altas energias, análises elementares de materiais, entre outras. Atualmente, o melhor desempenho em termos de eficiência e resolução é alcançado pelos espectrômetros de radiação ionizante fabricados com materiais semicondutores<sup>(5)</sup>.

Os semicondutores adequados para serem utilizados à temperatura ambiente são aqueles que possuem a energia da banda proibida larga (entre 1,35 e 2,55 eV), a qual reduz a corrente de fuga<sup>(6-11)</sup>. O semiconductor deve ainda ser selecionado de acordo com o material e propriedades elétricas que melhor combinar com as características das medidas

da radiação que se deseja avaliar, isto é, partículas carregadas (preferindo-se materiais com  $Z$  baixo) ou radiações eletromagnéticas (materiais com  $Z$  alto)<sup>(12,13)</sup>. Adicionalmente, outros fatores, como as dificuldades em purificação e crescimento de cristais, manuseio e custo, devem ser levados em conta na escolha.

Entre os materiais semicondutores atuais com potencialidade para confecção de detectores de radiação ionizante, que combinam um alto valor de  $Z$  e larga banda proibida, o  $\text{PbI}_2$  é citado como um dos mais promissores<sup>(3)</sup>. Pesquisas sobre  $\text{PbI}_2$  têm mostrado que este material soluciona alguns dos problemas associados ao  $\text{HgI}_2$  (um dos semicondutores à temperatura ambiente mais conhecido): ele pode ser crescido por fusão e é quimicamente e eletricamente mais estável. Contudo, como o  $\text{HgI}_2$ , ele também tem uma estrutura em camadas e é bastante frágil<sup>(5)</sup>, dificultando os processos de corte e caracterização do cristal.

Para fabricação de detectores a partir deste composto é necessário dominar a metodologia dos processos de purificação e crescimento destes cristais. Na última década, muitos dos estudos sobre os monocristais de  $\text{PbI}_2$  demonstraram o avanço no uso deste material na fabricação de detectores e reportaram extremas dificuldades na determinação de suas propriedades físicas devido aos problemas encontrados na preparação do cristal como detector de radiação<sup>(4,5)</sup>.

Embora a maior parte dos métodos para a preparação seja conhecida, ainda existe muita dificuldade no preparo de amostras com alta pureza<sup>(5)</sup>. Assim, a capacidade de crescer cristais de tamanho suficiente para a fabricação de detectores, mantendo-se a pureza adequada é, até então, um desafio tecnológico. A densidade de impurezas armadilhadoras define o tempo de vida dos portadores de carga e, conseqüentemente, afeta a sua eficiência no processo de coleta destes portadores<sup>(4,12)</sup>, deteriorando a resolução do detector. Dificuldades relacionadas com a purificação e crescimento deste cristal e sua caracterização são objetos de estudo em diversos centros de pesquisa<sup>(3,4,14)</sup>.

### ***1.1– Objetivo do trabalho***

O objetivo deste trabalho foi padronizar uma metodologia de purificação e crescimento dos cristais de  $\text{PbI}_2$  com o intuito de utilizá-lo como detector de radiação. Para isso foram realizados:

- a) purificação do sal pela técnica de refinamento zonal,
- b) estudo da eficiência da purificação do sal de  $\text{PbI}_2$ ,
- c) crescimento do cristal pelo método de Bridgman a partir da seção mais pura do lingote purificado por refinamento zonal,
- d) caracterização do cristal,
- e) preparação do cristal como detector de radiação, e
- f) medidas das características físicas e detectoras do cristal.

## 2 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

### 2.1 – Purificação por meio da fusão por zona

Os métodos que se utilizam do processo de fusão por zona para a purificação de materiais, baseiam-se no fenômeno da segregação ou distribuição de impurezas em materiais cristalinos, sendo o refinamento zonal um dos mais utilizados<sup>(15,16)</sup>.

#### 2.1.1 – Coeficiente de segregação de impurezas

A purificação de materiais baseia-se na migração de impurezas de uma fase (sólida ou líquida) para outra (líquida ou sólida) devido à diferença de solubilidade da impureza nas duas fases<sup>(17,18)</sup>. A eficiência de remoção de impurezas é, assim, dependente do coeficiente de segregação<sup>(15)</sup>.

A fim de descrever quantitativamente a segregação foi definido o coeficiente de segregação, também chamado coeficiente de distribuição de impurezas. Este parâmetro permite a aplicação de um tratamento matemático ao estudo da distribuição de impurezas ao longo do material solidificado<sup>(17,19,20)</sup>. De acordo com ROSENBERGER<sup>(21)</sup> existem três diferentes definições para o coeficiente de segregação de impurezas:

- coeficiente de segregação interfacial,  $K_o$
- coeficiente de segregação no equilíbrio,  $K^*$
- coeficiente de segregação efetivo,  $K$ .

O coeficiente de segregação interfacial,  $K_o$ , é usado como uma medida de eficiência do processo de purificação e descreve a transferência interfacial de um componente quando não existe equilíbrio local entre o sólido e o líquido na interface<sup>(17,18,21)</sup>. Quando as densidades do sólido e do líquido têm valores próximos e a concentração de soluto (impurezas) é baixa,  $K_o$  é calculado por:

$$K_o \cong \frac{C_s}{C_{l_o}} \quad (1)$$

onde  $C_s$  é a concentração do soluto na região sólida e  $C_{l_0}$  é a concentração do soluto distribuído homogeneamente na região líquida<sup>(17,19)</sup>.

Se líquido e sólido estão em equilíbrio em relação à transferência de massa na interface, então  $K_0$  torna-se igual ao coeficiente de segregação no equilíbrio  $K^*$ , que depende somente das propriedades termodinâmicas do sistema, não sendo influenciado pela cinética de transferência de massa na interface<sup>(17,18,20)</sup>. Para concentrações acima de 1%, pode-se obter o valor de  $K^*$  a partir do diagrama de fase do material<sup>(18)</sup>. A Figura 1(a), mostra, por meio de um diagrama de fase, que o coeficiente de segregação no equilíbrio de componentes que diminuem a temperatura de solidificação de um sistema será menor que a unidade. Em sistemas onde ocorre o processo inverso, Figura 1(b), o coeficiente de segregação no equilíbrio será maior que a unidade<sup>(17-21)</sup>.

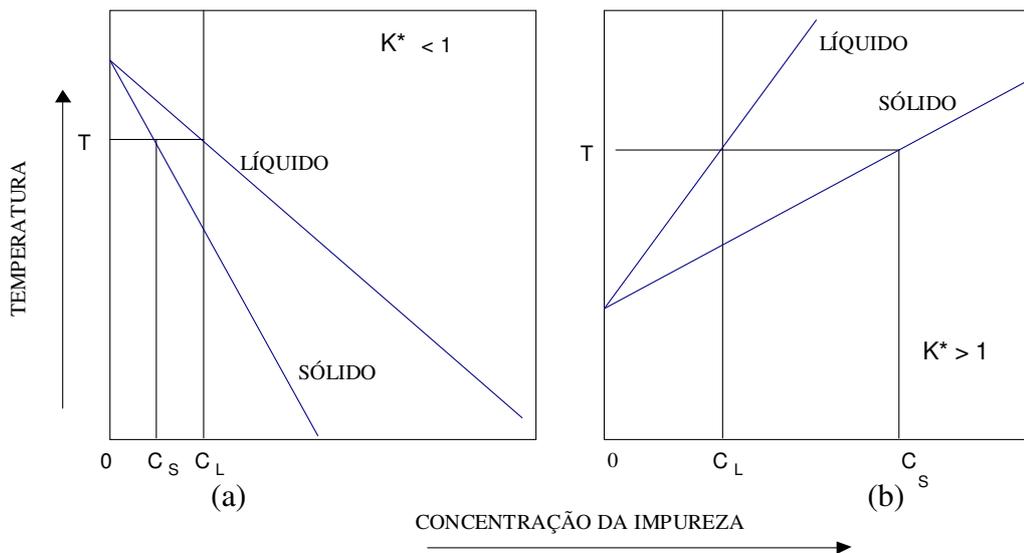


Figura 1 - Representação esquemática de diagramas de fases binário composto por soluto e solvente, no qual: (a) o soluto abaixa o ponto de fusão do material, (b) o soluto eleva o ponto de fusão do material

Quando a velocidade de solidificação é diferente de zero e a agitação no líquido é insuficiente, a rejeição do soluto pelo sólido em formação é mais rápida que a difusão destas impurezas no líquido<sup>(18,19)</sup>. Forma-se, então, um gradiente de concentração de soluto junto à interface sólido-líquido, como mostrado esquematicamente na Figura 2, sendo que

$\delta$  é a largura da camada, onde o gradiente de concentração da impureza é diferente de zero<sup>(19)</sup>.

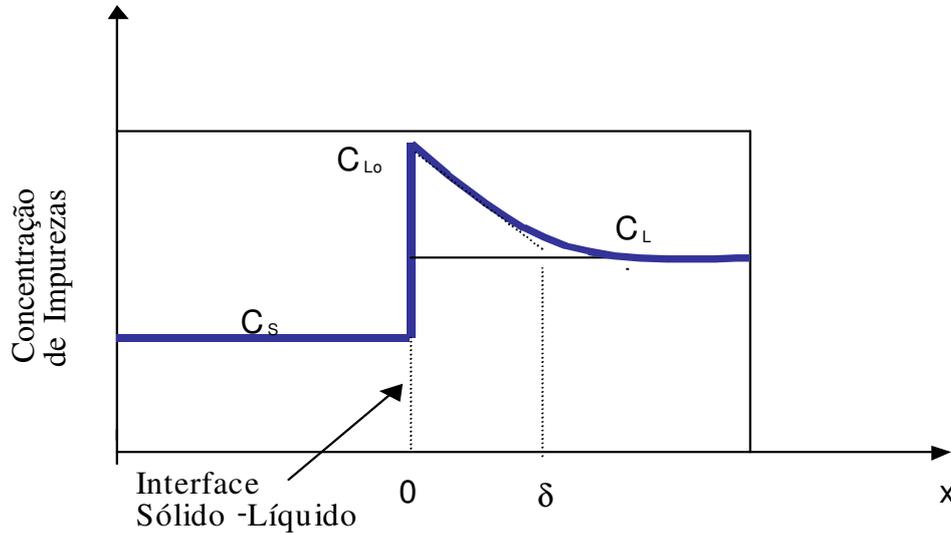


Figura 2 – Concentração de impurezas na interface sólido-líquido

A terceira definição de coeficiente de segregação decorre do fato de que na prática, quando se estuda a segregação entre fases, é considerado normalmente a concentração do soluto (ou impureza) no volume total do líquido e não a concentração interfacial. Um processo de cristalização real raramente é conduzido a taxas suficientemente lentas que permitam ao sistema reajustar sua composição homogeneamente no volume total de suas fases<sup>(18)</sup>. Devido a essas considerações é definido o coeficiente de segregação efetivo  $K$ , para o caso de impurezas em líquidos na fusão. O  $K$  é dado por:

$$K = \frac{C_s}{C_{l\infty}} \quad (2)$$

onde o subscrito  $\infty$  significa longe da interface<sup>(21)</sup>.

O coeficiente de segregação efetivo será menor do que a unidade quando a concentração do soluto no sólido for menor do que a concentração do soluto na fase líquida. Neste caso, a região inicial do material solidificado será mais pura. Por outro lado,

o coeficiente de segregação será maior do que a unidade quando a concentração do soluto no sólido for maior do que a concentração do soluto na fase líquida. Inversamente, a região final do material solidificado, será mais pura. Para  $K$  igual a 1, a impureza se distribuirá uniformemente ao longo do lingote<sup>(15,19-21)</sup>.

### 2.1.2– Refinamento zonal

O processo de refinamento zonal foi inicialmente empregado em 1937, por ANDRADE E ROSCOE<sup>(22)</sup>, como método de crescimento de cristais. Somente em 1952, PFANN<sup>(16)</sup> verificou a grande eficiência desta técnica para redução de concentrações de impurezas em materiais. Este método vem sendo estudado, em particular, como um meio de obter  $PbI_2$  com concentrações reduzidas de defeitos extrínsecos<sup>(23)</sup>.

A técnica de refinamento zonal consiste em fundir parte do material e ao mesmo tempo realizar uma translação da região fundida por toda a sua extensão, segregando as impurezas para a extremidade final. Durante a solidificação de um lingote do material, as impurezas são rejeitadas pelo sólido em crescimento e acumuladas no líquido<sup>(3,5,16,18,24)</sup>.

A Figura 3 ilustra esquematicamente um processo de refinamento zonal. O eixo  $x$  é a direção do deslocamento da zona e  $l$  é a largura da zona. A medida que a zona fundida avança, uma porção do lingote é resolidificada<sup>(17,18)</sup> e as impurezas, no caso do  $PbI_2$ , tendem a acumular na região final.

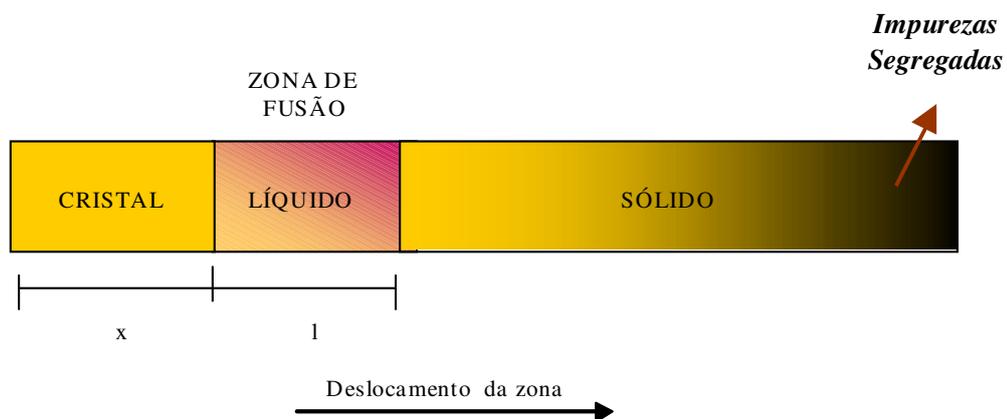


Figura 3 - Representação esquemática do processo de refinamento zonal

PFANN<sup>(16)</sup> observou que fundindo uma pequena porção do lingote de cada vez, a zona fundida pode ser passada repetidamente pelo material, ocorrendo a rejeição de impurezas a cada passada. Neste caso, as impurezas com coeficiente de segregação efetivo (K) menor que 1 (um) são transportadas em cada passo de purificação para a extremidade final do lingote cristalino, que é cortada e descartada<sup>(3,5,25)</sup>. Em sucessivos passos, a concentração de impurezas no início do lingote decrescerá continuamente com o acúmulo de impurezas na região final do mesmo. Na literatura são encontrados diversos trabalhos de purificação do PbI<sub>2</sub>, em que a variação entre eles está associada, principalmente, ao número de passos de refinamento zonal (RZ) efetuado no lingote<sup>(3)</sup>: de 20 a 60 passos<sup>11,26-29</sup>, 100 passos<sup>15,23,27</sup> e 25 a 250 passos<sup>30,31</sup>.

CHAUDHARY et al.<sup>(29)</sup>, em 1983, purificaram o sal de iodeto de chumbo pela técnica de refinamento zonal. Após 20 passadas, a uma velocidade de 2cm/h, conseguiram transportar as partículas negras para o final do lingote cristalino e a região restante, transparente e brilhante, foi utilizada para o crescimento do cristal.

LUND et al, em 1988<sup>(26)</sup> e 1989<sup>(28)</sup> evidenciaram o sucesso da purificação a uma velocidade de 2cm/h, utilizando um forno de RZ com 2 aquecedores. Os lingotes sofreram 60 passos de purificação e a aparência dos lingotes foi observada visualmente. Identificaram claramente a variação de coloração da parte pura, onde foi iniciada a movimentação da zona do forno, da parte impura onde a movimentação da zona terminou. O material da parte mais pura apresentou coloração amarelo-brilhante, enquanto o material da parte final tornou-se escuro. Em 1992<sup>(31)</sup> verificaram ainda, que após 200 passos de RZ, a 2cm/h, não há mais uma correlação entre performance do detector e a quantidade de mais passos de purificação.

SCHLESINGER et al.<sup>(23)</sup>, em 1996 verificaram que mesmo um sal comercial com grau de pureza 99,9999% apresenta significativa concentração de impurezas para os padrões semicondutores. O material de partida foi purificado com 100 passos a 2cm/h e, regiões do lingote foram analisadas por espectroscopia de emissão óptica para investigar a presença e concentração total de impurezas presentes. Observaram a forte tendência das impurezas segregarem para o final do lingote como consequência da eficiência do RZ. Também em 1996, DEICH E ROTH<sup>(30)</sup> com um material de grau de pureza 99,0% verificaram que o RZ é satisfatório como um método de purificação, mas o número de

passos deveriam exceder 150 para manter a concentração residual de impurezas abaixo de um determinado nível. Eles realizaram de 25 a 250 passos de RZ a uma velocidade de 3cm/h e obtiveram cristais com diferentes concentrações de impurezas.

Em 1998, CHEN et al.<sup>(27)</sup> realizaram várias séries de purificações variando temperatura e velocidade de aquecimento, resultando em quebra em alguma das extremidades das ampolas. Parâmetros otimizados foram alcançados, sem quebra da ampola, à velocidade de 10cm/h e temperatura de 510°C. Após 100 passos de RZ, observaram que o material da seção do meio do lingote era o mais puro, seguido pelas regiões inicial e final. Verificaram ainda que a resistividade do cristal aumenta tanto quanto aumenta a pureza e cristalinidade do material.

VEISSID et al.<sup>(11)</sup>, em 1999, utilizando um sal 99,9999% purificou-o com 20 passos a uma velocidade de 1mm/h. Com os resultados obtidos, concluíram que o processo realizado de purificação não foi efetivo, necessitando de mais passos no processo de purificação.

A grande vantagem do processo de refinamento zonal está na sua eficiência de purificação, quando são executados múltiplos passos da zona fundida sobre o material de partida sem necessidade do manuseio deste<sup>(15,19)</sup>.

## ***2.2– Características de crescimento de cristais***

O crescimento de cristais, formação de uma fase sólida a partir da fase líquida ou vapor, envolve essencialmente dois mecanismos fundamentais: nucleação e crescimento<sup>(24,32)</sup>.

### **2.2.1– Nucleação**

A nucleação ocorre basicamente na formação de núcleos cristalinos e depois no crescimento destes núcleos<sup>(24)</sup>.

No processo de cristalização, os componentes químicos do sal são levados à temperatura de fusão (TF). Um trabalho pioneiro feito por TAMMANN<sup>(33)</sup>, em 1925, mostra como a taxa de nucleação e de crescimento de uma substância varia com a temperatura (Figura 4). Abaixo da temperatura de fusão (TF), a taxa de nucleação inicialmente permanece nula. O intervalo AB corresponde à região metaestável e a sua extensão varia de acordo com a complexidade molecular da substância e do seu ponto de fusão. À temperaturas ainda mais baixas, a taxa de nucleação vai aumentando até chegar a um máximo em TM e então diminui até tornar-se novamente nula em TN<sup>(20)</sup>.

A curva AF representa a taxa de núcleos formados e mostra que o crescimento de monocristais é possível, se o núcleo for induzido, desde que se diminua a temperatura do líquido logo abaixo do ponto de fusão. Nesse intervalo de temperatura, a taxa de crescimento dos núcleos já formados é mais alta que a taxa de formação de novos núcleos<sup>(17,20)</sup>.

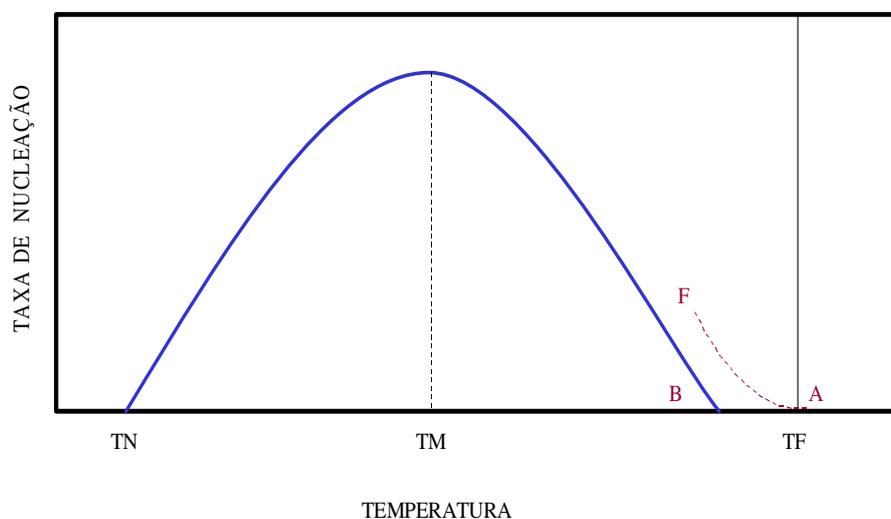


Figura 4 – Gráfico da taxa de nucleação e crescimento em função da temperatura (a taxa de nucleação está representada pela curva contínua e a taxa de crescimento pela curva tracejada). Figura modificada de Tammann<sup>(33)</sup>.

Atualmente, sabe-se que a taxa de nucleação é ainda mais sensível à presença de partículas estranhas do que TAMMANN<sup>(33)</sup> determinou e, portanto, as taxas de nucleação verificadas devem ser maiores que as taxas que seriam observadas numa substância completamente pura<sup>(20)</sup>.

### **2.2.2– Método de Bridgman**

O método de Bridgman, desenvolvido por P.W.BRIDGMAN em 1925, baseia-se no processo de cristalização normal permitindo o controle do regime de super resfriamento tal que seja possível a obtenção de um monocristal<sup>(17)</sup>. Dentre as vantagens da técnica, podemos citar a possibilidade de crescer cristais a partir de compostos com constituintes voláteis, podendo o crescimento ser efetuado em ampolas evacuadas e seladas. Nesta técnica, a forma e o tamanho dos cristais dependem diretamente da geometria do cadinho (tubo de quartzo) e podem, através deste, ser convenientemente controlados<sup>(34)</sup>. A escolha do cadinho é assim de grande importância no processo, e algumas de suas características fundamentais para a realização de crescimento do cristal são:

- o cadinho deve ser quimicamente inerte ao material fundido e não influenciar as propriedades do cristal,
- é desejável que não haja aderência do material ao cadinho, pois essa pode introduzir tensões mecânicas no cristal, e
- ser térmico e mecanicamente estável até pelo menos 100°C acima do ponto de fusão do material a ser cristalizado<sup>(17,34)</sup>.

No método de Bridgman, o material (sal) a ser crescido é no início completamente fundido em um cadinho com configuração geométrica de base afinada, e deslocado ao longo de um gradiente de temperatura apropriado. Quando a parte inferior do cadinho atinge a região do forno na temperatura do ponto de fusão TF do material, ocorre a nucleação<sup>(17,18,23,25,35)</sup>.

Devido a base do cadinho ser afinada, a probabilidade de formação de um único núcleo é maior devido ao pequeno volume do líquido que é super resfriado<sup>(17)</sup>. O fenômeno do resfriamento unidirecional da fase líquida ocorre pelo movimento da mesma por meio de um gradiente de temperatura. Isto pode ser feito movimentando o cadinho através deste gradiente ou o contrário, mantê-lo estacionário e diminuir a temperatura, movimentando, deste modo, o gradiente de temperatura ao longo da fase líquida<sup>(3)</sup>. Com o contínuo deslocamento do cadinho, a interface sólido-líquido é movida através do líquido, obtendo no final do processo o cristal desejado<sup>(17)</sup>.

### 2.3 - Interação da radiação gama com a matéria

O princípio e modo de operação de qualquer detector depende basicamente da maneira como a radiação a ser detectada interage com o material do próprio detector. O entendimento da resposta de um tipo específico de detector está baseado, portanto, no grau de conhecimento dos mecanismos pelos quais a radiação interage e perde sua energia na matéria<sup>(4,12)</sup>.

Somente três processos, presentes na interação dos fótons com a matéria e que conduzem à transferência parcial ou completa de energia dos fótons dos raios gama para os elétrons no material, são verdadeiramente importantes nas medidas de radiação gama<sup>(12)</sup>, conforme Figura 5.

