

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES**

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DO CRISTAL SEMICONDUTOR DE
BROMETO DE TÁLIO PARA APLICAÇÕES COMO
DETECTOR DE RADIAÇÃO E FOTODETECTOR**

ICIMONE BRAGA DE OLIVEIRA

*Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor em Ciências
na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.*

Orientadora:
Dra. Margarida Mizue Hamada

São Paulo
2006

"Ao ouvir Beethoven, confirmei que, pensando na escala humana do tempo, a vida, a música e a ciência sempre prosseguirão; ainda que só possamos cooperar por pouco tempo nesse avanço, uma vez que somos simultaneamente espectadores e atores da grande chama da vida".
Niels Bohr

***"A amizade é como um cristal,
os seus defeitos nada retiram de suas qualidades"***

*(Il en est de l'amitié comme d'un cristal,
ses défauts n'enlèvent rien à ses qualités)*

J.C.Launay

Agradecimentos

À minha família e amigos por todo apoio e carinho.

À Dra. Margarida Mizue Hamada pelo apoio e orientação durante o Mestrado e Doutorado.

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

À MSc. Maria da Conceição Costa Pereira pelo suporte no desenvolvimento dos cristais e incentivo durante todo o trabalho.

Ao MSc. Fábio Eduardo da Costa pelas constantes discussões e realização das medidas para caracterização do cristal como detector.

Ao MSc. Nelson Omi por todo o apoio e paciência nos inúmeros problemas com a informática.

Ao Jorge Ambiel pelo projeto e auxílio na montagem do sistema de purificação.

Ao Anselmo Feher pelo auxílio no sistema de vácuo.

À MSc. Maria Sílvia Gorski pela doação de um disco de diamante para corte dos cristais e de um forinho para tratamento térmico dos materiais.

À MSc. Célia Napolitano e Sr. Danilo Cardenuto Ferreira pelas análises de transmitância.

Ao José Aurélio Bezerra da vidraria do IEO/IPEN pelo excelente trabalho na confecção e selamento dos tubos de quartzo.

Ao Sr. José Sabino e demais profissionais do IEO/IPEN pelos inúmeros serviços prestados durante esse trabalho.

À Dra. Sônia Licia Baldochi do CLA/IPEN pelas valiosas discussões e auxílio durante este trabalho, disponibilizando navícula de carbono vitrificado, gás HBr e microscópio óptico.

Ao Dr. Tufic Madi Filho do CEN/IPEN pela colaboração e incentivo.

À Dra. Roseli Gennari e Dr. José F. Chubaci do IF/USP pelas análises de ICP-MS.

Ao Dr. Jorge Sarkis e Dra. Elizabeth S. K. Dantas do CQMA/IPEN pela disponibilização de soluções padrões utilizadas nas análises de ICP.

Ao Dr. Pedro K. Kiyohara do IF/USP pelas análises de microscopia por varredura eletrônica.

À Ione M. Yamazaki do Laboratório de Metrologia Nuclear CRPq/IPEN pela deposição de ouro na caracterização dos cristais como detectores de radiação.

À Dra. Izilda Ranieri do CLA/IPEN e Dr. Márcio Valle da EP/USP pelas deposições de ouro na caracterização dos cristais como fotodetectores.

Ao Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela infra-estrutura cedida proporcionando à oportunidade de desenvolvimento dos cristais e detectores.

Ao Dr. Wilson A. P. Calvo, chefe do Centro de Tecnologia das Radiações, pelo total apoio e incentivo constante na realização deste trabalho.

Aos colegas da secretaria Claudia Nolla e Marcos Silva e ao corpo técnico do CTR/IPEN pela solicitude e cooperação.

Aos profissionais da CPG/IPEN (Fernando, Ilze, Vera, Ana e Daniele) pela solicitude e paciência.

Aos profissionais da biblioteca do IPEN, em especial Valdir e Edna, pela solicitude e colaboração.

Ao MSc. Fábio Camargo e Dra. Ana Maria do Espírito Santo pela amizade, bom humor e valiosos ensinamentos.

Aos amigos Valdir Cosmos, Antonio Aliste e Edvaldo Rossini pelo carinho, estímulo e companheirismo.

A tantos outros que me incentivaram e colaboraram para a realização deste trabalho.

Obrigada à todos!

SUMÁRIO

	<i>Página</i>
RESUMO	8
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 <i>Objetivo do trabalho</i>	12
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	14
2.1 <i>Purificação por meio da técnica de fusão zonal</i>	14
2.2 <i>Crescimento de cristais pelo método de Bridgman</i>	16
2.3 <i>Cristais como detectores semicondutores de radiação</i>	18
2.4 <i>Interação da radiação com semicondutores</i>	18
2.5 <i>Algumas propriedades dos detectores semicondutores</i>	19
2.5.1 <i>Resolução em energia</i>	21
2.5.2 <i>Coleta dos portadores de carga</i>	22
2.5.3 <i>Polarização</i>	23
2.6 <i>Detectores semicondutores que operam à temperatura ambiente</i>	24
2.7 <i>TlBr como detector de radiação à temperatura ambiente</i>	25
2.8 <i>Cristais de TlBr como fotodetectores</i>	27
3 ESTADO DA ARTE	29
3.1 <i>Purificação e crescimento dos cristais</i>	29
3.2 <i>Aplicação do cristal de TlBr</i>	31
3.2.1 <i>Como detectores de radiação</i>	31
3.2.2 <i>Como fotodetectores</i>	33
3.2.3 <i>Em medicina nuclear</i>	34

4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	<i>Materiais e reagentes</i>	35
4.2	<i>Equipamentos utilizados</i>	35
4.3	<i>Procedimentos experimentais</i>	37
4.3.1	Implantação dos fornos de purificação e crescimento	37
4.3.2	Tratamento químico e térmico dos cadinhos	40
4.3.3	Purificação do sal de TlBr por fusão zonal	41
4.3.4	Crescimento dos cristais de TlBr	42
4.3.5	Usinagem, polimento e tratamento da superfície dos cristais	43
4.3.6	Preparação dos cristais como detectores de radiação	44
4.4	<i>Métodos de caracterização</i>	45
4.4.1	Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e espectrometria de emissão atômica (ICP-AES)	45
4.4.2	Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4.4.3	Ensaio ópticos	47
4.5	<i>Avaliação da resposta do cristal como detector de radiação</i>	49
4.5.1	Medidas de corrente de fuga do detector	49
4.5.2	Resposta à radiação	49
4.6	<i>Viabilidade da utilização do cristal como fotodetector acoplado a cintiladores</i>	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	<i>Purificação por refinamento zonal</i>	53
5.2	<i>Cristais de TlBr obtidos pela técnica de Bridgman</i>	59
5.3	<i>Preparação dos cristais como detectores de radiação</i>	60
5.4	<i>Métodos de caracterização</i>	61

5.4.1	Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e espectrometria de emissão atômica (ICP-AES)	61
5.4.2	Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
5.4.3	Medidas de transmitância óptica	69
5.4.4	Valor da energia da banda proibida	71
5.5	<i>Avaliação da resposta dos cristais de TlBr como detectores de radiação</i>	73
5.5.1	Medidas de corrente em função da tensão aplicada ao detector	73
5.5.2	Resposta à radiação	75
5.5.2.1	A temperatura ambiente	75
5.5.2.1.1	Em relação ao grau de pureza do cristal	75
5.5.2.1.2	Em relação à procedência do sal comercial	77
5.5.2.1.3	Em relação à qualidade da superfície cristalina	83
5.5.2.1.4	Eficiência de coleção dos portadores de carga	85
5.5.2.1.5	Estabilidade dos detectores	87
5.5.2.2	A temperatura reduzida	90
5.5.3	Estudo da viabilidade da utilização dos cristais de TlBr como fotodetector para acoplamento a cintiladores	93
6	CONCLUSÕES	96
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
APÊNDICE A	ENSAIOS REALIZADOS DE PURIFICAÇÃO POR REFINAMENTO ZONAL	100

APÊNDICE B	FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO	102
APÊNDICE C	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		108

DESENVOLVIMENTO DO CRISTAL SEMICONDUTOR DE BROMETO DE TÁLIO PARA APLICAÇÕES COMO DETECTOR DE RADIAÇÃO E FOTODETECTOR

Icimone Braga de Oliveira

RESUMO

Neste trabalho, os cristais de TlBr foram crescidos pelo método de Bridgman, a partir de materiais purificados pela técnica de fusão zonal. A eficiência da purificação e avaliação da superfície cristalina em relação ao desempenho como detectores de radiação foi observada. Bons resultados foram obtidos com os aprimoramentos realizados nos processos de purificação, crescimento de cristais e na fabricação dos detectores. A resposta à radiação foi verificada excitando os detectores com fontes de raios gama: ^{241}Am (59 keV), ^{133}Ba (80 e 355 keV), ^{57}Co (122 keV), ^{22}Na (511 keV) e ^{137}Cs (662 keV) à temperatura ambiente. Os valores de resolução em energia mais satisfatórios encontrados nesse trabalho foram a partir de detectores mais puros. Os melhores valores de resolução em energia obtidos foram de 10keV (16%), 12keV (15%), 12keV (10%), 28 keV (8%), 31keV (6%) e 36keV (5%) para as energias de 59, 80, 122, 355, 511 e 662 keV, respectivamente. Também foi realizado um estudo da resposta à detecção a uma temperatura de -20°C e da estabilidade desses detectores. Nos detectores desenvolvidos não houve diferença significativa na resolução tanto em temperatura ambiente quanto na reduzida. Em relação à estabilidade foi observada uma degradação das características espectrométricas sob operação contínua do detector a temperatura ambiente e esta instabilidade variou para cada detector. Ambas características também foram observadas por outros autores. A viabilidade de utilização do cristal de TlBr como fotodetector para acoplamento em cintiladores também foi estudada neste trabalho. TlBr é um material promissor para ser utilizado como fotodetector devido a sua adequada eficiência quântica na região de 350 a aproximadamente 500 nm. Como uma aplicação para este trabalho foram iniciados estudos para fabricação de sondas cirúrgicas utilizando cristais de TlBr como o meio detector.

DEVELOPMENT OF TlBr SEMICONDUCTOR CRYSTAL FOR APPLICATIONS AS RADIATION DETECTOR AND PHOTODETECTOR

Icimone Braga de Oliveira

ABSTRACT

In this work, TlBr crystals were grown by the Bridgman method from zone melted materials. The influence of the purification efficiency and the crystalline surface quality on the crystal were studied, evaluating its performance as a radiation detector. Due to significant improvement in the purification and crystals growth, good results have been obtained for the developed detectors. The spectrometric performance of the TlBr detector was evaluated by ^{241}Am (59 keV), ^{133}Ba (80 e 355 keV), ^{57}Co (122 keV), ^{22}Na (511 keV) and ^{137}Cs (662 keV) at room temperature. The best energy resolution results were obtained from purer detectors. Energy resolutions of 10keV (16%), 12keV (15%), 12keV (10%), 28keV (8%), 31keV (6%) and 36keV (5%) to 59, 80, 122, 355, 511 and 662 keV energies, respectively, were obtained. A study on the detection response at -20°C was also carried out, as well as the detector stability in function of the time. No significant difference was observed in the energy resolution between measurements at both temperatures. It was observed that the detector instability causes degradation of the spectroscopic characteristics during measurements at room temperature and the instability varies for each detector. This behavior was also verified by other authors. The viability to use the developed TlBr crystal as a photodetector coupled to scintillators crystals was also studied in this work. Due to its quantum efficiency in the region from 350 to 500 nm, TlBr shows to be a promising material to be used as a photodetector. As a possible application of this work, the development of a surgical probe has been initiated using the developed TlBr crystal as the radiation detector of the probe.

1- INTRODUÇÃO

O estudo da espectroscopia de radiação de baixas e altas energias, tais como raios-X e gama, e outras partículas carregadas ou não tem avançado drasticamente em recentes anos. Isso é de grande importância em uma ampla faixa de aplicações incluindo imageamento médico, monitoramento de processos industriais, segurança nacional e ambiental e ciência básica. A tendência atual é a migração dessa tecnologia do ambiente laboratorial para a indústria, devido ao progresso notável da obtenção de dispositivos que operam à temperatura ambiente⁽¹⁾.

Os detectores mais convencionais utilizados para detecção de raios-X e gama, Ge e Si, são amplamente usados em várias aplicações. Eles oferecem consideráveis vantagens sobre detectores cintiladores e gasosos, especialmente em relação a sua alta resolução em energia. A aplicação desses detectores semicondutores, entretanto, tem sido limitada pois os detectores de Si exibem suficiente eficiência de detecção somente para raios-X de baixas energias (menos de 20 keV) por causa do seu baixo poder de frenamento para fótons de altas energias. Os detectores de Ge apresentam alta capacidade de resolução somente a uma temperatura criogênica (77 K) devido a sua baixa resistividade à temperatura ambiente⁽²⁾. Apesar da excelente espectrometria apresentada pelos detectores de Ge, a sua refrigeração é tecnicamente cara e difícil, principalmente quando experimentos não são realizados em laboratório⁽¹⁾. Assim, a partir da década passada, compostos semicondutores que operam à temperatura ambiente têm atraído considerável atenção como possíveis alternativas ao silício e germânio⁽³⁻⁵⁾.

Em princípio, um material semicondutor com energia de banda proibida larga (acima de 1,35 eV) pode reduzir a corrente de fuga gerada termicamente, tornando possível o seu uso à temperatura ambiente⁽³⁾. As propriedades necessárias de um detector semicondutor para obter uma completa coleção dos portadores de carga na espectrometria de raios-X e gama são: (a) elevado número atômico [Z], (b) larga energia de banda proibida [E_g] e (c) alto valor do produto da mobilidade por tempo de vida [$\mu\tau$]. Estas características são indispensáveis para boa resolução energética do detector operando à temperatura ambiente⁽⁶⁻¹⁰⁾. O denominador comum dos materiais semicondutores, que operam à temperatura ambiente, é a dificuldade em crescer cristais com pureza química

elevada, boa estequiometria e isentos de defeitos para aplicação como detectores de radiação.

O processo para obtenção do detector de radiação envolve: (a) purificação do material de partida, (b) crescimento do cristal, (c) fabricação do detector, (d) deposição dos eletrodos, (e) montagem sobre um substrato rígido e (f) encapsulação. Cada um desses estágios afeta a qualidade cristalina, introduzindo defeitos e imperfeições, deteriorando a resposta nuclear do detector⁽¹¹⁾.

Nos últimos anos, o cristal de CdTe de pequeno volume ($\approx 1 \text{ cm}^3$), com características espectrométricas adequadas, está disponibilizado comercialmente para uso na espectrometria X e gama de baixa energia e a temperatura ambiente. Outros materiais semicondutores têm sido estudados com o mesmo intuito, a saber: GaAs, HgI₂, PbI₂, CdZnTe e TlBr. Estes vêm sendo pesquisados para muitas aplicações devido as suas características para obter bom desempenho espectrométrico^(4,6-8,12,13) e encontram-se em diferentes estágios de desenvolvimento^(6,7,14,15).

Dentre esses compostos, TlBr tem emergido como um material particularmente interessante em vista de seu largo valor de energia de banda proibida (2 vezes o do Si) e alto número atômico de seus átomos constituintes⁽⁵⁾. Ele apresenta características superiores ou comparáveis aos outros semicondutores, demonstrando potencialidade para confecção tanto de detectores de radiação ionizante^(4,5,7,8,12,13,14-23) como fotodetectores^(24,25). No entanto, comparado a outros semicondutores como CdTe e CdZnTe, relativamente poucos estudos têm sido conduzidos sobre TlBr. Também é observado na literatura um crescente interesse no desenvolvimento deste material para uso como fotodetectores acoplados a cintiladores. Desde 2003, estudos também vêm sendo realizados para aplicação desse cristal na medicina nuclear, como por exemplo, para fabricação de sonda cirúrgica⁽¹⁶⁾.

1.1– Objetivo do trabalho

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e caracterização de cristais de TlBr como detectores de radiação à temperatura ambiente. Este projeto também tem o intuito de verificar a viabilidade de utilizar esses cristais como fotodetectores para acoplamento em cintiladores. Para isso foram realizados os seguintes procedimentos:

- a) purificação do sal de TlBr pela técnica de fusão zonal,
- b) estudo da eficiência da purificação do sal de TlBr,
- c) crescimento do cristal pelo método de Bridgman, a partir da seção mais pura do lingote purificado,
- d) caracterização do cristal por meio de medidas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão óptica.
- e) preparação do cristal como detector de radiação, e
- f) estudo da viabilidade da utilização do cristal como fotodetector.

Dessa forma, a contribuição e originalidade deste estudo estão relacionadas à obtenção de um material semicondutor, com boa resolução energética operando à temperatura ambiente, bem como a de avaliar as vantagens e limitações do uso deste cristal como fotodetector em substituição às fotomultiplicadoras e fotodiodos de Si.

É importante ressaltar que dos muitos materiais com propriedades semicondutoras somente três são disponíveis comercialmente como detectores de radiação – Si, Ge e CdTe. Entretanto, o CdTe está limitado a pequeno volume e restrito tempo de operação. A partir da década de 90 foi observado um considerável nível de interesse no desenvolvimento de outros semicondutores, como HgI₂, TlBr, GaAs e PbI₂. Dentre estes, o TlBr, que continua em fase de pesquisas, aparece como um material muito promissor para operação à temperatura ambiente, com larga energia de banda proibida, baixo ruído e alta resolução para raios X e gama. Os estudos mais recentes têm demonstrado que o desempenho deste detector é fortemente influenciado pelas técnicas de crescimento dos cristais, as quais determinam a estequiometria e qualidades cristalográficas, bem como as técnicas de fabricação do detector. Melhorias tecnológicas nessas duas áreas são essenciais para o promissor desenvolvimento dos detectores de TlBr. Assim, pesquisas sobre purificação e crescimento dos cristais, métodos de fabricação dos detectores, propriedades

dos semicondutores e tempo de estabilidade são necessárias para permitir o uso prático dos detectores de TlBr. Em 2000⁽²⁴⁾, resultados de estudos com esse cristal para aplicação como fotodetectores em espectroscopia de cintilação foram apresentados com promissora resposta espectral.

Como resultado deste trabalho^(26,27), foi iniciado um estudo para a fabricação de sondas radioguiadas utilizadas em cirurgias oncológicas, cujo propósito é tema de outra tese de doutorado do nosso grupo.

2- CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo serão abordados, resumidamente, os fundamentos teóricos e metodologia envolvidos na obtenção dos cristais de TlBr para aplicação como detectores semicondutores de radiação. Os tópicos são relacionados à purificação do material de partida, crescimento de cristais e características para aplicação como detectores de radiação.

2.1- Purificação por meio da técnica de fusão zonal

Os métodos que utilizam o processo de fusão zonal para a purificação de materiais baseiam-se no fenômeno de segregação ou distribuição de impurezas em materiais cristalinos, sendo a fusão zonal a mais utilizada⁽²⁸⁾.

O processo de fusão zonal foi inicialmente empregado como método de crescimento de cristais. Em 1952, Pfann⁽²⁹⁾ verificou a grande eficiência desta técnica para redução de concentrações de impurezas em materiais. Esta técnica é baseada na segregação de impurezas, devido à diferença de solubilidade das mesmas no sólido e líquido. Este método evidenciou-se como uma ferramenta poderosa para a manipulação de impurezas em cristais, podendo ser aplicada não apenas para purificação de materiais mas, também, para a distribuição uniforme e controlada de uma impureza particular em um monocristal⁽³⁰⁾.

Diferentemente de outras técnicas de crescimento a partir da fusão, como os métodos de Bridgman e Czochralski, onde o material é todo fundido e em seguida recristalizado (solidificação normal), no processo de fusão zonal o sólido é fundido e solidificado por regiões ou zonas. Uma pequena fração do comprimento total do lingote é fundido, gerando uma (ou mais) zonas fundidas, através da passagem de uma estreita zona quente ao longo da seção reta transversal do lingote (Figura 1).

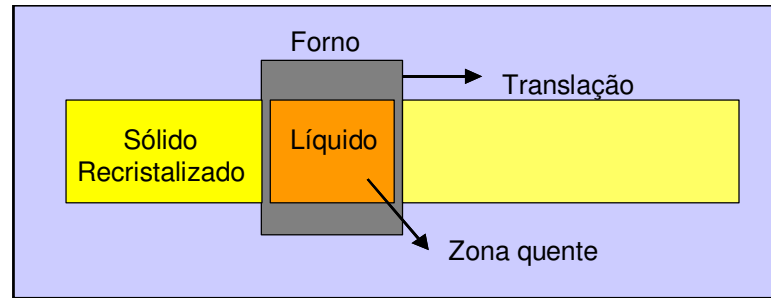


Figura 1 – Diagrama esquemático do processo de fusão zonal.

A zona fundida pode ser passada repetidamente através do material, acarretando um efeito de purificação superior ao observado em processos de solidificação normal⁽³⁰⁾. Desta forma, a eficiência do processo de purificação depende do número de passagens da zona fundida através do lingote de material, isto é, uma purificação muito maior será obtida repetindo-se o processo de fusão por zona várias vezes. No caso da solidificação normal, teoricamente, também poderia ser obtida maior purificação pela repetição do processo. Para isso, a parte do lingote em que a impureza se concentrou seria retirada e repetir-se-ia o processo para a parte purificada. Na prática, contudo, este procedimento envolveria o manuseio do material e, muito provavelmente, a introdução de contaminantes no mesmo^(30,31).

A remoção de impurezas no processo de fusão por zona é dependente do coeficiente de segregação⁽²⁹⁾. O valor do coeficiente de segregação efetivo (k) para determinada impureza será menor do que a unidade quando a concentração desse soluto no sólido for menor do que a sua concentração na fase líquida. Neste caso, a região inicial do material solidificado será mais pura, porque o soluto será rejeitado pelo sólido e se acumulará no líquido. 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^(29,32).

No processo de purificação por fusão zonal, como em qualquer outro experimento, é necessário racionar o tempo e reduzir os custos envolvidos na obtenção de materiais com alto grau de pureza. Desta forma é importante considerar o comprimento da zona de fusão do forno de purificação. Na determinação do uso de uma zona de fusão, estreita ou larga, deve ser observado que a utilização de zonas largas permitem uma

purificação prévia mais rápida. Entretanto, na seqüência do processo haverá maior perda no gradiente de concentração de impurezas. Isto porque estas serão diluídas num maior volume de material fundido tornando o processo de purificação menos eficiente. Assim, a eficiência do processo de purificação aumenta com o decréscimo da largura da zona de fusão l , pois a utilização de zonas de fusão estreitas fornece melhores resultados na concentração de impurezas na distribuição limite⁽⁶⁾. O comprimento de zona mais freqüentemente utilizado varia entre 1/10 e 1/20 do comprimento da amostra⁽³¹⁾.

Expressando o comprimento total do lingote L como múltiplo m do comprimento da zona l , isto é:

$$m = \frac{L}{l} \quad (1)$$

é observado que, quanto maior for o valor m , maior será o número de passos n , necessários para atingir a distribuição limite. Quando $n = m$, cada passo sucessivo adicional resulta numa menor eficiência de purificação. Na prática, recomenda-se valores de $L/l \geq 10$.

Um outro parâmetro experimental que também pode ser alterado para otimização do processo é a velocidade de deslocamento, V , da zona de fusão (ou da interface). Altos valores de velocidade permitem que sejam utilizados maiores números de passos, n , da zona de fusão por unidade de tempo. Por outro lado, baixos valores de velocidade são mais eficientes no processo de purificação. A taxa ótima para eficiência da fusão zonal está entre 0,5 e 15 cm/h⁽³¹⁾. A condição de máxima purificação no menor tempo possível, para um dado valor de k , é dado quando a razão n/V assume o seu valor mais baixo^(29,31).

2.2– Crescimento de cristais pelo método de Bridgman

O crescimento de cristais pelo método de Bridgman foi desenvolvido por P.W. Bridgman em 1925. Este método consiste basicamente em fundir completamente o material de que é constituído o cristal em um cadinho que lhe dá o formato e as dimensões desejadas, e deslocá-lo ao longo de um gradiente de temperatura apropriado para seu resfriamento. Para a obtenção de monocristais sem o uso de semente é realizada uma

constrição no cadinho ou mesmo o afinamento da extremidade onde se inicia o crescimento. Nesses casos o objetivo é preencher toda a secção reta do cadinho com um pequeno monocristal, que servirá de semente para o resto do cristal^(28,33).

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 e podem, através deste, ser convenientemente controlados^(28,34). 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,
- ser térmico e mecanicamente estável até pelo menos 100°C acima do ponto de fusão do material a ser cristalizado,
- a contração diferencial entre cristal e cadinho durante o resfriamento pós-solidificação não deve tensionar o cristal. Dessa forma, o coeficiente de expansão do cadinho deve ser menor do que o do cristal, e
- é desejável que não haja aderência do material ao cadinho, pois essa pode introduzir tensões mecânicas no cristal^(6,31,33,34).

Outros fatores também devem ser levados em consideração para o crescimento dos cristais, tais como: o gradiente térmico, a pureza e limpeza dos materiais e a taxa de resfriamento⁽³³⁾.

O gradiente térmico na região de crescimento deve ser alto de forma que apenas um pequeno volume do líquido seja super resfriado, e o gradiente térmico na região alcançada pelo material já cristalizado deve ser baixo tal que não sejam introduzidas tensões térmicas no cristal. A qualidade dos cristais obtidos também depende muito do resfriamento, portanto, este deve ser conduzido cuidadosamente. Se a taxa de resfriamento é muito alta, tensões são formadas o que pode causar trincas no cristal crescido⁽³¹⁾.

2.3 – Cristais como detectores semicondutores de radiação

O princípio de funcionamento de um detector está vinculado à estrutura do cristal a ser estudado. Quanto mais regular é sua estrutura cristalina, melhor é a condução de elétrons no cristal. A estrutura periódica de materiais cristalinos constitui bandas de energia permitidas (valência e condução) para elétrons que existem naquele sólido. A energia de qualquer elétron dentro do material puro deve ser limitada para uma dessas bandas de energia, as quais podem ser separadas por “*gaps*” ou energias proibidas. O volume sensível de detectores corresponde à região de depleção formada pela junção de um semicondutor. Quando o semicondutor é exposto à radiação, pares de elétrons e lacunas são criados dentro dessa região e são, então, coletados gerando o sinal da radiação⁽²⁸⁾.

Os cristais semicondutores são amplamente empregados para detecção de radiações ionizantes em face das vantagens que apresentam em relação aos demais tipos de cristais detectores, tais como: rápido tempo de resposta, pequenas dimensões e excelente resolução da energia da radiação. A corrente produzida em um detector semicondutor é cerca de 18.000 vezes maior do que a produzida por uma câmara de ionização de igual volume sensível. Estas características dos semicondutores acarretam a simplificação no sistema eletrônico⁽³⁾.