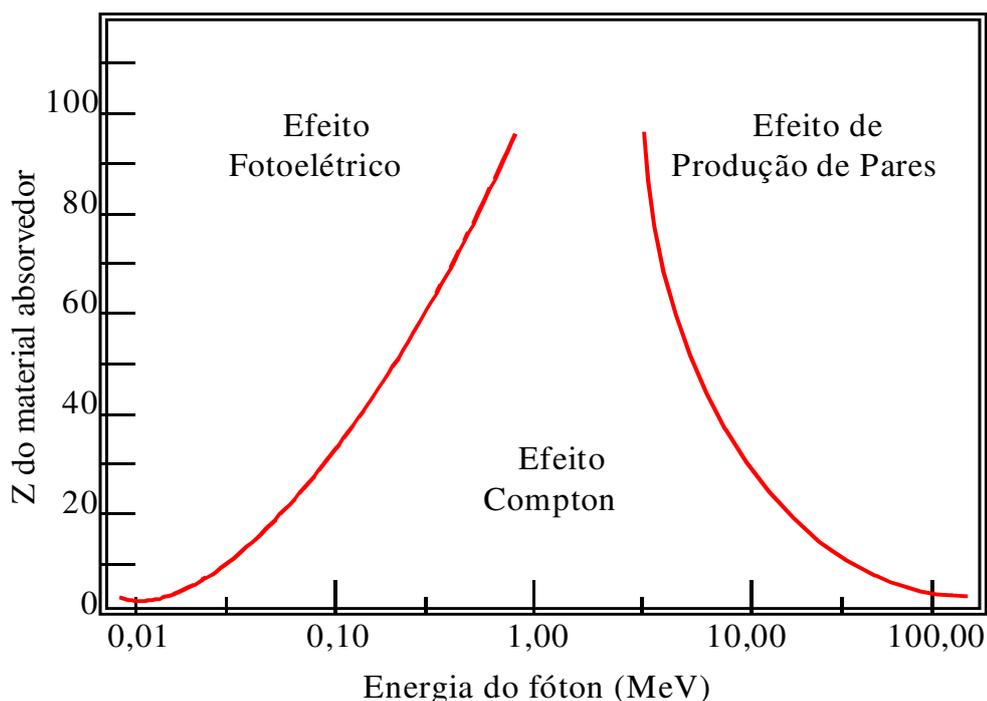


Figura 5 - Regiões de predominância dos efeitos de interação em função da energia e do número atômico ( $Z$ ) do material absorvedor. Figura modificada de Knoll<sup>(12)</sup>.

A probabilidade da interação de fótons de raios-X ou gama com um material detector de número atômico  $Z$  é proporcional a  $Z^n$  ( $4 < n < 5$ ) para interações fotoelétricas,  $Z$  para espalhamento Compton e  $Z^2$  para produção de pares. Em geral materiais com alto

número atômico são significativamente mais sensíveis para fótons de raios-X e gama, sendo isto particularmente verdadeiro em intervalos de energia onde o efeito fotoelétrico é predominante<sup>(5)</sup>.

Devido ao elevado número atômico ( $Z$ ) dos seus átomos constituintes, o  $\text{PbI}_2$  tem um poder de frenamento muito alto para raios gama, sendo um material atrativo para construção de detectores. O coeficiente de atenuação, para absorção fotoelétrica, espalhamento Compton e produção de pares para o iodeto de chumbo são mostrados na Figura 6<sup>(5)</sup>.

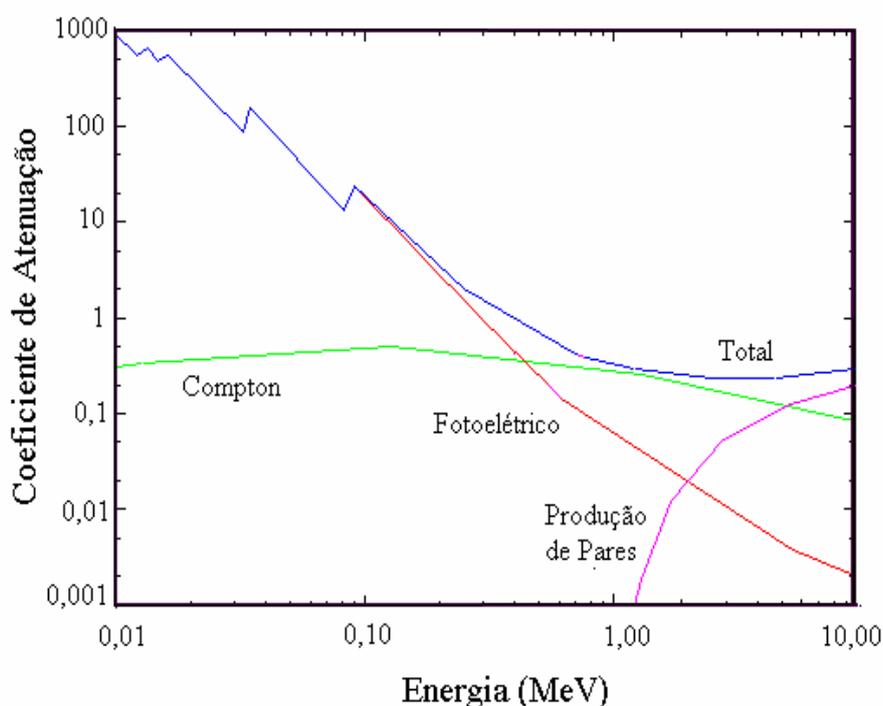


Figura 6 - Coeficiente de atenuação de raios gama em função da energia dos fótons para  $\text{PbI}_2$ .

### 2.3.1- Efeito fotoelétrico

No efeito fotoelétrico um fóton de energia  $h\nu$  interage com o átomo, transferindo toda sua energia a um dos elétrons orbitais e desaparece completamente. No seu lugar, um fotoelétron é ejetado de uma das camadas do átomo, geralmente da camada K, que sai da sua órbita com uma energia cinética ( $E_c$ ) dada pela energia do fóton incidente ( $h\nu$ ) menos a energia de ligação do elétron ao seu orbital ( $E_b$ ), conforme equação 3<sup>(12,17)</sup>.

$$E_c \text{ (eV)} = h \nu - E_b \quad (3)$$

Este processo é seguido imediatamente pela recomposição das camadas eletrônicas do átomo com a emissão de Raios-X característicos ou elétrons Auger provenientes das lacunas criadas pela ejeção do fotoelétron. Esses são reabsorvidos devido as suas baixas energias gerando outros efeitos fotoelétricos<sup>(12,36)</sup>. Em um semiconductor o fotoelétron perde sua energia cinética originando muitos pares elétron-lacuna. O número de pares elétron-lacuna criados será proporcional à energia do fóton incidente<sup>(5)</sup>.

O efeito fotoelétrico é predominante na interação de raios  $\gamma$  e X com energias baixas e em materiais de número atômico alto (elementos pesados)<sup>(12,37)</sup>.

### **2.3.2– Efeito Compton**

O espalhamento Compton pode ser considerado como uma colisão entre um fóton incidente e um elétron orbital<sup>(5)</sup>. O fóton incidente é então espalhado por elétrons do átomo, geralmente aqueles ligados ou menos livres. Esses elétrons são arrancados da estrutura atômica sem absorver totalmente a energia disponível  $h\nu$ . O fóton incidente é espalhado numa direção diferente da inicial, sendo que na colisão, o fóton transfere parte de sua energia para o elétron que se torna um elétron de recuo, segundo um ângulo  $\phi$  ou com energia menor ( $h\nu'$ ) segundo um ângulo  $\theta$ <sup>(12,17,36,37)</sup>. A direção do fóton, assim como a energia, é alterada e alguma desta energia será perdida para o elétron com o qual ele colidiu. Este elétron, então, perderá sua energia por meio da criação de pares elétron-lacuna. Um fóton não transfere toda sua energia a um elétron no espalhamento Compton e o número de pares elétron-lacuna produzidos no detector varia significativamente entre diferentes eventos Compton<sup>(5)</sup>.

O cálculo da energia do fóton espalhado ( $h\nu'$ ) pode ser efetuado pela utilização da equação 4, a qual é derivada do princípio da conservação de energia e da quantidade de movimento, onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $m_0$  é massa de repouso do elétron e  $c$  é a velocidade da luz (em energia  $m_0c^2 = 0,511\text{MeV}$ )<sup>(12,36)</sup>.

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + (h\nu / m_0.c^2).(1 - \cos \theta)} \quad (4)$$

A probabilidade de ocorrência do efeito Compton está relacionada com a quantidade de elétrons disponíveis como alvos de espalhamento, logo, esta probabilidade aumenta linearmente com o aumento do número atômico (Z) do material absorvedor<sup>(12,18)</sup>.

### **2.3.3– Produção de pares**

Quando a energia do fóton ou da partícula incidente for maior que duas vezes a energia da massa de repouso do elétron orbital (1,02MeV) o processo de interação de produção de pares torna-se possível<sup>(12,37)</sup>. Este processo consiste na conversão da energia de um fóton que ao passar próximo do núcleo atômico sofre interação com o campo coulombiano ocorrendo o processo de conversão energia-matéria, resultando na produção de um elétron e um pósitron<sup>(17)</sup>. Este processo de interação fica assim confinado, predominantemente, aos raios gama de alta energia, devido ao alto valor de energia envolvida neste processo de interação<sup>(12,17,36,38)</sup>.

A produção de pares inicia com a absorção da energia do fóton incidente pelo campo coulombiano do núcleo do átomo que posteriormente emite uma par de elétron-pósitron, convertendo assim a energia incidente em matéria. O pósitron é aniquilado, interagindo com outro elétron, após transmitir sua energia cinética ao meio por colisões. No processo de aniquilação, a massa do par se transforma em energia eletromagnética originando, como produtos secundários dessa interação, dois fótons com energia de 0,511 MeV. Estes fótons são emitidos com energia cinética de valor igual a remanescente do processo de interação, contudo, existe uma aceleração do pósitron devido a sua carga positiva, fazendo com que este seja ejetado com uma energia cinética pouco maior que a do elétron<sup>(12,36-38)</sup>.

Os fótons que permanecem no meio absorvedor devido a suas energias sofrem novas interações com o meio de acordo com as já conhecidas: efeito Compton e efeito fotoelétrico<sup>(18)</sup>.

#### **2.4 – Interação das partículas radioativas carregadas com a matéria**

Partículas carregadas, como as partículas alfa ( $\alpha$ ), interagem com a matéria principalmente por meio de interações coulombianas decorrente de sua carga positiva e a carga negativa dos elétrons orbitais dos átomos do meio absorvedor<sup>(12,37)</sup>. Quando as partículas alfa atravessam a matéria perdem energia cinética nos processos de excitações e ionizações no meio. Devido a grande massa dessas partículas elas não sofrem desvios apreciáveis em sua trajetória ao interagirem com os elétrons atômicos. Por essa razão sua trajetória é linear e acaba abruptamente<sup>(39)</sup>.

A energia que é transferida aos elétrons nas colisões é cedida pela partícula, fazendo com que a velocidade desta partícula sofra um decréscimo como resultado destas colisões. A máxima energia que uma partícula carregada de massa  $m$ , com energia cinética  $E$ , pode transferir para um elétron de massa  $m_0$  em uma colisão simples é:  $4E m_0/m$  ou aproximadamente 1/500 da energia da partícula por núcleon<sup>(37)</sup>.

Como a distância de penetração (alcance) para partículas carregadas é muito pequena, as interações ocorrem na superfície dos materiais absorvedores e esta característica da interação, principalmente em sólidos, é utilizada quando é necessário observar as interações em um volume pequeno do absorvedor<sup>(12,37)</sup>.

A perda de energia da partícula alfa antes de atingir o detector pode ocorrer em função da espessura de absorvedores posicionados entre a fonte e o detector ou devido a auto-absorção na própria fonte<sup>(39)</sup>.

#### **2.5– Detectores semicondutores**

Os semicondutores funcionam a partir do princípio de excitação dos elétrons, que passam das bandas de valência para as bandas de condução, permitindo assim a coleção destes elétrons dando origem a detecção desejada<sup>(12,36,40)</sup>.

O grande uso dos detectores semicondutores é consequência de algumas de suas características que são superiores em relação aos detectores gasosos e cintiladores. As razões básicas são:

- (1) o alto número atômico aumenta a probabilidade de interação melhorando a resolução energética,
- (2) a quantidade de energia necessária para produzir um par de elétron-lacuna é 3,5eV, portanto, o número de portadores gerados em um meio semiconductor pela passagem e perda de energia da radiação incidente é muito maior, contribuindo para uma melhor resolução em energia, quando comparada aos detectores gasosos (30eV) e cintiladores (350eV)<sup>(12,36,38)</sup> e
- (3) como nos detectores semicondutores o pulso de saída depende diretamente da quantidade de pares elétron-lacuna produzidos, o detector semiconductor fornece um pulso proporcional a energia do fóton incidente permitindo identificar o fóton emissor<sup>(38,40,41)</sup>.

### **2.5.1 – Teoria das bandas de energia**

Para explicar os níveis de energia dos elétrons situados em materiais cristalinos (no caso semicondutores) usa-se a teoria das bandas de energia. Conforme esta teoria há duas bandas permitidas chamadas de banda de valência e banda de condução e estas são separadas pela banda proibida. Os semicondutores apresentam uma largura da banda proibida ( $E_g$ ) de aproximadamente 1 à 2,5eV<sup>(40)</sup>.

Na banda de valência estão localizados os elétrons das camadas mais externas, ou de vacância, ligados aos átomos. Os elétrons desta banda de valência podem ser acelerados por um campo elétrico externo, ou receber energia por aquecimento, e passar para a banda de condução. Quando um elétron passa para a banda de condução, no seu lugar fica uma ausência de elétron, que é chamada de lacuna, vacância ou buraco<sup>(12,36,40)</sup>. Assim, surgem dois portadores de carga elétrica: o elétron que se desloca na banda de condução e a lacuna na banda de valência, pois o elétron vizinho pode ocupar a lacuna, deixando outra em seu lugar e assim sucessivamente<sup>(41)</sup>. O movimento das lacunas acarreta em um aumento considerável na parte sensível do detector, isto é, aumenta a região onde a radiação perde a sua energia possibilitando uma melhor resolução<sup>(42)</sup>.

A criação de um par elétron-lacuna não se dá somente por energia térmica, mas também por energia cedida pela radiação ionizante no semiconductor. Ao lado da produção de pares elétron-lacuna, por excitação térmica dos elétrons de valência, pode haver a recombinação dos pares, podendo, em certas condições, estabelecer-se o equilíbrio entre o processo térmico de formação de pares elétron-lacuna e o processo natural de recombinação. Isto corresponde a uma concentração de elétrons livres e lacunas, que permanentemente persiste no material dotando-o sempre de uma condutividade elétrica intrínseca residual<sup>(40,41,43,44)</sup>. Esse processo de excitação térmica gera o que se chama de corrente de fuga do detector, isto é, quando os elétrons estão livres, eles podem gerar um sinal ou mesmo alterar o sinal gerado pela interação da radiação, deteriorando a resolução<sup>(42)</sup>.

## **2.5.2 – Fatores que influenciam a resolução em energia**

### **2.5.2.1 – Processo de coleta de cargas**

A definição de amplitude do sinal elétrico gerado no detector semiconductor, bem como a sua linearidade de resposta em função da energia da radiação incidente, são fatores fortemente influenciados pela possibilidade da carga produzida no semiconductor ser total ou parcialmente coletada. De fato, elétrons e lacunas produzidos podem, dependendo do campo elétrico externo aplicado, sofrer recombinação ou ficar retidos nas armadilhas existentes sob a forma de impurezas ou de defeitos no retículo cristalino, fazendo com que se perca a linearidade de resposta do detector.

Os níveis de armadilhamento afetam o funcionamento dos detectores de várias maneiras importantes. Primeiro, se o portador permanecer armadilhado por um tempo maior do que o tempo de coleta de carga do sistema eletrônico do detector, isto resultará em uma coleta de carga incompleta. Segundo, se os portadores armadilhados são liberados dentro do tempo de coleta de carga e, posteriormente coletados, a mobilidade efetiva é reduzida devido ao movimento controlado para as armadilhas. Isto leva a um aumento no tempo de trânsito, requerendo tempos maiores de coleta de carga para se obter uma coleta de carga completa. Terceiro, portadores armadilhados modificam o campo elétrico dos dispositivos, o que pode causar efeitos de polarização. Os efeitos de polarização são tipicamente observados com a mudança de eficiência, resolução de energia ou com a

eficiência de coleta de carga com o tempo e, por último, as armadilhas próximas a interface metal-semicondutor pode alterar as características do eletrodo e o transporte de carga através desta interface<sup>(4,5)</sup>.

Qualquer um destes processos mencionados diminui a vida média dos portadores de carga gerados no cristal. Para que uma grande fração dos pares elétron-lacuna produzidos seja coletada é necessário que o tempo de coleta seja desprezível diante da vida média desses portadores de carga<sup>(42)</sup>.

A grande diferença encontrada nos parâmetros, mobilidade dos portadores de carga e a resolução em energia, entre os detectores fabricados recentemente<sup>(5,15,23,27,45)</sup> com cristais de iodeto de chumbo e os estudados inicialmente por MANFREDOTTI et al.<sup>(7)</sup> e ADUCCI et al.<sup>(46)</sup>, é devido ao grau de purificação desses cristais. É conhecido que o produto da mobilidade pelo tempo de vida ( $\mu\tau$ ) e a resolução em energia são fortemente afetados por imperfeições na rede e por impurezas presentes nos cristais, que funcionam como armadilhas dos portadores de carga<sup>(5)</sup>.

### **2.5.2.2 – Ruído eletrônico**

O ruído eletrônico gerado pelo sistema detector e pré-amplificador é um dos principais responsáveis pela limitação da resolução em energia obtida com a utilização de detectores semicondutores<sup>(42)</sup>.

A carga total gerada pelo semicondutor, após a incidência de fótons sobre o cristal de  $\text{PbI}_2$ , ainda é muito pequena para ser processada. A fim de permitir o processamento (contagem de pulsos ou sua caracterização em amplitude) é necessária uma amplificação imediata deste sinal e a combinação de impedância com os módulos eletrônicos subsequentes. Esta tarefa é executada por um pré-amplificador. O pré-amplificador utilizado é o do tipo sensível à carga, isto é, na sua saída tem-se um pulso de tensão cuja amplitude é proporcional à carga injetada na sua entrada. Para minimizar ruídos e evitar uma carga capacitiva sobre o detector, o pré-amplificador geralmente deve ser localizado o mais próximo do detector, tal que o cabo que conecta este último ao pré-amplificador deve ser o menor possível<sup>(4,17)</sup>.

### **2.5.3 - Classificação dos semicondutores**

Os semicondutores são classificados como:

1 . *Semicondutores intrínsecos*: onde a impureza presente é muito reduzida e a condutividade é devida à igual número de elétrons livres na banda de condução e de lacunas livres na banda de valência produzidos por ativação térmica dos elétrons através da banda proibida.

2. *Semicondutores impuros com excesso de elétrons*: onde a condutividade é devida predominantemente à presença de elétrons na banda de condução como resultado da ativação de elétrons provenientes de níveis de energia de átomos doadores de elétrons. Tais semicondutores são designados como do tipo N e as impurezas são chamadas de doadoras.

3 . *Semicondutores impuros com excesso de lacunas*: onde a condutividade é devida predominantemente à presença de lacunas (positivas) na banda de valência, resultantes da ativação de elétrons da banda de valência para dentro dos níveis de energia dos elétrons pertencentes aos átomos de impurezas. Tais semicondutores são chamados de tipo P e as impurezas são designadas por receptoras<sup>(41)</sup>.

Atualmente o Silício (Si), com banda proibida de 1,09 eV e o Germânio (Ge) com banda proibida de 0,79 eV são os semicondutores, disponíveis comercialmente, mais utilizados em medidas de raios gama<sup>(12)</sup>.

Nas literaturas recentes<sup>(4,11,14,15,27,45,50,51,54,57)</sup>, observa-se um crescente interesse no desenvolvimento de cristais semicondutores que apresentam desempenho semelhante aos semicondutores de Si e Ge, mas operando à temperatura ambiente.

### **2.5.4 – Alguns detectores semicondutores que operam à temperatura ambiente**

Há um grande número de semicondutores com energia de banda proibida larga que encontram-se em diferentes estágios de desenvolvimento e alcançam boas resoluções em energia à temperatura ambiente, para raios gama de baixa energia<sup>(2)</sup>. As principais propriedades físicas destes detectores semicondutores estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades de alguns semicondutores à temperatura ambiente<sup>(5)</sup>

<i>Material</i>	<i>Z Médio</i>	<i>Densidade ( g/cm<sup>3</sup> )</i>	<i>Energia Banda Proibida (eV)</i>	<i>Mobilidade de elétrons (e) e lacunas (l) ( cm<sup>2</sup>/V.s)</i>	<i>Resistividade ( Ωcm)</i>	<i>Produto μ . τ ( cm<sup>2</sup>/V)</i>	<i>Melhor % FWHM, Resolução à Temp. Ambiente</i>
PbI <sub>2</sub>	67	6,2	2,55	e:8  l: 2	10 <sup>13</sup>	e: 8x10 <sup>-6</sup>  l: 9x10 <sup>-7</sup>	5,9keV:  16%
HgI <sub>2</sub>	62	6,4	2,13	e:100  l: 4	10 <sup>14</sup>	e:1x10 <sup>-3</sup>  l: 8x10 <sup>-5</sup>	5,9keV: 5,9% 60 keV: 2,7%
CdTe	50	6,06	1,52	e:1050  l: 100	10 <sup>9</sup>	e: 8x10 <sup>-4</sup>  l: 2x10 <sup>-4</sup>	5,9keV: 19% 60keV: 2,9%
Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> Te	39	≈ 6	1,6	e:1120  l: 200	10 <sup>11</sup>	e: 1x10 <sup>-5</sup>  l: 1x10 <sup>-6</sup>	30keV: 8,4%  122 keV: 7%
GaAs	32	5,3	1,42	e:8500  l: 400	10 <sup>8</sup>	—	60keV: 37% 122 keV: 33%
CdSe	41	5,8	1,7	e:720  l: 75	10 <sup>12</sup>	e: 2x10 <sup>-5</sup>  l: 1x10 <sup>-6</sup>	60 keV: 14%
TlBr	58	7,5	2,7	e:7,7  l: ---	10 <sup>12</sup>	e: 3x10 <sup>-6</sup>  l: 2x10 <sup>-6</sup>	60 keV: 13%

### 2.5.5 – Propriedades físicas do $\text{PbI}_2$

O cristal de iodeto de chumbo foi introduzido em 1970 e vem sendo citado como um detector de radiação promissor para ser utilizado à temperatura ambiente<sup>(7,9,26,27)</sup> tendo uma alta eficiência fotoelétrica para raios gama<sup>(23)</sup>.

O  $\text{PbI}_2$  é um material semiconductor transparente de coloração amarela com alta resistividade ( $10^{13}\Omega\text{cm}$ ) e densidade de  $6,2\text{g/cm}^3$  <sup>(2,7,15,25,27,30,47-51)</sup>. Cristaliza em uma estrutura hexagonal (tipo  $\text{MX}_2$ ) em camadas e na direção perpendicular ao eixo cristalográfico  $c$ <sup>(15,50-52)</sup> sendo a sequência dos átomos I-Pb-I para cada camada, conforme Figura 7. As ligações são iônicas entre os átomos e do tipo Van der Waals entre as camadas, permitindo a clivagem em planos perpendiculares ao eixo  $c$ <sup>(3,53,54)</sup>.

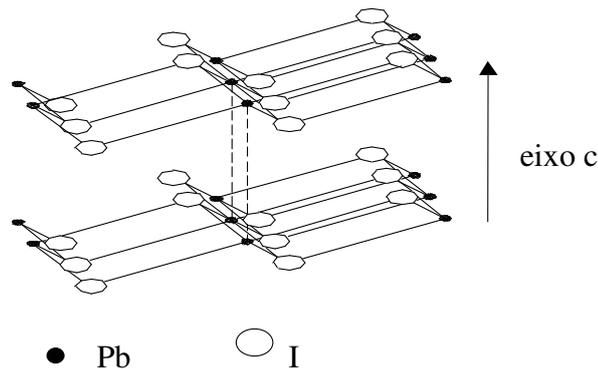


Figura 7 – Estrutura cristalina hexagonal de  $\text{PbI}_2$

A energia de banda proibida da ordem de 2,55 eV e o número atômico alto ( $Z_{\text{Pb}}=82$  e  $Z_{\text{I}}=53$ ) <sup>(7,10,14,27,50,53-56)</sup> são fatores importantes nas aplicações em que detectores compactos e de espessura mínima são necessários para detecção de raios gama e  $X$ <sup>(3,11,54)</sup>. Estas características são adequadas para medidas de espectrometria de fótons de energia média (1keV a 1MeV)<sup>(4,12)</sup>. A energia da banda proibida relativamente larga indica que o detector de  $\text{PbI}_2$  pode operar em temperatura ambiente com baixa corrente de fuga<sup>(30,51,57)</sup> e baixo ruído eletrônico<sup>(8,12,58,59)</sup>.

Devido às semelhanças na estrutura cristalina e composição química, o cristal de iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ ) vem sendo comparado ao iodeto de mercúrio ( $\text{HgI}_2$ ), um dos detectores do estado sólido mais bem conhecidos<sup>(25,28,29,31)</sup>. No entanto, há duas propriedades físicas que o tornam mais atrativo como material detector de radiação do que o  $\text{HgI}_2$ : (1) tem uma pressão de vapor mais baixa,  $10^{-1}$  Torr em seu ponto de fusão,  $408^\circ\text{C}$  (Figura 8) e como consequência melhor estabilidade do que  $\text{HgI}_2$ ; (2) não sofre transição de fase estrutural entre seu ponto de fusão e à temperatura ambiente, o que permite a purificação e crescimento de cristais pela técnica de fusão; ao contrário do  $\text{HgI}_2$  que sofre uma transição de fase a  $127^\circ\text{C}$  [fase  $\beta$  (amarela)  $\rightarrow$  fase  $\alpha$  (vermelha)], comprometendo sua qualidade óptica e sua característica para detector de radiação ionizante<sup>(14,15,26-28,47,50,54-56)</sup>. No entanto, o cristal de  $\text{PbI}_2$  cliva mais facilmente que o cristal de  $\text{HgI}_2$  e, conseqüentemente, os métodos da sua preparação como detector tornam-se mais difíceis<sup>(5)</sup>.

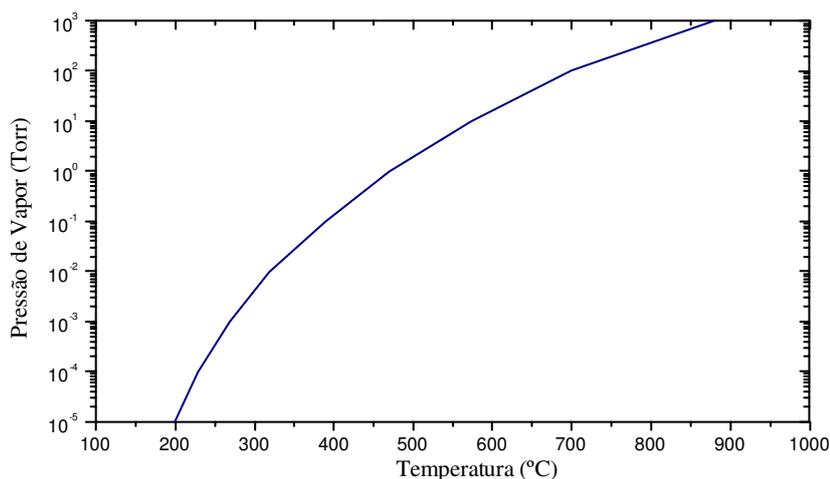


Figura 8 - Pressão de vapor de  $\text{PbI}_2$  em relação à temperatura

A Figura 8 indica pressão de vapor do  $\text{PbI}_2$  insignificante à temperatura ambiente, mas apreciável em seu ponto de fusão de  $408^\circ\text{C}$ . A baixa pressão de vapor à temperatura ambiente, comparada ao  $\text{HgI}_2$ , evita que os detectores de  $\text{PbI}_2$  sofram degradação sob condições laboratoriais mesmo sem encapsulação<sup>(5)</sup>.

Uma das aparentes desvantagens do  $\text{PbI}_2$  é a baixa mobilidade dos portadores de cargas,  $8\text{cm}^2/\text{Vs}$  para elétrons e  $2\text{cm}^2/\text{Vs}$  para lacunas<sup>(15,30,45,52)</sup>. Entretanto, o transporte de cargas é regido em função do produto da mobilidade pelo tempo de vida ( $\mu\tau$ ), podendo

este ser suficientemente grande para materiais de alta pureza e perfeita estrutura cristalina<sup>(30)</sup>.

Cristais com estruturas em camadas, como o  $\text{PbI}_2$ , podem facilmente gerar o aparecimento de politipismo (arranjos diferentes dos átomos na rede cristalina). No final da década de 60 iniciaram investigações sobre a presença de politipismo em  $\text{PbI}_2$ <sup>(4,14,25,29,30,46,57,60,61)</sup>. Os cristais crescidos por fusão são relatados pertencerem a estrutura politipo 2H por alguns autores, enquanto outros afirmam que o politipo 12R é predominante<sup>(26,29,30)</sup>. Nos cristais de  $\text{PbI}_2$  o politipo mais comum é o 2H (2 refere-se ao número de camadas de iodo e H à hexagonal)<sup>(3,30)</sup>. A questão de formação de politipos durante crescimento ou transições de fase politípicas é complexa e imposta pela influência das impurezas nestes processos<sup>(30)</sup>. Se o material é impuro ele pode sofrer uma série de transições de fase sólido-sólido entre várias fases politípicas antes de atingir o ponto de fusão. Entretanto se for de alta pureza, como o material utilizado na preparação do detector, ele simplesmente permanecerá em uma monofase sólida até atingir seu ponto de fusão<sup>(5)</sup>. CHAUDHARY et al<sup>(29)</sup> mostraram que em cristais crescidos por fusão, o politipo mais estável à temperatura ambiente é o 2H, enquanto que o 12R é o mais estável à altas temperaturas. No entanto, muito pouco é realmente conhecido sobre a correlação entre a estrutura do politipo e propriedades físicas dos cristais de iodeto de chumbo<sup>(30)</sup>.

### **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 – *Materiais e reagentes***

- ◆ Sal de iodeto de chumbo (  $\text{PbI}_2$  ) 99,0% ( Aldrich Chemical Company )
- ◆ Sal de iodeto de chumbo (  $\text{PbI}_2$  ) 99,999% ( Aldrich Chemical Company )
- ◆ Sal de iodeto de chumbo (  $\text{PbI}_2$  ) 99,9999% ( Strem Chemical )
- ◆ Ácido Fluorídrico ( HF ) P.A. ( Merck )
- ◆ Detergente neutro, Extran MA-02 ( Merck )
- ◆ Tubos de quartzo ( Hipperquimica e Vidrolex )
- ◆ Iodeto de Sódio ( NaI ) P.A. ( Merck )

#### **3.2 – *Equipamentos utilizados***

##### **a) Purificação do sal de iodeto de chumbo**

- ◆ Balança analítica, modelo Analytical Plus 2105 ( Ohaus )
- ◆ Sistema de vácuo, composto por bomba mecânica e bomba difusora com seus respectivos sensores ( Pirani e Penning ), modelo SB63/M5MCR ( Edwards )
- ◆ Forno de purificação por refinamento zonal construído, especificamente para este trabalho, no laboratório do IPEN/CNEN-SP com diâmetro externo de 180mm e comprimento de 215mm
- ◆ Controlador de temperatura com microprocessador, modelo JD13A ( Dhacel )

- ◆ Termopar cromel-alumel tipo K revestido com aço inox e isolamento mineral ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e com condutores de 0,2mm de diâmetro cada
- ◆ Termopar cromel-alumel tipo K com condutores de 0,3 mm de diâmetro cada
- ◆ Motor de passo de 200 ou 400 passos por revolução, modelo KML061F05 (Warner Electric )

**b) Crescimento do cristal de iodeto de chumbo**

- ◆ Forno de crescimento de cristal por método de Bridgman, construído no IPEN/CNEN-SP, nas dimensões de 200mm por 200mm e altura 600mm
- ◆ Controlador de temperatura com microprocessador, modelo E5T (Omron)
- ◆ Termopar cromel-alumel tipo K com condutores de 0,3 mm de diâmetro cada

**c) Usinagem e polimento**

- ◆ Serra de fio Lastec, modelo 2006 ( Laser Technology Inc.)
- ◆ Serra de diamante Isomet, modelo 11-1180 ( Buehler Ltd.)
- ◆ Agitador mecânico, modelo 11-498-7SH ( Fisher Scientific )
- ◆ Tecido de algodão (100%)
- ◆ Abrasivos: lixas de papel com granulometria 30 e 5  $\mu\text{m}$

**d) Caracterização do cristal**

- ◆ Microscópio JXA-6499 Electron Probe Microanalyser ( Jeol )

- ◆ Difratorômetro, modelo DR 714-020 ( Phillips )
  
- ◆ Multímetro, modelo DM-25 ( Beckman Indl. )
  
- ◆ Amperímetro, modelo 619 ( Keithley )
  
- ◆ Pré-amplificador sensível à carga de baixo ruído, modelo 142A ( Ortec )
  
- ◆ Amplificadores, modelos 450 e 572 ( Ortec )
  
- ◆ Fonte de tensão, modelo 556 ( Ortec )
  
- ◆ Monocromador, modelo 82-L10 ( Jarrell Ash )
  
- ◆ Chaveador Óptico – “Chopper Controller”, modelo SR540 ( Stanford Res. Systems )
  
- ◆ Osciloscópio, modelo TDS 220 com saída RS232 ( Tektronix )
  
- ◆ Osciloscópio, modelo TDS 410A ( Tektronix )
  
- ◆ Rack/Bin, modelo 4001A/4002A ( Ortec )
  
- ◆ Analisador Multicanal ADCAM 918A ( Ortec )

### 3.3 - Procedimentos experimentais

#### 3.3.1 – Descrição dos fornos

##### 3.3.1.1 – Forno de purificação por refinamento zonal

Um forno de refinamento zonal de 215mm foi construído utilizando, como elemento resistivo, fio KANTHAL “A” (Fe/Cr/Al) com 1mm de diâmetro, enrolado a um tubo de alumina ( $Al_2O_3$ ) de 58 mm de diâmetro interno. O referido fio foi enrolado com o mesmo espaçamento ao longo do tubo e obteve-se assim, um forno com uma única zona de temperatura. A largura da zona de fusão é de aproximadamente 5cm. A potência máxima do forno é de 1500W, podendo alcançar temperatura máxima de 1300°C sem alterar seu estado. O forno foi revestido com asbesto, utilizado como isolante térmico, e recoberto externamente por uma chapa de alumínio. A temperatura do forno é controlada por um controlador de temperatura e um sensor termopar cromel-alumel tipo K. A Figura 9 ilustra o esquema do projeto do forno de refinamento zonal.

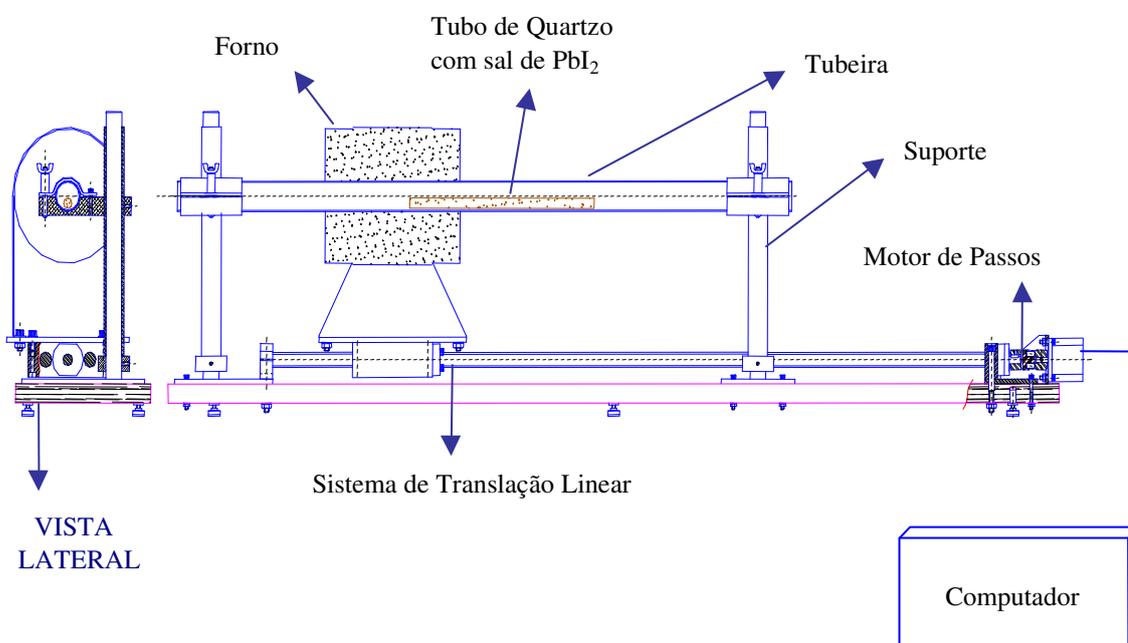


Figura 9 - Esquema do forno de refinamento zonal

O forno foi acoplado ao sistema de suporte e translação linear, construído em nossos laboratórios, para permitir o deslocamento horizontal do forno durante a purificação

do sal a uma velocidade controlada. Este sistema de movimentação do forno é composto por um motor de passo, com acionamento automático programável, controlado por computador. A faixa de operação da velocidade do forno pode variar de 0,1cm/h a 3600cm/h, sendo que a velocidade de retorno do forno foi fixada para 3600 cm/h.

Para purificação, o sal de  $PbI_2$  adicionado em uma ampola de quartzo selada foi colocado no interior de um tubo de quartzo, com diâmetro interno de 38mm, utilizado como tubeira. Esta tubeira é fixada por dois suportes de aço no sistema de translação, atravessando o interior do forno por onde este se desloca. Na Figura 10 é apresentado o sistema de refinamento zonal.

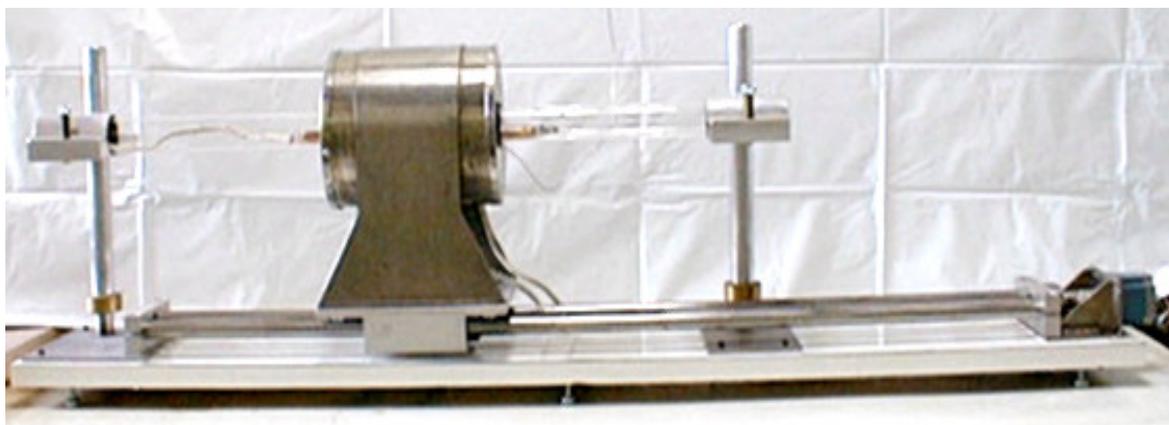


Figura 10 - Vista frontal do sistema de refinamento zonal.

A Figura 11 ilustra o perfil térmico do forno utilizado para a purificação por refinamento zonal.

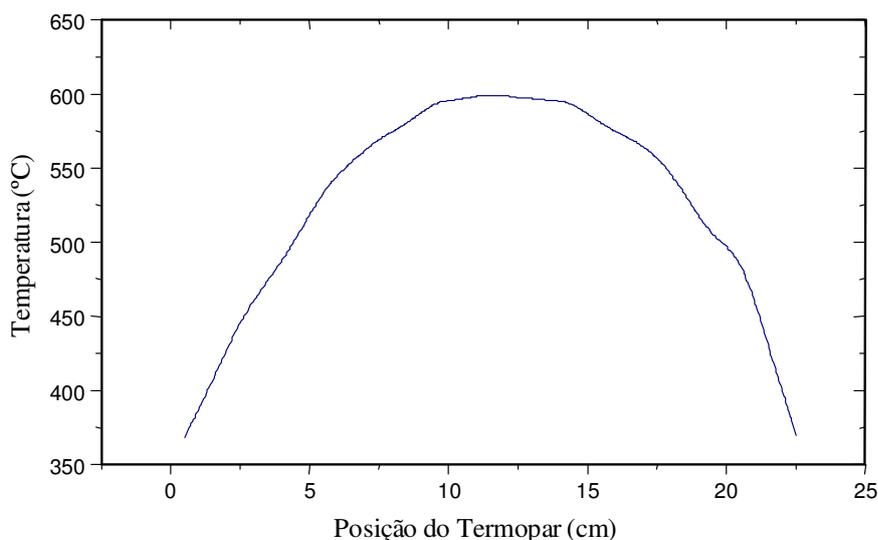


Figura 11 – Perfil térmico do forno de refinamento zonal.

### 3.3.1.2 – Forno de Bridgman

Foi construído no IPEN/CNEN-SP um forno para o crescimento de cristais, pelo método de Bridgman vertical, com o objetivo de produzir cristais de CsI(Tl); e também torná-lo versátil para o crescimento de outros cristais com ponto de fusão abaixo de 1000°C. O sistema é aberto, tendo sido projetado para operar com ampolas seladas em seu interior.

O tubo em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na parte central do forno tem diâmetro interno de 43mm. A resistência do forno, feita com fio KANTHAL “A”, foi enrolada neste tubo com um espaçamento menor no centro do que nas partes superior e inferior, a fim de manter a região central do forno a uma temperatura mais elevada. Para controle de temperatura do forno foi utilizado um microcontrolador e sensor termopar.

Antes do crescimento dos cristais, foi efetuado o mapeamento térmico do forno de Bridgman para avaliarmos o gradiente de temperatura na região de cristalização, fixando a temperatura máxima em 550°C. O mapeamento foi feito varrendo-se verticalmente o forno com um termopar cromel-alumel tipo K. O esquema do forno de Bridgman e o seu perfil

térmico é mostrado na Figura 12. O gradiente de temperatura axial na interface sólido-líquido foi de aproximadamente 25°C/cm.

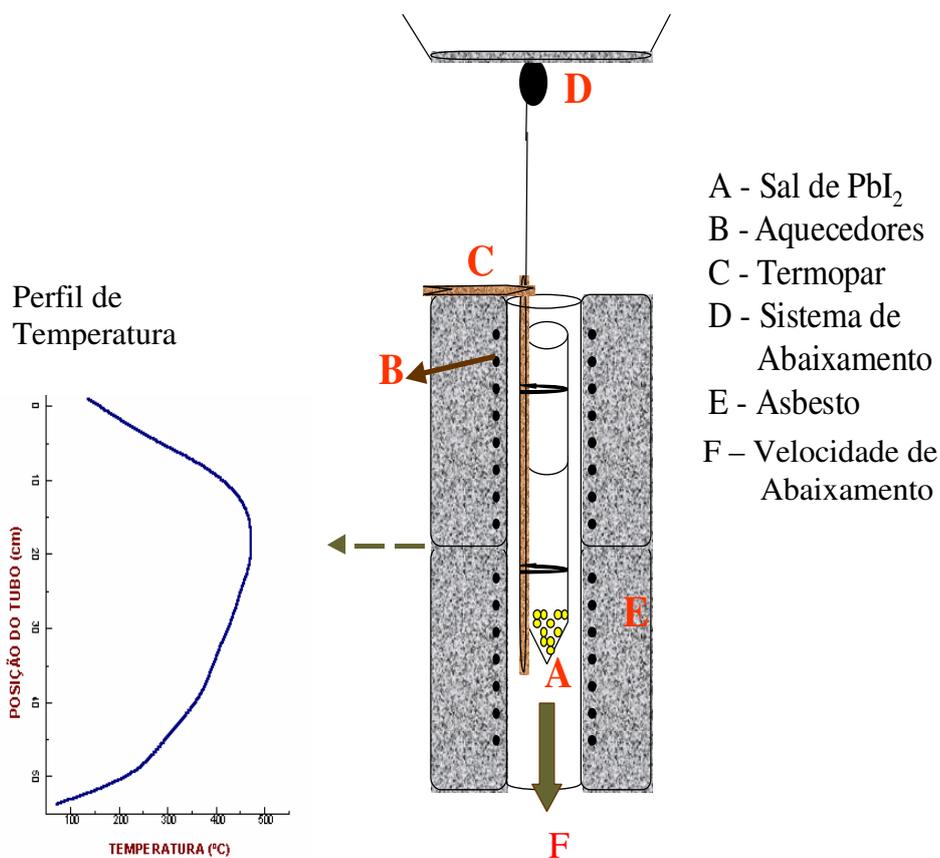


Figura 12 – Esquema do equipamento para crescimento de cristais pelo método Bridgman.

Este forno foi utilizado para purificação do sal de  $PbI_2$ , pela técnica de Bridgman repetido, nos ensaios iniciais bem como para o crescimento do cristal.

### 3.3.2 - Tratamento químico e térmico dos tubos de quartzo

Os tubos utilizados foram de quartzo liso, sem estrias e de fundo cônico para que a cristalização se iniciasse a partir de um ou poucos núcleos.

Inicialmente os tubos, previamente fechados em uma extremidade, foram mergulhados em uma solução de limpeza ( Extran MA 02 Neutro a 1% ) para remoção de pó e possíveis gorduras e, em seguida, lavados repetidas vezes com água destilada. Na seqüência foram submetidos a um tratamento químico com o intuito de retirar completamente as impurezas e/ou detergente adsorvido nas paredes. Esta limpeza química foi feita com uma solução de HF a 5%, mantida nos tubos por 20min. Após esta etapa, traços do ácido foram removidos por sucessivos enxagües com água deionizada e, então, colocados em estufa para secagem.

Os tubos passaram, posteriormente, por um tratamento térmico para minimizar o problema de aderência do cristal nas paredes do tubo de quartzo utilizado nos processos de fusão. Este tratamento foi realizado acoplado um dos tubos num sistema de aquecimento e mantidos por aproximadamente 6hs à 450°C e a pressão de  $10^{-6}$ Torr.

### **3.3.3 - Purificação do sal de $PbI_2$**

O sucesso do crescimento de cristais de  $PbI_2$  de alta qualidade para sua aplicação como detectores de radiação ionizante é fortemente dependente da qualidade de purificação do material de partida<sup>(58)</sup>. As experiências de purificação foram realizadas em dois sistemas de fusão por zona: (1) o método de Bridgman repetido<sup>(10)</sup> e (2) refinamento zonal<sup>(5,28,29,45,50,52,58)</sup>.

#### **3.3.3.1 – Purificação por Bridgman repetido**

Nesta técnica um lingote é obtido pelo método de Bridgman e após eliminação da região final, que apresenta maior quantidade de impurezas segregadas, o lingote restante é refundido no aparato de Bridgman sucessivamente.

A matéria-prima utilizada nestes processos de purificação e crescimento foi proveniente da Aldrich, com grau de pureza de 99,0%. Foram utilizados tubos de quartzo com 150mm de comprimento, diâmetros internos de 10mm e 22mm e espessura de parede de 2mm. Os tubos foram previamente submetidos a processos de limpeza química.

Para purificação e posterior crescimento os tubos de 22mm de diâmetro interno foram carregados com 40g de sal e os de 10mm de diâmetro interno com 10g de sal. As ampolas foram seladas à vácuo (pressão de  $10^{-6}$ Torr) e o sal de  $PbI_2$  fundido em uma temperatura máxima de  $550^{\circ}C$  para formar um lingote. Este processo foi repetido até três vezes para a purificação do lingote e mais uma vez para o crescimento do cristal. Conseqüentemente, o material sofreu processo de fusão e cristalização quatro vezes. Em todas estas etapas o cadinho foi deslocado a uma velocidade de 1 a 2mm/h no forno de Bridgman.

### **3.3.3.2 - Purificação por refinamento zonal**

A purificação por refinamento zonal baseia-se em percorrer o material na zona fundida, diversas vezes a uma velocidade controlada. O grau de pureza do material depende do número de passos do mesmo pela zona fundida.