2.4 – Interação da radiação com semicondutores

A radiação eletromagnética, tais como raios-X e gama, pode interagir com o detector do estado sólido via quatro mecanismos principais: espalhamento elástico, absorção fotoelétrica, efeito Compton e produção de pares. A absorção fotoelétrica, na maioria dos casos, é o processo ideal para operação do detector. Nesse processo toda a energia de um fóton incidente é absorvida por um dos elétrons orbitais dos átomos do material detector. Esse fotoelétron então perderá energia cinética e via interações coulombianas com o retículo cristalino criará muitos pares elétron-lacunas. A detecção dessas cargas com um pulso, via um circuito externo, permite a obtenção do espectro de altura de pulso, com o pico devido a essa interação chamado de fotopico⁽¹⁾. Pelas análises dos pulsos pode-se obter informações sobre o tipo de partícula incidente e sua energia.

Já as partículas carregadas, como as partículas alfa (α), 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^(3,36). 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⁽³⁵⁾. 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^(3,35).

2.5 – Algumas propriedades dos detectores semicondutores

Há diversos fenômenos que limitam o desempenho dos detectores semicondutores e que vêm sendo estudados por vários grupos de pesquisa envolvidos na obtenção de detectores de radiação. Esses incluem excessivo ruído eletrônico, incompleta coleção de cargas e ausência de uniformidade e reprodutibilidade⁽³⁶⁾. Independente de qual material semicondutor é empregado, certas propriedades devem ser consideradas para obtenção de dispositivos com alto desempenho que proporcione boa resolução espectrométrica e alta eficiência de contagem, tais como ⁽¹⁾:

1. Alto número atômico (Z) para alta eficiência de detecção. A seção de choque para absorção fotoelétrica no material de número atômico Z varia com Z^n , onde $4 < n < 5$. O coeficiente de atenuação linear, ocorrência da interação por unidade de percurso na matéria⁽⁶⁾, do detector de TlBr em comparação com os detectores de Si e CdTe⁽¹⁸⁾ é mostrado na Figura 2. Devido ao alto número atômico, o TlBr tem um poder de frenamento muito alto para raios gama. Aliado ao seu potencial para operação à temperatura ambiente, ele torna-se uma opção em aplicações que requerem alta eficiência de detecção e operação portátil⁽¹⁸⁾.

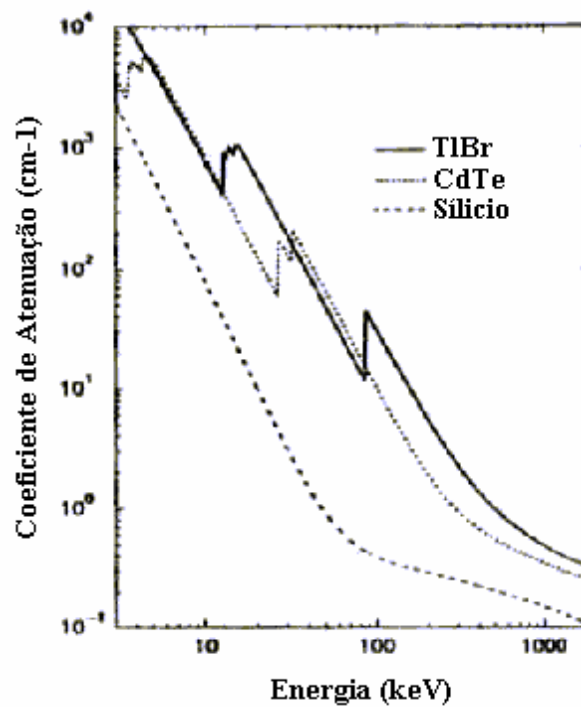


Figura 2 – Coeficiente de atenuação linear em função da energia do fóton para os semicondutores de TlBr, CdTe e Si⁽¹⁸⁾.

2. Energia de banda proibida suficientemente larga para alta resistividade e baixa corrente de fuga. Valores acima de 1,5 eV são normalmente necessários para controlar a corrente de fuga gerada termicamente e perdas resultantes em resolução energética devido ao ruído. Isso garante que o número de pares elétrons-lacunas criado é razoavelmente grande e a variação estatística no número de pares criados é pequena. Isso resulta em uma maior razão sinal/ruído.

3. Alto produto da mobilidade por tempo de vida ($\mu\tau$). O comprimento de deriva dos portadores é dado por $\mu\tau E$, onde μ é a mobilidade do portador, τ é o tempo de vida do portador e E é o campo elétrico aplicado. A coleção de cargas é determinada por qual fração dos elétrons e lacunas gerados na espessura do detector é coletada. Num caso ideal o $\mu\tau E$ deveria ser maior do que a espessura do detector para garantir a completa coleção de cargas. Enquanto isso pode ser o caso para elétrons em diferentes materiais, não é o caso típico para lacunas. Assim, esses detectores sofrem de incompleta coleção de lacunas, resultando em corrente de pulso reduzida. Isso causa alargamento do fotopico no espectro de altura de pulso e, portanto, diminui a resolução espectrométrica.

4. Alta pureza, homogeneidade, materiais livres de defeitos e espessura adequada. Para alta sensibilidade e eficiência, detectores de grande volume são necessários para garantir que muitos fótons incidentes tenham a oportunidade de interagir com o volume do detector ou que o material detector seja de alta densidade. A necessidade de homogeneidade e baixa densidade de defeitos são para garantir propriedades de transporte de cargas satisfatórias e baixa corrente de fuga.
5. Eletrodos que não produzam defeitos, impurezas ou barreiras para o processo de coleção de cargas e os quais possam ser usados efetivamente para aplicar um campo elétrico uniforme no detector. Outro efeito relacionado a isso é a necessidade de estar livre de efeitos de polarização no detector. Esses são processos que ao longo do tempo muda a magnitude ou uniformidade do campo elétrico e assim produzem cargas temporais na operação do detector⁽¹⁾.

Dentre os materiais que atendem estes requisitos para aplicação como detectores de radiação, o TlBr é citado como um dos mais promissores e, nos últimos anos vem sendo desenvolvido como um espectrômetro com boa resolução.

2.5.1 – Resolução em energia

O parâmetro de maior importância para definir a função resposta do detector é denominado de resolução que, por definição, é a largura da distribuição de amplitudes, medida em uma altura que corresponde exatamente à metade da altura máxima do pico (FWHM- *Full Width at Half Maximum*).

A resolução em energia para um detector semiconductor é determinada pela combinação de diversos fatores. A coleta parcial de cargas, o ruído eletrônico gerado no sistema de amplificação, dos sinais elétricos, o empilhamento de impulsos para altas taxas de contagens, a corrente de fuga, entre outros, influenciam na distribuição dos impulsos, contribuindo para o alargamento do pulso e deteriorando a resolução⁽³⁷⁾.

Em particular, o efeito de coleção dos portadores de carga é fortemente dependente da presença de impurezas existentes no cristal semiconductor. Estas impurezas

não permitem a coleção total dos pares elétron-lacuna, ocasionando, então, uma baixa resolução.

2.5.2 – Coleta dos portadores de carga

A amplitude do sinal elétrico gerado no detector semicondutor, bem como a linearidade de sua resposta em função da energia da radiação incidente, é fator fortemente influenciado pela possibilidade da carga produzida no semicondutor ser total ou parcialmente coletada. Tanto impurezas quanto defeitos são responsáveis pela carga não ser totalmente coletada. 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 ^(3,6).

Os níveis de armadilhamento afetam o funcionamento dos detectores de várias maneiras importantes:

(1) 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;

(2) 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;

(3) portadores armadilhados modificam o campo elétrico dos dispositivos, o que pode causar efeitos de polarização. ^(6,14,28).

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 ^(3,28,37).

A eficiência da coleção dos portadores pode ser melhorada simplesmente aumentando a tensão aplicada. Na prática, entretanto, a tensão de operação máxima é limitada pela corrente de fuga e tensão de ruptura. Nos casos onde um tipo de portador de carga sofre significativo armadilhamento, mas o outro portador exibe bom transporte, eficiência de detecção satisfatória pode ainda ser obtida para radiação de baixa energia, a qual é absorvida próxima a superfície do detector⁽⁶⁾.

2.5.3 – Polarização

Os efeitos de polarização são tipicamente observados nos semicondutores que operam a temperatura ambiente. Este efeito tem limitado o uso de muitos materiais semicondutores que apresentam energia de banda proibida larga, tais como CdTe, HgI₂ e TlBr, com a diminuição do campo elétrico em período de segundos a dias. A polarização produz uma mudança na resposta do detector em função do tempo ocasionando mudança de eficiência, resolução de energia ou na eficiência de coleta de carga⁽³⁸⁾.

Geralmente, a polarização é devido ao acúmulo de cargas espaciais no detector a partir de armadilhamento de lacunas e elétrons e conduz a uma degradação no desempenho espectrométrico. Há muitas causas de polarização, incluindo o desarmadilhamento de lacunas de armadilhas a partir de níveis profundos, formação de camadas mortas, difusão de impurezas no detector, variações na carga espacial que podem alterar o campo elétrico, danos de fabricação, entre outros⁽³⁹⁾.

Se o efeito de polarização é devido ao armadilhamento de lacunas e elétrons, aumentar a tensão do detector pode reduzir esses efeitos. Entretanto, como mencionado, esse aumento de tensão pode ocasionar também aumento do ruído eletrônico. Quando o efeito de polarização é lento comparado ao tempo total da medida, o efeito sobre o espectro de raios-gama pode somente ser leve e pode ser possível corrigi-lo com uma calibração apropriada⁽³⁹⁾. Outro parâmetro que vem sendo estudado é o aquecimento do cristal que proporciona uma aceleração no processo de desarmadilhamento dos portadores de carga. Apesar de não ser possível manter a estabilidade na operação do detector, esse aquecimento permite um retorno à resposta inicial do detector em termos de resolução e eficiência.

Segundo Lachish⁽⁴⁰⁾ a fim de obter detectores de TlBr com melhor espectroscopia para raios gama são necessários estudos mais detalhados para compreensão do fenômeno de polarização. Esforços vêm sendo feitos para estudo do efeito de polarização por diversos autores^(5,14,16,17,38).

2.6 – Detectores semicondutores que operam à temperatura ambiente

Diversos materiais semicondutores vêm sendo estudados para uso potencial como detectores de radiação que possam operar a temperatura ambiente. Atualmente três destes compostos semicondutores são encontrados comercialmente como espectrômetros de raios gama que podem operar sem resfriamento. Eles detectam diversas centenas de keV a poucos MeV em energias: iodeto de mercúrio (HgI₂), telureto de cádmio (CdTe) e telureto de cádmio e zinco (CdZnTe). Entretanto, estes materiais ainda apresentam algumas limitações, como o efeito de polarização.

Na Tabela 1 estão ilustradas as propriedades (número atômico: **Z**, densidade, energia de banda proibida, resistividade, energia média para produzir um par elétron-lacuna: **W**, e produto da mobilidade por tempo de vida dos portadores de carga: **$\mu\tau$**) de diversos semicondutores que operam a temperatura ambiente. Os compostos semicondutores são avaliados conforme seus intervalos de valores de energia de banda proibida e de poder de frenamento à radiação para utilização em aplicações específicas. Para aplicações com raios gama, TlBr é um material muito promissor. Na verdade, com exceção de determinados compostos de chumbo, ele tem o maior poder de frenamento para raios-X duros e gama do que qualquer outro semicondutor⁽¹⁶⁾.

Energia de banda proibida larga, altos valores de densidade e número atômico proporcionam materiais detectores em potencial. Entretanto, devem ser considerados outros fatores que podem inibir a eficiência de detecção destes materiais. Como já mencionado, em detectores semicondutores o produto da mobilidade por tempo de vida determina a eficiência na qual a carga gerada no detector pode ser coletada. A eficiência da coleção de cargas pode ser melhorada pelo aumento da tensão aplicada no detector. Entretanto, aumentando a tensão aumentará a corrente de fuga e ruído do detector, o qual é determinado pela resistividade do material. A não uniformidade do cristal pode também ter

um efeito sobre as propriedades de transporte do detector, assim alterando o sinal produzido e afetando o volume que pode ser razoavelmente construído⁽³⁹⁾.

Tabela 1 - Propriedades de diversos semicondutores à temperatura ambiente^(6,39,41)

<i>Material</i>	<i>Z Médio</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Banda Proibida (eV)</i>	<i>Resistividade (Ωcm)</i>	<i>W (eV/ e-l)</i>	<i>Produto μ · τ_e (cm²/V)</i>	<i>Produto μ · τ_h (cm²/V)</i>
TlBr	58	7,5	2,7	10 ¹¹	6,5	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
PbI ₂	67	6,2	2,3	10 ¹³	4,9	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷
HgI ₂	66	6,4	2,1	10 ¹²	4,2	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
CdTe	50	6,1	1,5	10 ⁹	4,4	10 ⁻³	10 ⁻⁵
CdZnTe	43	6,1	1,7	10 ¹¹	4,7	10 ⁻³	10 ⁻⁵

2.7 – TlBr como detector de radiação à temperatura ambiente

O cristal de Brometo de Tálcio tem sido estudado por algumas décadas como potencial detector de radiação. TlBr foi inicialmente aplicado como espectrômetro em 1949, mas seus resultados foram limitados devido a baixa pureza e problemas na fabricação e, então, poucos trabalhos foram conduzidos com o cristal de TlBr, quando comparado a outros semicondutores⁽¹⁶⁾. A partir do final da década de 80, com o crescente interesse dos detectores semicondutores que operam à temperatura ambiente, houve um reinício dos estudos com TlBr para sua aplicação como detector de radiação^(13,18,19).

O brometo de tálcio tem uma estrutura cristalina cúbica tipo CsCl (Figura 3) e funde congruentemente, não sofrendo transição de fase estrutural entre seu ponto de fusão e à temperatura ambiente^(4,8,13,15,18,23,42). Ao contrário de outros semicondutores com alto número atômico, tais como CdTe e HgI₂, as propriedades físicas e químicas do TlBr permitem o uso de procedimentos convencionais para purificação e crescimento do cristal^(5,8,16). É importante ressaltar que o TlBr deve ser manuseado com cuidado por ser um material altamente tóxico^(15,41). Informações detalhadas sobre medidas de segurança deste material são encontradas na Ficha de Informação de Produto Químico (APÊNDICE B).

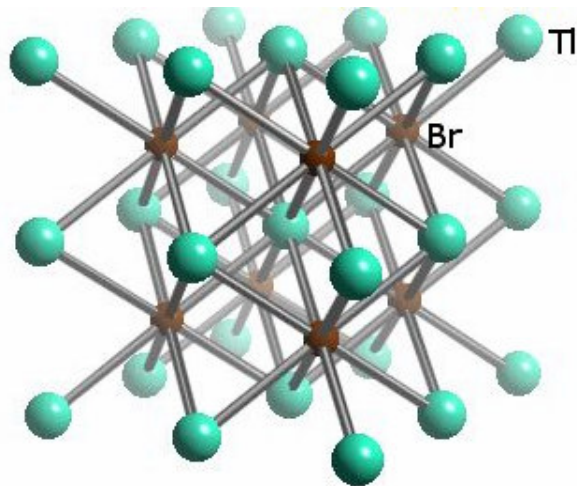


Figura 3 – Estrutura cúbica simples do TlBr

Na Tabela 2 são apresentadas as principais propriedades físico-químicas do TlBr.

Tabela 2 – Algumas propriedades físico-químicas do TlBr⁽⁴³⁾.

Estrutura Cristalina	Cúbica – simetria Pm3m
Parâmetro de Rede	a = 3,985
Número Atômico	Tl = 81 e Br=35
Ponto de Fusão	460°C
Ponto de Ebulição	815°C
Pressão de Vapor (à 470°C)	3,6 Torr
Resistividade	$10^{10} - 10^{11} \Omega\text{cm}$
Dureza Knoop	$12 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$
Condutividade Térmica	$0,586 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 343 K (70°C)
Calor latente de fusão	$13,8 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$

Cabe ressaltar que o TlBr é um semicondutor com alta resistividade e energia de banda proibida larga, caracterizado por um alto poder de frenamento para fótons devido seu alto número atômico ^(5,8,12,13,14-16,18-25,42,44-53). Estas características tornam o TlBr adequado para utilizá-lo como detector de radiação com baixo ruído operando a temperatura ambiente.

Na última década foi observado o avanço no uso desse cristal semicondutor na fabricação de detectores. Entretanto, autores^(8,12,18,23,44,45) reportam extremas dificuldades na determinação de suas propriedades físicas devidos aos problemas encontrados na preparação como detectores de radiação. Embora a maior parte dos métodos para a preparação seja conhecida, ainda existe muita dificuldade no preparo de amostras com alta pureza para obtenção de cristais com tamanho adequado para a fabricação de detectores e/ou fotodetectores de TlBr^(6,7,25,44). Estes problemas, encontrados na preparação de detectores de TlBr, vêm sendo observados por todos os grupos que desenvolvem este material e também será relatado neste trabalho.

2.8 – Cristais de TlBr como fotodetectores

O cristal de TlBr é conhecido como um material detector óptico adequado para ser utilizado no acoplamento com cristais cintiladores. Os cintiladores são materiais sólidos, líquidos ou gasosos capazes de produzir luz quando a radiação ionizante dissipa energia em seu meio. Como a quantidade de luz produzida no cintilador é muito pequena, não sendo possível quantificá-la diretamente, necessita ser acoplado a um dispositivo conhecido como tubo fotomultiplicador (ou fototubo). Ele converte inicialmente os fótons de luz em elétrons (realizado no fotocatodo) para posteriormente amplificar o número de elétrons inicialmente gerados. Desta forma, é obtido na saída do fototubo um pulso elétrico com amplitude adequada para seu posterior processamento⁽³³⁾.

Por muitos anos, pesquisadores têm visado alternativas para os tubos fotomultiplicadores no acoplamento em cintiladores. No entanto, somente na década de 80 surgiu uma alternativa para substituir a válvula fotomultiplicadora pelo componente semicondutor de Si⁽³³⁾, que é atualmente o único fotodiodo disponível para acoplamento em cintiladores. Os fotodiodos são semicondutores capazes de gerar uma corrente elétrica quando fótons de luz incidem nesses materiais. Cabe ressaltar que a substituição fotomultiplicadora pelo fotodiodo apresenta uma variedade de vantagens como baixa demanda de potência e tensão, tamanho reduzido, estabilidade e robustez, baixo custo e alta eficiência quântica (90%). Os fotodiodos são também insensíveis a campos magnéticos e, portanto, podem ser utilizados em experimentos onde campos magnéticos impedem o uso de tubos fotomultiplicadores^(3,24,25,33). O melhor desempenho do sistema detector é

alcançado quando há uma boa sobreposição do espectro de luminescência do cintilador com o espectro de eficiência quântica do fotodetector^(24,25).

Existem diversas aplicações para a combinação cintilador-fotodetector semicondutor que se estendem a áreas de indústrias, medicina, astrofísica, pesquisas de física atômica e nuclear⁽³³⁾. Entretanto, no atual desenvolvimento da tecnologia, o uso de fotodiodos esbarram em algumas dificuldades principalmente no tocante as radiações de baixas energias. Devido à corrente elétrica baixa gerada quando os fotodiodos são excitados com radiação de baixa energia, esses sinais de corrente podem ser sobrepostos pela corrente de fuga do fotodiodo, não permitindo discriminá-los. Essa corrente de fuga é uma das causas do ruído eletrônico, ocasionando a relação sinal-ruído baixa e, assim, deteriorando a resolução do sistema de detecção⁽²⁵⁾.

Os semicondutores com energia de banda proibida larga vêm sendo estudados como uma alternativa atrativa de baixo custo e boas características para medidas de cintilação^(7,24,25), por apresentar uma corrente de fuga menor comparada aos fotodiodos de Si, aliada as vantagens dos fotodiodos em relação às fotomultiplicadoras. Como o cristal de TlBr possui essas características e é um material capaz de gerar corrente elétrica, pode ser utilizado como fotodetector. Esse cristal torna-se, então, um sensor para detectar a luz proveniente do processo de conversão da energia das radiações ionizantes em fótons de luz visível ou próxima do visível no cintilador^(25,33). O fotodetector de TlBr tem a vantagem ainda de apresentar o espectro de sensibilidade na região de 300 a 450 nm⁽²⁴⁾, adequando-se a maioria dos cintiladores conhecidos. O comprimento de emissão máxima para cintiladores como NaI(Tl) é de 415 nm, para o CsI é de 320 nm⁽³³⁾, para o LSO (Lu₂SiO₅:Ce) é de 420 nm e para o GSO (Gd₂SiO₅:Ce) é de 430 nm⁽²⁴⁾. A curva de resposta do fotodetector de TlBr é bastante condizente com estes cristais cintiladores com uma eficiência quântica de 46% em 425 nm. Outra vantagem do fotodetector de TlBr, em adição a melhoria na resolução, é a significativa redução de tamanho comparado aos tubos fotomultiplicadores.

3- ESTADO DA ARTE

Uma breve apresentação sobre os trabalhos realizados até o presente momento com os cristais de TlBr para aplicação na área nuclear é feita neste Capítulo. Este estudo está dividido em dois itens: (3.1) purificação e crescimento do TlBr e (3.2) aplicações para este cristal. Nesses últimos anos foi possível observar que o contínuo estudo para desenvolvimento dos detectores de TlBr tem conduzido a uma melhor otimização nos processos de fabricação deste detector. Os últimos trabalhos realizados com estes detectores também têm sido sob temperaturas reduzidas de operação. O estudo da refrigeração dos detectores a uma temperatura de até -40°C é com o intuito de alcançar melhor resolução e estabilidade comparado à temperatura ambiente. No entanto, não se tem observado diferenças muito significativas nos resultados espectrométricos para temperaturas reduzidas.

3.1 – Purificação e crescimento dos cristais

Na literatura são encontrados poucos trabalhos sobre a purificação do TlBr, mas é importante ressaltar que nem todos os autores utilizaram o método de fusão zonal. Para os que utilizaram esta técnica foi possível observar que há uma variação em relação ao grau de pureza do sal adquirido comercialmente e ao número de passos de fusão zonal (FZ) efetuado nos lingotes. Entretanto, muitos autores ^(5,11,16,19,50-52) não mencionam em seus trabalhos a quantidade de passos de purificação realizada nos sais comerciais, bem como a velocidade do forno durante a purificação. A seguir, uma breve descrição sobre os resultados obtidos por outros autores na obtenção de cristais de TlBr purificados. Entre parênteses encontra-se o grau de pureza do sal comercial utilizado por cada autor.

Shah et al.⁽¹⁹⁾, em 1990, usaram sal de TlBr (99,999% de grau de pureza) e o purificaram em um forno com 2 aquecedores. A purificação zonal resultou em lingotes policristalinos de TlBr. Após a purificação, foi claramente observada 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 região mais pura foi, então, removida e usada para crescimento de cristais por Bridgman. Os cristais resultantes foram transparentes, altamente refletivos e de coloração amarela.

Olschner et al.⁽²⁰⁾, em 1992, utilizaram um sal de TlBr (99,999%) e repetiram o processo de fusão zonal 200 a 300 vezes, sem mencionar a velocidade utilizada para essa purificação. Os autores comentam que o método de fusão zonal é eficiente para reduzir as impurezas químicas que agem como sítios de armadilhamento nos detectores e, portanto, altos níveis de pureza em TlBr são necessários para produzir um material com grau detector. Após a purificação, aproximadamente 30% da carga total purificada foi utilizada para o crescimento do cristal.

Hitomi et al., de 1999^(8,12) a 2002⁽⁴²⁾, purificaram sais de TlBr (99,99%) para posterior aplicação como detector de radiação. As purificações foram realizadas em uma câmara fechada com atmosfera de Ar à 1,5 atm. Com 20 passos de fusão zonal, a uma velocidade do forno de 5 cm/h, foi possível identificar visualmente a região de mais alta pureza do lingote, com uma coloração amarela-esverdeada. Em 2002⁽⁴²⁾ realizaram a purificação utilizando a mesma câmara, mas com atmosfera de Ar à 1 atm, e obtiveram lingotes de TlBr com as mesmas características. Os cristais obtidos apresentaram uma alta cristalinidade na região inicial enquanto a região superior apresentou uma pior cristalinidade e com concentração visível de impurezas.

Em 2003, Owens et al.^(5,16), purificaram sais sintetizados de TlBr por destilação à vácuo. Análise de concentração de impurezas nesse material refinado demonstrou a presença de impurezas com concentração menor que 100 ppm, sendo considerado muito puro. Os cristais foram crescidos utilizando a técnica de Bridgman e produzindo cristais grandes, com 10 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro.

Onodera et al.⁽¹⁷⁾, começaram a purificar sais de TlBr (99,99%) usando ampolas de quartzo seladas com pressão de 1 atm de HBr, em 2004. A purificação foi finalizada com 20 passos a uma velocidade do forno de 5 cm/h e a região mais pura do lingote foi utilizada para crescimento do cristal no mesmo forno a uma velocidade de 5mm/h.

Também em 2004, Kouznetsov et al.⁽⁵⁰⁾ e Grigorjeva et al.⁽⁵¹⁾ purificaram sais de TlBr (99,99%) obtidos por deposição a partir de soluções de nitrato e utilizaram destilação a vácuo e cristalização direta para a purificação. Eles utilizaram a técnica de

Bridgman, com total controle de temperatura e com velocidade de crescimento de 1-2 mm/h, para obtenção de monocristais.

Nos estudos de Kozlov et al., em 2004⁽¹¹⁾ e 2005⁽⁵²⁾, o TlBr foi sintetizado e recristalizado a partir de solução aquosa. O objetivo principal dos autores nesses trabalhos foi estudar o efeito de diferentes impurezas sobre as propriedades do TlBr. Para isso, eles utilizaram amostras de diferentes cristais, incluindo o purificado por fusão zonal e o obtido após precipitação por solução aquosa. Eles verificaram que esse procedimento apresentou pureza comparável aos cristais crescidos e purificados pelos métodos de fusão.

3.2 – Aplicação do cristal de TlBr

3.2.1 - Como detectores de radiação

A partir da última década são encontrados trabalhos na literatura voltados ao desenvolvimento do cristal de TlBr como material detector à temperatura ambiente^(7,8,12,18,23).

Shah et al., em 1989⁽¹³⁾ e 1990⁽¹⁹⁾, verificaram que os detectores de TlBr apresentaram um desempenho insatisfatório devido ao ruído induzido pela corrente de fuga. Apesar do detector resolver a energia de 60 keV, a resolução foi fortemente degradada pelo efeito de alargamento do espectro devido à incompleta coleção de cargas. Eles observaram que o processamento do material, especialmente a purificação, tem uma forte influência sobre o desempenho do detector e sugeriram que futuramente a melhoria na eficiência do detector de TlBr seria possível com mais passos de purificação.