O processo de purificação por refinamento zonal consistiu do carregamento das ampolas de quartzo, de 300mm de comprimento com 10mm e 20mm de diâmetros interno e espessura de parede de 2mm, com aproximadamente 18 e 50g de  $PbI_2$  comercial, respectivamente. Os tubos foram selados à vácuo e para todo o processo de purificação a temperatura do forno foi mantida entre  $500^{\circ}C$  e  $550^{\circ}C$ , portanto, acima do ponto de fusão que é de  $408^{\circ}C$ .

Um parâmetro experimental que pode ser alterado para otimização do processo é a velocidade de deslocamento da zona de fusão. Neste trabalho o forno foi movido a uma velocidade de 10cm/h ao longo do comprimento do lingote e chegando ao final, retornou rapidamente (3600 cm/h) evitando a fusão do lingote durante o movimento reverso. Um outro parâmetro a ser considerado é a diferença de densidade entre  $PbI_2$  líquido e sólido e também a pressão de vapor. Sendo a densidade do líquido menor do que a do sólido, qualquer expansão de uma zona líquida confinada pode causar altas pressões ocasionando a quebra das ampolas<sup>(5)</sup>.

Uma vez que o sal de  $PbI_2$  apresenta uma apreciável pressão de vapor no seu ponto de fusão, pode ocorrer significativo transporte de vapor de  $PbI_2$  na zona líquida durante o refinamento zonal. Portanto, para solucionar esse problema, é indicado que os passos através das zonas sejam rápidos para prevenir a perda da zona pelo transporte de vapor. Por

outro lado, é conhecido que quanto maior a velocidade de deslocamento, menor é a eficiência de purificação, pois a difusão das impurezas é reduzida e mais passos são necessários para atingir os mesmos níveis de purificação que seriam alcançados à velocidades lentas ( $< 1 \text{ cm/h}$ )<sup>(5)</sup>. Em virtude disto, o processo foi repetido múltiplas vezes a fim de aumentar a eficiência de purificação e atender os padrões exigidos para os semicondutores<sup>(28)</sup>. Para posterior crescimento por Bridgman foi escolhida a região mais pura do lingote de  $\text{PbI}_2$ .

### **3.3.4 - Crescimento dos cristais**

Para crescimento dos cristais, a partir da região mais pura, foi empregada a técnica de Bridgman. O processo de crescimento por Bridgman foi realizado utilizando o forno de duas zonas. A temperatura na zona quente do forno, parte superior, foi mantida entre  $100^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$  acima do ponto de fusão e a parte inferior a uma temperatura mínima de  $20^\circ\text{C}$ . O tubo de quartzo (10mm de diâmetro interno e 150mm de comprimento), fixo à um motor de corrente contínua, foi baixado a uma velocidade de 1 a 2mm/h através das zonas.

O tubo de quartzo selado contendo a parte mais pura do material purificado previamente, foi posicionado na zona quente do forno, e fundido à temperatura máxima de  $550^\circ\text{C}$ . Nesta parte superior todo o material é fundido e, com o posterior abaixamento do tubo, inicia-se o processo de nucleação e o crescimento do cristal propriamente dito. Este deslocamento em direção à zona fria do forno, permite que o crescimento do cristal seja sempre da extremidade inferior à superior, conforme Figura 12 apresentada no subitem 3.3.1.2.

### **3.3.5 – Usinagem, polimento e tratamento da superfície dos cristais**

Os cristais foram inicialmente analisados por difração de Raios-X para verificação da orientação cristalográfica. A seguir, foram cortados perpendiculares ao eixo “c”, em dimensões pré-selecionadas, utilizando serras de fio ou de diamante. O cristal foi fixo em um suporte, próximo ao fio de corte, utilizando cera de abelha. A fim de reduzir aquecimento e danos mecânicos ao cristal, as serras foram mantidas a uma velocidade baixa e continuamente lubrificadas com glicerina e óleo, respectivamente.

As superfícies das fatias passaram por um rápido polimento, utilizando abrasivos de papel e tecidos de algodão. Em seguida, foi realizado o tratamento químico mergulhando as fatias cristalinas em uma solução de NaI(10%) por 5 minutos e, imediatamente após este período, foram enxaguadas com água destilada. Este ataque químico foi utilizado para remover os danos após corte ou clivagem dos cristais proporcionando uma superfície adequada para deposição dos contactos.

### **3.3.6 – Métodos de caracterização**

#### **3.3.6.1 – Análise por ativação de nêutrons ( AAN )**

A análise por ativação de nêutrons foi utilizada para identificação e determinação do teor de diversas impurezas presentes no sal de  $\text{PbI}_2$  com graus de pureza de 99,0%, 99,999% e 99,9999% e também dos lingotes purificados por refinamento zonal e Bridgman repetido. Amostras, da ordem de miligramas, das regiões iniciais, centrais e finais dos cristais ou lingotes foram macerados na forma de pó e irradiadas no Reator Nuclear IEA-R1 do IPEN. Para identificação dos elementos de meia vida curta, as amostras foram irradiadas por aproximadamente 6 minutos sob o fluxo de  $1 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , enquanto que para identificação dos elementos de meias vidas longas, foram irradiadas 8 horas sob o fluxo de  $2,4 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Para quantificação dos elementos traços foram introduzidos, juntamente com as amostras, os padrões sintéticos com teor de massa conhecido dos elementos presentes nas amostras.

As atividades das amostras e padrões foram mensuradas com um detector de Ge hiperpuro (modelo GX2020) acoplado a um processador de sinal e sistema MCA 100, todos da Canberra. As impurezas presentes nas amostras foram identificadas pela energia do fotopico, onde cada pico corresponde a um elemento com energia conhecida. As concentrações traços das impurezas nas amostras foram obtidas pelo método comparativo irradiando as amostras padrão nas mesmas condições. Essa análise foi realizada pela Divisão de Radioquímica do IPEN/CNEN-SP.

### **3.3.6.2 – Difração de raios-X**

Para avaliação da estrutura cristalina e orientação cristalográfica foi utilizada a técnica de difração de raio-X (DRX). O fenômeno de DRX por cristais resulta de um processo de espalhamento, em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos, sem mudança no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por tais espalhamentos, somente quando certas condições geométricas são satisfeitas. Estas condições são expressas pela Lei de Bragg ou pelas equações de Laue. A figura de difração de um cristal é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas na sua identificação, como também para a elucidação de sua estrutura cristalina<sup>(20)</sup>.

Essa análise foi feita colocando a face clivada (superfície plana) do cristal de  $\text{PbI}_2$  perpendicular ao feixe de raios-X, utilizando-se um difratômetro marca Phillips, modelo DR 714-020 com radiação proveniente de um tubo de Cu ( $\lambda_{\text{K}\alpha}=1,541\text{\AA}$ ) e filtro de Ni. Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Difração de Raios-X, do Instituto de Física/Unicamp-SP.

### **3.3.6.3 – Microscopia por varredura eletrônica**

A qualidade da superfície das fatias clivadas do cristal de  $\text{PbI}_2$ , após o tratamento químico com  $\text{NaI}(10\%)$ , foi avaliada por meio da técnica de microscopia por varredura eletrônica. Duas fatias de cada cristal foram selecionadas para esta análise de superfície. A primeira fatia, denominada amostra 1, foi tratada com ataque químico; enquanto a amostra denominada 2 não sofreu o ataque.

A análise foi realizada à temperatura ambiente utilizando um equipamento JXA-6499 Electron Probe Microanalyser (JEOL) instalado no Laboratório de Microscopia por Varredura Eletrônica da EMGEPRON-SP.

### **3.3.6.4 – Contactos elétricos**

Os detectores foram obtidos com a colocação de contactos elétricos nas fatias clivadas do cristal de  $\text{PbI}_2$ , para tornar possível mensurar os portadores de cargas

produzidos pela radiação. Foram aplicados contactos em lados opostos das fatias de  $\text{PbI}_2$ , clivadas perpendiculares ao eixo-c, utilizando pintura de grafite condutivo.

### **3.3.7 – Avaliação da resposta do cristal como detector de radiação**

#### **3.3.7.1 - Medidas de características elétricas**

Como primeira avaliação, foram feitas as medidas de resistência elétrica, utilizando os cristais devidamente preparados com contactos elétricos. Os valores da resistência foram obtidos utilizando um multímetro digital (DM 25 - Beckman Industrial) à temperatura ambiente.

#### **3.3.7.2 – Medidas da corrente de fuga do detector**

As correntes de fuga foram avaliadas aplicando um potencial sobre o semiconductor utilizando uma fonte de tensão ajustável (Ortec 556) e a corrente obtida com o auxílio de um amperímetro (Keithley 619). Estas medidas de corrente de fuga do detector foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Detectores.

Para evitar choques mecânicos e evitar a incidência de luz, devido a alta sensibilidade à luz deste semiconductor, os cristais preparados como detector foram acondicionados em uma caixa de alumínio com dimensões de 6cmx3,5cmx2,5cm .

Com os valores obtidos das medidas de corrente de fuga, calculou-se a resistividade dos detectores usando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{V A}{I_d l} \quad (5)$$

onde  $\rho$  resistividade no escuro,  $V$  tensão aplicada em volts,  $A$  área do contacto em  $\text{cm}^2$ ,  $I_d$  corrente no escuro em Ampère e  $l$  espessura da amostra em  $\text{cm}^{(4)}$ .

### 3.3.7.3 – Medidas da fotosensibilidade do detector

O espectro de fotosensibilidade do detector de  $\text{PbI}_2$  foi obtido utilizando lâmpada de Xe, monocromador (Jarrell Ash, 82-L10), disco rotativo perfurado como chaveador óptico - “chopper” (Stanford Res. Systems, SR540) e osciloscópio (Tektronix, TDS410A). O chaveador óptico foi utilizado para produzir uma modulação na fonte de luz monocromatizada, onde esta modulação em amplitude foi acompanhada pelo osciloscópio permitindo a obtenção do espectro de fotosensibilidade do cristal. Este sistema está representado na Figura 13.

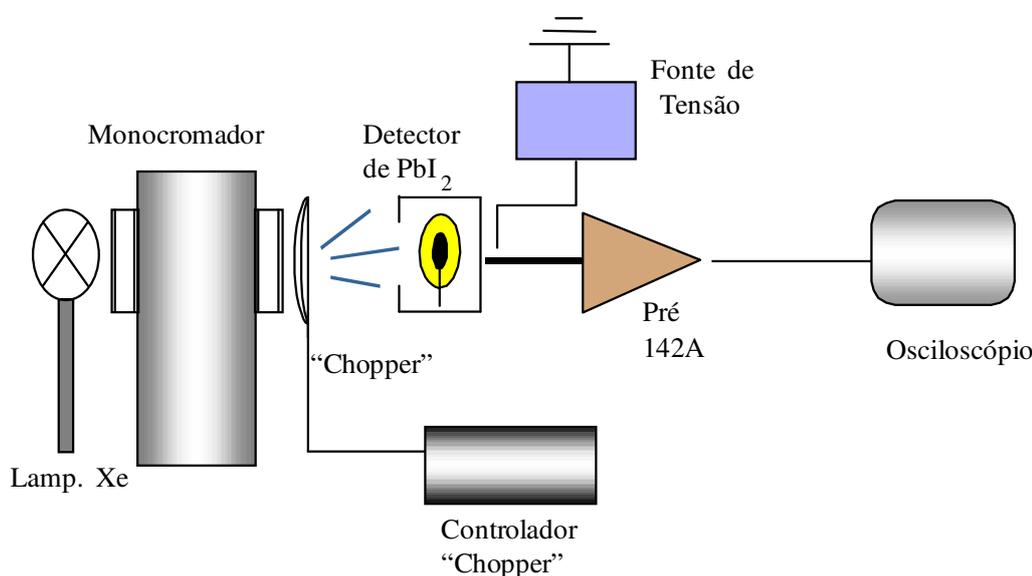


Figura 13 – Representação esquemática da eletrônica associada ao cristal de  $\text{PbI}_2$  para obtenção do espectro de fotosensibilidade.

### 3.3.7.4 – Resposta do detector à radiação

No estudo da resposta do detector à radiação, o cristal preparado como detector foi acondicionado a caixa de alumínio, constituindo uma blindagem eletromagnética e óptica, e acoplado ao pré-amplificador.

Para as medidas da dependência em corrente do detector RZ300 em função da tensão de polarização ao ser exposto a radiação  $\gamma$  proveniente do  $^{137}\text{Cs}$ , foram utilizados os valores diferenciais de corrente obtidos com os seguintes módulos eletrônicos:

nanoamperímetro (Keithley 619), fonte de tensão (Ortec 556 Bias Supply), pré-amplificador sensível a carga (Ortec 142A Pre Amplifier) e osciloscópio (Tektronix TDS220). O osciloscópio permitiu monitorar o sinal, de forma que as correntes medidas fossem obtidas sem a presença de transientes que tornam-se presentes com tensões mais elevadas sobre o cristal. Este sistema está representado pelo diagrama de blocos da Figura 14.

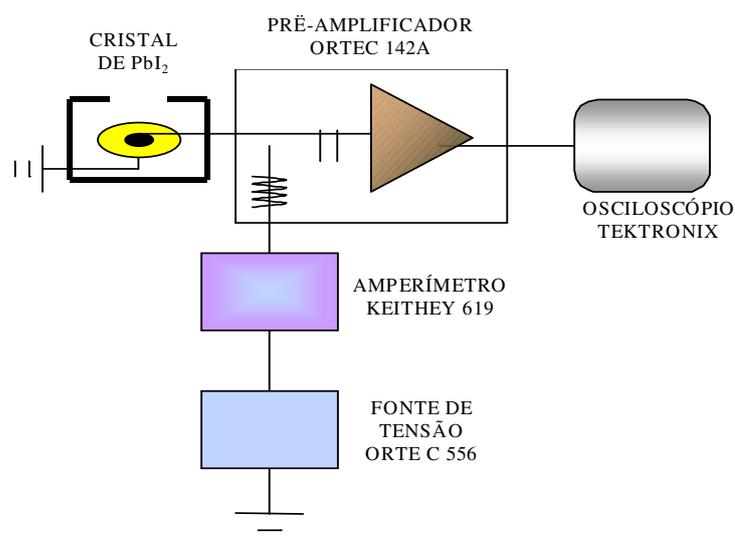


Figura 14 – Representação esquemática da eletrônica associada ao cristal de  $PbI_2$  para medida de corrente diferencial.

A detecção da radiação alfa e gama foi realizada utilizando o detector acoplado aos módulos eletrônicos, conforme o diagrama da Figura 15. Para as medidas de radiação gama foram utilizadas as fontes seladas de  $^{241}Am$ ,  $^{133}Ba$  e  $^{57}Co$  com as atividades de 398kBq (10 $\mu$ Ci), 278,5kBq (7,5 $\mu$ Ci) e 17,9kBq (0,5 $\mu$ Ci), respectivamente. Para a detecção de partículas alfa foi utilizada uma fonte de  $^{241}Am$  eletrodepositada e posicionada a aproximadamente 5mm de distância do detector. Os módulos eletrônicos utilizados para o tratamento dos sinais foram: pré-amplificador (Ortec 142A), amplificadores (Ortec 450 e 572), picoamperímetro (Keithley 619), fonte de tensão (Ortec 556 Bias Supply), analisador multicanal (Ortec ADCAM 918A) e microcomputador. O segundo amplificador foi utilizado para remover um nível DC que se faz presente devido ao elevado tempo de coleta de cargas e a insuficiente constante de tempo do primeiro amplificador.

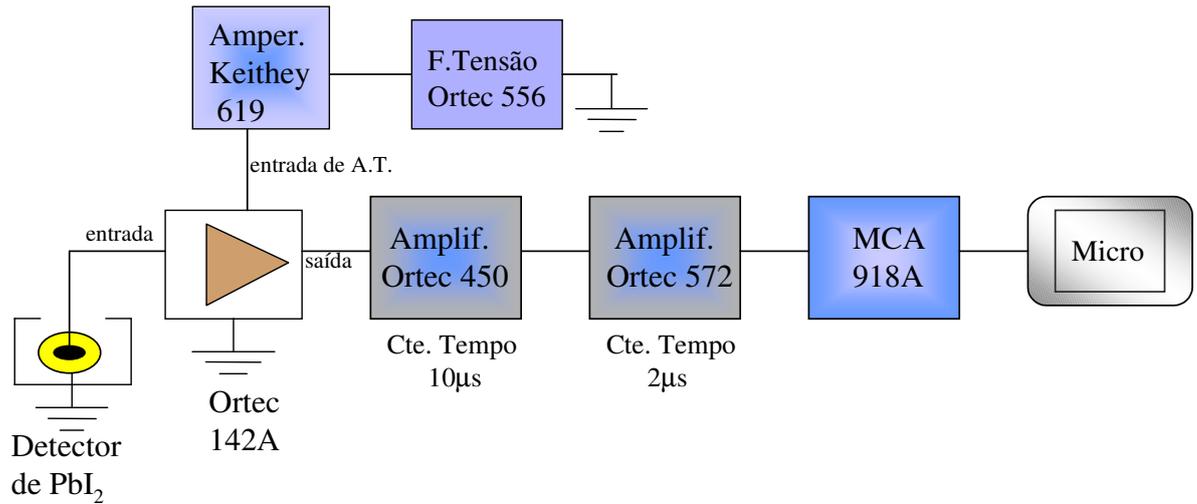


Figura 15 – Representação esquemática da eletrônica associada ao cristal de PbI<sub>2</sub> para detecção das radiações alfa e gama.

## 4 - RESULTADOS

### 4.1 - Purificação do sal de $PbI_2$

#### 4.1.1 - Purificação por Bridgman repetido

A Figura 16 apresenta os aspectos dos primeiros lingotes de  $PbI_2$ , obtidos após cada purificação por Bridgman repetido, utilizando como material de partida o sal com 99,0% de grau de pureza. Foi observado que em sucessivas purificações, a concentração de impurezas no início do lingote decresce continuamente com o acúmulo de impurezas na região final do mesmo.



Figura 16 – Lingotes de  $PbI_2$  após (a) primeira, (b) segunda e (c) terceira purificações.

Na quarta cristalização deste material, houve trinca no tubo de quartzo durante a fusão resultando na perda do material. Assim, não foi possível obter o lingote e validar este primeiro ensaio.

No segundo ensaio utilizando a mesma metodologia, em que o sal de 99,0% também passou pelo processo de cristalização 3 vezes e, a quarta considerada como

crescimento, resultou em um cristal de coloração amarela. A Figura 17 ilustra o tubo de quartzo contendo este lingote.

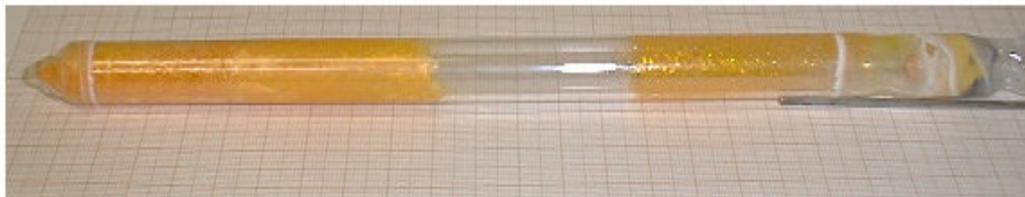


Figura 17 - Lingote de  $\text{PbI}_2$  após 4ª cristalização no forno de Bridgman.

Apesar da coloração amarela-clara e sugerindo, a nível macroscópico, boa aparência cristalina (Figura 17) o material apresentou aderência às paredes do tubo e má qualidade cristalina.

A aderência pode ter sido ocasionada devido a: (a) realização inadequada nos tratamentos térmico e químico dos tubos, (b) contaminação com  $\text{O}_2$  após o tratamento ou (c) problemas na desumidificação do material. Para evitar novamente esta aderência, tratamentos mais rigorosos foram realizados nos tubos em todos os ensaios posteriores.

#### **4.1.2 – Purificação por Refinamento Zonal**

Nesta técnica de purificação, em que o forno está acoplado ao sistema de movimentação linear, encontrou-se dificuldades no controle do processo, necessitando de melhor avaliação no tubo de quartzo utilizado como cadinho, aprimoramento na operação do forno e da metodologia de purificação. O fator limitante da quantidade de passos dados nos primeiros ensaios foi a verificação de fadiga ocorrida nos tubos. Sendo assim, estes ensaios foram finalizados antes do surgimento de trincas maiores e possível perda do experimento.

A Figura 18 ilustra o lingote purificado com 300 passos de refinamento zonal. Observa-se a grande quantidade de impurezas fixas na região final do tubo após o término da purificação.

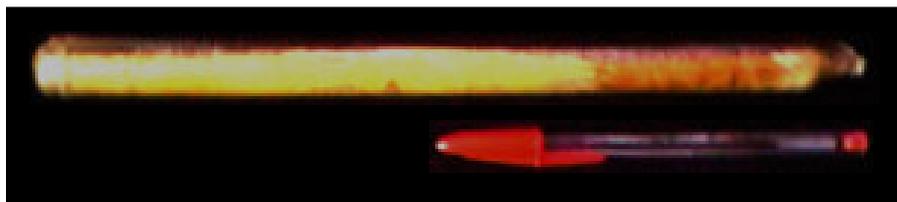


Figura 18 - Lingote purificado com 300 passos de purificação por refinamento zonal.

As impurezas distribuídas na superfície do lingote demonstraram, visualmente, que 300 passos de purificação a uma velocidade de 10cm/h, não foram suficientes para segregar o maior número possível de impurezas para a região final.

Para o lingote purificado com 500 passos de refinamento zonal, as partículas negras concentraram-se principalmente na região final. Os resultados obtidos na purificação por refinamento zonal estão de acordo com o esperado, já que as impurezas tendem a se depositar no final do cristal; indicando que os lingotes de iodeto de chumbo que passaram por sucessivas purificações são os que apresentam maior pureza<sup>(3,4,23)</sup>.

#### ***4.2 - Análise por ativação de nêutrons***

A Figura 19 apresenta os resultados, obtidos pela técnica de análise por ativação de nêutrons, da concentração de impurezas presentes nos sais comerciais com graus de pureza de 99,0%, 99,999% e 99,9999%.

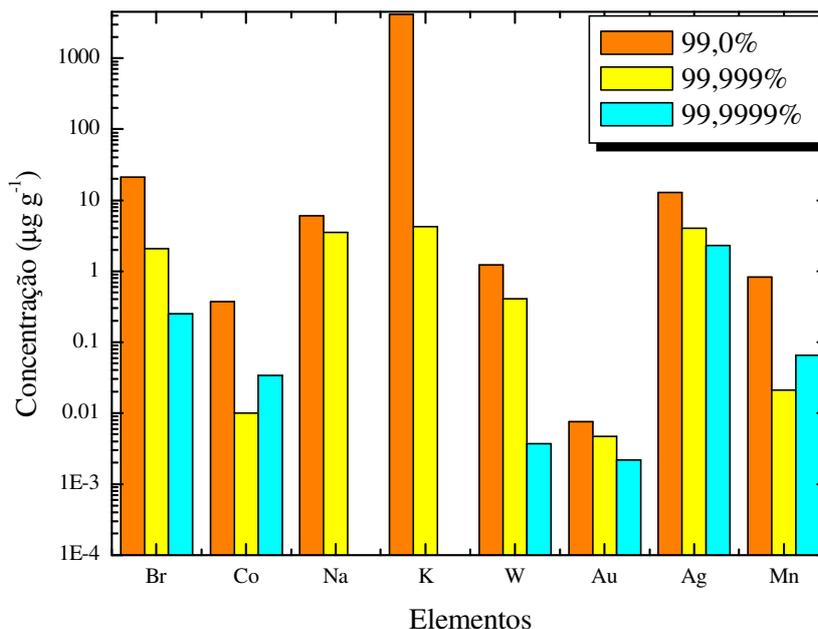


Figura 19 – Análise de concentrações de impurezas metálicas (em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) presentes nos sais comerciais de  $\text{PbI}_2$ .

Apesar da concentração nominal de impurezas nos sais 99,999% e 99,9999%, provenientes da Aldrich serem menores, estes materiais apresentaram problemas como a não fusão à temperatura de  $408^\circ\text{C}$  ou até  $200^\circ\text{C}$  acima, impossibilitando o uso nos métodos de fusão utilizados neste trabalho. Devido a isso, foi utilizado neste trabalho o sal com 99,0% de grau de pureza.

A Figura 20 apresenta os resultados dos valores de concentração de impurezas nas regiões do cristal de  $\text{PbI}_2$  purificado pelo método de Bridgman repetido, após 4 cristalizações; enquanto que as Figuras 21, 22 e 23 apresentam os resultados dos valores de concentração de impurezas nas regiões do lingote de  $\text{PbI}_2$  purificados após 200, 300 e 500 passos, respectivamente.

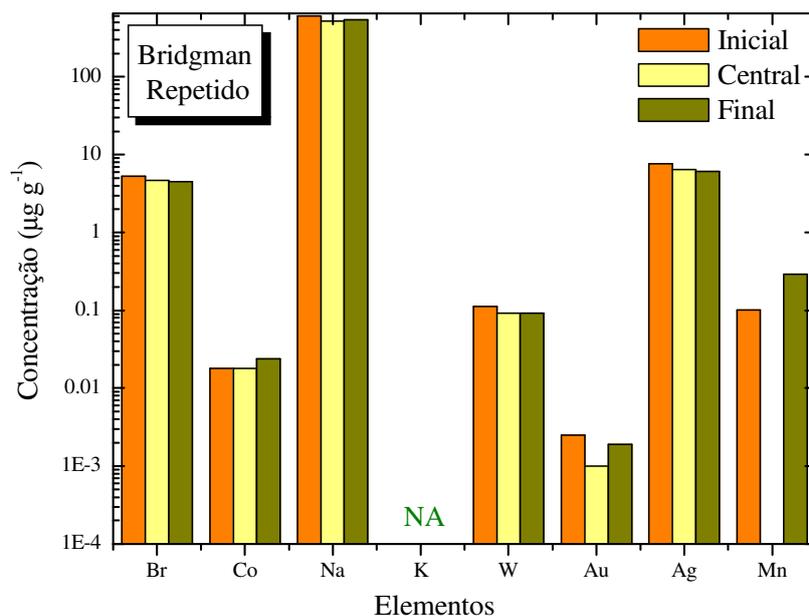


Figura 20 – Análise de concentrações de impurezas metálicas (em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) no cristal purificado por Bridgman repetido após 4 cristalizações (NA = não analisado).

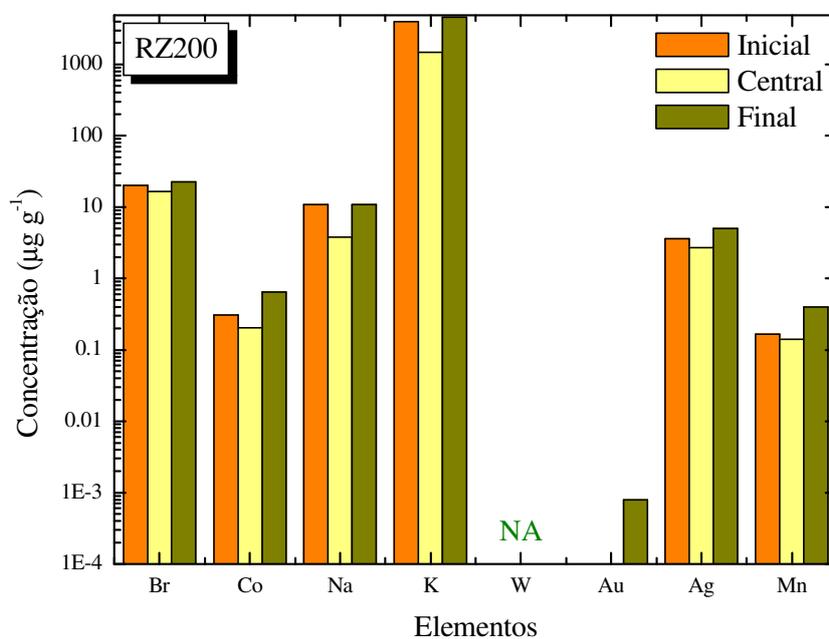


Figura 21 – Análise de concentrações de impurezas metálicas (em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) no lingote purificado com 200 passos de refinamento zonal (NA = não analisado).

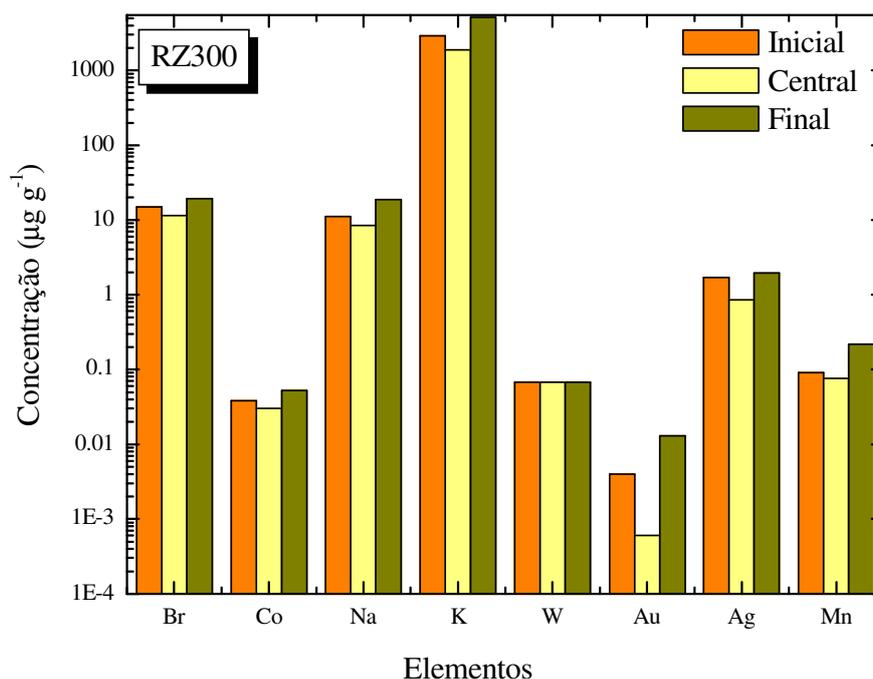


Figura 22 – Análise de concentrações de impurezas metálicas (em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) no lingote purificado com 300 passos de refinamento zonal.

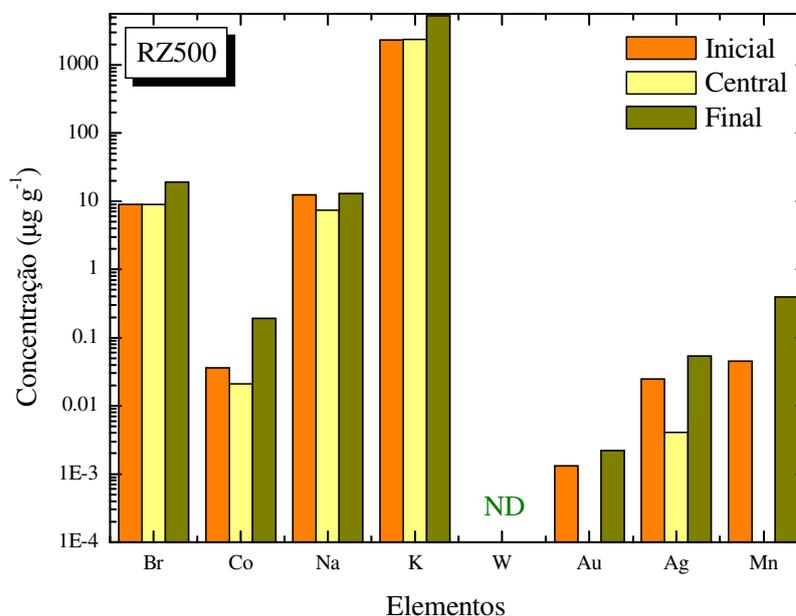


Figura 23 – Análise de concentrações de impurezas metálicas (em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) no lingote purificado com 500 passos de refinamento zonal (ND = não detectado).

Como pode ser observado nas Figuras 21, 22 e 23 uma maior concentração de impurezas encontra-se presente nas regiões finais dos lingotes purificados pela técnica de

refinamento zonal, as quais são descartadas na seleção do material utilizado para o crescimento do cristal. Por outro lado esta tendência não foi observada na purificação realizada pela técnica de Bridgman (Figura 20).

As Figuras 24 e 25 apresentam os resultados comparativos da diminuição de concentração de impurezas em função do número de passos de purificação por refinamento zonal, para as regiões mais puras do lingote.

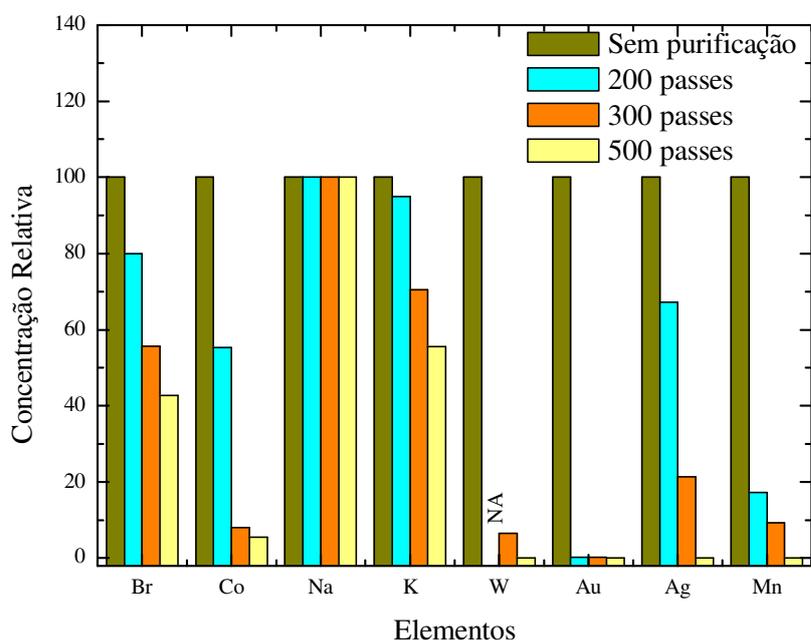


Figura 24 – Análise comparativa das concentrações de impurezas no  $PbI_2$  antes e depois da purificação com 200, 300 e 500 passos de RZ.

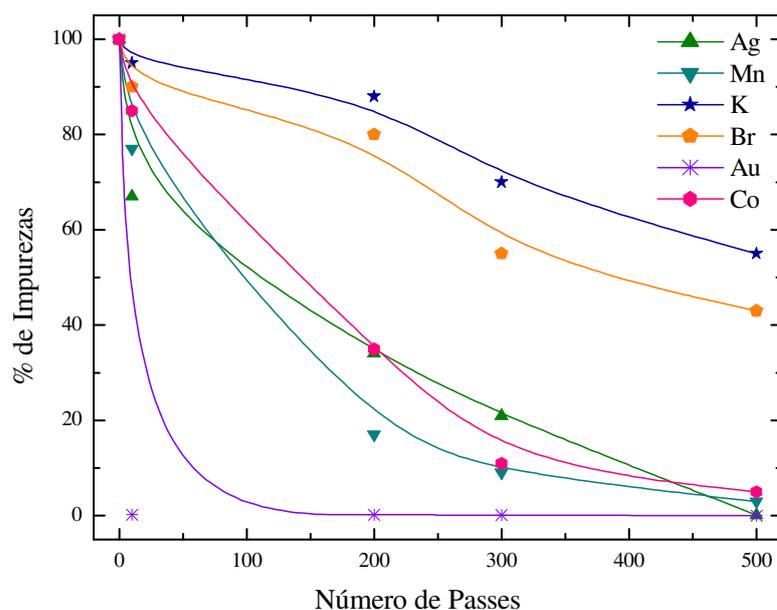


Figura 25 – Tendência de redução da concentração de impurezas em função do número de passos de purificação (10, 200, 300 e 500 passos). As linhas coloridas são um guia para a visão, evidenciando esta tendência.

É observado nas Figuras 24 e 25 a nítida redução da concentração de impurezas em função do número de passos de purificação, sendo que essa eficiência varia para cada elemento traço presente no material. Pode-se ainda constatar, com base na Figura 24, que o Na não pode ser considerado como indicativo na eficácia alcançada com a purificação, pois não apresentou redução de concentração em relação ao sal comercial.

#### 4.3 – Cristal de $PbI_2$ obtido pela técnica de Bridgman

A Figura 26 apresenta um cristal de  $PbI_2$  obtido pela técnica de Bridgman após a purificação no próprio forno de Bridgman. Neste caso, as três primeiras cristalizações do material foram consideradas como purificação e na quarta fusão foi obtido o cristal.



Figura 26 - Cristal de  $\text{PbI}_2$  (23mmx10mm) obtido pela técnica de Bridgman após 3 passos de purificação por Bridgman repetido.

Este cristal (Figura 26) foi cortado em três regiões para realização da análise de concentrações de impurezas pela técnica de ativação por nêutrons. Subseqüentemente, medidas de características elétricas foram realizadas nas fatias cortadas deste cristal.

A Figura 27 apresenta o cristal obtido por Bridgman após a purificação com 200 passos de refinamento zonal. Este cristal foi denominado como RZ200.



Figura 27 - Cristal de  $\text{PbI}_2$  (25mmx8mm) obtido pela técnica de Bridgman após 200 passos (RZ200) de purificação por refinamento zonal.

A Figura 28 ilustra os cristais de  $\text{PbI}_2$  crescidos pela técnica de Bridgman após 300 e 500 passos de purificação por refinamento zonal. Os cristais foram denominados como RZ300 e RZ500, respectivamente.

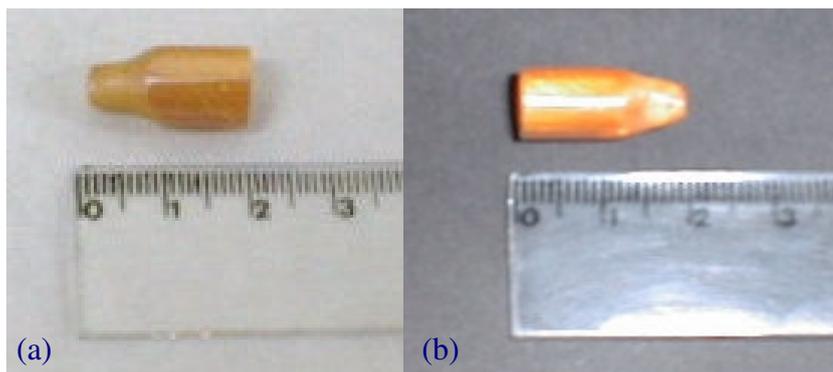


Figura 28 - Cristais de  $\text{PbI}_2$  obtidos pela técnica de Bridgman após (a) 300 passos (RZ300 - 18mmx10mm) e (b) 500 passos (RZ500 - 21mmx10mm) de purificação por refinamento zonal.

Foi observado visualmente uma melhor qualidade cristalina nos cristais crescidos a partir da seção mais pura do lingote purificado por refinamento zonal (Figuras 27 e 28). Estes cristais apresentaram menos imperfeições e características melhores do que o purificado por Bridgman (Figura 26). Com o cristal RZ200 (Figura 27) foi verificada a não uniformidade da cor âmbar, apresentando uma região mais escura e não transparente na sua seção final. O cristal RZ300 apresentou coloração amarelo-escuro e na sua superfície, seção final do cristal, foi observado uma região de cor preta, resultado da segregação. O cristal obtido da seção mais pura do lingote purificado com 500 passos de RZ foi de coloração âmbar e apresentou melhor transparência do que o cristal RZ300.

As Figuras 29 e 30 ilustram fatias dos cristais de  $\text{PbI}_2$  RZ300 e RZ500 após os seus respectivos cortes.



Figura 29 - Amostra cortada do cristal de  $\text{PbI}_2$  RZ300 (6mmx6,5mmx0,58mm).



Figura 30 - Amostras cortadas do cristal de PbI<sub>2</sub> RZ500 (espessuras de 0,38 a 0,7mm).

A partir dos cristais obtidos com diâmetro de 10mm, foram cortadas fatias perpendiculares ao eixo c, com áreas variando de 4 a 10mm<sup>2</sup>.

#### ***4.4 – Difração de Raios-X***

As Figuras 31 e 32 ilustram os espectros de resposta da análise de difração de raios-X, obtidos das superfícies polidas dos cristais RZ300 e RZ500.

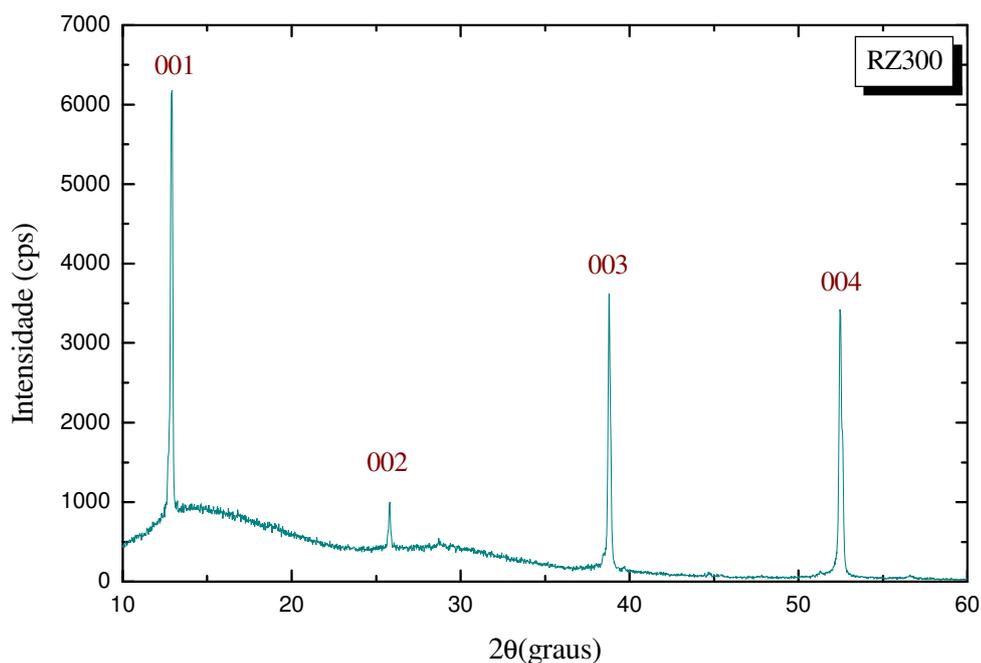


Figura 31 - Difratoograma do cristal de  $\text{PbI}_2$  (RZ300).

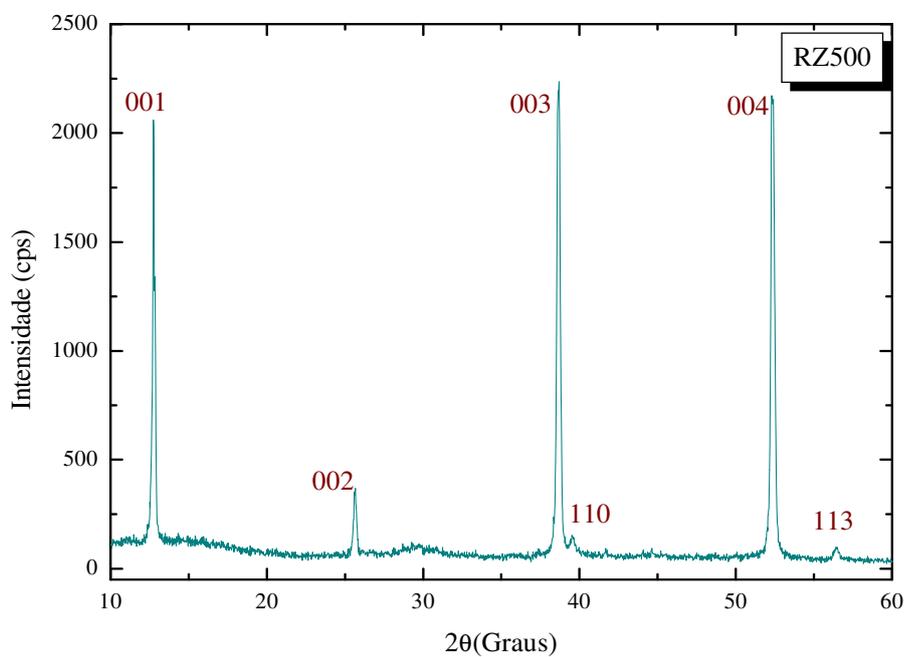


Figura 32 - Difratoograma do cristal de  $\text{PbI}_2$  (RZ500).

Os difratogramas indicam que os cristais estão orientados preferencialmente na direção (001). Para o cristal RZ500 foram observados picos de difração de pequena intensidade correspondente às reflexões (110) e (113).

#### **4.5 – Microscopia por varredura eletrônica**

As Figuras 33 e 34 apresentam as micrografias realizadas em fatias do cristal RZ300 antes e depois do tratamento químico, com NaI(10%), para avaliar a qualidade da superfície das fatias cortadas de  $PbI_2$ .

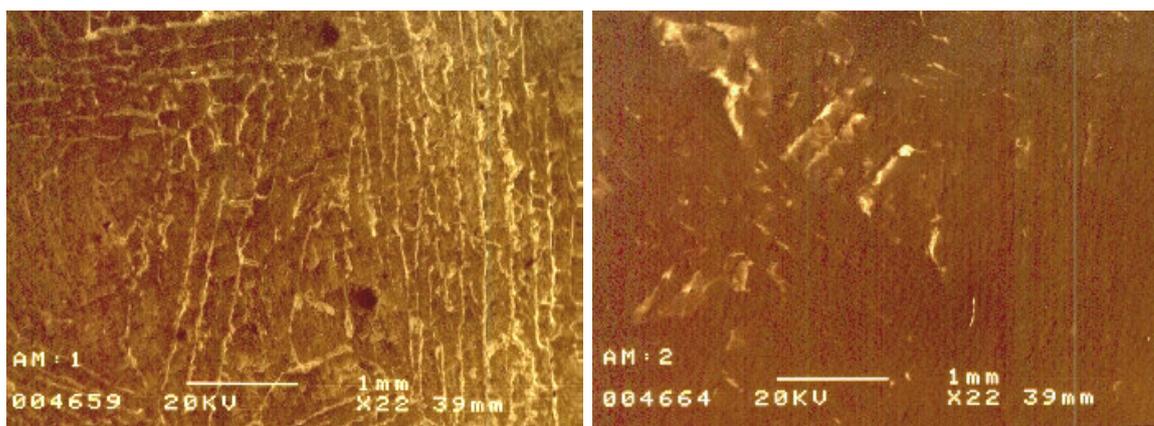


Figura 33 - Micrografia feita por microscopia por varredura eletrônica, ampliada 22X, em amostra cortada do cristal RZ300, sendo a amostra 1 (AM.1) com e a amostra 2 (AM.2) sem tratamento químico (NaI 10%).

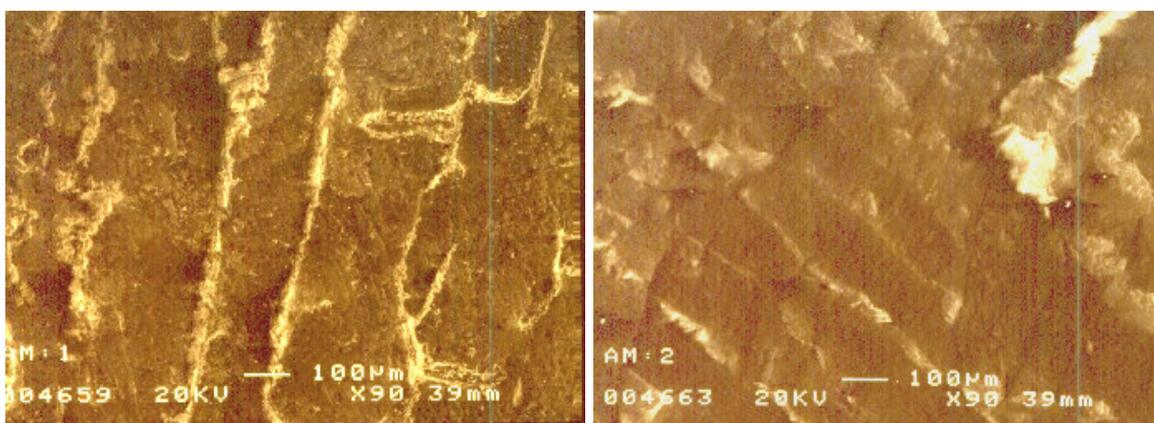


Figura 34 – Micrografia feita por microscopia por varredura eletrônica, ampliada 90X, em amostra cortada do cristal RZ300, sendo a amostra 1 (AM.1) com e a amostra 2 (AM.2) sem tratamento químico (NaI 10%).