Hitomi et al.^(7,8,12,21,24,42) têm obtido êxito na fabricação deste detector ao exibir respostas espectrométricas satisfatórias para raios-gama. Em 2001⁽²³⁾, os autores mencionaram que apesar dos resultados satisfatórios obtidos em seus trabalhos, esforços para a pesquisa deste material devem ser direcionados para melhoria do desempenho deste detector, bem como no estudo das propriedades do TlBr. Em 2002⁽⁴²⁾, eles obtiveram melhoria substancial no desempenho do detector de TlBr para espectrometria de raios gama (energia de 511 keV). Em 1999⁽¹²⁾ a resolução encontrada para esta energia foi de 56 keV, enquanto que em 2002⁽⁴²⁾ eles obtiveram 30 keV. As diferenças em todo o processo

de obtenção destes detectores estão relacionadas somente a pressão de argônio utilizada durante a purificação: 1,5 atm (1999) e 1,0 atm (2002) e a espessura dos detectores: 0,4 mm (1999) e 0,5 mm (2002). Foi também observado que os detectores de TlBr obtidos apresentaram fenômeno de polarização e os autores mencionam que estudos detalhados ainda são necessários para melhor compreensão desse fenômeno.

Em 2003, Owens et al.^(5,16) apresentaram seus resultados para uma série de medidas de raios-X usando detectores de TlBr. Dois tipos de dispositivos foram fabricados: (a) detectores planares com 0,8 mm de espessura⁽⁵⁾ e (b) detectores de 1,0 mm de espessura preparados com “*pixels*” de $350 \times 350 \mu\text{m}^2$ ⁽¹⁶⁾. Para os detectores planares eles obtiveram uma resolução de 3,3 keV para energia de 59,5 keV à temperatura ambiente, enquanto sob temperatura de -30°C , a resolução foi de 2,6 keV. Para o detector preparado com 9 “*pixels*” foram obtidas, para o melhor pixel, resoluções de 20 keV para temperatura ambiente caindo para 4 keV a temperatura reduzida. Os autores também discutiram os atributos de TlBr como um material ideal para a produção de uma sonda cirúrgica⁽¹⁶⁾.

Gostillo et al.⁽⁴⁷⁾, também em 2003, investigaram a temperatura ideal para detecção de raios-X a partir de dois cristais de TlBr crescidos pelos métodos de Bridgman e “*Travelling molten zone*” (TMZ). Para a energia de 59,5 keV, os dois detectores apresentaram resoluções em energia semelhantes: 2,7 keV e 2,5 keV, respectivamente. Esses valores foram alcançados a uma temperatura de -15°C .

Em 2004, Onodera et al.⁽¹⁷⁾ fabricaram matrizes de detectores de TlBr para imageamento e espectroscopia de raios gama. Os detectores foram testados com fontes de raios gama a uma temperatura de -20°C . Para a energia de 59,5 keV eles obtiveram uma resolução de 4,0 keV. Os detectores exibiram eficiência de coleção de cargas uniforme e suficiente sobre os 9 “*pixels*”, mas a resolução de cada “*pixel*” foi dependente do ruído eletrônico.

Também em 2004, Kouznetsov et al.⁽⁵⁰⁾ desenvolveram detectores pixelizados com espessuras de 0,5 a 1,1 mm. As resoluções de 2,2 keV para a energia de 59,5 keV; 4,4 keV para a de 122 keV e de 29 keV para a energia de 662 keV foram obtidas a temperatura de -30°C . Os detectores fabricados apresentaram alto desempenho espectrométrico nessa

temperatura. Entretanto, os autores mencionam que esse desempenho não é estável para todos os detectores. Apenas alguns detectores obtidos a partir dos melhores cristais mantiveram suas características espectrométricas por 2,5 anos.

Kozlov et al., em 2004⁽¹¹⁾ e 2005⁽⁵²⁾, verificaram que a qualidade do cristal limita o seu desempenho como detector. Esta qualidade está relacionada a fatores como a pureza do material inicial, o método de crescimento do cristal e tratamentos mecânicos e térmicos durante a fabricação do detector. Os autores avaliaram o efeito da qualidade do cristal e tratamento térmico sob as propriedades elétricas, ópticas e de detecção de raios-X do TlBr. Em geral, os autores observaram que as propriedades do cristal de TlBr como detector varia muito de amostra para amostra e depende não somente do grau de pureza mas também da qualidade do cristal a ser utilizado como detector.

3.2.2 - Como fotodetectores

Na literatura é observado um interesse recente na aplicação de cristais semicondutores, como o TlBr, para acoplamento a cintiladores em substituição à fotomultiplicadoras e fotodiodos^(24,25).

Farrell et al.⁽²⁵⁾, em 1997, descreveram os estudos iniciais realizados para investigação de fotodetectores com características adequadas para aplicação como espectrômetro de cintilação, principalmente no tocante a melhoria da relação sinal-ruído. Os autores discutiram a fabricação e caracterização de dois tipos de fotodetectores, a saber: os preparados a partir de Si e os preparados com semicondutores com energia de banda proibida larga. Dentre as vantagens de selecionar semicondutores de energia de banda proibida mais larga pode-se citar: (1) redução da corrente de fuga e conseqüentemente do ruído, (2) boa sobreposição do espectro de eficiência quântica do fotodetector com o espectro de produção luminosa do cintilador. Em determinados casos, sugerem a obtenção de materiais semicondutores ternários, como $\text{HgBr}_{1-x}\text{I}_x$ e $\text{TlBr}_{1-x}\text{I}_x$, para aumentar a energia de banda proibida por meio de variação da composição dos átomos constituintes.

Em 2000, Hitomi et al.⁽²⁴⁾, encontraram resultados promissores utilizando cristais de TlBr como fotodetectores acoplados em cintiladores como LSO ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$) e GSO ($\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$). Os resultados encontrados pelos autores confirmaram a viabilidade do

TlBr ser utilizado para fabricação de fotodetectores para detecção de cintilação. Os autores mencionam que embora o TlBr seja um dos materiais mais indicados para essa aplicação, estudos devem ser realizados para melhor compreensão dos parâmetros referentes a fabricação e caracterização desse como fotodetector.

Em 2002⁽⁴²⁾, os mesmos autores verificaram que esforços na pesquisa de detectores de TlBr com eletrodos de ITO (óxido de estanho dopado com índio) devem ser direcionados para obter melhoria da eficiência quântica e de seu desempenho espectral ao acoplá-los em cintiladores como LSO e GSO.

3.2.3 – Em medicina nuclear

Desde aproximadamente 2003, o detector de TlBr também vem sendo estudado para aplicação em medicina nuclear. Como o TlBr é fabricado em tamanho reduzido e possui uma resposta satisfatória para raios gama de baixa energia, ele é considerado muito adequado para ser utilizado em sondas cirúrgicas radioguiadas. A sonda cirúrgica tem por finalidade auxiliar os cirurgiões na incisão de tecidos afetados por células cancerígenas e na identificação de linfonodos sentinela.

Owens et al.⁽¹⁶⁾, em 2003, mostraram curvas de eficiência para detectores de TlBr com 2,5; 5 e 10 mm de espessura e compararam com um detector de CdTe com 3 mm de espessura (comumente usado em sondas). Eles notaram que para energias abaixo de 200 keV, 1 mm de TlBr é equivalente a um CdTe de 3 mm (usada comercialmente). Neste trabalho, os autores apresentam recomendações para construção otimizada de sonda radioguiada com TlBr.

Em 2005, Costa et al.^(26,27) desenvolveram uma sonda cirúrgica com o cristal de TlBr, obtido neste presente trabalho. O desempenho da sonda com TlBr tem se mostrado similar a resultados obtidos com sondas comerciais com cristal de CdTe. Os resultados obtidos pelos autores têm demonstrado que as sondas desenvolvidas atendem as exigências necessárias para essa aplicação.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo são indicados todos os materiais e equipamentos utilizados no decorrer deste trabalho. Também são descritas as metodologias utilizadas no desenvolvimento dos cristais os métodos para fabricação dos detectores de radiação e fotodetectores no acoplamento a cristais cintiladores.

4.1 – Materiais e reagentes

- ◆ Sal de brometo de tálio (TlBr) Optipur (Merck)
- ◆ Sal de brometo de tálio (TlBr) 99,0% (Aldrich)
- ◆ Sal de brometo de tálio (TlBr) 99,999% (Aldrich)
- ◆ Sal de brometo de tálio (TlBr) 99,999% (Alfa Aesar)
- ◆ Tubos de quartzo (Hipperquimica e Vidrolex)
- ◆ Barquinha de Alumina (Techmat)
- ◆ Barquinha de Carbono Vitrificado (Carbono Lorena)
- ◆ Ácido Fluorídrico (HF) P.A. (Merck)
- ◆ Detergente neutro, Extran MA-02 (Merck)
- ◆ Bromo 99,95% (Reagen)
- ◆ Álcool Metílico P.A. (Merck)
- ◆ Ácido Nítrico (HNO₃) 65% (Merck)
- ◆ Acetona P.A. (Merck)
- ◆ Tiosulfato de Sódio (Na₂S₂O₃) P.A. (CAAL)
- ◆ Iodeto de Potássio (KI) P.A. (CAAL)
- ◆ Amido Solúvel (CAAL)
- ◆ Argônio 6.0 (White Martins)

4.2 – Equipamentos utilizados

- a) **Tratamento térmico dos tubos de quartzo e desumidificação do sal de brometo de tálio**
 - ◆ Bomba mecânica de vácuo, modelo 07 (HF vácuo)
 - ◆ Controlador de temperatura com microprocessador, modelo JD13A (Dhacel)

- ◆ Termopar cromel-alumel tipo K revestido com aço inox e isolamento mineral (Al_2O_3) e com condutores de 0,2 mm de diâmetro cada
- ◆ Soprador Térmico, temperatura de 300/500°C (Comala)

b) Purificação do sal de brometo de tálio

- ◆ 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 fusão zonal com diâmetro interno de 55 mm e comprimento de 150 mm, modelo LEO160 (Jung)
- ◆ Controlador de temperatura com microprocessador, modelo N1100 (Novus)
- ◆ 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 brometo de tálio

- ◆ Forno de crescimento de cristal por método de Bridgman, nas dimensões de 250 mm de largura e altura de 600 mm, modelo LEO110 (Jung)
- ◆ Controlador de temperatura com microprocessador, modelo E5T (Omron)
- ◆ Controlador de temperatura com microprocessador, modelo N1100 (Novus)
- ◆ Termopar cromel-alumel tipo K com condutores de 0,3 mm de diâmetro cada

c) Usinagem e polimento

- ◆ Serra de diamante Isomet, modelo 11-1180 (Buehler Ltd.)
- ◆ Tecido de algodão (100%) e papel Sontara
- ◆ Abrasivos: lixas de Al_2O_3 com granulometria variando de 3 a 30 μm

d) Caracterização do cristal

- ◆ Espectrômetro de fonte de plasma induzido, modelo Elan 6100 (Perkin-Elmer)
- ◆ Espectrômetro de emissão atômica, modelo Spectro Ciros CCD (Spectro)
- ◆ Espectrofotômetro UV-Visível, modelo 1601 PC (Shimadzu)
- ◆ Microscópio Óptico, modelo DM-LP (Leica Instruments)
- ◆ Microscópio de Varredura Eletrônica, modelo JSM 840A (Jeol)

- ◆ Pinturas de grafite e prata (Electron Microscopy Sciences)
- ◆ Fios de Ouro 99,999% (Nilaco)
- ◆ Pasta Térmica (Implastec)
- ◆ Multímetro, modelo DM-25 (Beckman Indl.)
- ◆ Amperímetro, modelo 619 (Keithley)
- ◆ Pré-amplificador sensível à carga de baixo ruído, modelo 250A (Amptek)
- ◆ Célula Peltier (Amptek)
- ◆ Amplificadores, modelos 450 (Ortec)
- ◆ Fonte de tensão, modelo 556 (Ortec)
- ◆ Osciloscópio, modelo TDS 410A (Tektronix)
- ◆ Osciloscópio, modelo TDS 3032B (Tektronix)
- ◆ Rack/Bin, modelo 4001A/4002A (Ortec)
- ◆ Analisador Multicanal ADCAM 918A (Ortec)
- ◆ Lâmpada de Xe,300W (ILC)
- ◆ Monocromador, modelo 82-L10 (Jarrell Ash)
- ◆ Chaveador Óptico – “Chopper Controler”, modelo SR540 (Stanford)
- ◆ Cristal de CsI, desenvolvido no CTR/IPEN
- ◆ Cristal de GSO (Hitachi Chemical Co.)

4.3 – Procedimentos Experimentais

4.3.1 – Implantação de fornos de purificação e crescimento

No início deste trabalho, foram construídos diversos fornos utilizando tubos de alumina e cerâmica com fios de resistência (tipo RK - 80) com o intuito de alcançar uma zona de fusão estreita. O forno utilizado durante o trabalho de Mestrado e descrito com detalhes na referência (28), apresentava uma zona quente de 10 cm o que não garantia a eficiência necessária para uma purificação adequada. Como os fornos construídos no início deste trabalho apresentavam queima das resistências de modo contínuo e houve uma dificuldade neste controle, foi necessário o projeto e aquisição de fornos com características mais adequadas. Na Figura 4 é ilustrado um esquema do sistema para preparação de materiais purificados e na Figura 5 o esquema do forno adquirido para crescimento por Bridgman.

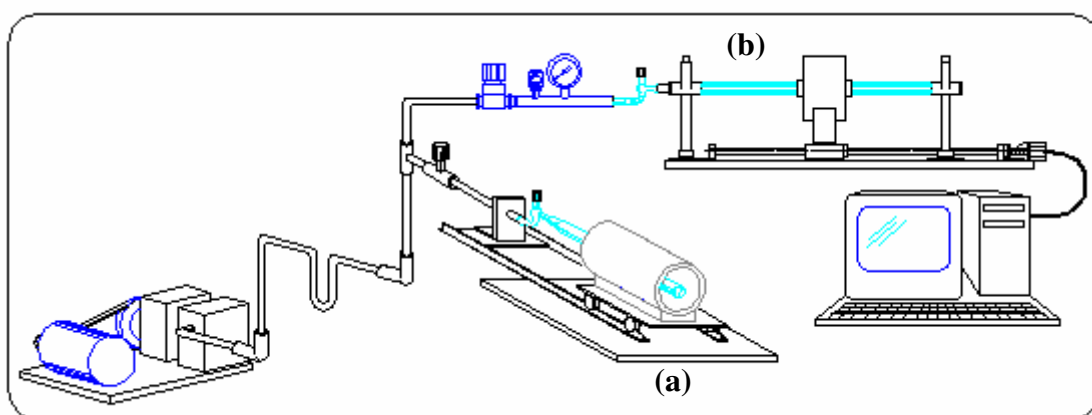


Figura 4 - Esquema do sistema de desumidificação dos sais (a) e de purificação por fusão zonal (b) acoplados a uma bomba mecânica.

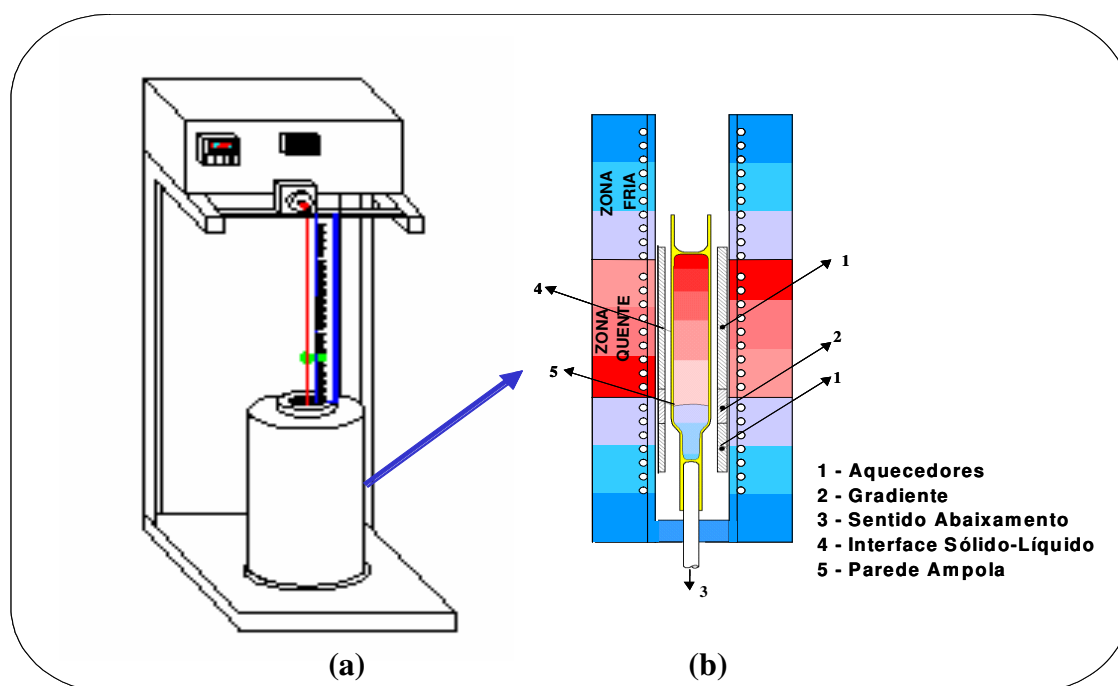


Figura 5 – Esquema do equipamento comercial para crescimento de cristais (a) e diagrama de um forno Bridgman (b).

A aquisição de dois fornos, para purificação e crescimento, foi financiada pela *FAPESP* e os equipamentos foram recebidos no segundo semestre de 2003. A finalização total da montagem dos fornos adquiridos e estudos dos perfis térmicos ocorreu em dezembro/2003. Cabe ressaltar que a necessidade da implantação, principalmente do forno de purificação, se fez após exaustivos testes com os fornos, com diferentes larguras de zonas de fusão, montados no laboratório. Como mencionado, um dos principais problemas

encontrados nesses primeiros fornos foram os ajustes necessários para estabilidade dos mesmos sem queima constante das resistências.

Assim, foram adquiridos fornos com resistências metálicas espiraladas embutidas em tubos de quartzo com uma zona quente máxima de 30 mm para o forno de purificação e de 150 mm para o de crescimento. Os termopares são do tipo “K” (NiCrNiAl) e o isolamento é feito com fibra cerâmica que, devido ao seu baixo peso e alta resistência térmica proporciona grande rendimento térmico, com conseqüente economia de energia elétrica e baixa inércia térmica.

Para permitir o deslocamento horizontal do forno durante a purificação do sal a uma velocidade controlada, este foi acoplado a um sistema de suporte e translação linear. Um tubo de quartzo com 1000 mm de comprimento e 50mm de diâmetro externo, denominado neste trabalho como tubeira, foi utilizado como suporte dos cadinhos. O sistema de movimentação do forno é composto por um motor de passo, com acionamento automático programável e controlado por computador. A faixa de operação da velocidade do forno pode variar de 0,1 cm/h a 3600 cm/h, sendo que a velocidade de retorno do forno foi fixada para 3600 cm/h. O sistema final utilizado para o procedimento de purificação por fusão zonal é ilustrado na Figura 6, bem como o forno usado para desumidificação de materiais e tratamento térmico dos cadinhos.

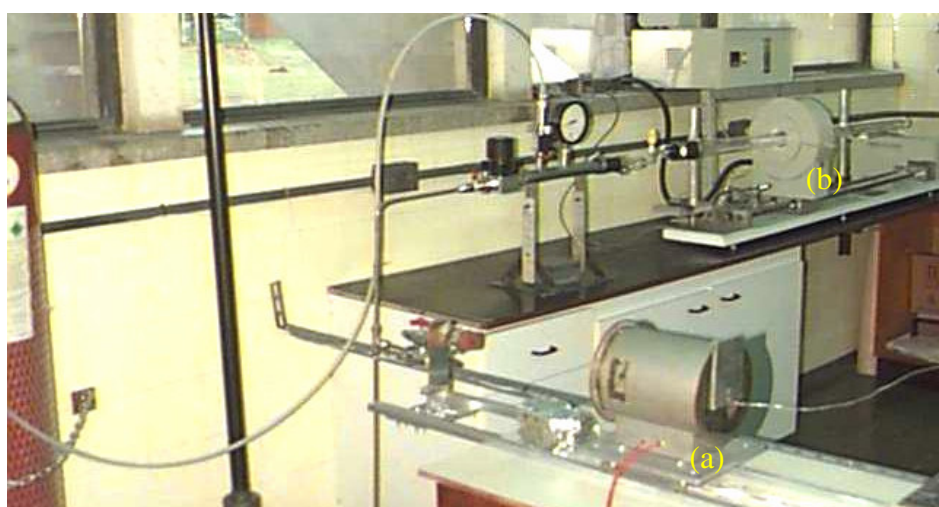


Figura 6 – Fornos de desumidificação dos sais (a) e de purificação por fusão zonal (b) acoplados a uma bomba mecânica e cilindro de gás argônio.

Os sistemas para purificação e crescimento de cristais foram isolados das bombas mecânicas (refino zonal) e difusora (Bridgman) por uma armadilha de N₂ líquido. Esse procedimento foi tomado para evitar que quaisquer contaminantes provenientes das bombas pudessem atingir os tubos com materiais. Estes fornos estão em operação no Laboratório de Desenvolvimento de Detectores de Radiação do CTR/IPEN.

Com a implantação dos novos fornos foi possível alcançar uma melhor eficiência, principalmente no processo de purificação. Além disso, essa aquisição conduziu a uma maior dinâmica ao laboratório e permitirá a obtenção do TlBr e o desenvolvimento de outros materiais purificados em trabalhos futuros.

4.3.2 - Tratamento químico e térmico dos cadinhos

Neste trabalho foram utilizados três tipos de materiais como cadinhos: quartzo, alumina e carbono vitrificado.

Os tubos de quartzo foram de quartzo lisos, transparentes e sem estrias. Para o processo de purificação, os tubos foram preparados com fundo redondo em uma das extremidades e para o de crescimento com um fundo cônico, para que a cristalização se iniciasse a partir de um ou poucos núcleos. As barquinhas de alumina (200 mm de comprimento, 24 mm de largura e 22 mm de profundidade) e de carbono vitrificado (300 mm de comprimento, 23 mm de largura e 11 mm de profundidade) foram adquiridas com as dimensões especificadas.

Após a etapa de moldagem dos tubos de quartzo, com auxílio de maçarico, eles foram mergulhados em uma solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro a 1%) para remoção de pó e possíveis gorduras. O mesmo procedimento foi realizado para as barquinhas. Em seguida, os cadinhos foram lavados repetidas vezes com água destilada. Na seqüência foram submetidos a tratamento químico (com solução de HF 5%) com o intuito de retirar completamente as impurezas e/ou detergente adsorvido nas paredes. Posteriormente, traços do ácido foram removidos por sucessivos enxágües com água deionizada e, após lavagem com álcool, os cadinhos foram colocados em estufa para secagem.

Antes da adição do sal de TlBr nos cadinhos, estes passaram por tratamento térmico para minimizar o problema de aderência do material nas suas paredes durante os processos de fusão. Este tratamento foi realizado acoplando-os em um sistema de aquecimento e mantendo-os no mínimo por um período de 24hs à 450°C e a pressão de 10^{-5} Torr.

4.3.3 - Purificação do sal de TlBr por fusão zonal

Para o processo de purificação por fusão zonal foram utilizados tubos de quartzo, de aproximadamente 300 mm de comprimento com 10 mm e 20 mm de diâmetros interno e espessura de parede de 2mm ou mais, carregadas com sais de TlBr adquiridos comercialmente. Os tubos foram selados a vácuo (10^{-6} Torr) e para todo o processo de purificação, a temperatura do forno foi mantida entre 470°C e 570°C, sendo que o ponto de fusão do TlBr é de 460°C.

Também foi realizada a purificação do sal em barquinhas de alumina e de carbono vitrificado. Para isso, elas foram colocadas no interior de uma tubeira (com diâmetro interno de 38 mm), cuja extremidade final foi fechada. Todo o sistema durante a purificação esteve sob atmosfera de um gás inerte, argônio, a pressão variando de 0,5 a 1,5 atm, após ter sido previamente evacuada com pressão de 10^{-3} Torr. A pressão em excesso foi mantida para prevenir a perda dos componentes voláteis⁽²⁹⁾.

A velocidade de deslocamento da zona de fusão foi de 2, 5 e 10 cm/h. No movimento reverso, o forno retornou rapidamente (3600 cm/h) para evitar a fusão do lingote durante o movimento reverso. O processo foi repetido múltiplas vezes a fim de aumentar a eficiência de purificação e atender os padrões exigidos para os semicondutores. Com a utilização do novo forno foi possível iniciar ensaios com velocidades menores que 2cm/h. Entretanto, esses testes de operação não se mostraram viáveis por ocasionar mais facilmente tensões térmicas nas ampolas utilizadas.

Neste trabalho foram utilizados sais de TlBr da Merck (Optipur: >99,0%), Aldrich (99,0% e 99,999%) e Alfa Aesar (99,999%). Entretanto, foram enfatizados as análises com os materiais provenientes do sal da Merck e da Alfa Aesar, por apresentarem

resultados mais satisfatórios na resposta final dos cristais como detectores de radiação, bem como apresentar menor dificuldade técnica na purificação do sal.

4.3.4 - Crescimento dos cristais de TlBr

O processo de crescimento de cristais por Bridgman foi realizado utilizando um forno vertical de duas zonas, como mostrado na Figura 5. A temperatura na zona quente do forno, parte superior, foi mantida entre 10°C e 70°C acima do ponto de fusão e a parte inferior a uma temperatura mínima de 20°C. O gradiente térmico na zona de cristalização foi de aproximadamente 17°C/cm. O tubo de quartzo (aproximadamente 10mm de diâmetro interno e 150mm de comprimento), fixo a um motor de corrente contínua, foi baixado a uma velocidade de 1 a 2 mm/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°C. Essa temperatura variou dependendo das condições de pressão (gás Ar, vácuo, pressão atmosférica) em que o tubo foi selado. Nessa região do forno todo o material foi fundido e o deslocamento em direção à zona fria do forno, permitiu que o crescimento do cristal fosse sempre da extremidade inferior à superior. Após o crescimento o forno foi resfriado vagarosamente, 20°C/h, até a temperatura ambiente. Tais condições permitem o crescimento de cristais com menores desordens estruturais e baixa tensão térmica⁽⁵⁰⁾.

Para o crescimento dos cristais de TlBr foi avaliada a temperatura ideal de fusão desse material no forno de Bridgman, após as sucessivas purificações realizadas, para que não ocorresse decomposição e perda do material previamente purificado. Outro estudo foi em relação à velocidade de deslocamento do material em direção à zona fria e o tempo total de crescimento para a obtenção de um cristal com boas características cristalinas. Após a etapa de crescimento e usinagem, os cristais obtidos passaram por um tratamento térmico, a 150°C a vácuo de 10⁻⁶ Torr.