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as micrografias realizadas em fatias do cristal RZ500 antes e depois do tratamento químico com NaI(10%), para avaliar a qualidade da superfície das fatias cortadas de  $PbI_2$ .

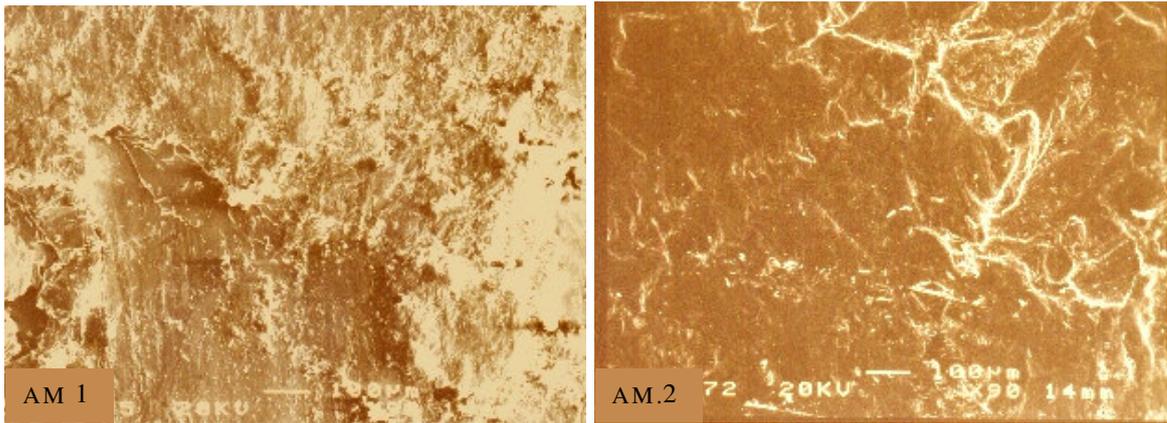


Figura 35 – Micrografia feita por microscopia por varredura eletrônica, ampliada 90X, em amostra cortada do cristal RZ500, sendo a amostra 1 (AM.1) com e a amostra 2 (AM.2) sem tratamento químico (NaI 10%).

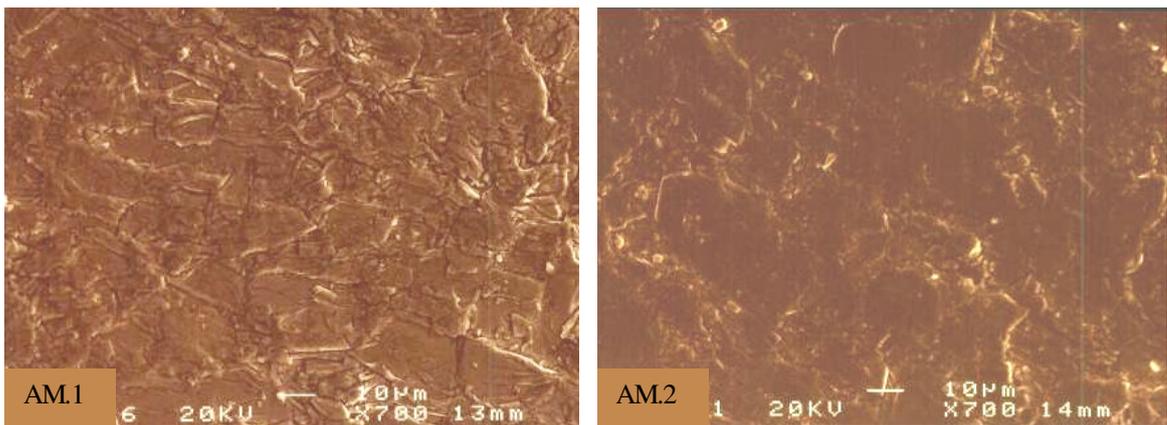


Figura 36 – Micrografia feita por microscopia por varredura eletrônica, ampliada 700X, em amostra cortada do cristal RZ500, sendo a amostra 1 (AM.1) com e a amostra 2 (AM.2) sem tratamento químico (NaI 10%).

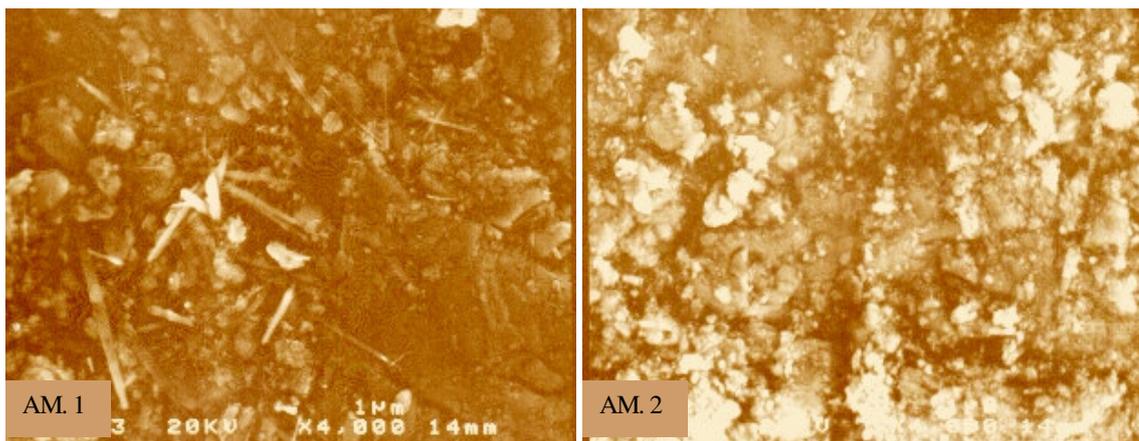


Figura 37 – Micrografia feita por microscopia por varredura eletrônica, ampliada 4000X, em amostra cortada do cristal RZ500, sendo a amostra 1 (AM.1) com e a amostra 2 (AM.2) sem tratamento químico (NaI 10%).

Pode-se observar das Figuras 33 a 37 que após o tratamento químico, com solução de NaI(10%), as fatias do cristal de  $PbI_2$  apresentaram uma superfície mais nítida, identificando claramente a estrutura semelhante a mica, a qual é característica do cristal de  $PbI_2$ . Na Figura 37, cuja micrografia é de maior ampliação (4000X) pode ser melhor observado que na superfície que não passou por tratamento químico (AM.2) há possível presença de resíduos da lixa abrasiva, regiões mais claras na micrografia, utilizada no processo de polimento.

#### **4.6 - Montagem do detector de $PbI_2$**

A Figura 38 ilustra a montagem da fatia do cristal de  $PbI_2$  para ser utilizado como detector de radiação. Após as fatias dos cristais serem cortadas na direção perpendicular ao eixo “c” e sofrerem o processo de tratamento químico, os contactos elétricos foram depositados aplicando grafite condutivo em ambas as faces.



Figura 38 - Detector de PbI<sub>2</sub> preparado com contactos de grafite condutivo.

A Figura 39 ilustra o cristal de PbI<sub>2</sub> acondicionado à caixa de alumínio, para isolamento à luz e blindagem eletromagnética, e acoplado ao pré-amplificador 142A (Ortec). Para as medidas experimentais esta caixa foi acoplada diretamente ao pré-amplificador para minimizar ruídos e evitar um aumento da capacitância do detector.



Figura 39 - Detector de PbI<sub>2</sub> acoplado ao pré-amplificador.

#### **4.7 - Avaliação da resposta do detector**

##### **4.7.1 - Medidas de propriedades elétricas**

A primeira avaliação realizada nos cristais preparados foi a medida de resistência elétrica. Os contactos aplicados nas fatias dos cristais apresentaram áreas semelhantes, ao redor de  $2,5\text{mm}^2$ . O valor da resistência obtido para a fatia do cristal purificado por Bridgman repetido, com 1mm de espessura, foi de  $1,1\text{ M}\Omega$ . O cristal RZ200 com espessura de 1,2mm apresentou resistência de  $5,8\text{ M}\Omega$ .

Para os cristais purificados com 300 passos de refinamento zonal (RZ300), os resultados de resistência para fatias com espessuras variando 400 a  $800\mu\text{m}$  foram ao redor de  $21\text{M}\Omega$ . Não foi possível medir o valor da resistência para os cristais RZ500 com espessuras de 380 a  $700\mu\text{m}$ , porque o multímetro disponível para estas medidas tinha uma escala de resistência de até  $200\text{ M}\Omega$ . Isto sugere que o cristal RZ500 apresenta um valor de resistência mais alto do que o dos outros cristais. Foi então verificado um aumento na resistência elétrica em função da melhoria da pureza do cristal.

##### **4.7.2 - Medida da corrente de fuga do detector**

Após a preparação do cristal como detector foi realizado um estudo para verificação do tempo de estabilização da corrente de fuga. A Figura 40 ilustra a diminuição da corrente de fuga no decorrer do tempo para uma tensão aplicada de 5V para o cristal RZ500.

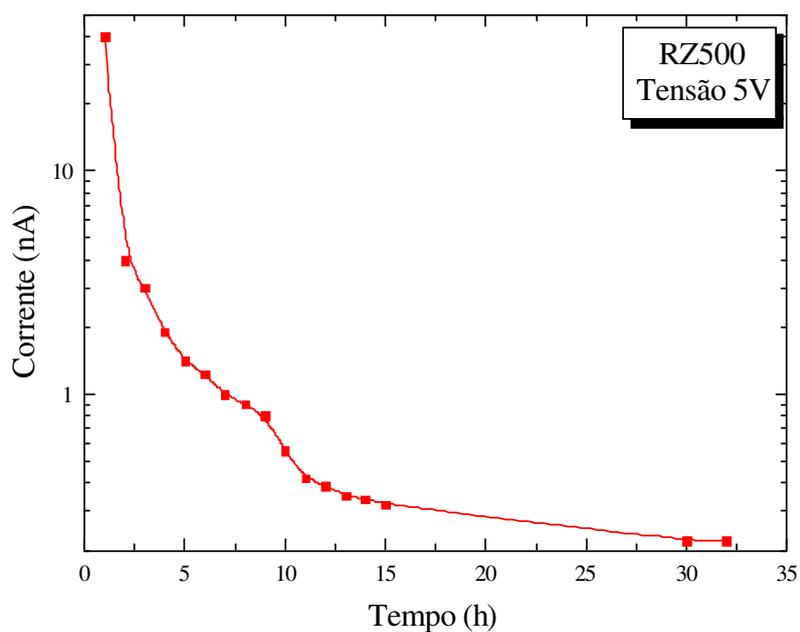


Figura 40 – Curva I x t para o detector de  $\text{PbI}_2$  (RZ500).

Somente após a estabilização da corrente de fuga foi iniciado o estudo do comportamento da corrente em função da tensão. A Figura 41 apresenta a resposta da corrente de fuga no escuro em função da tensão aplicada nos detectores fabricados a partir dos cristais RZ200, RZ300 e RZ500.

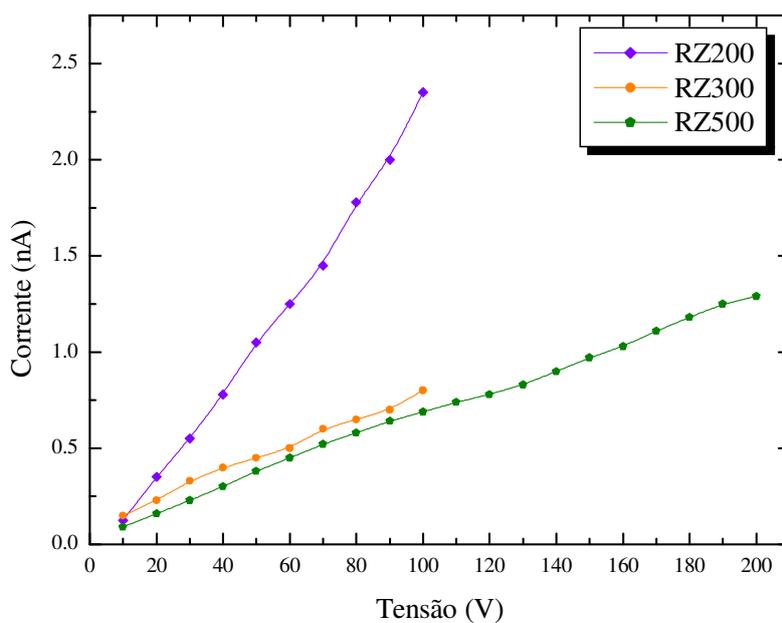


Figura 41 – Curvas I x V para o detectores de  $\text{PbI}_2$  (RZ200, RZ300 e RZ500). As linhas coloridas são um guia para visão .

Como pode ser observado na Figura 41, para os cristais RZ200 e RZ300 as medidas foram realizadas aplicando tensões na faixa de 0 a 100V; pois acima deste valor os detectores apresentaram transientes de corrente que tornaram o ruído extremamente elevado. Por outro lado, para o detector RZ500 foi possível aumentar a tensão aplicada até 200V, sem observar flutuações devido a estes transientes. A Figura 42 mostra o ajuste da curva de corrente em função da tensão aplicada neste detector.

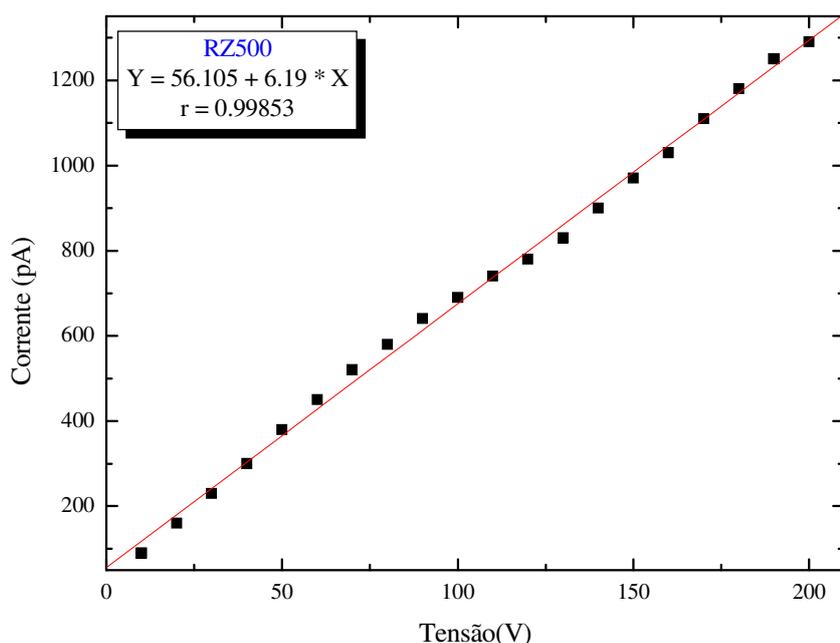


Figura 42 – Curva I x V para o detector de  $\text{PbI}_2$  (RZ500).

Com os resultados destas medidas foi possível determinar a resistividade dos detectores (equação 5, p.49). A resistividade do cristal RZ200 foi estimada ser de aproximadamente  $10^{10}\Omega\text{cm}$ , enquanto que para os cristais RZ300 e RZ500 foi da ordem de  $10^{11}\Omega\text{cm}$ .

#### 4.7.3 - Medida de fotosensibilidade do detector

Devido a sensibilidade observada do detector à luz ambiente foi determinado o intervalo de comprimento de onda no qual o detector é sensível. A Figura 43 ilustra o espectro obtido no sistema para a medida de fotosensibilidade do detector de  $\text{PbI}_2$  e o espectro de excitação da lâmpada de Xe.

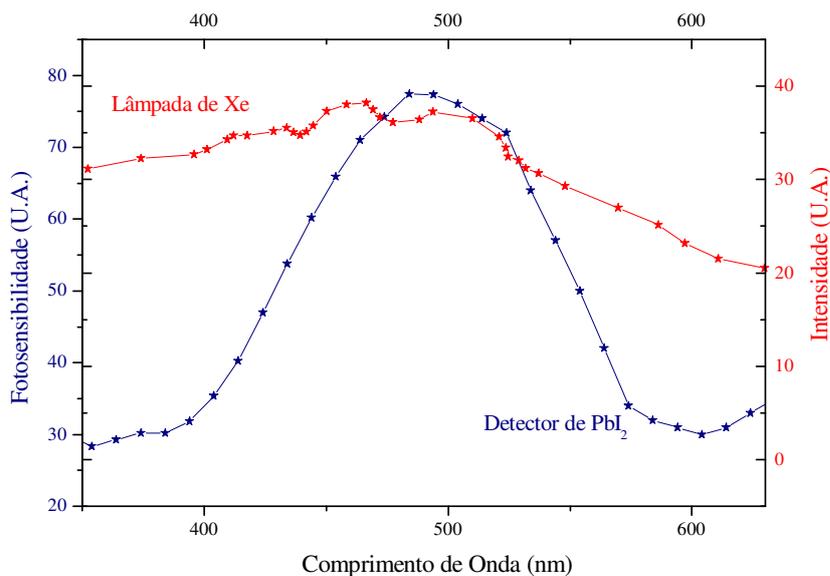


Figura 43 – Espectro de excitação da lâmpada de Xe e de fotosensibilidade do detector de PbI<sub>2</sub> no sistema.

A Figura 44 apresenta o espectro de fotosensibilidade do detector de PbI<sub>2</sub>, no intervalo de comprimento de onda de 350 a 600nm, corrigido com o espectro da lâmpada de Xe do sistema. Como poder ser observado da Figura 44, o detector é sensível na região de 400 a aproximadamente 600nm.

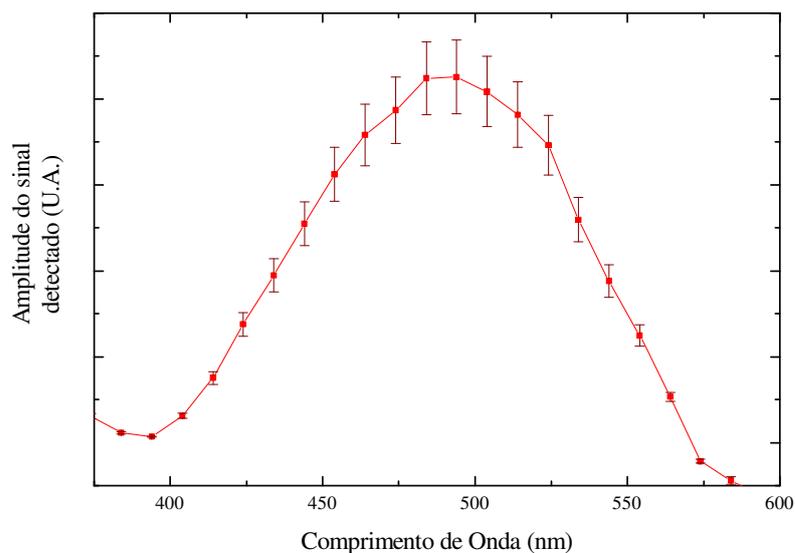


Figura 44 – Espectro corrigido de fotosensibilidade do detector de PbI<sub>2</sub>.

#### 4.7.4 – Resposta do detector à radiação

Devido aos elevados transientes na corrente de fuga apresentados pelo cristal RZ200, não foi possível discriminar a resposta à radiação do ruído. O cristal RZ300 apresentou sensibilidade a radiação e menor transiente na corrente de fuga, permitindo discriminar o sinal devido a radiação gama do ruído eletrônico, usando uma fonte gama de atividade da ordem de 37MBq (1mCi). Por outro lado, para o cristal RZ500 foi possível esta discriminação, utilizando fontes de radiação com atividades em torno de 37kBq (1 $\mu$ Ci).

A Figura 45 mostra a corrente diferencial do detector RZ300 em função da tensão de polarização ao ser exposto a radiação  $\gamma$  proveniente do  $^{137}\text{Cs}$ .

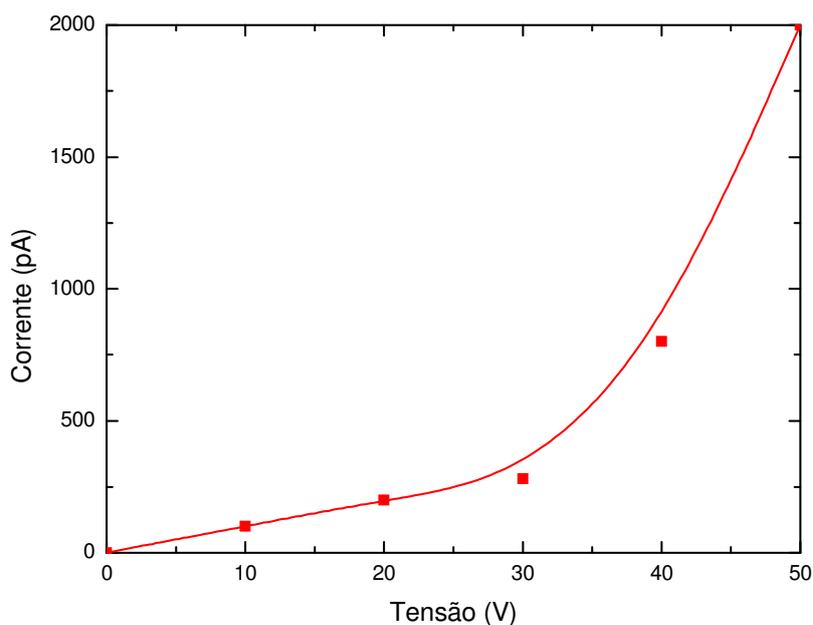


Figura 45 – Medida relativa da resposta em corrente do detector RZ300 exposto à fonte  $^{137}\text{Cs}$ .

A Figura 46 mostra o resultado da espectrometria para a radiação alfa do  $^{241}\text{Am}$ , obtido com o detector de  $\text{PbI}_2$ , a partir do cristal RZ500, com uma tensão aplicada de 200V.

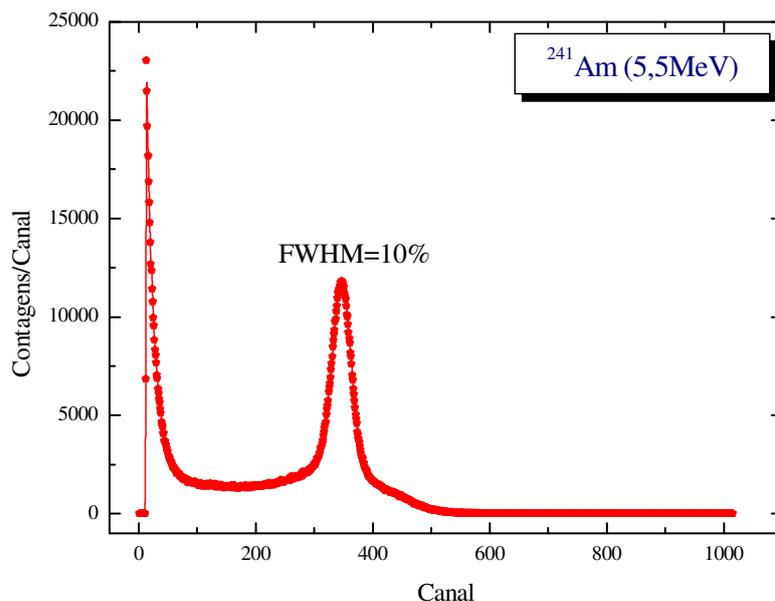


Figura 46 - Espectro de altura de pulso para a radiação do  $^{241}\text{Am}$  com o detector obtido a partir do cristal RZ500 (10mmx5mmx0,4mm).

Do espectro de altura de pulso apresentado na Figura 46, infere-se que a resolução, determinada pela razão entre a largura total à meia altura (FWHM) e o canal do pico, é de aproximadamente 10%.

A resposta do sistema detector para fótons gama de baixa energia foi avaliada utilizando emissores gama de diferentes energias. A Figura 47 ilustra os resultados da espectrometria gama para a radiação do  $^{241}\text{Am}$  (59keV),  $^{57}\text{Co}$  (122keV) e  $^{133}\text{Ba}$  (80 e 355keV) obtido com o detector de  $\text{PbI}_2$ , na qual pode ser notada a baixa resolução do detector com o cristal RZ500 para essas energias gama. Os resultados do tempo de estabilidade para esse detector demonstrou sua reprodutibilidade, sendo estável por um período superior a dois meses.