Olschner et al.⁽¹⁸⁾ mencionaram que há algumas evidências de que o tratamento térmico pode ser efetivo para melhorar o valor do produto mobilidade pelo tempo de vida ($\mu\tau$), embora cuidados devam ser tomados para evitar a sublimação. Os autores observaram que mesmo a temperaturas relativamente baixas, 200°C, esse tratamento pode

melhorar substancialmente a cristalinidade. No entanto, não é encontrado na literatura estudos detalhados para determinar se a melhoria na cristalinidade coincide com melhoria nas propriedades elétricas do TlBr.

4.3.5 – Usinagem, polimento e tratamento da superfície dos cristais

Os cristais foram fatiados em diferentes espessuras variando de 150 a 1200 μm . Para o corte dos cristais de TlBr, perpendicular à direção de crescimento, foi utilizada uma serra de diamante. Usualmente, o processo de corte dos cristais é tarefa tecnologicamente difícil porque durante o corte ocorre um grande número de defeitos distribuídos ao longo da profundidade das camadas. Para esse procedimento, a serra foi mantida a uma velocidade baixa e continuamente lubrificada com glicerina a fim de reduzir aquecimento e mais danos mecânicos ao cristal. Cabe ressaltar que a dureza do TlBr é muito baixa comparada a outros materiais (dureza Knoop para o TlBr = 12 kg mm^{-2} , para o GaAs = $750 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ e para o Si = $1150 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$). Assim, durante qualquer tratamento mecânico (corte, lapidação e polimento) de fatias com pequenas espessuras (mm), é gerada um alta concentração de defeitos estruturais intrínsecos devido a deformação plástica^(5,16)

Após o corte, os cristais foram lapidados e polidos para suprimir os defeitos da superfície após o corte. As fatias foram processadas manualmente e, como esse processo é mecanicamente mais vagaroso foi difícil reduzir o risco de ranhuras e lascas profundas. Nesse processo de polimento foram utilizados abrasivos de papel, sobre superfície macia, com diferentes granulometrias (de 0,03 a 0,003 mm), flanelas e papéis (não tecido) Sontara Micropure. Também foi realizada uma tentativa de polir as fatias em um disco rotativo. Entretanto, esse método não se mostrou viável devido a baixa dureza do material, ocasionando maior quantidade de riscos na superfície.

Em seguida, foi realizado um tratamento químico mergulhando as fatias cristalinas em uma solução de bromo-metanol 10% e posteriormente enxaguadas com solução de metanol. Este ataque químico, amplamente utilizado por outros autores^(4,5,8,14,15,21,23,24,38), foi realizado para remover os danos após corte e polimento dos cristais. Isso proporciona uma superfície mais adequada para utilização do cristal como detector de radiação ou fotodetector.

É importante salientar que a solução de bromo-metanol deve ser preparada com a máxima cautela devido à periculosidade do bromo, já que é bastante nocivo tanto no estado líquido como no gasoso. Como líquido, ele ataca a pele provocando fortes irritações ou mesmo necroses. A exposição a vapores de bromo causa uma dolorosa irritação dos olhos bem como a inflamação do sistema respiratório. A concentração máxima permitida, numa exposição de oito horas, é de apenas 1 ppm⁽⁴³⁾. Dessa forma, é necessário um manuseio cuidadoso do bromo durante o preparo da solução com a utilização de luvas duplas, máscaras específicas e todo o procedimento deve ser realizado em capela com adequado sistema de exaustão (APÊNDICE B).

Devido a esta periculosidade foi realizado um estudo da estabilidade da solução de Br-metanol preparada. Para isso, a concentração de Br na solução foi verificada periodicamente por meio de titulações utilizando soluções de Na₂S₂O₃ (0,1 M), KI (10%) e amido (1%). Segundo a literatura⁽⁵⁴⁾, sabe-se que 1 mL de Na₂S₂O₃ equivale a 0,00799 g de Br. A partir deste dado foi possível verificar a concentração de Br ainda presente na solução e observar se houve degradação para conseqüente descarte do produto.

4.3.6 – Preparação dos cristais como detectores de radiação

Os primeiros detectores foram preparados utilizando pinturas condutivas de prata e grafite com o auxílio de pincéis. Em razão de ter sido observado, em vários testes, que ambas pinturas apresentavam resultados semelhantes, optou-se pela utilização da grafite na caracterização dos últimos detectores preparados. Isso porque a prata necessita de um tempo maior para secagem na preparação dos contactos eléctricos dificultando sua aplicação. Os detectores também foram preparados a partir da deposição à vácuo de ouro em ambos os lados das fatias cortadas do cristal de TlBr (com espessuras variando de 0,2 – 1,0 mm). A evaporação de ouro é um dos contactos mais utilizados para a fabricação do detector de TlBr^(5,12,16). Só após essa prévia deposição do contato é que os fios eléctricos foram aplicados utilizando a pintura condutiva.

4.4 – Métodos de caracterização

4.4.1 – Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e espectrometria de emissão atômica (ICP-AES)

A técnica de ICP foi utilizada para identificação e determinação do teor de diversas impurezas presentes nos lingotes purificados por fusão zonal e nos cristais de TlBr.

O ICP é utilizado como uma fonte de ionização dos átomos, sendo uma das técnicas mais sensíveis e rápidas de análise multielementar da atualidade. Por alcançar baixíssimo limite de detecção (da ordem de $\eta\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ – ou menos) e não apresentar limitações quanto o tipo de amostra analisada, é ideal na análise de elementos em concentrações menores que $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, e vêm sendo aplicada em diversas áreas da ciência e tecnologia. Essa técnica apresenta a possibilidade da análise poder ser realizada tanto em materiais sólidos quanto em amostras diluídas⁽⁵⁵⁾.

A preparação das amostras foi realizada conforme os seguintes procedimentos: (a) sólidas: os lingotes foram cortados em pedaços de 1 cm cada, (b) líquidas: as fatias cortadas dos lingotes foram diluídas em HNO_3 concentrado à quente.

Para a análise de materiais sólidos a técnica de ICP-MS apresenta mais facilidades porque fornece resultados rápidos e as amostras apresentam-se livres de manipulações químicas. No caso de amostras líquidas (ICP-MS e ICP-AES) foi tomado o máximo cuidado para minimizar a contaminação por reagentes, perdas de elementos nas etapas químicas e também na manipulação das amostras.

As análises de ICP-MS foram realizadas em colaboração com os Dr. José F. Chubaci e Dra. Roseli Gennari do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes e Datação do IF/USP, enquanto as de ICP-AES foi um serviço prestado pela Central Analítica do IQ/USP.

4.4.2 – Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia foram realizadas para investigação da qualidade das superfícies das fatias cristalinas após diferentes processos as quais foram submetidas. Os processos de corte dos cristais, polimento das superfícies das fatias e posterior tratamento químico (etching) e térmico são parâmetros importantes na fabricação e no desempenho do detector de TlBr.

A qualidade da superfície cristalina foi avaliada em fatias de dois cristais preparadas com diferentes tratamentos mecânico e químico (*etching*) utilizando microscopia. Os cristais foram cortados em 8 fatias (*wafers*), conforme Figura 7, sendo que cada fatia sofreu diferente tratamento antes da sua preparação como detector. Cada superfície foi examinada em sua amplitude para verificar a sua uniformidade. Os seguintes tratamentos foram conduzidos: **Wafer 1**: sem polimento (Pol) e sem etching (Et), denominada W-1; **Wafer 2**: com Pol e sem Et, (W-2); **Wafer 3**: sem Pol e com Et por 10 seg., (W-3); **Wafer 4**: com Pol e Et por 10 seg., (W-4); **Wafer 5**: com Pol e Et por 30 seg., (W-5); **Wafer 6**: com Pol e Et por 10 seg. após 5 dias de preparo da solução de Br-metanol, (W-6); **Wafer 7**: com Pol, Et por 10 seg. e tratamento térmico por 5 dias à 100°C, (W-7) e **Wafer 8**: sem Pol, com Et por 10 seg. e tratamento térmico por 5 dias à 100°C, (W-8).

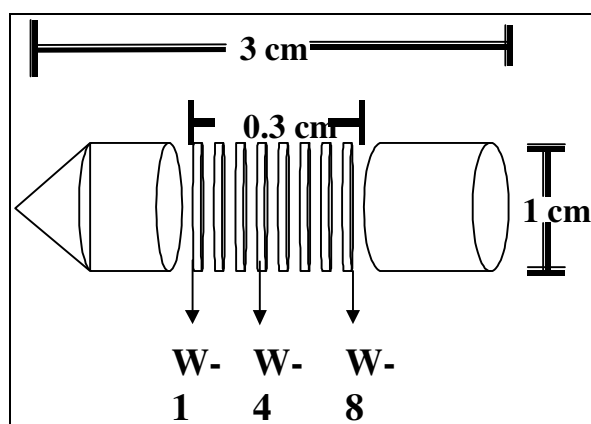


Figura 7 – Esquema do corte dos cristais de TlBr.

A microscopia óptica foi empregada para uma avaliação prévia da qualidade da superfície antes e depois de cada tratamento. Esta técnica permite a análise de grandes áreas, além de ser de simples operação, rápida e pouco dispendiosa. Essa avaliação foi

realizada no microscópio óptico, com lentes de aumento de 5 a 100 vezes, filtros e regulagem de polarização; gentilmente disponibilizado pelo Laboratório de Crescimento de Cristais do CLA/IPEN.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a morfologia dos cristais de TlBr. Este método permite observar a homogeneidade e qualidade estrutural em uma escala bem mais ampliada (10-20.000X) que a MO (1-1500X). Esta análise foi gentilmente realizada pelo Dr. Pedro K. Kiyohara do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IF/USP.

Para a análise por MEV as amostras foram preparadas em três etapas: (a) remoção de toda água e voláteis que podem vaporizar sob vácuo, (b) montagem adequada das amostras no porta-amostra utilizando cola de prata e (c) recobrimento das amostras com ouro para que elas tornem-se condutivas. Como nessa análise as superfícies das amostras devem ser recobertas de ouro, impossibilita o estudo das superfícies após diferentes tratamentos antes da caracterização como detector. Dessa forma, as superfícies após cada etapa de corte, polimento, tratamentos químico e térmico foram analisadas pelo microscópio óptico para comparação da influência de cada tratamento. Só após as análises preliminares por MO e que as superfícies finais foram avaliadas por MEV. Assim, foi realizado um estudo de correlação da qualidade das superfícies do cristal de TlBr com seu desempenho como detector de radiação.

4.4.3 – Ensaios ópticos

As propriedades ópticas foram determinadas por meio de ensaios de transmitância em amostras fatiadas e polidas dos cristais de TlBr, utilizando um espectrofotômetro UV-vísivel disponível no CTR/IPEN. A região espectral de abrangência é de 300 a 900 nm, e o comprimento do caminho óptico é de 1 cm. Nessa medida foi obtida a transmitância das amostras de TlBr em função do comprimento de onda da radiação e calculada a energia da largura da banda proibida para os cristais desenvolvidos neste trabalho.

Em um semicondutor ideal não há estados de energia dentro da banda proibida e, então, o material deve ser transparente para frequências menores que um valor crítico, ν ,

onde começa a ocorrer à absorção fundamental, devida apenas à transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esse valor crítico de frequência é dado por⁽⁵⁶⁾:

$$h\nu = E_g \quad (2)$$

onde h é a constante de Plank e E_g é a energia da banda proibida.

No caso dos semicondutores não ideais, se a densidade de portadores não for alta a ponto de haver condução metálica e a temperatura for tal que os níveis de energia de impureza estejam ionizados, a absorção pelos portadores terá a mesma ordem de grandeza da absorção fundamental e, então, a relação anterior também será válida⁽⁵⁶⁾.

O coeficiente de absorção óptica de um material pode ser obtido através do seu espectro de transmitância e do valor do índice de refração. A transmitância pode ser escrita, considerando reflexões múltiplas no material, como:

$$T = \frac{(1-R^2)e^{-\alpha x}}{1-R^2e^{-2\alpha x}} \quad (3)$$

onde T é a transmitância, x é a espessura da amostra, α coeficiente de absorção e R é a refletividade dada por:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (4)$$

onde n é o índice de refração. O índice de refração do TlBr é de 2,338 a 10 microns⁽⁴³⁾.

Para transições diretas entre a banda de valência e a banda de condução, o coeficiente de absorção é relacionado com a energia da seguinte forma:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

onde A é uma constante, $h\nu$ é a energia em eV e E_g é a largura da banda proibida. A unidade de α é cm^{-1} ⁽⁵⁶⁾.

A partir da região linear da curva, obtida de $\alpha^2 \times E$, foi possível extrair o valor da energia da largura da banda proibida dos diferentes cristais obtidos.

4.5 – Avaliação da resposta do cristal como detector de radiação

4.5.1 – Medidas da corrente de fuga do detector

Essas medidas permitiram avaliar a corrente de fuga e resistividade dos detectores desenvolvidos neste trabalho. Para evitar choques mecânicos e evitar a incidência de luz, os cristais preparados como detector foram acondicionados em uma caixa de alumínio. As correntes de fuga foram avaliadas aplicando um potencial sobre o semicondutor utilizando uma fonte de tensão ajustável e a corrente foi obtida com o auxílio de um amperímetro.

Com os valores obtidos das medidas de corrente de fuga, foi calculada a resistividade dos detectores usando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{V A}{I_d l} \quad (6)$$

onde ρ resistividade no escuro, V tensão aplicada em volts, A área do contacto em cm^2 , I_d corrente no escuro em Ampère e l espessura da amostra em cm ⁽²⁸⁾.

4.5.2 – Resposta à radiação

No estudo da resposta do cristal de TlBr como detector, a detecção da radiação gama foi realizada utilizando o detector acoplado a módulos eletrônicos convencionais. Na literatura^(5,6,17,50) também são realizados estudos de detectores de TlBr com refrigeração dos mesmos. Desta forma, foram realizadas medidas de radiação a temperatura ambiente e reduzida (-20°C), com o intuito de comparar a resolução dos detectores desenvolvidos nesse trabalho com a literatura.

O esquema dos equipamentos utilizados para detecção da radiação à temperatura ambiente e reduzida pode ser observado na Figura 8. O amperímetro foi

utilizado para verificação da corrente de fuga em função da tensão aplicada. Para as análises realizadas com o detector refrigerado, o mesmo foi posicionado sobre uma célula Peltier (8 X 8 mm²), capaz de refrigerar o dispositivo a aproximadamente -20°C. Nesse sistema não foi possível realizar medidas com variação de temperatura, portanto, os resultados foram obtidos ou à temperatura ambiente ou a -20°C com o auxílio da Peltier.

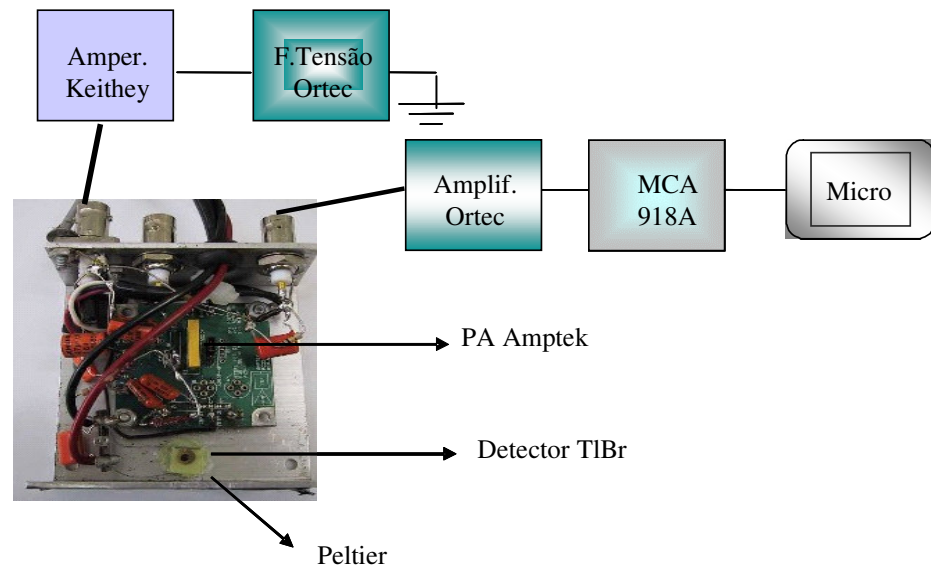


Figura 8 – Representação esquemática da eletrônica associada ao detector de TlBr para medidas da resposta à radiação gama.

Para medidas de radiação gama foram utilizadas fontes seladas de ¹²⁵I (29keV), ²⁴¹Am (59 keV), ¹³³Ba (80 e 355 keV) e ⁵⁷Co (122 keV). As atividades das fontes foram de 1850 kBq (50 μCi), 395 kBq (10 μCi), 230 kBq (6 μCi) e 0,4 kBq (0,01 μCi), respectivamente. As fontes foram posicionadas fora da caixa de alumínio distantes 1cm do detector analisado.

A resposta do detector à radiação foi avaliada previamente com auxílio de um osciloscópio e posteriormente com o multicanal. Por meio do multicanal foi possível obter os espectros de energia de cada fonte utilizada, observar a resolução de cada detector e também a degradação dos espectros pelo efeito de polarização.

4.6 – Viabilidade da utilização do cristal como fotodetector acoplado a cintiladores

Para analisar a viabilidade de preparar os cristais de TlBr como fotodetectores, os cristais foram cortados em fatias com espessuras variando de 0,3 a 0,6 mm. Os procedimentos de polimento, tratamento químico e térmico foram idênticos aos utilizados para fabricação de detectores. Os fotodetectores foram preparados pela deposição de eletrodos em ambos os lados das fatias. De um lado, um eletrodo opticamente transparente foi fabricado pela evaporação de uma camada muito fina de Au (o qual mostra propriedade adequada de transmitância óptica na região do e próxima ao visível), para formar uma janela de entrada para os fótons de luz do cintilador. As deposições foram feitas por Electron Beam com espessuras de filmes de Au de 50, 100 e 200 angstroms. O eletrodo da superfície oposta foi fabricado por uma camada grossa de Au (\cong 1000 angstroms). Fios foram conectados aos eletrodos e posteriormente o conjunto fotodetector-cintilador foi montado usando graxa de silicone como contato óptico.

Na Figura 9 são apresentados os cristais utilizados (GSO, CsI e TlBr) para testes do fotodetector. Após a conexão dos cristais com silicone, eles foram revestidos com teflon e acoplados ao pré-amplificador.

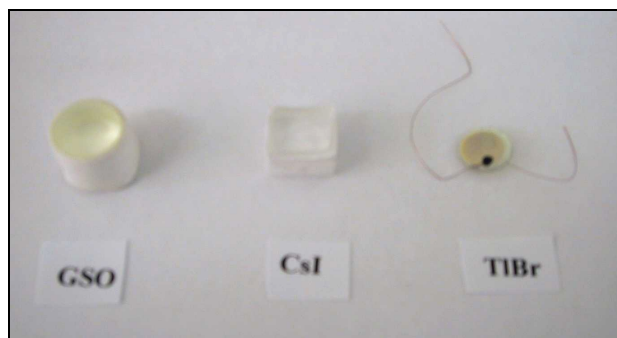


Figura 9 – Cristais cintiladores de GSO e CsI e cristal semiconductor de TlBr.

O espectro de fotosensibilidade do detector de TlBr foi obtido utilizando lâmpada incandescente amarela e lâmpada de Xe, monocromador, disco rotativo perfurado com chaveador óptico – “chopper” e osciloscópio, cujo esquema encontra-se na Figura 10.

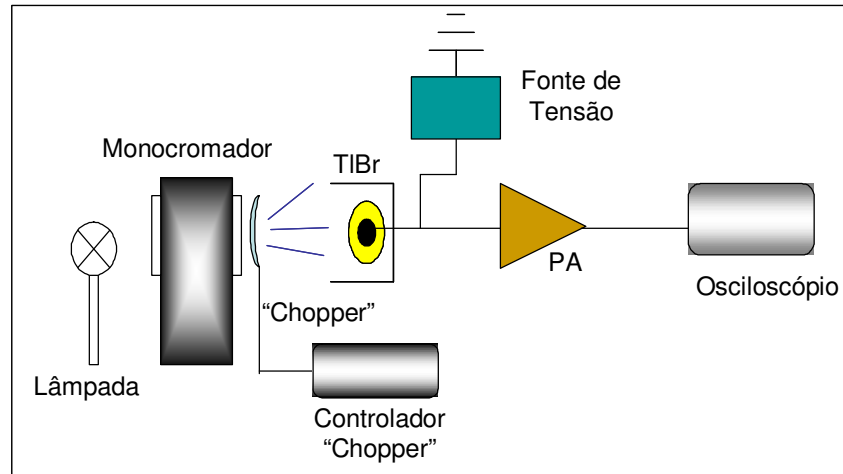


Figura 10 – Representação esquemática da eletrônica associada ao detector de TlBr para obtenção do espectro de fotosensibilidade.

As medidas foram realizadas acoplando cristais de TlBr (0,3 a 0,6 mm) preparados como fotodetector, a cristais cintiladores de GSO (12 mm) e CsI (4 mm). Entre parênteses está indicada a espessura dos cristais utilizados. Os conjuntos TlBr e cintiladores foram irradiados com raios gama de ^{22}Na (511 keV) e ^{137}Cs (662 keV). As atividades das fontes foram de 45 kBq (1,2 μCi) e 339 kBq (9 μCi), respectivamente. Os comprimentos de emissão máxima do CsI é de 320 nm e do GSO é 430 nm⁽³⁾ dentro do espectro de sensibilidade do TlBr.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Purificação por Fusão Zonal

Como a pureza do sal do TlBr é um dos fatores determinantes na eficiência do cristal como detector de radiação, algumas características para uma purificação eficaz foram avaliadas. Estas incluíram além da qualidade do sal de partida, de variáveis como a velocidade do forno, a adequada limpeza dos cadinhos, a temperatura, o comprimento da zona de fusão e o número de passos de refinamento.

Neste trabalho foram realizados 22 ensaios de purificação por fusão zonal (FZ) a partir de sais com grau de pureza de 99,0% e 99,999% de diferentes fornecedores. Inicialmente, foram utilizados tubos de quartzo selados a vácuo, como cadinho, para purificação do sal de TlBr. Devido a inúmeras dificuldades técnicas observadas no processo de purificação, utilizando este cadinho, como sumarizado no APÊNDICE A, outros cadinhos também foram testados, a saber: barquinha de alumina, de carbono e de quartzo. Assim, 17 ensaios foram realizados com tubos de quartzo selados a vácuo e acoplados em uma tubeira aberta no forno de fusão zonal e os outros 5 foram realizados em um sistema fechado com utilização de diferentes barquinhas sob atmosfera de argônio.

No entanto, pelos resultados obtidos, o sistema que se mostrou mais satisfatório foi com a utilização de tubos de quartzo selados. Na Figura 11 e 12 são apresentados os lingotes que passaram por 1 (14º ensaio de FZ: FZ14) e 20 (2º ensaio de FZ: FZ2) passos de purificação por fusão zonal, respectivamente.



Figura 11 – Aparência do lingote de TlBr após 1 passo de fusão zonal (FZ14).



Figura 12 – Aparência do lingote de TlBr após 20 passos de fusão zonal (FZ2).

Após os passos de purificação, as regiões iniciais e intermediárias dos lingotes apresentaram coloração amarela, totalmente transparente e com aparência plástica, enquanto as regiões finais apresentaram resíduos escuros. A região com maior concentração de impurezas é facilmente observada devido a uma coloração enegrecida ao longo da seção final do lingote. As regiões consideradas mais puras, visualmente ou analisadas, foram utilizadas para crescimento dos cristais.

Um dos ensaios (FZ12), utilizando sal da Aldrich, foi finalizado com 25 passos (5 cm/h) porque o material solidificado apresentou uma coloração muito escura praticamente durante todo o processo. O fato do material ter apresentado essa coloração após a solidificação, pode ser devido a algum tipo de contaminação, como introdução de oxigênio (pressão atmosférica) ou de carbono (borrachas utilizadas no sistema), em processos anteriores ao de fusão. Outra hipótese está relacionada à decomposição do material. Esta tem sido estudada como um fenômeno que ocorre em fusões sob vácuo e pode ser atribuída a impurezas presentes no material comercial a nível ppm⁽²⁸⁾.

Diversos fatores podem influenciar na quantidade de passos de purificação. Dentre estes pode-se citar a fadiga nos tubos de quartzo durante os ensaios, que ocasionaram a quebra das ampolas. Outro fator limitante foi o deslocamento ou transporte do material em direção a zona mais fria do lingote no sistema de purificação. Durante todos os processos de purificação utilizando tubos selados a vácuo foi também observado que o comportamento do sal de TlBr variou de acordo com a procedência.

A tensão térmica provocada nas ampolas, devido o material ter sido submetido inúmeras vezes às variações de temperatura durante os processos de fusão e purificação de lingotes, resultou no aparecimento de trincas no quartzo. Isto provocou a liberação de vapores após os passos de purificação, ocasionando perda das ampolas. Outros fatores que provavelmente auxiliam nessa fadiga são a presença de elementos reativos com quartzo (O₂ e halogênios) nos sais comerciais e devido a pressão de vapor do material. Ensaios não

finalizados, principalmente com a utilização dos sais de TlBr da Aldrich com grau de pureza de 99,0% e 99,999%, ocasionaram perda dos tubos e da tubeira de quartzo utilizada como suporte.

Para verificar a influência reativa do sal de TlBr, foi realizado um ensaio com um tubo de quartzo selado à vácuo, nas mesmas condições de um ensaio comum de purificação, mas sem material. Este foi realizado com movimentação do forno de 2 cm/h e temperatura de 500°C. Somente após 50 passos de movimentação contínua do forno foi observado uma pequena trinca no tubo. Isto sugere que a reatividade e pressão do material estudado influenciam consideravelmente na quantidade de passos de purificação do TlBr durante a fusão zonal. Os materiais resultantes dos ensaios em que houve trinca nas ampolas foram reutilizados em outras etapas de purificação e/ou para crescimento dos cristais (APÊNDICE A).

O outro fator limitante mencionado refere-se ao transporte de massa durante os passos de fusão zonal. Deste modo, no final de um ensaio, a região final do tubo apresentava uma quantidade um pouco menor de material, com acúmulo da mesma na região inicial, possivelmente por diferença significativa de densidade nas duas fases. Assim, não foi possível obter lingotes com seções totalmente homogêneas no comprimento do tubo. Segundo a literatura ^(29,31), a ocorrência do transporte de massa na direção do crescimento é devido a densidade do material fundido ser consideravelmente maior do que na fase sólida. Para este caso é sugerida uma inclinação do forno (com ângulo previamente calculado) na seção final do sistema de purificação. No caso do TlBr o transporte de massa ocorreu em sentido inverso, o que nos conduziu inicialmente a elevar a altura do sólido na região contrária a de crescimento. Nos últimos ensaios foi também tomado o cuidado de fazer algumas inclinações na seção inicial do sistema. Neste trabalho, ângulos de inclinação do sistema em 5 e 10° foram estudados nos ensaios utilizando tubos de quartzo selados. Entretanto, não foi observada uma diferença significativa no transporte de material durante o processo de resolidificação. A dificuldade de se obter a inclinação adequada do forno é em virtude do valor da densidade desse material na sua fase líquida não ser encontrado na literatura. Desta forma, mais estudos devem ser realizados em trabalhos futuros para se alcançar o valor correto da inclinação do forno.