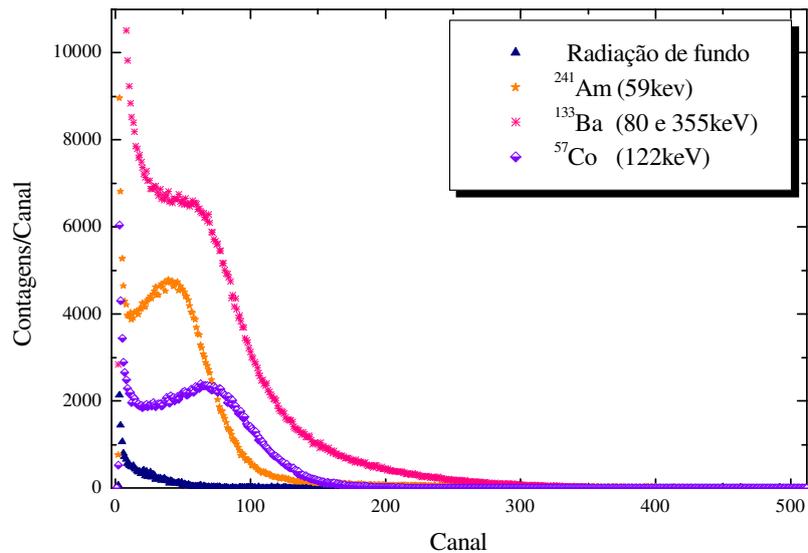


Figura 47 - Espectro de energia para a radiação do  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{57}\text{Co}$  e  $^{133}\text{Ba}$  com o detector obtido a partir do cristal RZ500 (9mmx4mmx0,48mm).

Para que um sistema de detecção possa ser usado em espectrometria de energia é fundamental que a sua resposta seja linear e que apresente boa resolução, em relação à energia da radiação incidente. A Figura 48 apresenta a correlação linear entre as energias das fontes utilizadas:  $^{241}\text{Am}$  (59keV),  $^{57}\text{Co}$  (122keV) e  $^{133}\text{Ba}$  (80keV) com o número de canais.

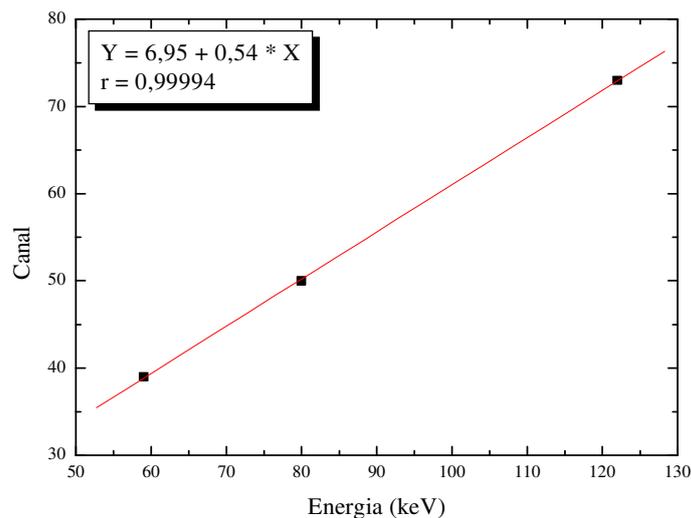


Figura 48 – Curva de linearidade de resposta do sistema de detecção.

A Figura 49 ilustra o resultado da espectrometria gama para a radiação do  $^{137}\text{Cs}$  (662keV) obtido com o detector de  $\text{PbI}_2$ . Pode ser observado que o cristal é sensível a esta radiação, entretanto o fotopico desse radionuclídeo não foi caracterizado.

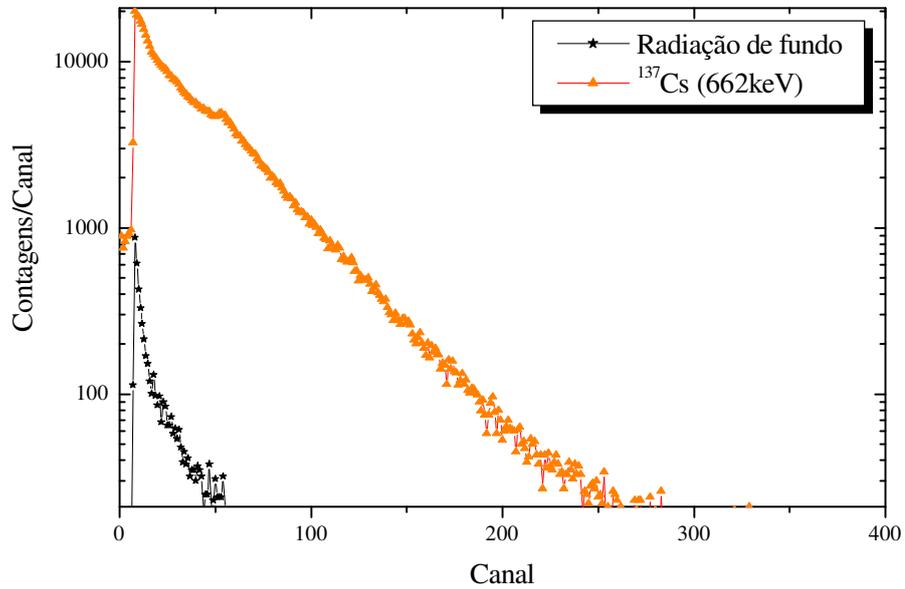


Figura 49 - Espectro de energia para a radiação do  $^{137}\text{Cs}$  com o detector obtido a partir do cristal RZ500 (9mmx4mmx0,48mm).

## 5 - DISCUSSÕES

A qualidade cristalina e a pureza do cristal de  $\text{PbI}_2$  são características importantes que devem ser consideradas para sua utilização como detectores de radiação. No entanto, o crescimento do cristal de  $\text{PbI}_2$  com essas condições tem apresentado várias limitações<sup>(3,4)</sup>. Estas envolvem desde a aquisição dos sais de  $\text{PbI}_2$  comerciais com pureza adequada até o controle dos parâmetros de purificação e corte dos cristais.

Vários são os fatores envolvidos na purificação por refinamento zonal. Dentre eles, os mais importantes são: (a) a qualidade do material de partida, (b) a velocidade do forno, (c) a limpeza dos tubos de quartzo que são utilizados como cadinho e (d) a temperatura. A quantidade de passos necessários para uma purificação eficaz depende, além da qualidade do sal de partida, de todas essas variáveis. A pureza do sal do  $\text{PbI}_2$  é um dos principais parâmetros que devem ser avaliados para subsequente crescimento. Os sais de  $\text{PbI}_2$  de alto grau de pureza, adquiridos comercialmente, não apresentaram homogeneidade entre os lotes dificultando a padronização da metodologia de purificação deste sal. Nesse sentido, foram realizadas várias experiências de purificação de  $\text{PbI}_2$  utilizando o sistema de refinamento zonal projetado e construído durante o trabalho.

Antes do processo de purificação, foi realizada a avaliação qualitativa e quantitativa nos sais comerciais de  $\text{PbI}_2$  pela técnica de análise por ativação. Observou-se a variação na coloração do sal (de amarelo-ouro a alaranjado) de  $\text{PbI}_2$  em lotes de mesmo grau de pureza e procedência. Como esperado, o sal de  $\text{PbI}_2$  de 99,9999% e 99,999% de graus de pureza apresentaram concentrações de impurezas menores que o sal de 99,0% (Figura 19, p.56). Entretanto, estes sais não fundiram na temperatura de fusão do  $\text{PbI}_2$  (408°C) ou em temperaturas superiores (até 650°C). Por este motivo foi utilizado, neste trabalho, o sal de 99,0% para o crescimento dos cristais. Esta diferença no comportamento dos sais comerciais na fusão foi também observado por FORNARO et al.<sup>(14)</sup>. Eles atribuem esse comportamento a decomposição do sal, a qual pode ser influenciada pela pureza total do produto, pela presença de alguma impureza como Al ou Na ou por excesso de iodo. Ainda segundo aqueles autores, outra possível explicação para a decomposição pode ser a presença de estruturas politípicas. A correlação entre politipos e impurezas tem sido estabelecida por vários autores<sup>(3,4,5,28,29,58-61)</sup>, mas correlação entre politipos e

decomposição do material sob alto vácuo não tem sido estudada e não foi encontrada referências sobre a influência de qualquer destes parâmetros em relação a possível decomposição do  $\text{PbI}_2$ . Estudos dessa natureza devem ser incentivados para que se encontre uma confirmação desse efeito.

Outros métodos utilizados para determinação da concentração de impurezas no sal de  $\text{PbI}_2$  são as técnicas de análise por absorção atômica<sup>(11,30)</sup> e por espectroscopia de emissão de plasma<sup>(14,15,23,27,59)</sup>. Nas análises realizadas por estas técnicas são comumente identificados os elementos Ag, Cu, Al, Zn, Mn, Ca, Fe nos cristais de  $\text{PbI}_2$ . Neste trabalho optou-se pela técnica de análise por ativação neutrônica, pela conveniência de possuir no IPEN, um reator nuclear e um grupo que atua na análise de ativação neutrônica há mais de 20 anos com uma metodologia bem padronizada<sup>(63)</sup>. Por meio desta técnica foram identificados impurezas como Br, Co, Mn, Na, K, W, Au e Ag nos sais de  $\text{PbI}_2$  utilizados. Esta técnica apresenta sensibilidade para a determinação de elementos e concentração de impurezas presentes nos materiais, na ordem de partes por bilhão<sup>(64)</sup>. A eficácia da purificação para estes elementos, identificados pela análise por ativação neutrônica, foi avaliada pela diminuição de concentração em função do número de passos de purificação.

O grande número de passos de refinamento zonal necessários para obter o lingote puro, requer períodos longos de utilização do sistema em operação. Uma das dificuldades encontradas no decorrer do experimento foi com a qualidade do tubo de quartzo. Nos primeiros ensaios foram utilizados tubos de quartzo com espessura de 1mm de parede. No entanto, esta espessura demonstrou não ser adequada para o uso, devido o material ser submetido inúmeras vezes às variações térmicas e à pressões altas durante os processos de fusão e formação de lingotes. A tensão térmica provocada nas ampolas resultou no aparecimento de trincas no quartzo, provocando a liberação de gases após alguns passos de purificação e ocasionando perda de material. Nos ensaios subseqüentes tentou-se contornar estes problemas utilizando tubos com espessura de parede de 2mm. Foram realizados com estes tubos 200, 300 e 500 passos de purificação, a partir do sal de  $\text{PbI}_2$  com 99,0% de grau de pureza, a uma velocidade do forno de 10cm/h. Essas ampolas permaneceram estáveis durante todo o processo, e as amostras foram retiradas para crescimento dos cristais e análises de concentrações de impurezas. Previamente foram realizados ensaios com velocidades do forno de 2, 3 e 5 cm/h, onde ocorreram trincas ou explosão dos tubos de quartzo (com espessuras de 1 e 2mm) devido, provavelmente, a alta expansão dos gases ou

tensões ocorridas nos tubos. O maior controle do processo de purificação e a maior estabilidade foi alcançada com a velocidade de deslocamento do forno de 10cm/h, possibilitando preparar materiais purificados nestas condições. Para realizar 200 passos de purificação o forno foi utilizado durante 600 horas (25 dias), para 300 passos de purificação foram necessárias 816 horas (34 dias) de operação do sistema de RZ, enquanto para 500 passos foram 1392 horas (58 dias), submetendo o tubo a contínuos processos de aquecimento e resfriamento nesse período.

No lingote purificado com 200 passos as regiões inicial e final apresentaram uma coloração escura, sendo que a região central ficou amarelo-escuro. O lingote purificado com 300 passos apresentou manchas negras somente na seção final, enquanto a região mais clara apresentou uma coloração amarelo-escuro. As impurezas ainda presentes nesta região encontravam-se fixas no tubo, próximo a superfície do material (Figura 18, p.55). O lingote obtido com 500 passos apresentou as regiões inicial e central com coloração amarelo-claro, enquanto as partículas negras concentraram-se na parte final, indicando nessa região uma maior concentração de impurezas. A avaliação realizada pela análise de ativação neutrônica confirmou esses resultados (Figuras 21 a 23, p.58 e 59), em que foram encontradas maiores concentrações de impurezas na região final do lingote. A eficiência da purificação, com a metodologia adotada neste trabalho, pôde ser comprovada pela diminuição da concentração dos elementos traços presentes na amostra (Figuras 24 e 25, p.60), bem como pela distribuição das impurezas no cristal, obedecendo o princípio de segregação de impurezas<sup>(16)</sup>. Contudo, apesar da evidente diminuição das impurezas em função do número de passos, o grau de redução é dependente do tipo do elemento, que possuem coeficientes de segregação diferentes entre si<sup>(15,23,59)</sup>. Os resultados obtidos estão compatíveis com aqueles encontrados na literatura<sup>(5,9-11,15,23,59)</sup>.

Para o material purificado pelo método de Bridgman repetido foi observado que as concentrações de impurezas-traços estavam praticamente distribuídas de maneira uniforme por todo o cristal, apesar de apresentar uma redução de impurezas conforme análise de ativação neutrônica (Figura 20, p.57). Este resultado difere do alcançado por refinamento zonal, a partir do sal de mesmo grau de pureza (99,0%), onde neste caso as impurezas tendem a se depositar na região final do cristal, assumindo que o coeficiente de segregação dos elementos é menor do que 1<sup>(5,15,16)</sup>. Uma maior quantidade de purificações poderia melhorar os resultados, mas a purificação pelo método de Bridgman repetido apresenta a

desvantagem de necessitar manusear o material após cada etapa de purificação, o qual pode acarretar a introdução de impurezas na amostra, por meio de contaminação. A não redução ou aumento do elemento Na, observado nos resultados da ativação neutrônica, pode ter sido ocasionado pela contaminação durante a preparação do material para análise, já que este elemento é muito presente no ambiente.

Como mencionado no Capítulo 3, subitem 3.3.6.1; para avaliação da concentração de impurezas nos lingotes purificados, esses foram divididos em três regiões. Deve-se ressaltar que a escolha da seção a ser retirada para análise foi sempre da parte central de cada região e a amostra selecionada foi triturada para posterior análise. A escolha de somente uma pequena seção foi no intuito de se evitar possíveis contaminações em toda a região purificada. Provavelmente por este motivo, os valores de concentração para cada região tenham sido muito próximos, uma vez que não corresponde as impurezas presentes em toda a região seccionada, e a maior concentração de impurezas pode estar na extremidade da seção final ou inicial de cada região. Deve-se ainda salientar que a distribuição de impurezas durante o processo de refinamento zonal não depende apenas do coeficiente de segregação, mas também das condições sob as quais ocorre. Os parâmetros a serem considerados neste processo são: o comprimento da zona fundida, comprimento total da carga inicial, velocidade de avanço da interface sólido-líquido e o grau de agitação ou homogeneização do líquido<sup>(16,19)</sup>. Como em qualquer outro experimento, no refinamento zonal é também necessário racionar o tempo e reduzir os custos envolvidos na obtenção de materiais com alto grau de pureza<sup>(19)</sup>.

Os cristais obtidos após purificação por Bridgman repetido apresentaram bolhas na superfície externa e má qualidade cristalina (maior grau de policristalinidade). Foi constatada em algumas experiências a aderência do cristal às paredes do tubo, resultando na geração de trincas no cristal durante o processo de crescimento e conseqüentemente na perda da amostra. Por outro lado, os cristais purificados por refinamento zonal, não apresentaram bolhas sobre sua superfície externa e não houve aderência à ampola de quartzo. A aderência no tubo é atribuída a presença de íons OH<sup>-</sup> e O<sub>2</sub> no material de partida ou nas paredes do cadinho na forma de umidade. Uma concentração menor que 1ppm destes íons já é suficiente para reduzir a tensão superficial entre o composto e a parede do cadinho, provocando a diminuição do ângulo de contato e como conseqüência o umedecimento das paredes do cadinho<sup>(17)</sup>. Para evitar a aderência do cristal, um tratamento

químico rigoroso e tratamento térmico a vácuo do tubo de quartzo mostrou ser essencial. A velocidade de crescimento foi outro fator de muita importância na obtenção do monocristal. A baixa velocidade de crescimento ( $1\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ ) contribuiu com a homogeneização cristalina da fase líquida<sup>(17)</sup>.

Outro parâmetro importante observado no decorrer deste trabalho foi em relação ao corte dos cristais. A fabricação do detector de  $\text{PbI}_2$  necessita atenção especial porque é um cristal extremamente frágil, e se quebra facilmente devido sua semelhança com a mica<sup>(5)</sup>. Como resultado, muitas tentativas para corte dos cristais foram realizadas, como o uso de lâminas de barbear<sup>(5,15,31,58)</sup>. Enquanto a qualidade das fatias cortadas desta maneira é boa em pequenas seções, é difícil obter fatias grandes com espessura controlada usando este método. Além disso, alguns danos invariavelmente ocorrem durante a operação de clivagem<sup>(58)</sup>. Recentemente foi descoberto que detectores com fatias extremamente finas podem ser obtidas por um método utilizando superfícies adesivas, como fita durex<sup>(4)</sup>. Este adesivo ao ser aplicado na face do cristal remove uma fatia fina no plano de clivagem do  $\text{PbI}_2$ . As fatias clivadas deste modo são da ordem de  $50\mu\text{m}$  de espessura. Alguns dos melhores resultados com raios-X de baixa energia têm sido obtidos com detectores fabricados por este processo<sup>(5)</sup>. Métodos alternativos para o corte dos cristais envolvem o uso de serras de fio ou diamante<sup>(5,15,23,30,62)</sup>, como utilizadas neste trabalho.

Aliada a sua extrema fragilidade, uma das desvantagens do cristal de  $\text{PbI}_2$  é a baixa mobilidade dos portadores de cargas<sup>(15,30,45,52)</sup>, necessitando utilizá-lo em espessuras muito finas (aproximadamente  $100\text{-}200\mu\text{m}$ ), para reduzir o tempo de coleta de cargas. Desta forma, o corte e o manuseio desses cristais nessa espessura requer muito cuidado. Assim, foi verificada a necessidade de se conhecer exatamente a orientação cristalográfica para realizar o corte de acordo com a estrutura em camadas apresentada por este cristal. Para alguns dos cristais obtidos foi feita a difração de raios-X para determinar o ângulo do corte, mas não houve a possibilidade de fazer esta análise em todos os cristais obtidos, por causa de tempo e problemas operacionais. Esses cristais, não analisados por difração de raios-X, foram clivados observando visualmente sua estrutura em camadas. Após o tratamento químico para melhora da superfície e desgaste da mesma para diminuição da espessura, muitas destas fatias clivadas quebraram impossibilitando a preparação com os contactos elétricos. Foi realizado a análise da orientação cristalográfica nos cristais obtidos a partir dos materiais purificados com 300 e 500 passos de refinamento zonal, os quais clivaram

perpendicularmente ou com pequenos ângulos de inclinação em relação ao eixo de crescimento.

A análise de difração de raios-X (Figura 31, p. 64 e Figura 32, p.65) demonstrou que os cristais crescidos pelo método de Bridgman, previamente purificados por refinamento zonal, resultaram em uma estrutura compatível com o padrão cristalino hexagonal do  $\text{PbI}_2$ . De acordo com os difratogramas apresentados foi verificado que o cristal RZ300 (Figura 31) está cristalograficamente melhor que o RZ500 (Figura 32). O RZ300 apresenta um cristal orientado na direção (001) e, o aparecimento de picos somente nesta direção indica que o cristal pode ser considerado monocristalino nesta direção específica. Por outro lado, para a amostra RZ500, apesar de possuir pureza maior e o difratograma mostrar picos na direção (001), é também observada a presença de outras reflexões com aparecimento dos picos (110) e (113) com menor intensidade evidenciando um caráter policristalino da amostra, e portanto, menor orientação preferencial em (001). O valor da intensidade do pico (7000cps) mais alto para a direção (001) no caso da amostra RZ300 (Figura 31) também indica sua melhor cristalinidade comparada ao cristal RZ500 (Figura 32), o que é confirmado pelo fato das razões entre as intensidades relativas das direções (001, 002, 003 e 004), se apresentarem mais próximas das esperadas obtidas nos arquivos US JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION (microficha JCPDS7-235)<sup>(66)</sup>. Pode-se ainda observar nos difratogramas das amostras que não há presença de outras fases cristalinas nos cristais. Esta evidência pode ser estabelecida pela confirmação de que todos os picos medidos nos difratogramas de raios-X podem ser indexados com os correspondentes aos esperados para uma amostra de  $\text{PbI}_2$  com orientação preferencial na direção (001). Para preparação como detectores de radiação, os dois cristais foram cortados perpendicularmente a direção (001), a qual é descrita como a direção mais adequada para a aplicação proposta<sup>(11,15,25,26,28-31,51,54-56,58,59)</sup>.

Apesar da qualidade cristalográfica inferior, o cristal RZ500, apresentou melhor desempenho como detector de radiação, confirmando a importância do grau de pureza do cristal para aplicação como detector. Estudos posteriores devem ser realizados para obter cristais de  $\text{PbI}_2$ , com grau de pureza semelhante ao RZ500 e qualidade cristalográfica similar ao RZ300, podendo-se assim obter informações precisas sobre a contribuição de cada um destes parâmetros na qualidade do detector.

A partir dos cristais obtidos em nosso trabalho, com diâmetro de 10mm, foram cortadas fatias com áreas variando de 4 a 10mm<sup>2</sup> (Figuras 29 e 30, p.63), tendo área adequada para aplicação dos contactos elétricos e utilização como detector de radiação. Na literatura são utilizadas fatias dos cristais com diferentes áreas para aplicação como detector de radiação, a saber 2mm<sup>2</sup>(9,10,45,52), 4mm<sup>2</sup> (57), 5mm<sup>2</sup> (7,11,30,56), 10mm<sup>2</sup> (30,62) ou 24mm<sup>2</sup> (62).

A análise realizada por microscopia de varredura eletrônica demonstrou a semelhança da estrutura do cristal à mica, que é a característica do cristal de PbI<sub>2</sub><sup>(5)</sup> (Figuras 33 a 37, p.66 a 68). A superfície mais uniforme e livre de resíduos de polimento, tornando-a adequada para a deposição dos contactos elétricos, indica a eficiência do tratamento químico. Este tratamento tem por finalidade remover os danos causados durante o corte e polimento das superfícies dos cristais<sup>(15)</sup>.

Segundo LUND et al.<sup>(5)</sup> na preparação dos cristais para fins de detectores deve-se utilizar contactos de baixa resistência, para minimizar o ruído eletrônico. O grafite ou a prata, por possuírem essa característica, são muito utilizados para aplicação dos contactos elétricos. Os mesmos autores fabricaram detectores a partir de contactos preparados por evaporação de metais (Au, Pd e Al) e também por meio de pinturas condutivas. Estudos de caracterização elétrica realizados nos diferentes tipos de contactos, mostraram que não havia diferença significativa entre eles<sup>(5)</sup>. Neste trabalho, optou-se pela utilização do grafite, como visto na Figura 38 (p.69). O grafite, devido sua propriedade condutiva resulta em contactos de resistência baixa, de centenas de ohms, que são introduzidas em série no detector, produzindo menos ruído térmico<sup>(5)</sup> e conseqüente diminuição na corrente de fuga.

Para estabilização da corrente de fuga o detector de PbI<sub>2</sub>, subsequente a sua preparação, foi necessário cerca de 30 horas a uma tensão aplicada de 5V para alcançar a estabilidade necessária para sua utilização. Observou-se nitidamente a diminuição da corrente em função do tempo (Figura 40, p.71). Quando a tensão é aplicada numa amostra de semiconductor em camadas, como o cristal de PbI<sub>2</sub>, a corrente elétrica diminui lentamente com o tempo<sup>(4,5)</sup>. Este decréscimo pode ser associado a liberação dos portadores de carga armadilhados, com o decorrer do tempo<sup>(5)</sup>. Para os experimentos posteriores, o condicionamento da corrente é dispensável, necessitando somente de cerca

de 30 minutos, que é o tempo necessário para a estabilização do sistema eletrônico associado.