Em virtude das dificuldades encontradas com os tubos de quartzo selado foi dado início aos estudos com as barquinhas abertas. Para os ensaios realizados com barquinhas de alumina, carbono vitrificado e quartzo (FZ16 a FZ20), inicialmente estas foram colocadas no interior de uma tubeira sob vácuo de $\approx 10^{-3}$ Torr. Após o sistema estar estabilizado nessa pressão, foi adicionado Ar a pressões de 0,5, 1,0 e 1,5 atm. Para a fusão do material, foram utilizadas temperaturas de 470°C, 540°C e 570°C, respectivamente. Nesses ensaios durante o aquecimento ocorreu considerável perda de massa por evaporação, com acúmulo do material por toda a tubeira. Na Figura 13 é ilustrado o comportamento do material após fusão em uma barquinha aberta sob pressão de 1,5 atm de Ar (FZ16). Nas Figuras 14 e 15 é possível observar a aparência e aderência dos lingotes nas barquinhas de alumina (FZ16) e de carbono vitrificado (FZ19), respectivamente.

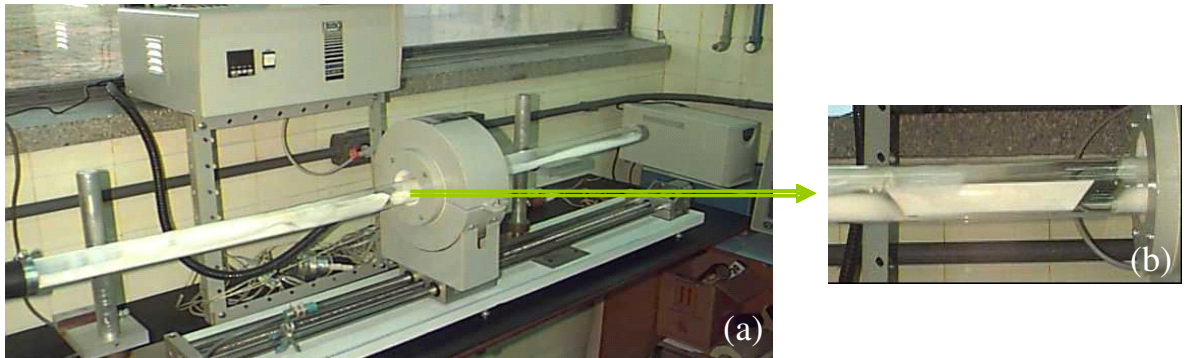


Figura 13 – Sistema de purificação utilizando pressão de argônio de 1,5 atm para o FZ16 (a) e barquinha de alumina sob a tubeira, próxima a entrada do forno (b).



Figura 14 – Barquinha de alumina contendo material da Merck após 6 passos de purificação (FZ16).



Figura 15 – Barquinha de carbono vitrificado contendo material da Merck após 2 passos de purificação (FZ19).

Com a utilização de menor pressão de Ar (0,5 atm), e conseqüentemente temperatura de fusão mais baixa, houve menor perda dos componentes voláteis. Entretanto, principalmente no 18º ensaio, este foi finalizado após os passos iniciais de purificação porque a barquinha aderiu à tubeira. Foi observado que os materiais purificados remanescentes (no interior da barquinha), ficaram extremamente aderidos dificultando a retirada dos lingotes. Devido à aderência total do material nesses ensaios, todo o nosso sistema de vácuo foi reanalisado para verificação de possível presença de contaminantes como hidrogênio e oxigênio.

Soluções para minimizar este problema foram consideradas, como a utilização de um sistema com maior estanqueidade possível, alto vácuo, argônio purificado, prévio tratamento térmico de toda a extensão dos cadinhos com altas temperaturas e estudo detalhado de impurezas reativas com os compostos dos cadinhos. Todo o sistema de purificação foi refeito com troca das borrachas, conexões e anilhas para garantir melhor estanqueidade. Testes também foram realizados na linha de vácuo para verificação da pressão e demonstraram que a taxa de vazamento chega a $6 \cdot 10^{-5}$ Torr x L . s⁻¹, considerada desprezível para uma bomba mecânica (10⁻³ Torr).

Para o 20º ensaio (FZ20) foi utilizado uma barquinha confeccionada com um tubo de quartzo. Neste ensaio foi usado o material proveniente do FZ17 e, após 16 passos foi finalizado por ter ocorrido a aderência da barquinha a tubeira. Após tentativas frustradas para retirar o material sem danificar a tubeira, devido seu valor elevado e dificuldade de encontrar nas dimensões desejadas ($O_{ext} = 50$ mm), foi necessária a utilização de um maçarico para separar a barquinha da tubeira. Conseqüentemente, houve a perda de todo o material que havia sido utilizado em 3 ensaios (FZ16, 17 e 20).

Dos ensaios com barquinhas abertas pôde-se concluir que sem uma pressão do constituinte volátil sobre o material, a transferência vapor-líquido pode influenciar a composição final. A mudança na estequiometria do material possivelmente afetará o desempenho desses cristais. Como houve perda considerável de massa durante a fusão zonal, nenhum dos materiais purificados nessas condições foram utilizados para crescimento de cristais. Uma alternativa para prevenir esse transporte de massa seria o uso do gás HBr em substituição ao Ar. Entretanto, seria necessária uma nova alteração de todo o sistema montado para purificação, uma vez que esse gás é corrosivo e nosso sistema

apresenta partes em alumínio e borrachas flexíveis. Deve-se, também, levar em conta que após o controle desse parâmetro, com nova atmosfera para a purificação, o sistema não permitiria a evacuação da câmara por meio de gás de arraste. Foi considerada a possibilidade de se refazer esse sistema, mas acarretaria um atraso considerável para a finalização deste trabalho. Dessa forma, optou-se por continuar a purificação utilizando tubos de quartzo selado, cujo procedimento apresentou melhores resultados comparados ao sistema aberto. No entanto, todos os procedimentos necessários para os ajustes no sistema serão considerados para um trabalho futuro utilizando barquinhas abertas na purificação de semicondutores.

Os 21° (FZ21) e 22° (FZ22) ensaios foram realizados novamente com tubos de quartzo selados como cadinho. No FZ21 foi utilizado o material proveniente do 15° ensaio (sal da Alfa Aesar 99,999%). O refino foi realizado com uma velocidade do forno de 5 cm/h e com o sistema inclinado a 5°. Após 12 passos de purificação o tubo trincou devido a tensão térmica. Esse lingote apresentou sua região final bem mais escura que as outras sendo que houve o transporte de massa usual observado em outros ensaios. A região intermediária do lingote correspondente visualmente à seção mais pura foi selecionada e utilizada para uma nova purificação, mas utilizando o forno de Bridgman. A velocidade deste forno é de 0,1-0,2 cm/h e cada passo de purificação adicional durou 1 semana, descartando a região final do material a cada passo. Três passos de purificação foram dados neste forno, sendo que o último referiu-se ao crescimento do cristal propriamente dito. Para o FZ22 foi utilizado o material proveniente do 5° ensaio (sal da Aldrich 99%). O refino também foi realizado com uma velocidade do forno de 5 cm/h, mas o sistema inclinado a 10°. Este ensaio não foi finalizado devido aproximadamente 8 cm próximo a região final do tubo ter ficado completamente sem material, somente com resíduos negros. Em praticamente todos os ensaios foram utilizados tubos com comprimento total de 30 cm.

A eficiência da purificação foi avaliada pela verificação visual da seção mais clara dos lingotes e pelo estudo da diminuição da concentração de elementos traços utilizando as técnicas de ICP-MS e ICP-AES. O nível de redução da concentração de impurezas foi avaliado comparando a concentração das mesmas no sal de partida (Merck) pela daquelas após variados números de passos de fusão zonal.

Apesar dos problemas encontrados nos procedimentos de purificação, dificultando um estudo detalhado sobre quantidade máxima de passos necessários para uma purificação adequada, foi possível obter cristais com grau detectores. As purificações por fusão zonal realizadas neste estudo indicaram que, embora as condições de otimização ainda necessitem de mais aprimoramentos, o sistema desenvolvido mostrou ser eficiente para a purificação de lingotes. Estes lingotes apresentaram pureza apropriada para crescimento de cristais e posterior aplicação como detectores de radiação. Os resultados de estudos experimentais avaliando o efeito da pureza na resposta à radiação do detector serão apresentados no item 5.5.2.1.1.

5.2 – Cristais de TlBr obtidos pela técnica de Bridgman

A partir das regiões centrais, mais puras, dos lingotes purificados por fusão zonal foram crescidos os cristais pelo método de Bridgman. Estes cristais foram denominados M50, M20, A2, AA30 e AA25-3. As letras referem-se ao fornecedor do sal: M=Merck, A=Aldrich e AA=Alfa Aesar e os números a quantidade de passos dados de FZ para cada lingote que originou o respectivo cristal. O cristal AA25-3 passou no total por 25 passos de FZ à 5 cm/h e mais três vezes no forno de crescimento por Bridgman, eliminando por duas vezes a região final. O cristal A2 foi proveniente do sal da Aldrich com 99,0% de grau de pureza. No APÊNDICE A são mencionadas informações como graus de pureza dos materiais e o número do ensaio de fusão zonal que originou cada cristal.

Também foram obtidos cristais que não passaram por purificação por fusão zonal. Os cristais que não passaram previamente por refinamento foram denominados M0 e A0. O cristal denominado A0 foi proveniente do sal da Aldrich com 99,999% de grau de pureza. Também foram crescidos cristais a partir de materiais purificados por três vezes no próprio forno de Bridgman sem FZ. Estes foram denominados M3x, AA3x. Todos os procedimentos necessários para a obtenção dos cristais foram realizados, como limpeza adequada dos materiais e equipamentos e estudo da exata temperatura de fusão para cada crescimento para evitar possível decomposição do material.

Todos os cristais obtidos variaram de 2 a 3 cm de comprimento e de 0,8 a 1 cm de diâmetro. Foi observado visualmente que a qualidade cristalina dos cristais, crescidos da

seção mais pura dos lingotes purificados por fusão zonal, foram bem semelhantes, apresentando a mesma coloração (amarela-clara) e transparência. Após o crescimento, eles passaram por tratamento térmico a aproximadamente 150°C em vácuo de 10^{-6} Torr. Na Figura 16 é ilustrado um cristal de TlBr (AA25-3) após seu crescimento e tratamento térmico. Na Figura 17 são apresentadas as fatias de diversos cristais de TlBr após o seus respectivos cortes e polimentos. É possível observar a transparência e característica plástica dessas fatias cristalinas.



Figura 16 – Cristal de TlBr.

Figura 17 – Fatias de diferentes cristais de TlBr.

5.3 – Preparação dos cristais de TlBr como detectores de radiação

Dos cristais de TlBr produzidos foram cortadas fatias com diferentes espessuras (0,2-1,0 mm) e estas foram preparadas como detectores de radiação. Na Figura 18 são ilustradas as fatias do cristal após cada etapa de preparação para fabricação do detector de radiação. Os detectores foram fabricados usando contactos de: (a) pintura de grafite e (b) deposição de ouro a vácuo (utilizando a pintura de grafite para aplicação dos eletrodos). Neste trabalho, o uso desses diferentes contatos não afetou a resposta do cristal em termos de resolução energética. Entretanto, a prévia deposição de ouro nas fatias proporcionou uma melhor área de contato ocasionando um aumento de eficiência de detecção.

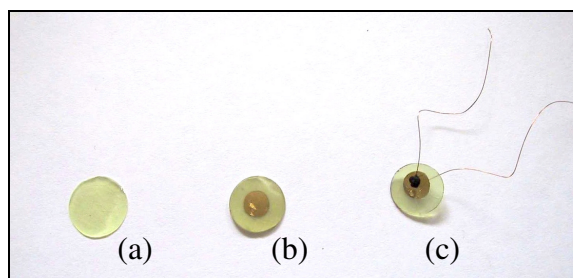


Figura 18 – Fatias do cristal de TlBr após: tratamentos na superfície (a), deposição de ouro (b) e aplicação dos contactos com pintura de grafite (c).

5.4 – Métodos de caracterização

5.4.1 – Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) e espectrometria de emissão atômica (ICP-AES)

As impurezas presentes nos sais, lingotes purificados e cristais de TlBr, foram identificadas e mensuradas utilizando a técnica de ICP-MS. As impurezas identificadas no sal da Merck e em alguns lingotes estudados foram: Fe (acima de 100 ppm), K, Se, Pb, Cu (abaixo de 100 ppm), Ba, Te, Hg, Cr, Ca, Li, (abaixo de 10 ppm), Na, Sr, Ag, Sb, Cs, Pt, Nb, In, La, Au, Ce, Cs e Pr (abaixo de 1 ppm). Essa análise foi realizada pelo LACIFID do IF/USP.

Deve ser ressaltado que no início desse trabalho não havia quaisquer relatos na literatura sobre análises realizadas para identificação e avaliação da redução das impurezas presentes nos sais de TlBr utilizados para preparação como detector de radiação. Somente em 2004, Kozlov et al.⁽¹¹⁾ relataram pela primeira vez o estudo do efeito das diferentes impurezas no sal de TlBr sintetizado a partir de solução aquosa, utilizando a técnica de ICP-MS. Os elementos identificados pelos autores foram: Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, S, Sb, Si, V e Zn, com concentração abaixo de 300 ppm.

Na Figura 19 são apresentados os resultados das análises realizadas para determinação da concentração de algumas impurezas do sal comercial e também dos materiais purificados com 1 passo (FZ14), 20 passos (FZ11) e do cristal purificado com 50 passos de fusão zonal, M50. Nesse experimento, a região analisada para os lingotes com 1 e 20 passos foi a central, considerado a secção mais pura na avaliação visual. Como não foi possível fazer a mesma medida no lingote com 50 passos foi utilizado o cristal M50, derivado desse lingote, e analisada a sua região final, onde normalmente há uma concentração maior de impurezas devido à segregação.

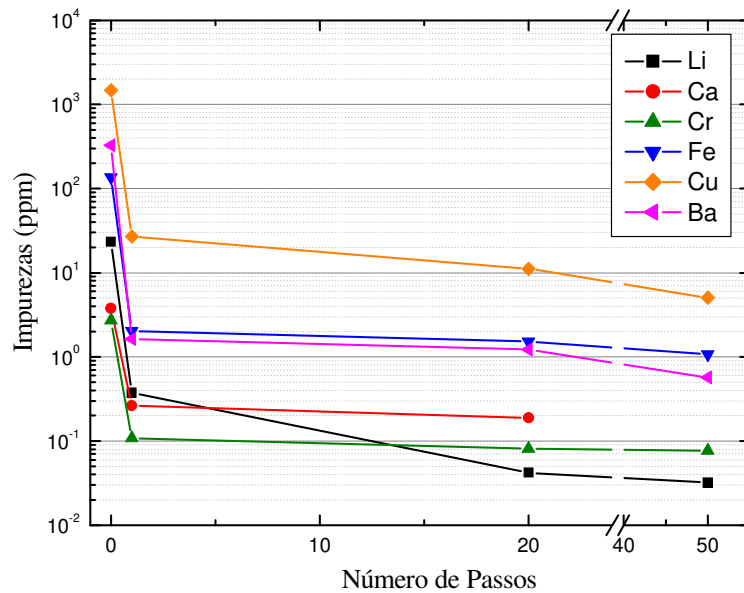


Figura 19 – Redução da concentração de impurezas no sal da Merck e em função do número dos passos de purificação (1, 20 e 50) pela técnica de ICP-MS. O valor do Fe foi dividido por 100 para melhor visualização.

A redução da concentração das impurezas após a purificação pode ser claramente observada na Figura 19, sendo que a diminuição é bastante acentuada no primeiro passo de purificação. No entanto, como foi analisado o cristal crescido do lingote com 50 passos de purificação, a diminuição das impurezas do cristal M50 comparado as do lingote com 20 passos pode se explicado pelo fato do lingote FZ1 ter sido submetido também ao crescimento do cristal, em uma velocidade do forno de 0,1 cm/h, para obtenção do cristal M50. Essa redução é esperada já que este material passou por refinamento e crescimento, a qual é condizente após sucessivos processos de fusão.

Durante as medidas das impurezas por ICP-MS foi verificada a não uniformidade na espessura e dureza da superfície em algumas amostras analisadas. Devido a isto, foram encontrados valores de concentração diferenciados para cada ponto em que o feixe do laser incidia na mesma amostra. Nestes casos, ao incidir o feixe de mesma intensidade foi observado um comportamento diferente para cada ponto na superfície das amostras, sendo que em alguns pontos ocorria a perfuração da amostra em outras nenhuma alteração na superfície era observada. Em função deste resultado, foi realizada a solubilização das amostras a serem estudadas para verificação da concentração dos elementos em toda aquela seção. Para tanto, uma pequena seção da região intermediária de

quase todos os cristais obtidos foi analisada pela técnica de ICP-AES, Tabela 3 e Figura 20. Essas medidas foram realizadas no IQ/USP.

Tabela 3 – Valores da concentração de impurezas, obtidos pela técnica de ICP-AES, para as seções intermediárias de alguns cristais. ND = não detectado.

	MO	M20	M50	AA30	A5N	A2
Fe	0,742	0,073	0,041	0,146	0,130	0,318
Li	ND	ND	ND	ND	0,003	0,031
Ca	1,732	0,602	0,158	0,454	0,455	1,832
Cr	0,01	ND	ND	ND	ND	ND
Cu	0,004	ND	ND	ND	ND	0,002
Ba	0,006	0,005	ND	0,009	0,023	0,015

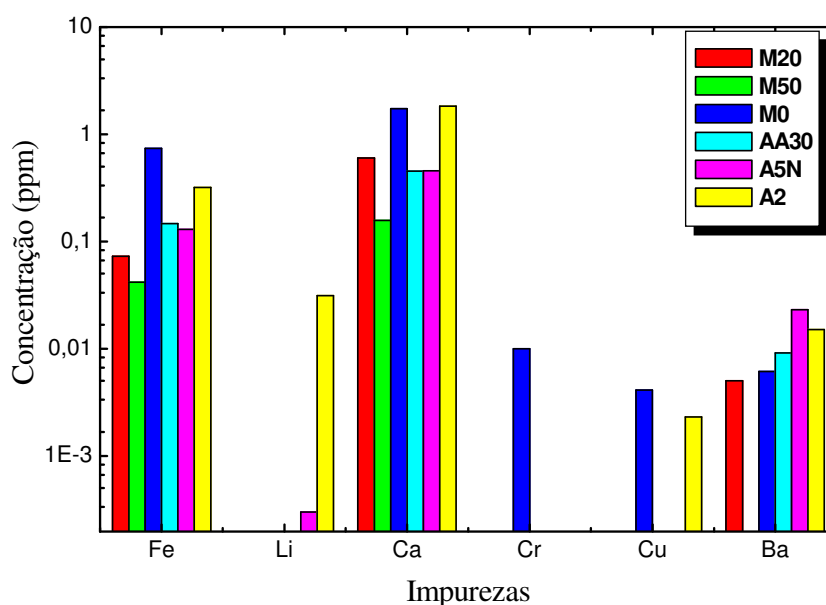


Figura 20 – Concentração de impurezas nas seções intermediárias dos cristais obtidos pela técnica de Bridgman por ICP-AES.

Como pode ser observado na Tabela 3 e Figura 20, a concentração de impurezas dos cristais provenientes do sal da Merck diminui em função do número de passos de purificação, similar ao comportamento já encontrado para ICP-MS (Fig. 19). No entanto, comparadas aquelas mensuradas pela técnica de ICP-MS, os valores de concentração de impurezas obtidas pela técnica de ICP-AES foram menores para o cristal M50. Isto era esperado já que no ICP-AES foi analisada a região central do cristal, a qual é

utilizada para fabricação de detectores, enquanto que no ICP-MS foi avaliada a região final do cristal, onde a segregação de impurezas é maior. Dos cristais analisados, as menores concentrações de impurezas foram encontradas para os cristais M20 e M50, sendo que elementos como Li, Cr, Cu e Ba não foram detectados na seção intermediária do cristal M50.

Dentre todos os elementos identificados por ICP-MS, foram apresentados o estudo da redução de 6 elementos, em virtude da disponibilidade destas soluções padrões na análise de amostras líquidas. Apesar disto, esta amostragem permitiu avaliar, como esperado, a diminuição da concentração de impurezas presentes nos materiais após purificação e crescimento dos cristais. A sensibilidade do ICP-MS para os elementos identificados é: Fe, Li, Cr e Cu: 1– 10 ppt, Ca: 10 – 100 ppt e Ba: < 0.1 – 1 ppt. Para o ICP-AES é Fe, Li, Ca e Ba: < 1ppb e para Cr e Cu: < 5 ppb⁽⁵⁷⁾.

Devido a dificuldades encontradas tanto no processo de obtenção de lingotes quanto no agendamento e disponibilidade dos laboratórios que realizam essas análises, não foi possível fazer uma avaliação mais detalhada. No entanto, a diminuição das impurezas em função do número de passos de purificação pode ser claramente observada. Os resultados obtidos por ICP possibilitaram determinar quali e quantitativamente as impurezas presentes no TlBr após processos de fusão. O estudo de redução de impurezas é necessário para a aplicação adequada do TlBr como detector de radiação. Isto será demonstrado nos resultados de resposta à radiação para os cristais apresentados no item 5.5.2.1.1. Também foi possível observar que as concentrações das impurezas ainda remanescentes nos cristais mais puros estão abaixo de 0,1 ppm. Este valor está dentro do apresentado para semicondutores que operam à temperatura ambiente^(11,28,58), demonstrando a redução de concentração de impurezas satisfatória obtida para os cristais desenvolvidos neste trabalho, bem como a eficácia do sistema de purificação.

5.4.2 - Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para o estudo da influência da qualidade da superfície do cristal na resposta à radiação do detector foram preparados diversos detectores com fatias cristalinas, provenientes do mesmo cristal, submetidas a diferentes tratamentos.

A Figura 21 ilustra as superfícies das fatias (*wafers*) do cristal M50 antes e após cada tratamento a que foram submetidas, analisadas pela técnica de microscopia óptica. Em cada superfície apresentada na Figura estão descritos os tratamentos, sendo que Pol=polimento, Et= *etching* (tratamento químico) e Δ = *annealing* (tratamento térmico) a 150°C.

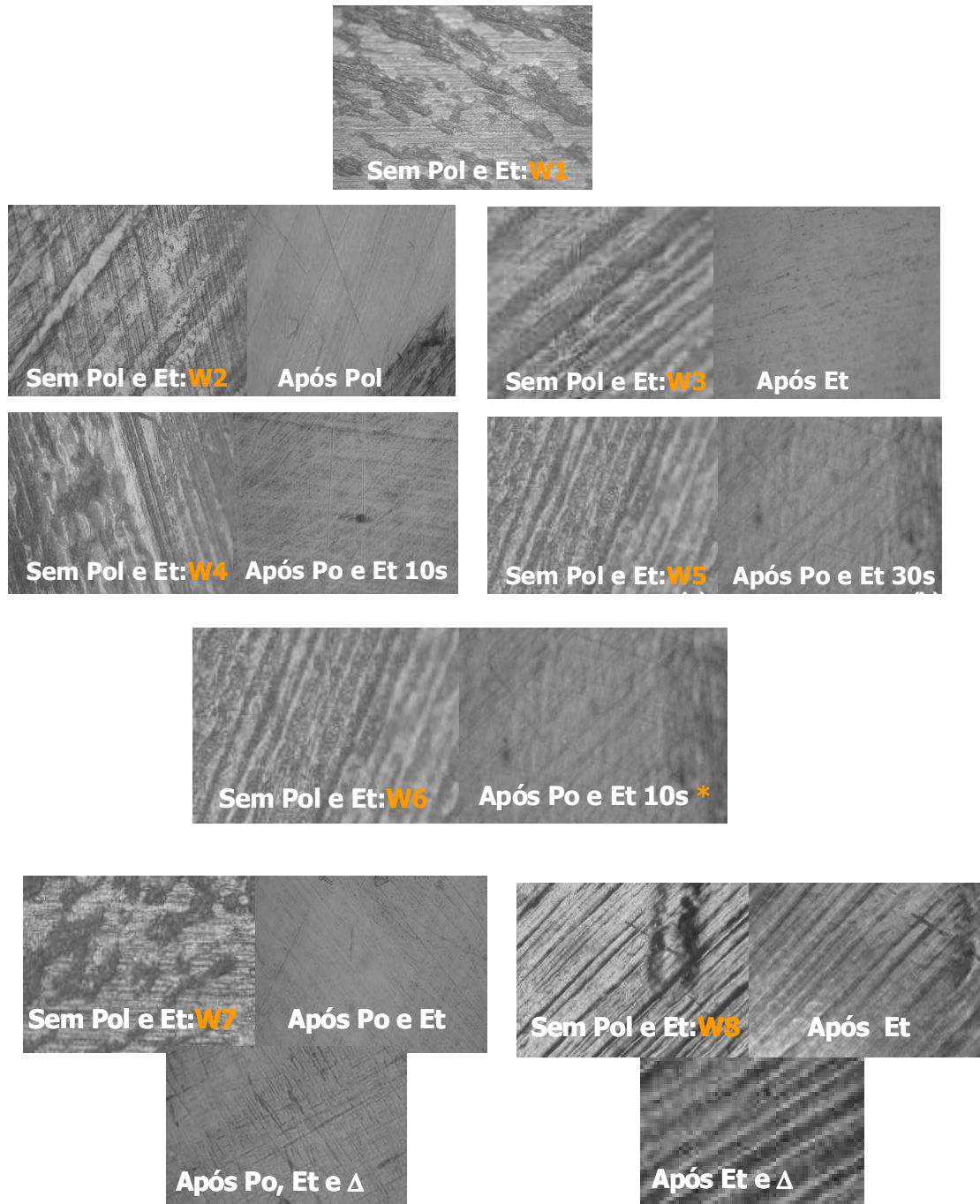


Figura 21 - Microscopias óptica (ampliadas em 20X) das fatias denominadas W1 a W8 do cristal M50.

Todas as fatias analisadas apresentaram superfícies similares antes do tratamento. Embora, a resolução da imagem pela técnica de MO seja mais baixa do que por MEV, uma superfície mais lisa e uniforme pode ser observada após os tratamentos.

Na Figura 22 é mostrada uma seqüência de microscopias óptica obtidas em uma fatia do cristal M50 após os processos subseqüentes de corte, polimento, tratamento químico e térmico. É possível observar a uniformidade da superfície da fatia para deposição dos contactos elétricos após estes tratamentos.

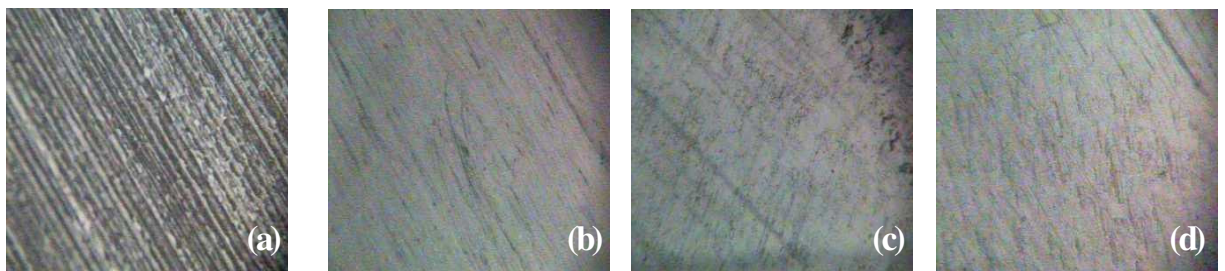


Figura 22 – Microscopias Óptica (ampliadas em 20X) do cristal de TlBr após: (a) corte, (b) corte e polimento, (c) corte, polimento e etching e (d) corte, polimento, etching e tratamento térmico.

Para cada fatia tratada e avaliada pela técnica de microscopia óptica foram realizadas a deposição de ouro para serem analisadas pela microscopia eletrônica de varredura. Como esta técnica requer deposição de ouro sobre a fatia, é impossível avaliar a superfície antes e após cada tratamento a qual foi submetida, como realizado na técnica de microscopia óptica. Assim, uma avaliação prévia necessita ser realizada para conhecer a superfície antes e após o tratamento. Nas Figuras 23 a 26 são ilustradas as micrografias das superfícies, analisadas por MEV, do cristal M50 após os tratamentos finais para cada fatia. Cada fatia foi totalmente examinada e verificada a uniformidade. Como pode ser visto nas Figuras, a imagem obtida por MEV apresenta uma melhor resolução quando comparada a MO.

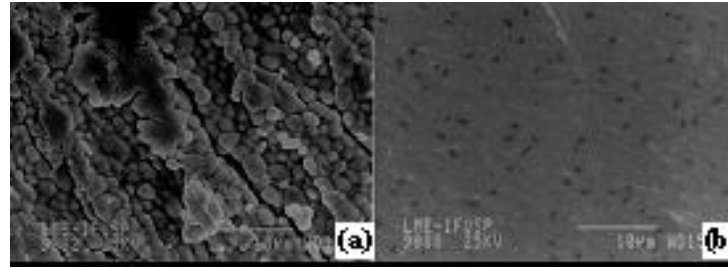


Figura 23 – MEV das fatias do cristal de TlBr (ampliada 3500X): sem polimento e etching: W-1 (a) e com polimento e etching por 10 seg.: W-4 (b).

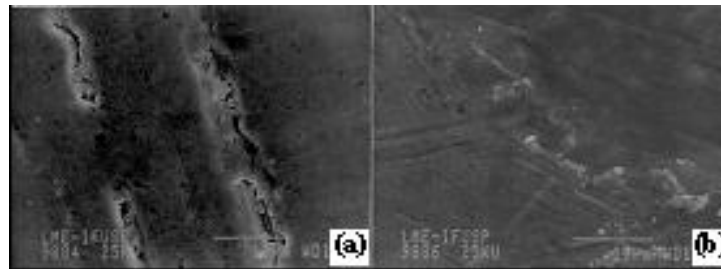


Figura 24 – MEV das fatias do cristal de TlBr (ampliada 3500X): com polimento e sem etching: W-2 (a) e sem polimento e com etching por 10 seg.: W-3 (b).

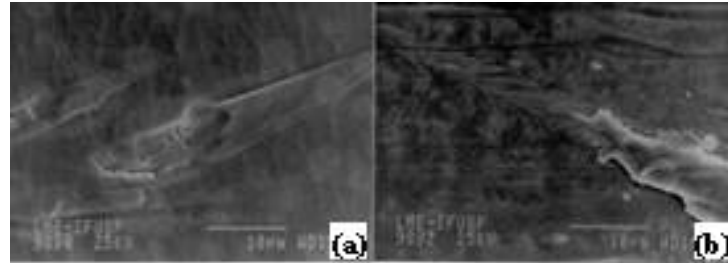


Figura 25 – MEV das fatias do cristal de TlBr (ampliada 3500X): com polimento e etching por 30 seg.: W-5 (a) e com polimento e etching por 10 seg. após 5 dias do preparo da solução de Br-metanol: W-6 (b).

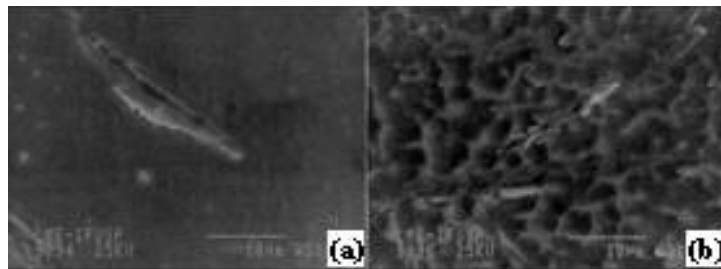


Figura 26 – MEV das fatias do cristal de TlBr (ampliada 3500X): com polimento, etching por 10 seg. e *annealing* por 5 dias: W-7 (a) e sem polimento, com etching por 10 seg. e *annealing* por 5 dias: W-8 (b).

Os defeitos causados pelo corte na serra de diamante, bem como a morfologia do cristal de TlBr examinadas na fatia pode ser observada na Figura 23a. Esta superfície não foi polida ou tratada quimicamente. A dureza Knoop do TlBr é relativamente baixa, de somente 12 unidades, o que pode ocasionar deformação plástica durante o corte e polimento de fatias com pequenas espessuras. É verificado que o método e a qualidade do corte tem grande impacto sobre a concentração de defeitos no cristal⁽⁴⁸⁾. Assim, o polimento manual foi realizado lentamente com o intuito de reduzir os riscos ou ranhuras, assim como outros defeitos de um processamento mecânico. O tratamento químico foi realizado para auxiliar na remoção destes defeitos preparando a superfície para deposição de contatos elétricos.

Nas diversas micrografias, obtidas por MEV, foi observado que há uma diferença significativa nas superfícies resultantes sob condições variáveis aplicadas. Em algumas superfícies, os riscos remanescentes do processo de polimento permaneceram visíveis. No caso da fatia W-6, uma solução de Br-metanol preparada 5 dias antes foi utilizada para o tratamento químico desta fatia. Aparentemente, a ação do etching da fatia W-6 parece ter sido mais fraca quando comparada ao W-4, como pode ser observado nas Figuras 25b e 23b. Para verificar se este resultado se deu por possível degradação do Br, um estudo químico foi conduzido após 0, 5, 10, 15, 20 e 30 dias do preparo da solução de Br-metanol. Os resultados obtidos por titulação demonstraram uma perda gradual de 1,1% de Br após 5 dias e de 14% após 30 dias. Isso sugere que os riscos na fatia W-6 não permaneceram somente devido à ação mais fraca da solução, mas provavelmente causada por fraturas resultantes de tensões durante o crescimento e corte do cristal. Além disso, a informação de uma possível degradação do Br na solução utilizada é importante já que a sua preparação é uma tarefa árdua e perigosa, devido a toxicidade do Br. Este estudo demonstrou que não há necessidade de se preparar a solução de Br-metanol a cada tratamento químico, sendo possível utilizá-la por um período mais longo.

Outras superfícies das fatias também apresentaram pequenas fraturas evidenciadas após os tratamentos, como pode ser observado nas Figuras 24a a 26a. Na fatia W-4 (Fig. 23b), pequenos pontos ou lacunas superficiais foram observados, os quais não afetaram substancialmente o desempenho como detector. A diferença nas superfícies após tratamento térmico pode ser verificada nas Figuras 26a e 260b. A fatia W-7 (Fig. 26a) apresentou melhor uniformidade na superfície, enquanto a fatia W-8 (Fig. 26b) apresentou

uma superfície similar a W-1 (Fig. 23a), com um aumento dos grãos cristalinos. Ambas fatias foram submetidas ao mesmo tempo de tratamento térmico, mas a fatia W-8 não foi polida. Isto sugere que o processo de polimento influencia consideravelmente na qualidade da superfície.

Dos estudos realizados nessas amostras em relação ao desempenho como detectores de radiação, as fatias denominadas W-1 (sem Pol e sem Et) e W-7 (com Pol, Et por 10seg. e Δ) foram as que apresentaram, respectivamente, pior e melhor respostas de eficiência e resolução energética. Os resultados da resposta à radiação, para todas as fatias preparadas do cristal M50, serão apresentados no item 5.5.2.1.3. Estudo similar foi realizado para o cristal M20, obtendo comportamento semelhante ao do cristal M50.

5.4.3 – Medidas de transmitância óptica

As medidas de transmitância óptica foram realizadas em fatias polidas, com espessuras de 0,2 mm, dos cristais obtidos. O objetivo principal desta análise foi determinar o valor da energia da banda proibida dos cristais a serem utilizados como detectores. Na Figura 27 é apresentada a resposta de transmitância das amostras dos cristais M0, M20, M50 e M3x. Na Figura 28 são ilustrados os espectros de transmitância para as amostras dos cristais A0 e A2, enquanto que na Figura 29 para os cristais AA30 AA25-3 e AA3x.

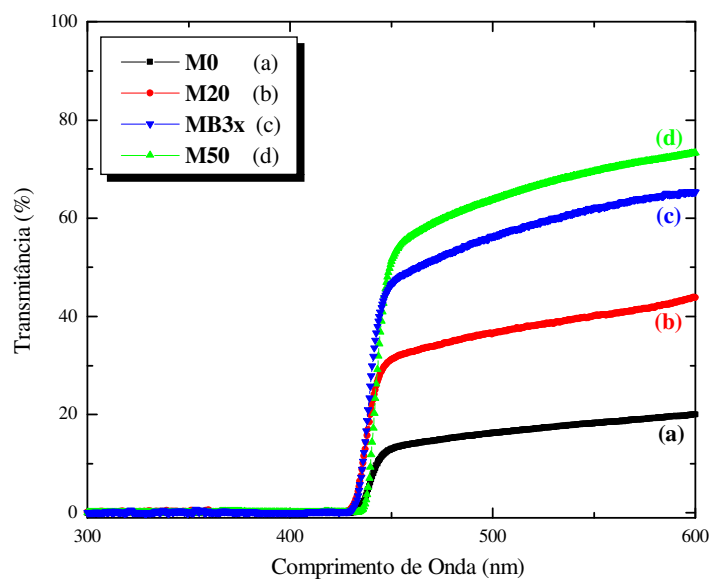


Figura 27 – Espectro de transmitância óptica de fatias dos cristais derivados do sal da Merck (M0, M20, M50 e M3x).

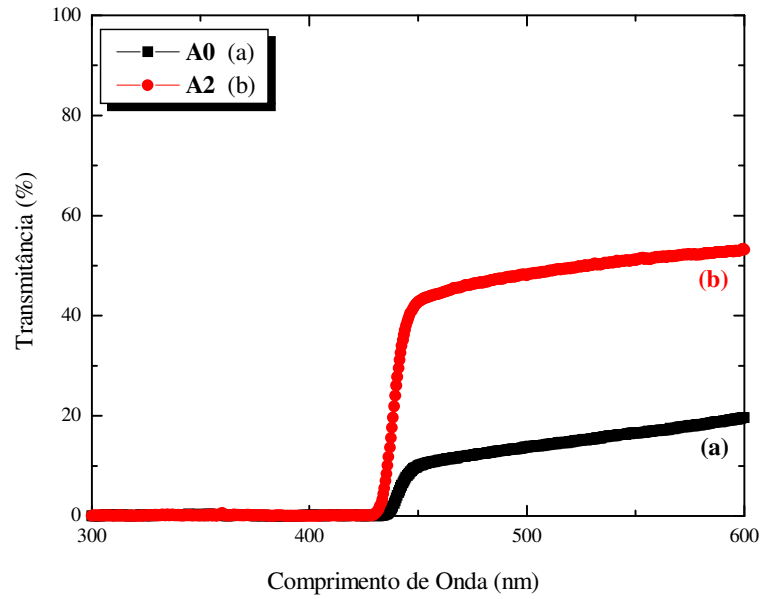


Figura 28 – Espectro de transmitância óptica de fatias dos cristais derivados do sal Aldrich (A0 e A2).

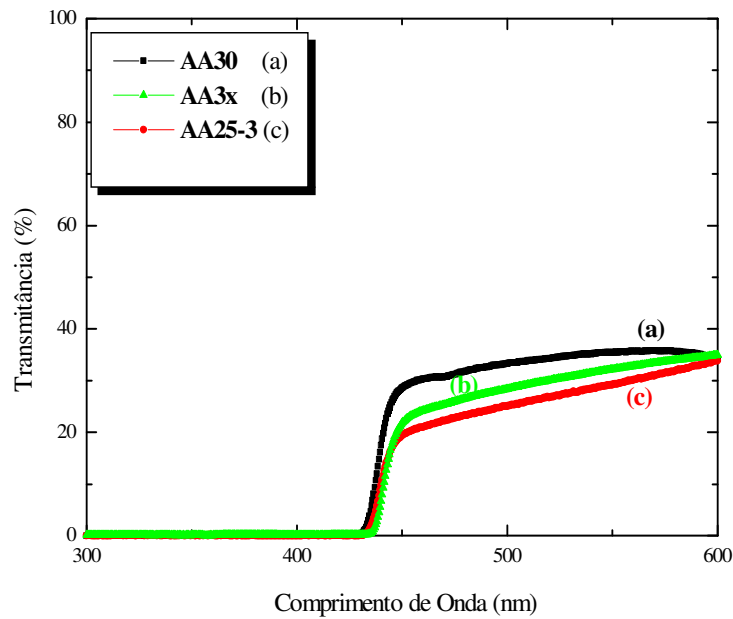


Figura 29 – Espectro de transmitância óptica de fatias dos cristais derivados do sal Alfa Aesar (AA30, AA25-3 e AA3x).

Conforme pode ser observado pelas Figuras 27 a 29, a transmitância obtida para esses cristais em 463 nm foi de 16%; 35%, 52% e 60%, para os cristais M0, M20, M3x e M50; de 13% e 46% para os cristais A0 e A2 e de 23%, 26% e 35% para os cristais AA25-3, AA3x e AA30, respectivamente.

O melhor resultado, nessa espessura, para a fatia do cristal M50 pode ser atribuído a melhor transparência e uniformidade dessa fatia em relação às outras. Os resultados obtidos pelos cristais derivados do sal da Merck sugerem que a melhoria na transparência pode estar relacionado a pureza do material (Fig. 23). Entretanto, isto não foi observado nos cristais obtidos do sal da Aldrich (Fig. 24), no qual o cristal A2 com menor grau de pureza comercial (99,0%) e com somente 2 passos apresentou uma transparência substancialmente melhor do que para o cristal A0 (99,999%). Como o sal da Alfa Aesar apresenta uma coloração mais escura em relação aos outros, foi observado o menor valor de transmitância, independente do grau de pureza do cristal, quando comparado aos cristais purificados da Merck.

A transmitância óptica de todas as fatias do cristal de TlBr cai a zero para comprimentos de onda abaixo de 435 nm. O comportamento da transmitância óptica para a maioria dos cristais, demonstrado nas Figuras 23 a 24, é semelhante ao obtido na literatura⁽⁴⁴⁾, para um filme de TlBr com 0,2 mm de espessura. Entretanto, melhores valores de transmitância foram encontrados para os cristais desenvolvidos, principalmente provenientes do sal de Merck. O valor máximo de transmitância encontrado pelos autores na literatura foi de apenas 23%.

5.4.4 – Valor da energia da banda proibida

O valor da energia de banda proibida (E_g) pode ser determinado por inferência aos resultados da análise de transmitância óptica do cristal. O valor da largura da E_g é um parâmetro indicativo para uma escolha preliminar de um material semicondutor. Ele determina parâmetros que influenciam no desempenho do detector, tais como mobilidade dos portadores de carga que varia inversamente com a largura da banda proibida e a resistividade que aumenta com E_g ⁽⁵⁹⁾.

Com os valores obtidos da transmitância óptica (Figuras 27 a 29) determinou-se a energia da banda proibida (E_g) para as amostras preparadas do TlBr, utilizando as equações 2 a 5. Na Figura 30 é apresentada a curva característica da dependência do coeficiente de absorção (α^2) de um cristal estudado (M50) em função do valor de energia de banda proibida. Na Tabela 4 são ilustrados os valores de transmitância observados e da energia da largura da banda proibida calculados para cada cristal.

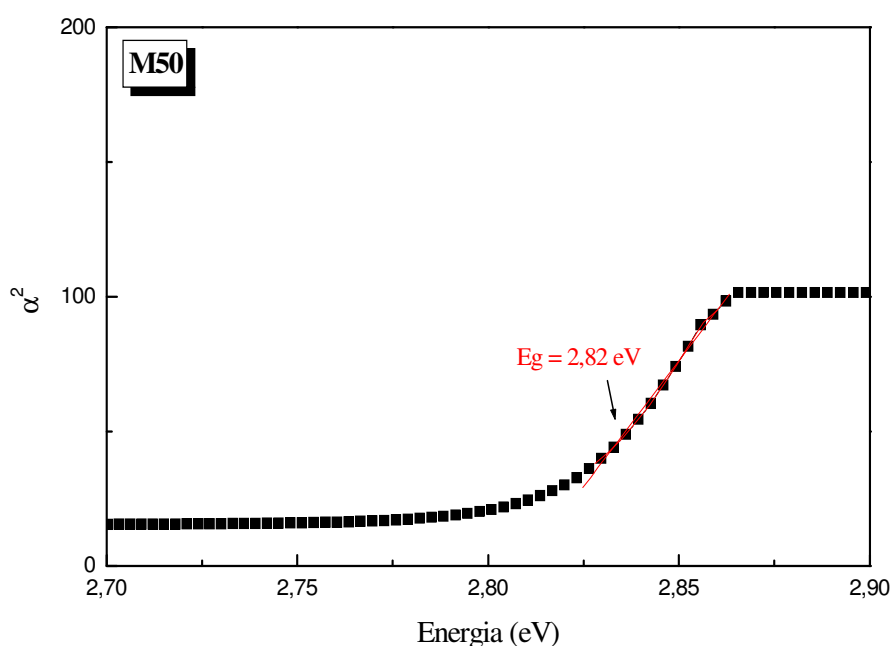


Figura 30 – Dependência de coeficiente de absorção (α^2) em função do valor da energia da largura da banda proibida.

Tabela 4 – Valores de transmitância e de energia de banda proibida (E_g) para os cristais obtidos.

Cristal	Transmitância (%)	E_g (eV)
<i>M0</i>	16	2,78
<i>M20</i>	35	2,80
<i>M3x</i>	52	2,82
<i>M50</i>	60	2,82
<i>A0</i>	13	2,76
<i>A2</i>	46	2,81
<i>AA25-3</i>	23	2,80
<i>AA3x</i>	26	2,80
<i>AA30</i>	35	2,81

Como pode ser observado na Tabela 4, não houve variações significativas nos valores encontrados para o E_g . O valor determinado foi de $(2,75 \pm 0,3)$ eV, estando próximo ao valor teórico de 2,68 eV, correspondente a 463 nm. Este resultado demonstrou que os detectores preparados neste trabalho apresentaram valores de E_g altos, necessários para obter boa resposta à detecção a temperatura ambiente. Testes demonstraram que todas

as amostras preparadas como detectores, independentemente do grau de transmitância, apresentaram alta resistividade e detectaram a radiação gama com diferentes desempenhos. Desta forma, os valores encontrados de E_g para os detectores desenvolvidos demonstraram a sua utilização como detectores de radiação à temperatura ambiente. Em adição, a energia da banda proibida correspondente a uma fotosensibilidade na região de aproximadamente 460 nm, possibilita o uso alternativo destes cristais como fotodetector para detecção da cintilação.

5.5 – Avaliação da resposta dos cristais de TlBr como detectores de radiação

5.5.1 – Medidas de corrente em função da tensão aplicada ao detector

Medidas de corrente de fuga nos detectores preparados dos diferentes cristais obtidos foram realizadas para determinação da resistividade. Para todos os detectores estudados o comportamento foi ôhmico e as curvas foram simétricas, qualquer que fosse a tensão aplicada. Na Figura 31 é apresentada a resposta da corrente de fuga em função da tensão aplicada em dois detectores provenientes dos cristais M50 (0,3 mm) e AA25-3 (0,35 mm).

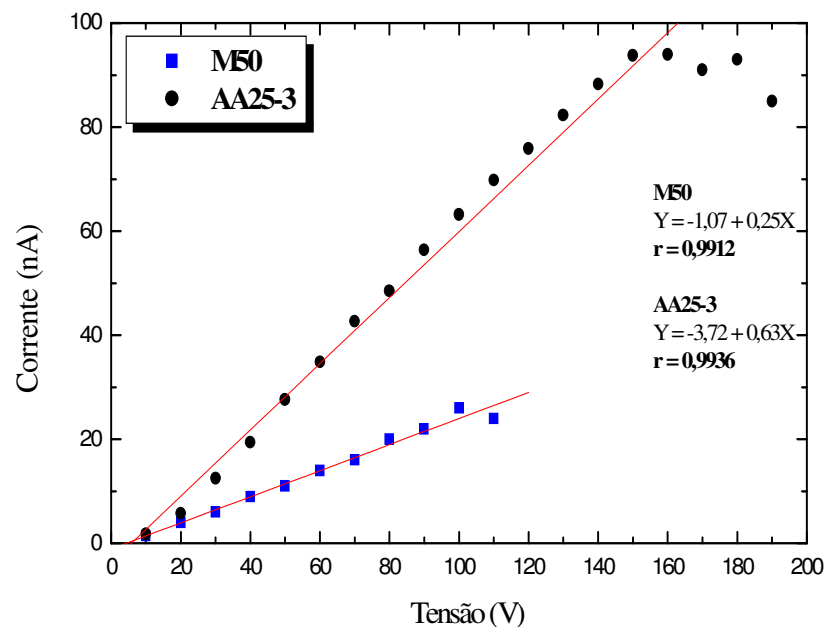


Figura 31 – Corrente versus tensão para detectores provenientes dos cristais AA25-3 e M50.

Como pode ser observado na Figura 31, com o detector fabricado do cristal M50 foi possível aplicar uma tensão máxima de 100 V. Acima deste valor o detector apresentou transientes de corrente que tornaram o ruído extremamente elevado. Com o detector proveniente do cristal AA25-3 as flutuações devido a estes transientes iniciaram-se a partir de 150 V. A resistividade de todos os detectores analisados está estimada entre 10^{10} a 10^{11} Ωcm ; dentro do intervalo descrito na literatura de 10^{10} Ωcm a 10^{12} Ωcm (5,8,16,18,53).

Também foram levantadas curvas do detector M50 a temperaturas ambiente e reduzida, Figura 32. Essa medida foi realizada com o intuito de avaliar o comportamento da corrente de fuga do detector a baixa temperatura.

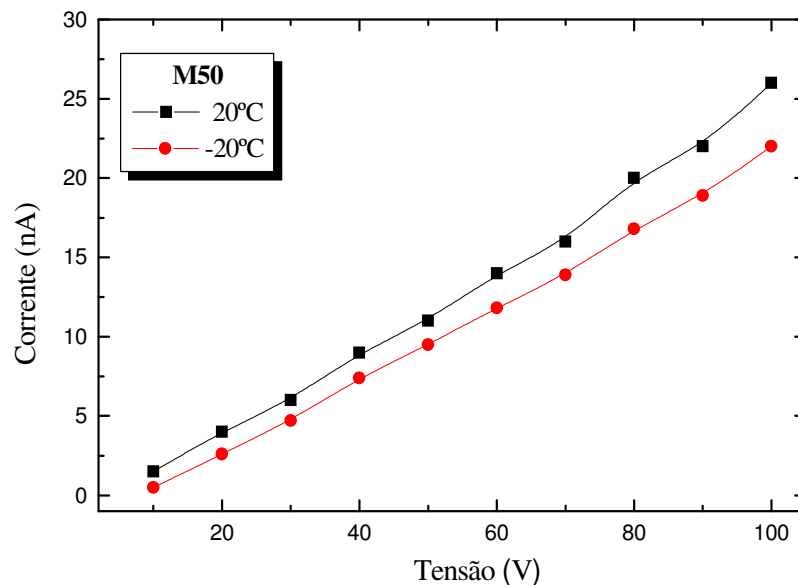


Figura 32 – Corrente versus tensão para um detector proveniente do cristal M50 (0,3 mm) em duas temperaturas.

Utilizando os valores das curvas apresentadas na Figura 32, foram encontradas resistividades de aproximadamente 4×10^{10} $\Omega\text{ cm}$. A uma tensão de 100 V, a corrente de fuga foi de ~ 26 nA a temperatura ambiente e de ~ 20 nA à -20°C . Isso demonstra que a redução desta corrente não foi tão significativa a temperaturas mais baixas, indicando a viabilidade do seu uso à temperatura ambiente.

5.5.2 - Resposta à radiação

5.5.2.1 – A temperatura ambiente

No estudo do cristal de TlBr preparados como detectores de radiação, estes apresentaram diferentes desempenhos na resposta à radiação. Os resultados de resolução variaram muito para cada detector, sendo que alguns não apresentaram nenhuma espectrometria, principalmente para aqueles preparados sem polimento e tratamento químico. De um modo geral, os detectores apresentam boa detecção para raios gama com energia de 29 a 662 keV.

A seguir serão correlacionados alguns fatores, como grau de pureza, procedência do sal comercial e qualidade da superfície cristalina, em relação ao desempenho espectrométrico dos detectores desenvolvidos neste trabalho.

5.5.2.1.1 – Em relação ao grau de pureza do cristal

A influência das impurezas traços no cristal de TlBr na resposta à radiação foi avaliada pela comparação dos resultados espectrométricos dos cristais M0, M3x, M20 e M50 crescidos utilizando um sal da mesma procedência (Merck). Todos os detectores passaram previamente por polimento, tratamentos químico e térmico. A resposta do sistema detector foi avaliada utilizando os seguintes emissores gama: ^{241}Am (59 keV) e ^{133}Ba (80 e 355 keV).

Os detectores preparados do cristal M0, ou seja, sem purificação prévia, detectaram as radiações gama de energias de 59 keV do ^{241}Am e 80 keV do ^{133}Ba a baixas tensões (20 V), mas não conseguiram resolver apropriadamente os fotopicos correspondentes. Para tensões acima de 150V, apresentaram muitos “*spikes*” e, conseqüentemente ruídos altos, mascarando o sinal do detector. A resolução medida para esses detectores foi muito baixa, da ordem de 86% para 59,5 keV do ^{241}Am . Para os detectores fabricados do cristal M3x (crescido por 3 vezes no forno de Bridgman), eles conseguiram resolver as energias de 59,5 keV e 80 keV a uma tensão máxima de 100V e foi observada uma melhora na resolução, da ordem de 40%.