Para os cristais RZ200 e RZ300, foram realizadas medidas de corrente elétrica em função da tensão, na faixa de 0 a 100 V (Figura 41, p.72). Para valores de tensão mais altos, observou-se a ocorrência de transientes, impossibilitando as medidas de corrente devido às elevadas flutuações. No entanto, para o cristal RZ500 foi verificada uma boa linearidade, entre corrente (I) e tensão(V), comprovada pela correlação ( $r=0,9985$ ) no intervalo de 0–200V (Figura 42, p.73). Os valores da resistividade foram calculados inferindo dos valores obtidos na curva I-V (Figura 41, p.72). O cristal purificado com 200 passos apresentou valor de resistividade da ordem de  $10^{10} \Omega\text{cm}$ . Os cristais RZ300 e RZ500 apresentaram resistividade da ordem de  $10^{11} \Omega\text{cm}$ , dentro do intervalo descrito na literatura de  $10^{11} \Omega\text{cm}$  a  $10^{13} \Omega\text{cm}$ <sup>(2,7,15,25,27,30,47-51)</sup>, para utilização como detector. Os cristais RZ300 e RZ500 apresentaram uma resistividade semelhante, no entanto no cristal RZ500 as correntes obtidas são menores, devido ao aparecimento da região de depleção que produz um potencial eletrostático que diminui os valores de corrente total, indicando a característica superior do cristal RZ500 como semiconductor. A diminuição da corrente de fuga em função da redução de impurezas, observada neste trabalho, está de acordo com os resultados obtidos por CHEN et al.<sup>(27)</sup>. Isso pode ser explicado pelo fato das impurezas presentes no cristal atuarem como armadilhas dos portadores de carga, provocando um aumento na corrente de fuga.

A importância da pureza do cristal para sua aplicação como detector, como já descrito na literatura<sup>(5,15,27-31,45,50,52,58)</sup>, foi confirmada pelos resultados encontrados nas medidas espectrométricas, utilizando fontes de radiação gama e de partículas alfa. No cristal RZ200, não foi observada resposta à radiação, pois a alta corrente de fuga do detector pode ter mascarado um eventual sinal elétrico devido à radiação, e a resistividade de  $10^{10} \Omega\text{cm}$  obtida para este detector está abaixo da esperada para uso deste cristal como detector. Com o cristal RZ300 pôde-se observar a resposta à radiação gama somente em modo corrente (Figura 45, p.75), utilizando uma fonte gama de atividade alta, da ordem de 37MBq (1mCi). A detecção, na forma de pulso, não pôde ser observada devido ao baixo sinal de resposta à radiação e alto sinal de ruído. Esses resultados indicam que 300 passos de purificação ainda não foram suficientes para remoção de impurezas a níveis que não

interfiram na qualidade de detecção do semiconductor, atuando como armadilhas para captura dos portadores de cargas. Para o cristal RZ500, os espectros de altura de pulso foram obtidos utilizando radiações alfa e gama. Como emissor alfa foi utilizado o  $^{241}\text{Am}$  (5,5MeV) e como emissores gama foram utilizados  $^{241}\text{Am}$  (59keV),  $^{133}\text{Ba}$  (80keV e 355keV) e  $^{57}\text{Co}$  (122keV) com atividade ao redor de 37kBq (1 $\mu$ Ci). A melhor resposta à radiação do cristal RZ500 pode ser devido ao maior grau de pureza que permite a aplicação de uma tensão maior a esse detector. Isso facilita a coleta de cargas produzidas pela radiação, conduzindo a obtenção de detectores com maior eficiência.

Para a partícula alfa de 5,5MeV do  $^{241}\text{Am}$ , obteve-se uma resolução de 10% (Figura 46, p.76), valor esse melhor do que a resolução de 50% encontrada por SHOJI et al.<sup>(52)</sup>. Por outro lado, a baixa resolução observada nos espectros obtidos para radiações gama de baixa energia, utilizando um pré-amplificador disponível comercialmente, estão compatíveis com os descritos na literatura<sup>(7,9,28,52,58)</sup>. O pico da energia de 80keV da radiação gama do  $^{133}\text{Ba}$  não foi bem definido, provavelmente, em decorrência da interferência do espalhamento Compton gerado pelo gama de 355keV também emitida por este radionuclídeo. O fotopico de 355keV não pôde ser observado devido a espessura de 480 $\mu$ m do detector utilizado, que se mostrou insuficiente para a absorção total dos fótons desta energia. O mesmo comportamento foi observado para a energia de 662keV do  $^{137}\text{Cs}$  (Figura 49, p.78). SHOJI et al.<sup>(52)</sup> obtiveram um espectro similar e atribuiu o não aparecimento do fotopico à: (a) a secção de choque do espalhamento Compton ser maior do que a secção de choque do fotopico no cristal de  $\text{PbI}_2$  para raios gama de 662keV e (b) a espessura da ordem de 480 $\mu$ m do cristal utilizado que não permite que os fótons de 662keV sejam completamente absorvidos. Para essa energia é estimado necessitar cerca de 5mm de espessura para se obter a absorção total dos fótons<sup>(52)</sup>.

A baixa resolução observada para as radiações gama dos radionuclídeos utilizados pode ser atribuída aos:

- (a) o ruído gerado pelos pré-amplificadores disponíveis no mercado não permite uma eficiente diferenciação do sinal proveniente da resposta à radiação abaixo de 30 KeV e deteriora a resolução energética do sinal gerado pelo detector para medidas de radiações gama de baixa energia. Segundo LUND et al.<sup>(5)</sup>, devido a quantidade

de cargas ionizadas pela interação com raios-X ou gama de baixa energia ser relativamente pequena para cristais de  $\text{PbI}_2$ , o pré-amplificador deve operar com o mínimo de ruído eletrônico. O nível de ruído pode mascarar o sinal da resposta da radiação e este ser totalmente perdido. Por esta razão, alguns autores, SHAH et al.<sup>(58)</sup> e BERTUCCIO et al.<sup>(67)</sup> projetaram e desenvolveram pré-amplificadores específicos para que os detectores semicondutores, como o  $\text{PbI}_2$ , em temperatura ambiente, operem com mínimo de ruído possível. Dessa forma, obtiveram uma boa resolução energética para energia de  $59\text{keV}$ <sup>(5,58)</sup>.

- (b) o tempo de coleta de cargas longo do detector de  $\text{PbI}_2$  ocasiona a sobreposição dos pulsos detectados, durante o processo de detecção da radiação. A utilização de um amplificador com constante de tempo longo poderia contornar essa limitação. Estudos realizados por SHOJI et al.<sup>(9)</sup> mostraram a melhoria da resolução em função do aumento da constante de tempo. Os valores ótimos desta constante não foram encontrados devido os amplificadores convencionais utilizados na instrumentação nuclear terem a constante de tempo de até  $10\mu\text{s}$ <sup>(69,70)</sup>.
- (c) a presença de impurezas-traços atuam como armadilhas dos portadores de cargas, assim a quantidade de carga coletada não é proporcional unicamente a energia do fóton incidente. Para se obter um detector de radiação com qualidade é de extrema importância a obtenção do cristal livre de impurezas, pois a eficiência da coleta de carga gerada no cristal é fortemente dependente dos níveis de armadilhas, isto é, a densidade de níveis de armadilhas diminui o tempo de vida dos portadores de carga, diminuindo a eficiência do detector<sup>(4,5,9,45)</sup>.

Na última década houve uma melhoria substancial no desenvolvimento de detectores de  $\text{PbI}_2$ . Muito deste aperfeiçoamento pode ser atribuído ao uso de métodos de purificação como refinamento zonal para melhorar a pureza do material inicial usado para a fabricação do detector. Há algumas evidências que o produto da mobilidade pelo tempo de vida ( $\mu\tau$ ) dos detectores de  $\text{PbI}_2$  é dominado por imperfeições estruturais nos cristais e não somente (ou não mais) por impurezas químicas extrínsecas<sup>(5)</sup>. Para reduzir os defeitos estruturais presentes nos cristais será necessário pesquisas em técnicas de aperfeiçoamento e domínio de: (a) crescimento de cristais que minimizem as tensões térmicas transmitidas aos cristais e (b) efeitos de tratamento térmico (“*annealing*”) para remover quaisquer

defeitos que permaneçam no detector<sup>(5)</sup>. De acordo com LUND et al.<sup>(5)</sup> se o estudo destes métodos puderem melhorar, com êxito, o produto  $\mu\tau$  de elétrons e lacunas, há uma probabilidade do cristal de  $\text{PbI}_2$  tornar-se um dos materiais detectores semicondutores para radiação de baixa energia mais indicados no futuro. No entanto, além dos progressos na otimização de vários parâmetros e etapas do processamento, tais como crescimento do cristal, estequiometria, controle de impurezas, tratamento da superfície, escolha do contacto, método de deposição e encapsulação, o desenvolvimento de uma eletrônica associada adequada ao detector de  $\text{PbI}_2$  é necessário para determinar o futuro desta tecnologia<sup>(5)</sup>.

A alta sensibilidade à luz ambiente do cristal de  $\text{PbI}_2$  é descrita na literatura<sup>(8,58)</sup>. A fotosensibilidade encontrada no comprimento de onda de 400 a aproximadamente 600nm (Figura 44, p.74) indica a viabilidade da aplicação do cristal de  $\text{PbI}_2$  como um fotosensor para acoplamento com cintiladores. Os principais cintiladores que emitem fótons dentro desta faixa de comprimento de onda são BGO, NaI:Tl e CsI:Tl<sup>(12)</sup>.

## **6 - CONCLUSÕES**

- 1 - A eficiência da metodologia da purificação nas técnicas Bridgman repetido e principalmente refinamento zonal para a redução das impurezas nos cristais em função do número de purificações, foi demonstrada pelos resultados obtidos pela análise por ativação neutrônica, comprovando a viabilidade e sensibilidade desta técnica.
- 2 - O resultado da análise por difração de Raios-X demonstrou que o cristal foi crescido com estrutura e orientação adequadas para sua aplicação como detector de radiação.
- 3 - As fatias apresentaram uma superfície adequada para deposição dos contactos elétricos após o tratamento químico.
- 4 - Para estabilização da corrente, subsequente a preparação dos contactos elétricos, são necessárias cerca de 30 horas de condicionamento do detector sobre um campo elétrico.
- 5 - O cristal com 500 passos de purificação apresentou melhor característica para uso como detector devido a uma menor corrente de fuga e maior resistividade.
- 6 - A espectrometria de energia da radiação gama só foi possível ser obtida para cristais crescidos com 500 passos de purificação.
- 7 - A metodologia de purificação e crescimento do cristal, bem como o tratamento químico e deposição dos contactos elétricos nas fatias cristalinas, permitiram o uso do cristal RZ500 como sensor de radiação.
- 8 - A resolução energética do cristal de  $\text{PbI}_2$  foi de 10% para partículas alfa de 5,5MeV do  $^{241}\text{Am}$ .
- 9 - A resolução em energia dos detectores de iodeto de chumbo para radiação gama de baixa energia foi fortemente deteriorada pelo ruído eletrônico. A resolução observada para radiações gama de  $^{241}\text{Am}$  (59 keV),  $^{133}\text{Ba}$  (80 keV e 355keV) e  $^{57}\text{Co}$  (122 keV),

poderá ser melhorada com: (a) o desenvolvimento de um pré-amplificador sensível a carga de menor ruído, (b) a utilização de um amplificador com constante de tempo mais longa, (c) obtenção de cristais com menores espessuras e (d) obtenção de cristais com maior grau de pureza.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MCGREGOR, D.S.; HERMON, H. Room-temperature compound semiconductor radiation detectors. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, v.A395, p.101-124, 1997.
2. SAKAI, E. Present status of room temperature semiconductor detectors. *Nucl. Instr. and Meth.*, v.196, p.121-130, 1982.
3. MANOEL, E.R. *Crescimento e caracterização de cristais de HgI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> e PbI<sub>2</sub>:HgI<sub>2</sub>*. São Paulo: 1997. 77p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, USP.
4. BARBOSA, L.B. *Preparação e propriedades elétricas e ópticas de cristais de PbI<sub>2</sub>*. São Paulo: 1999. 84p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, USP.
5. LUND, J.C.; OLSCHNER, F.; BURGER, A. IN: T.E. Schlesinger, RB.James (Eds)., *Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications, Semiconductors and Semimetals*, vol.43, San Diego: Academic Press, 1995.
6. ARMANTROUT, G.A.; SWIERKOWSKI, S.P.; SHREROHMAN, J.W.; YEE, J.H. What can be expected from high-Z semiconductor detector? *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, v. NS-24, p. 121-124, 1977.
7. MANFREDOTTI, C.; MURRI, R.; QUIRINI, A.; VASANELLI, L. PbI<sub>2</sub> as nuclear particle detector. *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, v. NS-24, p.126-128,1977.
8. SHAH, K.S.; BENNETT, P.; et al. Lead iodide optical detectors for gamma ray spectroscopy. *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, v. 44, n.3, p.448-450, 1997.

9. SHOJI, T.; OHBA, K.; SUEHIRO, T.; HIRATATE, Y. Characterization of the PbI<sub>2</sub> crystal as a material for radiation detectors. *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, v.44, n.3, p.451-453, 1997.
10. SHOJI, T.; OHBA, K.; SUEHIRO, T.; HIRATATE, Y. Characterization of PbI<sub>2</sub> radiation detectors using the response of  $\alpha$  -rays. *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, v. 41, n. 4, p.694-697, 1994.
11. VEISSID, N.; AN, C.Y.; SILVA, A.F.; SOUZA, J.I.P. Gap energy studied by optical transmittance in lead iodide monocrystals grown by Bridgman's method. *Materials Research*, v. 2, n. 4, p.279-281, 1999.
12. KNOLL, G.F. *Radiation detection and measurement*. 2.ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1989.
13. PANKOVE, J.I. *Optical processes in semiconductors*. New York, N.Y.: Dover, 1975.
14. FORNARO, L.; SAUCEDO, E.; et al. Lead iodide film deposition and characterization. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, v.A458, p.406-412, 2001.
15. HERMON, H.; JAMES, R.B.; LUND, J.; CROSS, E.; et al. Lead Iodide X-ray and gamma-ray spectrometers for room and high temperature operation. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 487, p.361-368, 1998.
16. PFANN, W.G. *Zone melting*. New York, N.Y.: John Wiley, 1958.
17. PEREIRA, M.C.C. *Desenvolvimento e caracterização do cristal cintilador de CsI(Tl) utilizado como detetor de radiação*. São Paulo: 1997. 89p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
18. BALDOCHI, S.L. *Síntese e crescimento de cristais de BaLiF<sub>3</sub> puros e dopados com Pb*. São Paulo: 1993. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.

19. ESPÍRITO SANTO, A.M. *Síntese e purificação de fluoretos para o crescimento de matrizes laser ativas: BaLiF<sub>3</sub> e LiSrAl<sub>6</sub>*. São Paulo: 1997. 114p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
20. SHIEH, P.J. *Síntese e crescimento de monocristais de PrCl<sub>3</sub>*. São Paulo: 1984. 80p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
21. ROSENBERGER, F. *Fundamentals of crystal growth macroscopic*. 2.ed. New York, N.Y.: Springer – Verlag, 1979.
22. ANDRADE, E.N.C; ROSCOE, R. Glide in metal single crystals. *Proc. Phys. Soc.*, v. 49, p.152, 1937.
23. SCHLESINGER, T.E.; JAMES, R.B.; et al. Characterization of lead iodide for nuclear spectrometers. *Nucl. Instr and Meth. Phys. Res.*, v.A380, p. 193-197, 1996.
24. LAWSON, W.D.; NIELSEN, S. *Preparation of single crystals*. London: Butterworths Scientific Publications, 1958.
25. ZHANG, J.; SHAH, K.S.; OLSCHNER, F.; LUND, J.C.; MOY, L.P.; DALEY, K.; CIRIGNANO, L.; SQUILLANTE, M.R. An improvement in growing large, oriented lead iodide single crystals for detector applications. *Nucl. Instr and Meth. Phys. Res.*, v. A322, p.499-503, 1992.
26. LUND, J.C.; SHAH, K.S.; SQUILLANTE, M.R.; SINCLAIR, F. Lead iodide nuclear spectrometers. *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, v. NS-35, p.89-92, 1988.
27. CHEN, K.T.; BURGER, A.; CHEN, H.; CHEN, Y.F.; et al. Calorimetric and spectroscopic of zone refined and regrown lead iodide. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 487, p.369-372, 1998.
28. LUND, J.C.; SHAH, K.S.; SQUILLANTE, M.R.; MOY, L.P.; SINCLAIR, F.; ENTINE, G. Properties of lead iodide semiconductor radiation detectors. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, v. A283, p. 299-302, 1989.

29. CHAUDHARY, S.K.; TRIGUNAYAT, G.C. Purification, growth and polytypism of single crystals of lead iodide. *J. Crystal Growth*, v. 62, p. 398-400, 1983.
30. DEICH, V.; ROTH, M. Improved performance lead iodide nuclear radiation detectors. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, v. A380, p.169-172, 1996.
31. LUND, J.C., ZHANG, J.; OLSCHNER, F.; MOY, L.; SHAH, K.S.; MEDRICK, S.; DALEY, K.; SQUILLANTE, M.R. Recent progress in lead iodide X-ray spectrometer development. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, v. A322, p.464-466, 1992.
32. HERNANDES, A.C. *Estudo in situ do perfil de concentração do soluto durante o processo de crescimento e dissolução de monocristal de  $\alpha$ -HgI<sub>2</sub>*. São Paulo: 1993. 138p. Tese (Doutoramento) - Instituto de Física de São Carlos, USP.
33. TAMMANN, G., *States of Aggregation*, New York, N.Y, Van Norstrand, D.; 1952 apud STRICKLAND-CONSTABLE, R.F. Kinetics and mechanicals of crystallization. London: Academic, 1968.
34. CUSTODIO, M.C.C. *Síntese e crescimento de materiais termoelétricos: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e soluções sólidas de (Bi<sub>(1-x)</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*. São Paulo: 1997. 121p. Tese (Doutoramento) - Instituto de Física, USP.
35. LIMA, C.J.; ANDREETA, J.P. Construção e análise do desempenho de detectores de radiações X e gama a partir de monocristais de NaI(Tl) crescidos pela técnica de Bridgman. *Rev. Fís. Aplic. e Instrum.*, v.6, n.3, p.144-159, 1991.
36. DELANEY, C.F.G.; FINCH, E.C. *Radiation detectors physical principles and applications*. New York: Oxford Science, 1992.
37. COSTA JÚNIOR, N. P. *Otimização do método de polimerização para produção de detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões*. São Paulo: 1999. 95p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.

38. HOFFER, P.B.; BECK, R.N.; GOTTSCHALK, A. *Semiconductors detectors in the future of nuclear medicine*. New York, N.Y.: Society of Nuclear Medicine, 1971.
39. MADI FILHO, T. *Desenvolvimento de detector de nêutrons usando sensor tipo barreira de superfície com conversor (n,p) e conversor (n, $\alpha$ )*. São Paulo: 1999. 100p. Tese (Doutoramento) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
40. MAFRA, O.Y. *Técnicas e medidas nucleares*. São Paulo, S.P.: Edgard Blucher, 1973.
41. SHIVE, J.N. *A física eletrônica do estado sólido*; São Paulo, S.P.:Edgard Blucher, 1972.
42. MAGALHÃES, R.R. *Espectrometria de raios-X com diodos de Si*. São Paulo: 2000. 79p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
43. BERTOLINI, G.; COCHE, A. *Semiconductors detectors*. Amsterdam: North-Holland Publishing, 1968.
44. MAYER, J.W. *Semiconductors detectors*. Eds. G. Bertolini and A.Coche. Wiley Interscience, 1968.
45. SHOJI, T.; HITOMI, K; SUEHIRO, T.; HIRATATE, Y. Fabrication of a nuclear radiation detector using the PbI<sub>2</sub> crystal and response characteristics for gamma-rays. *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, v. 45, n.3, p. 581-584, 1998.
46. ADDUCI, F.; BALDASSARRE, L.; MAGGIPINTO, G; MINAFRA, A.; LEVY, F. Photoelectromagnetic investigation of PbI<sub>2</sub>. *Phys. Stat. Sol.*, v.50, p.257-262, 1978.
47. BARBOSA, L.B.; CUSTÓDIO, M.C., HERNANDES, A.C. Purificação e crescimento de cristais de PbI<sub>2</sub>. In: III ENCONTRO DA SOC. BRAS. DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS. Abril 01-03,1998, São Carlos. **Proceedings**. São Carlos: Grupo de Crescimento de Cristais, 1998. v.1, p.22-25.

48. GEORGE, M.A.; AZOULAY, M.; et al. Atomic force microscopy of lead iodide crystal surfaces. *J. Crystal Growth*, v. 137, p.299-303, 1994.
49. MINDER, R.; OTTAVIANI, G.; CANALI, C. Charge transport in layer semiconductors. *J. Phys. Chem. of Sol.*, v. 37, p.417-424, 1996.
50. OLIVEIRA, I.B; ARMELIN, M.J.A; HAMADA, M.M. Desenvolvimento do detector semiconductor de iodeto de chumbo. In: 5° ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 2000, Rio de Janeiro. **Proceedings**. Rio de Janeiro, 2000. 5p. Cd Rom.
51. SILVA, T.S.; SILVA, A.F.; VEISSID, N.; et al. Thermal diffusivity of lead iodide. *J. Applied Physics*, v. 83, p.6193-6195, 1998.
52. SHOJI, T.; OHBA, K.; HIRATATE, Y.; et al. Fabrication of radiation detector using PbI<sub>2</sub> crystal. *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, v. 42, n.4, p. 659-661, 1995.
53. LIFSHITZ, E. The investigation of donor and acceptor states in the nanoparticles of PbI<sub>2</sub> layered semiconductors. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 452, p.377-382, 1997.
54. MANOEL, E.R; CUSTODIO, M.C.C.; et al. Growth and characterization of HgI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> and PbI<sub>2</sub>:HgI<sub>2</sub> layered semiconductors. *Materials Research*, v. 2, p.75-79, 1999.
55. SILVA, A.F.; VEISSID, N.; et al. Optical determination of the direct bandgap energy of lead iodide crystals. *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, n.13, p. 1930-1932, 1996.
56. VEISSID, N.; AN, C.Y.; SILVA, A.F. Electrical conductivity and optical transmittance of lead iodide crystals grown by Bridgman's method. *Rev. Fís. Aplic. e Instrum.*, v.11, n.4, p. 139-141, 1996.
57. UNAGAMI, T. Electrical conductance characteristics of single-crystal lead iodide grown in gels. *J. Electrochemical Society*, v. 146, p. 3110-3113, 1999.

58. SHAH, K.S.; OLSCHNER, F.; MOY, L.P.; et al. Lead Iodide X-ray detection systems. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, v. A380, p.266-270, 1996.
59. DAVID, D.C.; HEIKKINEN, D.W.; et al. Investigation of lead iodide crystals for use as high energy solid state radiation detectors. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.302, p.335-340, 1993.
60. COLEMAN, C.C.; GOLDWHITE, H.; TIKKANEN, W. A review of intercalation in heavy metal iodide. *Chem. Mater.*, v.10, p.2794-2800, 1998.
61. AGRAWAL, V.K. Growth and transformation of polytypes in  $MX_2$  compounds. *J. Crystal Growth*, v.53, p.574-578, 1981.
62. SHAH, K.S.; OLSCHNER, F.; LUND, J.C.; et al. Electronic noise in lead iodide X-ray detectors. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, v. A353, p.85-88, 1994.
63. FIGUEIREDO, A.M.G. *Determinação de elementos mutuamente interferentes em análise por ativação. Estudo dos grupos As-Sb-Br, Se-Hg e Sc-Zn.* São Paulo:1978. 101p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, USP.
64. GLASCOCK, M.D. **An overview of neutron activation analysis.** [cited by March 2001]. Available from Internet < [http://web.missouri.edu/~glascock/naa\\_over.htm](http://web.missouri.edu/~glascock/naa_over.htm).>
65. CULLITY, B.D. *Elements of X-ray diffraction.* 3.ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing, 1967.
66. *Us Joint Committee on Powder Diffraction*, Microficha JCPDS7-235.
67. BERTUCCIO, G.; PULLIA, A.; GERONIMO, D. Criteria of choice of the front-end transistor for low-noise preamplification of detector signals at sub-microsecond shaping times for X- an  $\gamma$ -ray spectroscopy. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, v. A380, p.301-307, 1996.

68. BERTUCCIO, G.; FASOLI, L.; SAMPIETRO, M. Stability of amplification in detectors with integrated electronics. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, v. A380, p.331-334, 1996.
69. CANBERRA INC. **Edition Ten Product Catalog**, 2000.
70. EG&G ORTEC. **Modular pulse-processing electronics and semiconductor radiation detectors**, 1995.