Na Figura 33 são apresentados os resultados da espectrometria gama para um detector de TlBr, do cristal M20 (20 passos de purificação) enquanto na Figura 34 são ilustrados os resultados para um detector de TlBr, do cristal M50 (50 passos de purificação). Essas medidas foram realizadas com tensão de 200 V e constante de tempo do amplificador de 10 μ s.

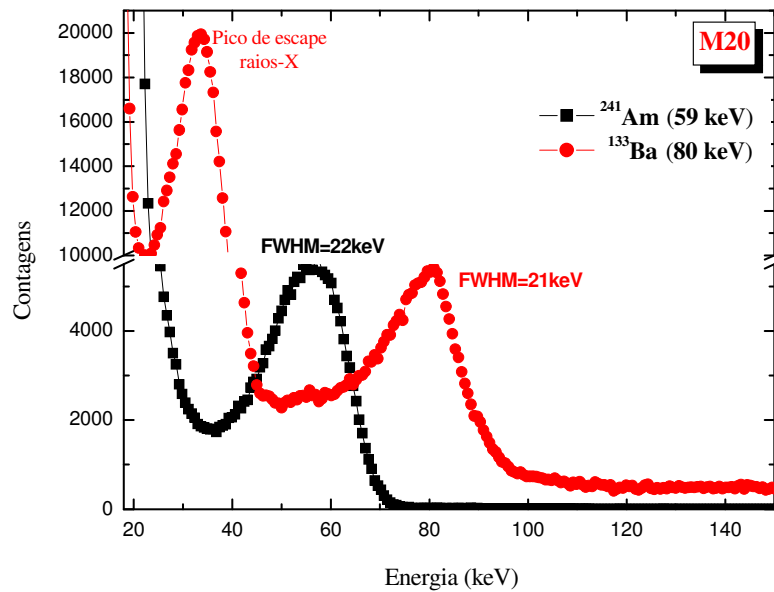


Figura 33 - Espectros de energia para a radiação do ^{241}Am e ^{133}Ba com o detector obtido do cristal M20 (11 mm X 8 mm X 0,3 mm).

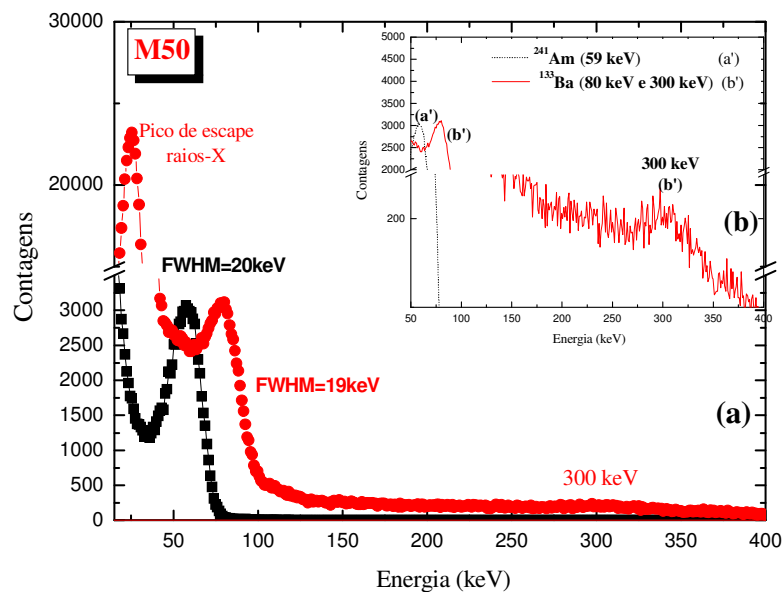


Figura 34– Espectros de energia para a radiação do ^{241}Am (59,5 keV) e ^{133}Ba (80 e 300 keV) com o detector obtido do cristal M50 (11 mm X 7 mm X 0,4 mm) (a) e região de energia mais alta do ^{133}Ba expandida (b).

Significativa melhora foi observada nas resoluções nos dois detectores. Como pode ser observado das Figuras 33 e 34, os fotopicos das diferentes energias das fontes utilizadas podem ser nitidamente observados, inclusive o pico de escape do ^{133}Ba que também foi resolvido pelos detectores. A resolução do detector M20 para as energias de 59,5 keV e 80 keV foi de 37% e 25%, respectivamente. Com o detector M50 foi de 33% e 23% para as mesmas energias sugerindo uma pequena melhora na resolução quando comparado ao detector M20. O fotopico da energia de 80 keV do ^{133}Ba não tão bem definido quanto o do ^{241}Am (59 keV), no detector M50, deve ser em decorrência da interferência do espalhamento Compton gerado pelo gama de 300 keV, também emitida por este radionuclídeo (Fig. 34b).

Uma considerável melhora na resolução foi observada nos espectros dos detectores provenientes dos cristais M20 e M50 quando comparado aos detectores M0 e M3x. Também foi verificada uma pequena diferença nas resoluções entre os espectros dos detectores M20 e M50. Estes resultados podem ser atribuídos à acentuada diminuição das impurezas entre o sal e os materiais purificados e a pequena redução da concentração da impureza entre o cristal M20 e M50, como mostrado na Figura 19 (item 5.4.1).

Estes resultados demonstram a importância da pureza do cristal de TlBr para sua aplicação como detector de radiação. A resolução do detector é influenciada pelo armadilhamento dos portadores de cargas devido a impurezas presentes no cristal. Isso sugere que purificações adicionais são efetivas para melhorar a resolução de um detector.

5.5.2.1.2 – Em relação à procedência do sal comercial

Após aprimoramentos realizados na preparação do contacto ôhmico, na superfície do cristal e no sistema de medidas, um detector de cristal M50 de 0,3 mm de espessura preparado com contactos de ouro e grafite foi avaliado para comparação com os resultados obtidos em cristais de diferentes procedências. Na Figura 35 é ilustrado o espectro em energia obtido com o detector M50 para o ^{241}Am , ^{133}Ba e ^{57}Co . Foi utilizada uma tensão de 200 V e constante de tempo do amplificador de 10 μs . Resoluções em energia de 14 keV (24%), 17 keV (21%) e 23 keV (19%) foram obtidas para as energias de 59,5, 80 e 122 keV, respectivamente. Essas resoluções foram as melhores obtidas para os detectores provenientes do sal da Merck.

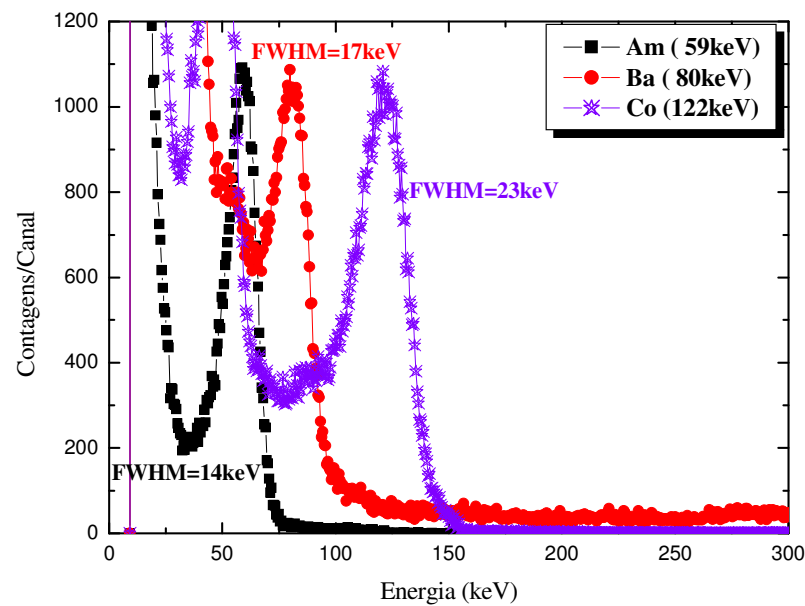


Figura 35 - Espectros obtidos de um detector de TlBr (M50) de 0,3 mm de espessura e à temperatura ambiente.

Na Figura 36 são ilustrados os resultados da espectrometria gama com o detector de TlBr (10 mm X 10 mm X 0,28 mm), do cristal AA25-3, com tensão de 200 V e constante de tempo de 10 μ s. Esse detector apresentou melhor resposta a radiação e conseqüentemente resolução energética superior ao detector obtido do sal da Merck. Resoluções em energia de 10 keV (16%), 12 keV (15%) e 12 keV (10%) foram obtidas para as energias de 59,5, 80 e 122 keV, respectivamente. Como alguns cristais, como o AA25-3, foram obtidos depois da análise de impureza realizada pela técnica de ICP (Cap. 5.4.1.), este ainda não foi analisado e está sendo aguardada sua análise. Apesar do cristal AA25-3 ter passado por menor quantidade de passos de fusão zonal comparado ao cristal M50, ele provém de um sal com maior grau de pureza (99,999%) e ainda foi repurificado no forno de crescimento. Assim, pelos resultados obtidos, pode-se sugerir que o cristal AA25-3 deve apresentar menor concentração de impurezas do que o cristal M50. Esta suposição será verificada em trabalhos posteriores, determinando as concentrações das impurezas presentes nos cristais obtidos.

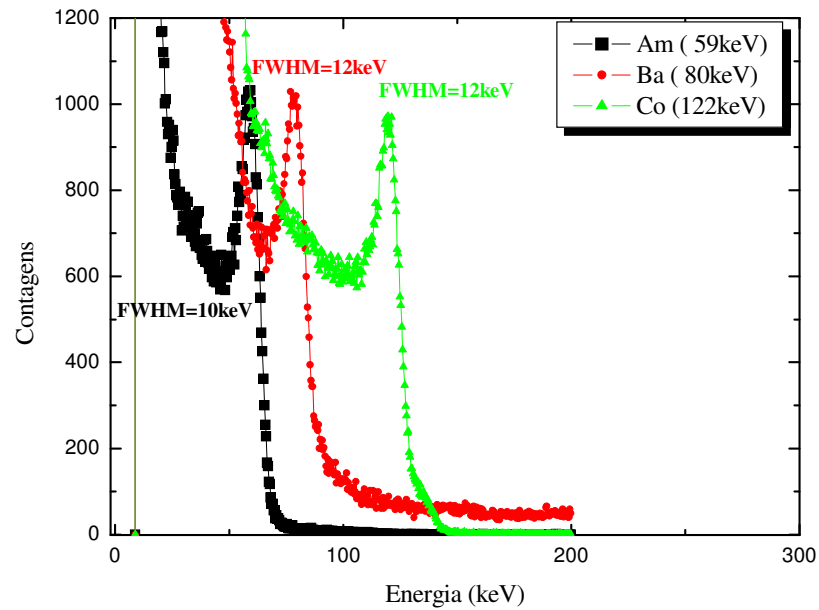


Figura 36 - Espectros obtidos com um detector de TlBr (AA25-3) de 0,28 mm de espessura e a temperatura ambiente.

Na Figura 37 são ilustrados os resultados da espectrometria gama com o detector de TlBr com 0,43mm de espessura, do cristal AA25-3, com tensão de 100 V e constante de tempo de 10 μ s. O uso de fatia mais espessa possibilitou medir radiações de energias mais altas, como 355 keV de ^{133}Ba , 511 keV de ^{24}Na e 662 keV do ^{137}Cs .

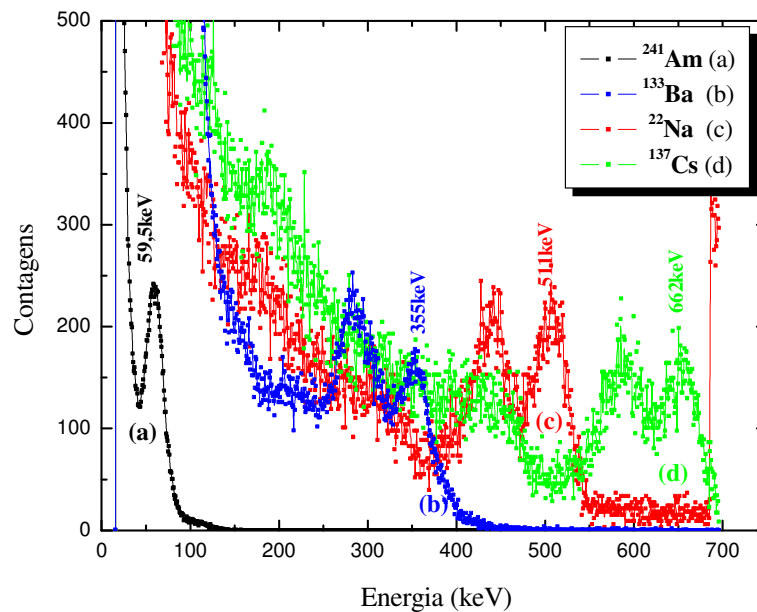


Figura 37 - Espectros obtidos com um detector de TlBr (AA25-3) de 0,43 mm de espessura e a temperatura ambiente. Os primeiros picos de cada espectro referem-se ao pico de escape do fotopico correspondente.

Resoluções em energia de 18,5 keV (31%), 28,5 keV (8%), 31 keV (6%) e 36,5 keV (5,5%) foram obtidas para as energias de 59,5, 355, 511 e 662 keV, respectivamente. Os resultados para as energias de 511 e 662 keV obtidos para este detector foram superiores aos encontrados por outros autores ⁽⁶⁰⁾.

Nos espectros obtidos com o TlBr normalmente é observado a presença de picos de escape. Como pode ser observado na Figura 37 os fotopicos correspondentes a energias de 59,5; 355; 511 e 662 keV são claramente identificados. Na Figura 37 pode-se também observar nitidamente picos de escape próximo aos fotopicos característicos das fontes utilizadas para as energias mais altas. Estes picos são originados a partir de raios-X da camada K dos átomos de Tl escapando do volume ativo do detector. Eles são provenientes do átomo de Tl devido a sua energia de ligação de elétrons da camada K ser muito maior (86keV) do que para os átomos de Br (3,5 keV) ⁽¹²⁾. Em adição, as alturas dos picos de escape são comparáveis aos picos principais porque o volume do detector não foi o suficiente para total absorção dos fótons. A relação sinal-ruído para o pico principal poderia ser melhorada pelo aumento do volume do detector. Entretanto, medidas realizadas em detectores com maior espessura não apresentaram resultados mais satisfatórios devido à baixa mobilidade dos portadores de carga nos detectores de TlBr.

Por meio das linhas principais dos emissores gama identificados nos espectros das Figuras 36 e 37 foram construídas curvas de calibração em energia do sistema, apresentadas nas Figuras 38 e 39, que evidencia a linearidade do sistema de detecção.

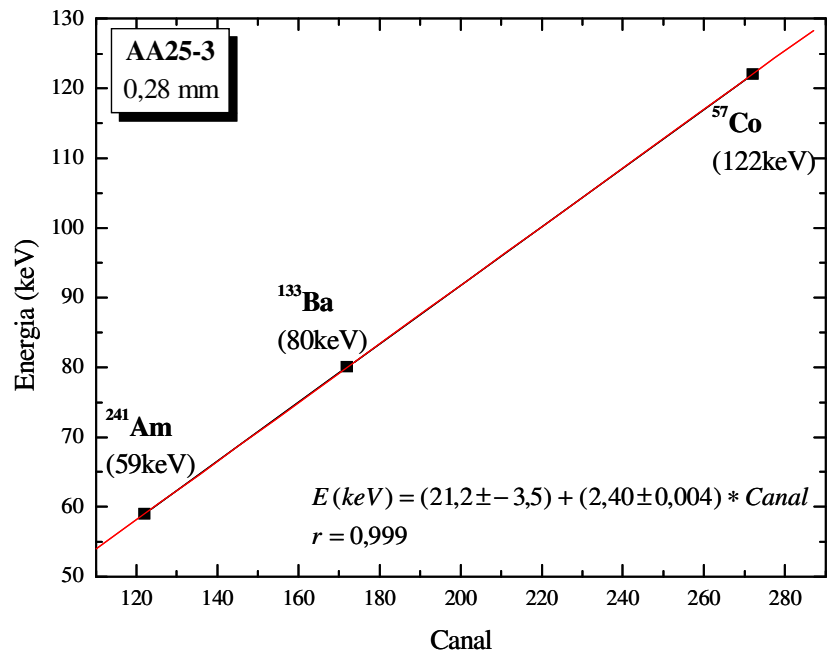


Figura 38 – Curva de linearidade de resposta do sistema de detecção para as energias do ^{241}Am , ^{133}Ba e ^{57}Co .

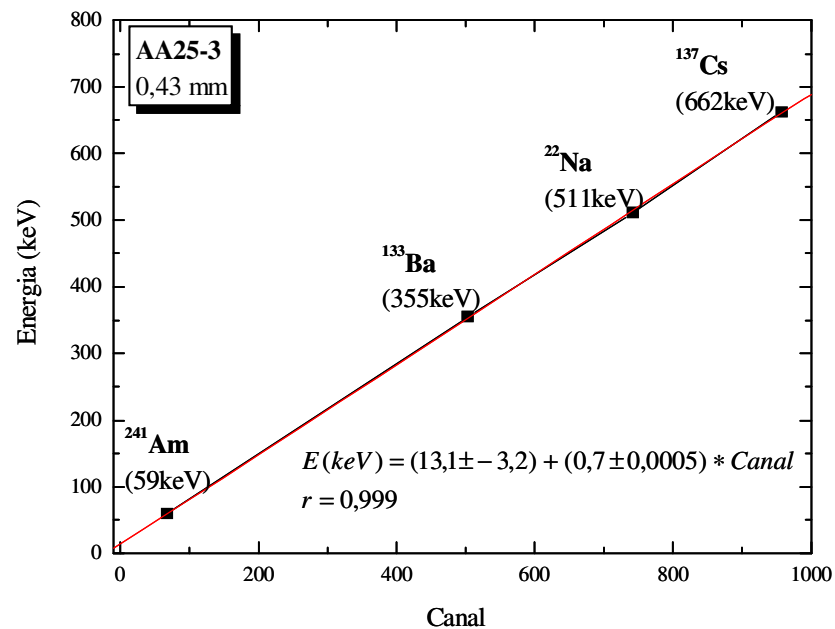


Figura 39 – Curva de linearidade de resposta do sistema de detecção para as energias do ^{241}Am , ^{133}Ba , ^{22}Na e ^{137}Cs .

Na Figura 40 é ilustrada a espectrometria gama para a energia do ^{133}Ba (80keV), com o detector AA25-3 (0,28 mm de espessura), com tensão de 100 V e

constante de tempo de 10 μ s. Nessa medida também foi verificada a resolução do pulsador para observar a influência da eletrônica na resposta dos detectores. Com auxílio de um pulsador foi calculada a resolução intrínseca dos detectores desenvolvidos. A resolução intrínseca é calculada pela equação⁽³³⁾:

Resolução Intrínseca = $\sqrt{(\text{Resolução Bruta})^2 - (\text{Resolução Pulsador})^2}$. Foi observado que a resolução bruta deste detector é de 12keV (15%) enquanto que sua resolução intrínseca é de 10keV (13%), para o ^{133}Ba , demonstrando que não há considerável interferência da eletrônica associada.

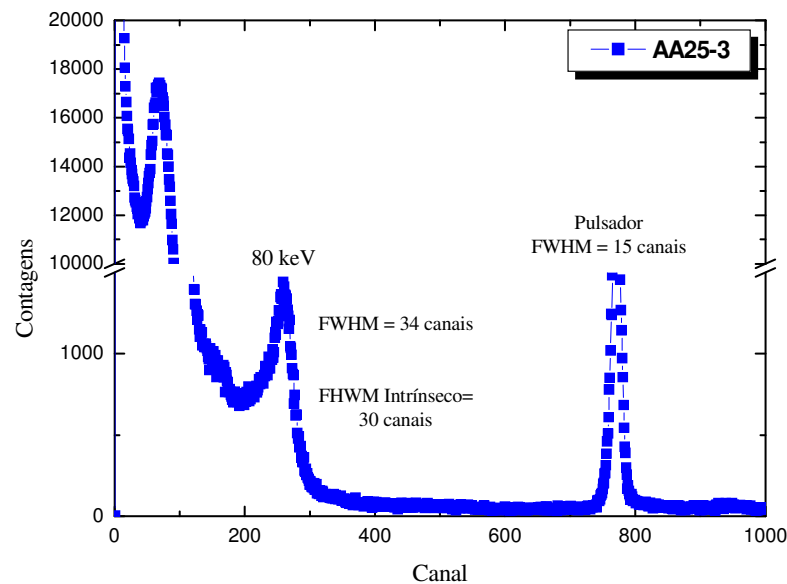


Figura 40 - Espectro de energia para a radiação do ^{133}Ba obtido de um detector de TlBr (AA25-3) de 0,28 mm de espessura e a temperatura ambiente.

O detector obtido do cristal AA30, também proveniente do sal de Alfa Aesar, apresentou resolução energética mais baixa comparada a do cristal AA25-3. A resolução do detector AA30 para a energia de 59,5 keV foi de 50% enquanto que com o detector AA25-3 foi de 16%.

Os detectores preparados dos cristais A0 e A2, provenientes dos sais da Aldrich de 99,999% e 99,0%, respectivamente, também foram avaliados. Entretanto, estes não apresentaram resultados espectrométricos satisfatórios ou comparáveis aos cristais provenientes do sal da Merck e Alfa Aesar. Isso se deve possivelmente ao fato que o cristal A0 não sofreu purificação prévia antes da obtenção do cristal e o cristal A2 não teve grau

de pureza suficiente para esse propósito. As dificuldades tecnológicas encontradas na purificação do sal desta procedência foi também encontrada no sal de PbI_2 utilizado no desenvolvimento do trabalho de Mestrado, o qual é um semicondutor com características similares ao TlBr. Fornaro et al. ⁽⁶¹⁾ atribuem essa diferença de comportamento nos sais de PbI_2 , de diferentes procedências, a decomposição do sal nos processos de fusão, a qual pode ser influenciada pela pureza total do produto, pela presença de alguma impureza ou por excesso do halogênio deste composto.

Os melhores resultados obtidos utilizando os cristais AA25-3 e M50, quando comparado aos outros detectores provenientes dos mesmos fornecedores (M0, M20, M3x, AA30), confirma a importância da pureza do detector de radiação. No entanto, outras limitações para alcançar bons valores de resolução, como já mencionadas, podem também ser causada por defeitos estruturais ocasionados durante o crescimento e corte do cristal e nos processos de fabricação, como na preparação dos contactos ôhmicos.

5.5.2.1.3 – Em relação à qualidade da superfície cristalina

Um estudo da influência dos tratamentos mecânico e químico na superfície das fatias cristalinas foi realizado utilizando todas as fatias avaliadas dos cristais M20 e M50 descritos no item 5.4.2. Essas fatias (0,3 mm de espessura) foram preparadas como detectores de radiação e analisadas quanto ao seu desempenho nos resultados de altura de pulso e resolução. Os valores de altura de pulso e resolução para os detectores fabricados do cristal M50 são apresentados na Figura 41 e Tabela 5.

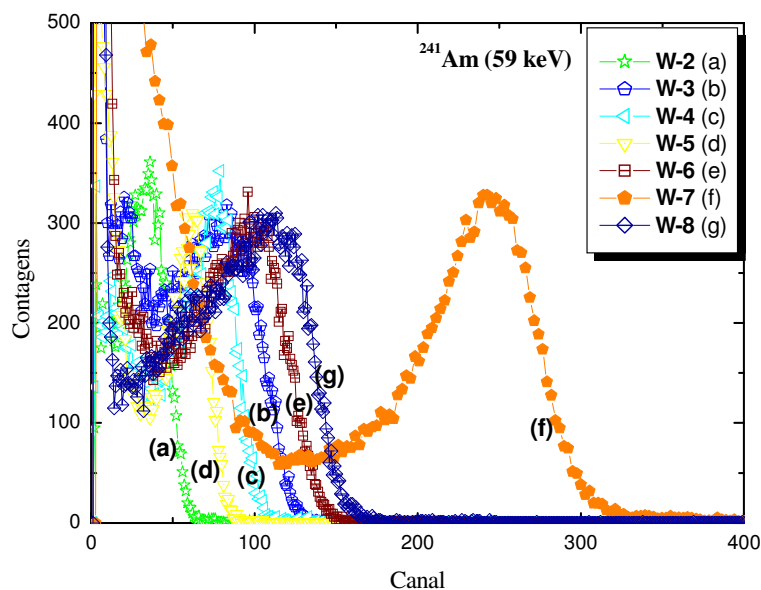


Figura 41 - Espectros do ^{241}Am obtido utilizando 8 detectores preparados por diferentes procedimentos.

Tabela 5 - Valores de altura de pulso e resolução para 8 detectores preparados do cristal M50. Incerteza experimental da resolução é 15%.

Detector	Altura de Pulso	Resolução (%)
W-1	----	----
W-2	36	66
W-3	79	54
W-4	78	33
W-5	73	27
W-6	100	45
W-7	245	23
W-8	110	44

Como pode ser visto na Figura 41 e Tabela 5 o melhor desempenho foi apresentado pelo detector preparado com a fatia W-7 que passou por polimento, tratamento químico e tratamento térmico por 5 dias. Resultados semelhantes foram encontrados para o cristal M20. As resoluções para os detectores W-7 dos cristais M20 e M50 foram de 26% (FWHM=15,5 keV) e de 23% (FWHM=13,7 keV), respectivamente, para energia de 59,5 keV. As outras fatias destes detectores, preparados com diferentes tratamentos mecânico e químico, apresentaram resolução variando de 27 a 66%, sendo que para as amostras que não passaram por polimento e tratamento químico (W-1) foi observada somente resposta à radiação, mas nenhum fotopico foi formado no seus espectros.

Esse estudo mostrou que uma melhoria no desempenho dos detectores pode ser alcançada otimizando o tratamento mecânico, por meio das investigações das propriedades estruturais e superficiais. Uma redução no ruído eletrônico do sistema de detecção também foi observada com o aprimoramento no tratamento da superfície do cristal. Adicionalmente, devido a baixa dureza do TlBr, cuidados nos procedimentos de fabricação devem ser realizados no intuito de prevenir defeitos induzidos na fabricação desses detectores.

Os resultados acima apresentados foram publicados em 2005⁽⁴⁾, na qual se avaliou a importância do estudo da qualidade das superfícies e conseqüentes danos que possam influenciar na resposta de uma fatia preparada como detector. Com este estudo foi possível correlacionar a qualidade das superfícies dos cristais de TlBr em função da sua resposta como espectrômetro de radiação gama. Desde 2004⁽⁵⁰⁻⁵³⁾, são encontrados alguns estudos para caracterizar as diversas variáveis que podem afetar a uniformidade da superfície das fatias cristalinas, assim como se os defeitos estruturais limitam o desempenho do detector de TlBr tanto quanto as impurezas presentes no material.

Na literatura, são encontrados diferentes valores de resolução para os cristais de TlBr, devido aos parâmetros intrínsecos e extrínsecos que afetam a qualidade dos cristais semicondutores para aplicação como detectores de radiação. É também conhecida a dificuldade de obter cristais semicondutores com resolução energética reprodutível. Para os cristais semicondutores de CdTe, que possuem propriedades semelhantes do TlBr e já são disponíveis no mercado internacional, os preços variam substancialmente de acordo com a resolução do cristal.

5.5.2.1.4 – Eficiência de coleção dos portadores de cargas

Para avaliar a eficiência da coleção de portadores de carga nos detectores desenvolvidos foram realizadas medidas utilizando a dependência da tensão aplicada em relação à altura de pulso usando uma fonte alfa de ²⁴¹Am (5,48 MeV). A partícula alfa com essa energia alcança aproximadamente 0,03 mm no cristal de TlBr, isto é, eles já são absorvidos na região próxima a superfície do detector⁽⁸⁾. A eficiência da coleção de cargas com o detector com 0,3 mm de espessura (M50) e com 0,28 mm de espessura (AA25-3) a

temperatura ambiente é mostrada na Figura 42, comparado com a eficiência máxima teórica e pelo resultado obtido por Hitomi et al.⁽⁸⁾.

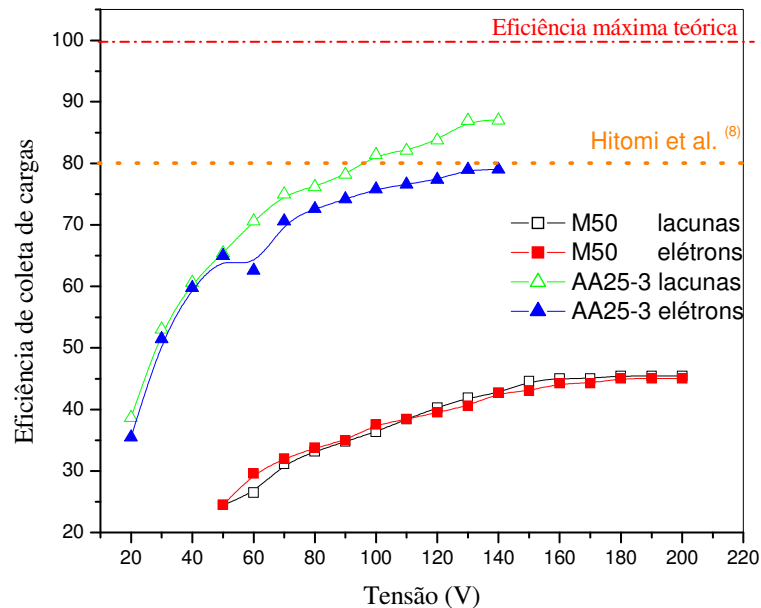


Figura 42 – Eficiência de coleta de cargas em função da tensão para os detectores M50 (0,3 mm) e AA25-3 (0,28 mm).

Como pode ser observado na Figura 42, a eficiência de coleta de lacunas e elétrons formados pela radiação nos detectores provenientes do detector M50 é da ordem de 40% enquanto que para o AA25-3 está entre 80 e 87%. Hitomi et al.⁽⁸⁾ encontraram um valor da ordem de 80%, similar ao valor obtido com o detector AA25-3.

Por meio dos resultados obtidos na Figura 42 foi possível estimar o produto mobilidade por tempo de vida ($\mu\tau$) dos portadores de carga nesse cristal. O produto $\mu\tau$ foi calculado utilizando a equação de Hecht's: $\frac{H}{H_0} = \frac{\mu\tau V}{d^2} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-d^2}{\mu\tau V}\right) \right\}$, sendo que H = altura de pulso do fotopico, H_0 = altura de pulso que seria obtida se o detector fosse 100% eficiente, V = tensão aplicada e d = espessura da amostra^(5,8,17,23). Os valores do $\mu\tau$ estimados para os detectores AA25-3 e M50 foram da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ para elétrons e lacunas. Os valores encontrados para lacunas está de acordo com a literatura^(5, 8, 23), enquanto que para elétrons está uma ordem de magnitude maior quando comparado com Hitomi et al.⁽⁸⁾.

5.5.2.1.5 – Estabilidade dos detectores

A instabilidade dos detectores de TlBr, que é uma degradação gradual na resolução dos detectores que ocorre em um período de diversas horas após aplicação da tensão, é mencionado na literatura ^(5,6,17,40). Essa não estabilidade na resolução em energia pode ser atribuído ao fenômeno de polarização que em detectores semicondutores é geralmente dependente do tempo.

Assim, foi importante acompanhar o desempenho dos detectores sob diversas horas de constante operação e irradiação à temperatura ambiente. Para avaliar essa característica foi realizado um estudo da estabilidade utilizando detectores provenientes dos cristais M50 e AA25-3. Para um detector de 0,3 mm de espessura, proveniente do cristal M50, a estabilidade foi verificada pela mudança temporal da posição do pico e resolução em energia. O detector foi operado sob tensão de 100 V e constante de tempo de 10 μ s, Figura 43.

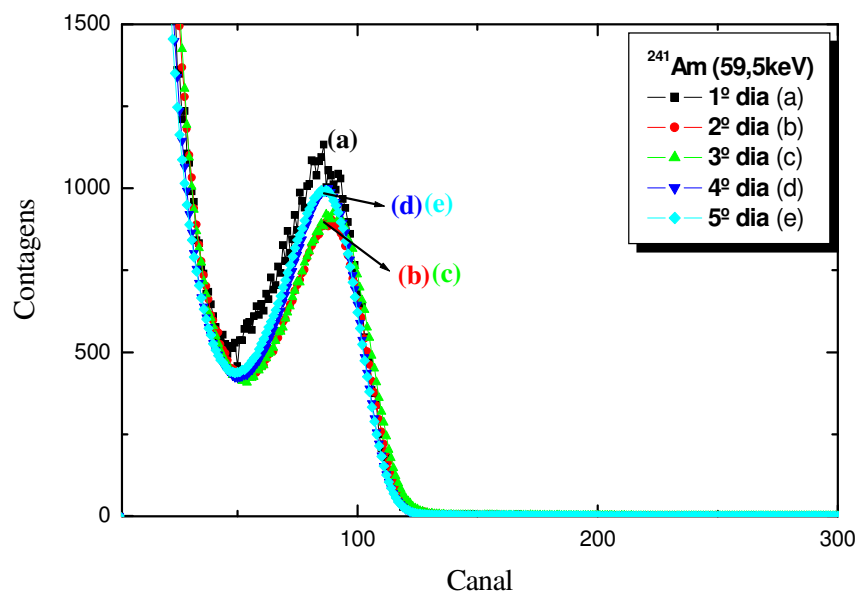


Figura 43 – Estudo de estabilidade do detector M50 (0,3 mm) para energia de 59,5 keV durante 5 dias.

Como pode ser observado na Figura 43, o detector apresentou uma resposta relativamente constante durante 5 dias de operação ininterruptos. O teste foi mantido nas

mesmas condições por outro período de 5 dias para verificar a reprodutibilidade, conforme Figura 44.

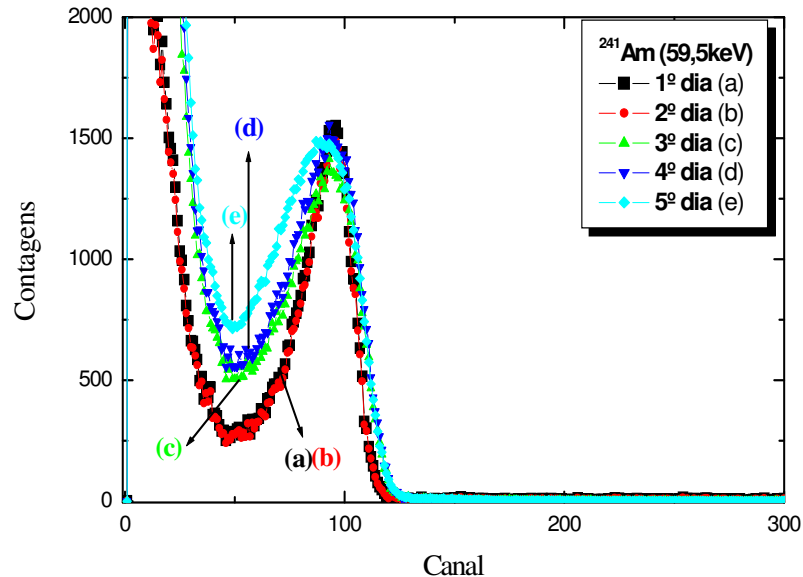


Figura 44 – Estudo de estabilidade do detector M50 (0,3 mm) para energia de 59,5 keV por mais 5 dias.

Durante o 2º período de operação o detector mostrou uma degradação maior da resposta em função do tempo, deteriorando a resolução em energia com o passar do tempo. Segundo o resultado do tempo de estabilidade para este detector, apresentado na Figura 43, sugere que ele pode operar estavelmente por um período de 120hs ou 5 dias, mantendo o valor da resolução constante.

O mesmo estudo de estabilidade foi realizado para detectores provenientes do cristal AA25-3. Nas Figuras 45 e 46 são ilustradas as respostas à radiação para dois detectores também excitados com 59,5 keV. A Figura 45 ilustra o estudo da estabilidade para um detector de 0,5 mm de espessura operado a uma tensão de 150 V e constante de tempo de 10 μ s, enquanto na Figura 46 é apresentada a resposta do detector de 0,43 mm de espessura, operado a uma constante de tempo de 10 μ s e tensão de 100 V.

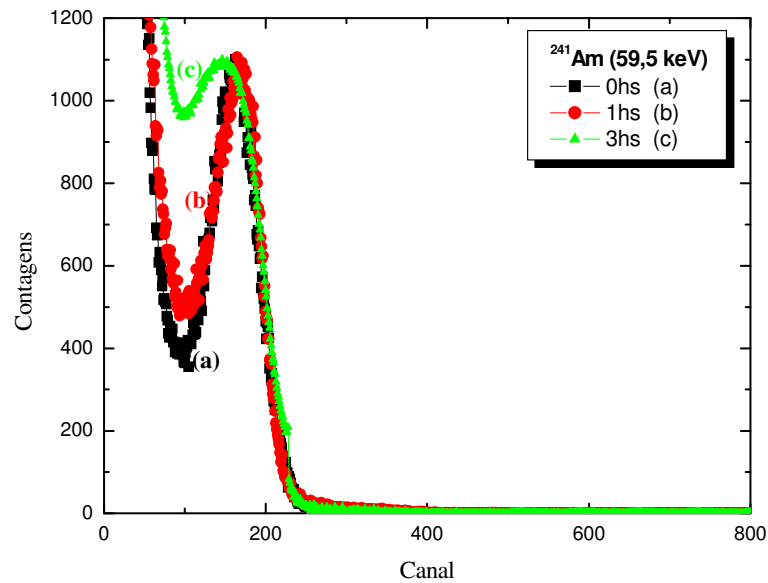


Figura 45 – Estudo de estabilidade do detector AA25-3 (0,5 mm) para energia de 59,5 keV.

O resultado do primeiro detector, apresentado na Figura 45, mostrou que ele permaneceu estável por um período de apenas 1h, com mudança na posição do pico e considerável degradação da resolução. Devido a não estabilidade apresentada por este detector, foi realizado um novo estudo com outro detector obtido do mesmo cristal, o qual está apresentada na Figura 46.

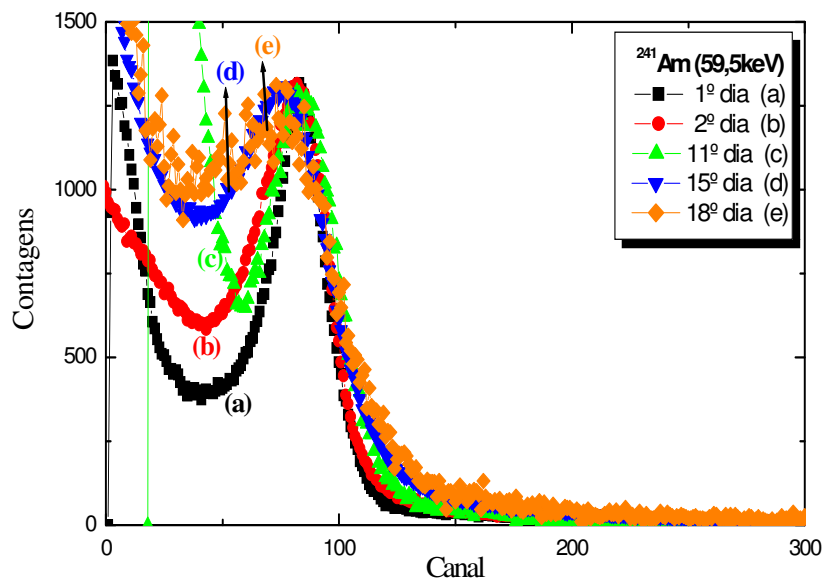


Figura 46 – Estudo de estabilidade do detector AA25-3 (0,43 mm) para energia de 59,5 keV.

Como pode ser observada na Figura 46, a posição do fotopico permaneceu praticamente constante por onze dias, indicando que o fenômeno da polarização foi menor comparado aquele demonstrada pelo outro detector do mesmo cristal (Fig. 45). No entanto, para este estudo as medidas não foram realizadas continuamente com tensão de 100V. A tensão aplicada durante o período de trabalho foi de 100V, mas entre um período e outro foi de 10V, com intuito de diminuir a polarização residual e consequente deterioração do espectro. Com isto foi possível manter a resposta deste detector por um período de até 18 dias antes de ocorrer total degradação da sua resposta.

O efeito de polarização pode ser claramente observado nas Figuras 43 a 46. Os resultados sugerem que esta degradação da resposta dos detectores não é influenciada somente por impurezas presentes no detector ou danos de fabricação. Pôde ser notado que o efeito de polarização nos detectores de TlBr variam muito de detector para detector obtidos do mesmo cristal. É observado na literatura um grande esforço para compreensão deste efeito com o intuito de alcançar estabilidade para os detectores que operam à temperatura ambiente ^(1,6,16,17,60). Contudo, o efeito de polarização em detectores que operam a temperatura ambiente, e conseqüente falta de estabilidade continua sendo um grande desafio. Atualmente mesmo os detectores de CdTe disponíveis no mercado vêm com indicações sobre o período adequado de operação contínua antes que ocorra a polarização durante as aplicações ⁽⁶²⁾. Após um período de inatividade ou após aquecimento vem sendo observado que os detectores podem voltar a seu desempenho inicial. Estudos mais detalhados devem ser realizados para a compreensão e recuperação do desempenho dos detectores.

5.5.2.2 – À temperatura reduzida

A temperatura de um semicondutor afeta diretamente a geração térmica de portadores de carga e, portanto, a corrente de fuga do detector. Com o resfriamento, a corrente e o ruído eletrônico do sistema de detecção são reduzidos o que deve, dentro de certos limites, resultar em melhora na resolução em energia ⁽³⁷⁾. Não era intuito deste trabalho fazer esse tipo de análise, já que o objetivo é o desenvolvimento de detectores com boa resolução energética operando à temperatura ambiente. Entretanto, como recentemente existem diversos trabalhos publicados referente ao detector de TlBr ^(5,16,17,50)

avaliados a baixas temperaturas (até -40°C), algumas análises foram realizadas para comparação com a resolução alcançada pelos detectores desenvolvidos.

Para o estudo da resolução à temperatura reduzida foram utilizados os detectores provenientes dos cristais M20 e M50. As Figuras 47 e 48 ilustram os melhores resultados obtidos para os dois detectores a uma tensão de 100 V e constante de tempo de $10\mu\text{s}$ para as energias de 59,5 e 80 keV.

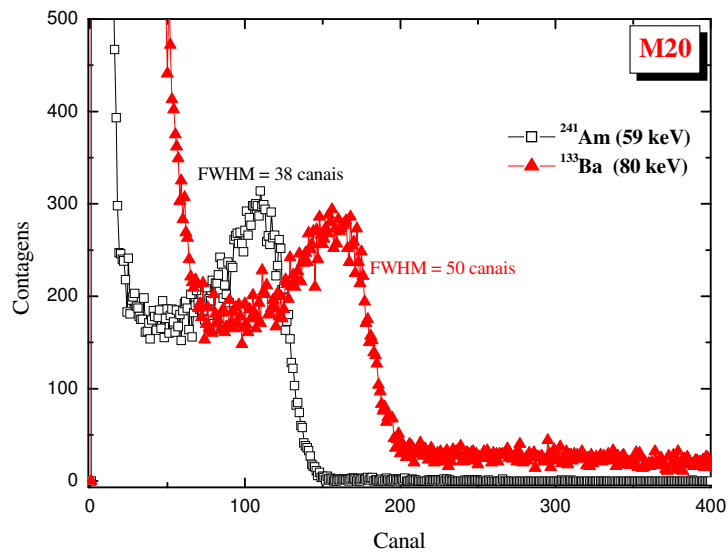


Figura 47 – Espectros de energia para a radiação do ^{241}Am e ^{133}Ba com o detector M20 (espessura de 0,2 mm), a temperatura de -20°C .

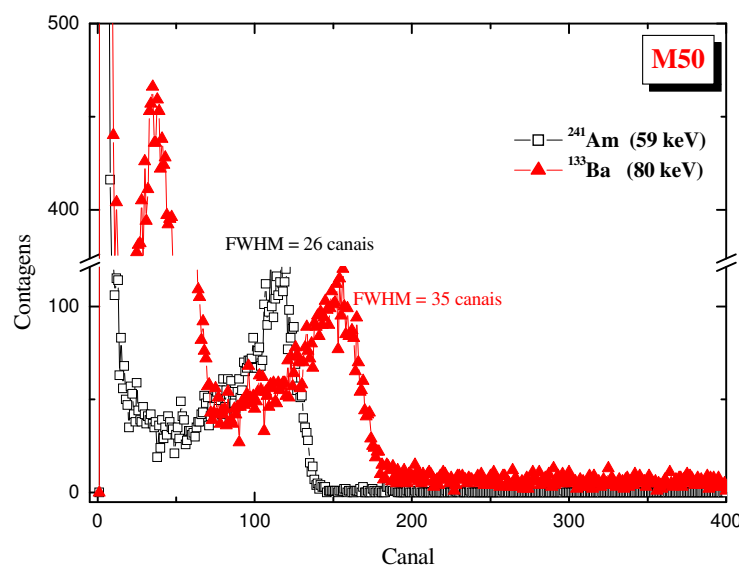


Figura 48 – Espectros de energia para a radiação do ^{241}Am e ^{133}Ba com o detector M50 (espessura de 0,5 mm), a temperatura de -20°C .

A resolução do detector M20 a temperatura reduzida foi de 35% para a energia de 59,5 keV e de 29% para a energia de 80 keV, enquanto a temperatura ambiente foi de 37% e 26%, respectivamente (Fig. 33). Com o detector M50, a resolução à -20°C foi de aproximadamente 22% para a energia de 59,5keV e de 18% para a energia de 80keV e à temperatura ambiente de 33% e de 23%, respectivamente (Fig. 34).

Para comparação dos valores de resolução em energia dos detectores (M50) a temperatura ambiente e a temperatura reduzida, o mesmo detector, apresentado na Figura 35, foi refrigerado para obtenção do seu espectro. O melhor resultado encontrado com esse detector a temperatura de -20°C é mostrado na Figura 49. As mesmas condições de medidas e configuração dos equipamentos foram utilizadas. Resoluções em energia de 13 keV (22%), 15 keV (18%) e 24 keV (19%) foram obtidas para as energias de 59,5, 80 e 122 keV, respectivamente à -20°C . Para temperatura ambiente as resoluções foram de 14 keV (24%), 17 keV (21%) e 23 keV (19%) para as energias de 59,5, 80 e 122 keV, como já mostrado na Figura 35.

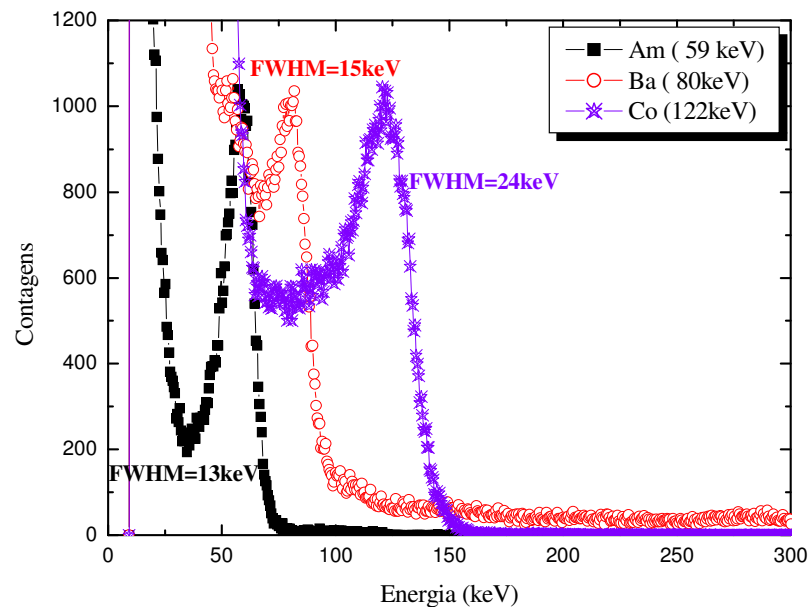


Figura 49 - Espectros obtidos com um detector de TlBr de 0,3 mm de espessura e a temperatura reduzida.

Por meio da observação das Figuras 35 e 49 é possível verificar que nenhuma diferença significativa foi observada na resolução energética tanto em temperatura ambiente quanto na reduzida. Resultado similar foi encontrado por Owens et al. ^(5,16)

quando estudaram o comportamento da resolução em temperaturas diferentes, resfriando um detector planar, como utilizado neste trabalho, à -20°C . Os autores ⁽¹⁶⁾, obtiveram uma resolução de 2,6 keV (4,4%) para a energia de 59,5 keV, enquanto que para temperatura ambiente a resolução foi de 3,3 keV (5.5%). Uma melhora na resolução de um detector de TlBr mensurado à -30°C , comparado aquela obtido à temperatura ambiente, foi encontrada pelos mesmos autores ⁽⁵⁾, somente quando o detector foi pixelizado. Neste experimento, os autores encontraram uma significativa melhora na resolução, de 4 keV (7%) à -30°C enquanto à temperatura ambiente foi de ~ 20 keV (33%). Contudo, esta melhora foi obtida só para um dos 9 “*pixels*” preparado neste detector e, desta forma, esta resolução não é comparável com detectores planares.

5.5.3 – Estudo da viabilidade da utilização dos cristais de TlBr como fotodetector para acoplamento a cintiladores

Devido à sensibilidade observada do detector à luz ambiente foi determinado o intervalo de comprimento de onda no qual o detector de TlBr é fotosensível. Na Figura 50 é ilustrado o espectro obtido no sistema para a medida de fotosensibilidade do detector de TlBr e o espectro de excitação de uma lâmpada incandescente amarela. Como pode ser observado, o detector é sensível na região de 350 nm a aproximadamente 500 nm. Este é o intervalo de comprimento de luminescência da maioria dos cristais cintiladores disponíveis, demonstrando a viabilidade do uso do cristal de TlBr como fotodetector. Este estudo também foi realizado com o auxílio de uma lâmpada de Xe. A maior intensidade também foi verificada em torno de 420-440 nm. Entretanto, não foi possível observar a sensibilidade para os outros comprimentos de onda devido à saturação do detector neste intervalo. Contudo, o intervalo descrito também foi observado por outros autores ⁽⁴²⁾, em que eles verificaram a sensibilidade do detector entre 400 e 440 nm, com máxima eficiência em 420 nm.

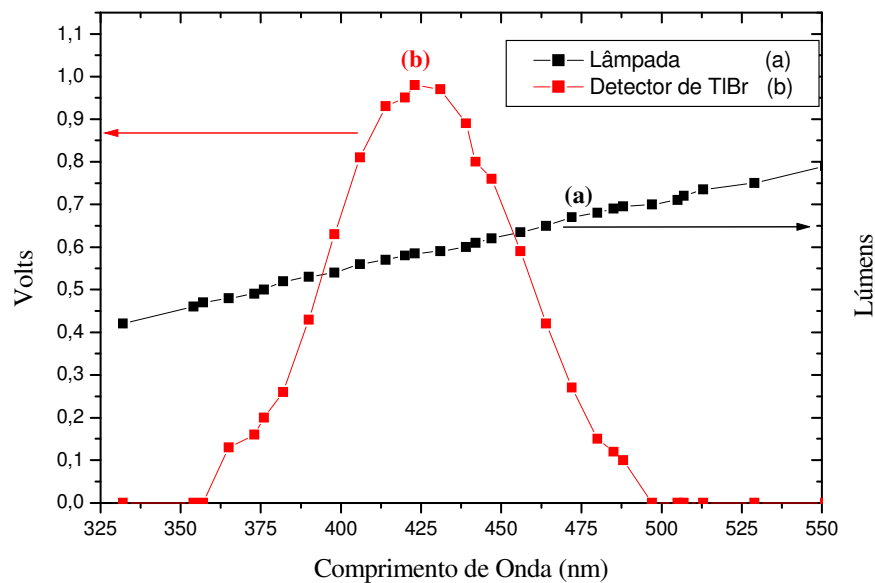


Figura 50 – Espectro de excitação da lâmpada e de fotosensibilidade do detector de TlBr.

Resultados obtidos por meio de testes intensivos demonstraram que o fotodetector de TlBr detectou a cintilação no intervalo de comprimento de onda de eficiência quântica do semiconductor. Contudo, no acoplamento dos fotodetectores preparados com os cristais cintiladores de CsI e GSO, estes responderam a radiação mas sem apresentar resolução energética, não sendo possível identificar os fotopicos das energias do ^{22}Na e ^{137}Cs .

O último relato dos resultados de TlBr encontrado na literatura para essa aplicação foi em 2000⁽²⁴⁾ utilizando o cintilador LSO. Esse cintilador, com emissão em 420 nm, é o mais usado para essa aplicação devido sua maior eficiência em produção de luz comparada ao GSO e CsI. Os autores demonstraram que o fotodetector acoplado ao cintilador LSO apresentou uma resolução de 40% para a energia de 511 keV a temperatura ambiente. Entretanto, é mencionado que o desempenho do fotodetector de TlBr foi limitado pela sua baixa eficiência quântica e que isso poderia ser melhorado pelo aumento da transmitância do eletrodo transparente frontal. Segundo Hitomi et al.⁽⁴²⁾ a eficiência quântica do detector pode ser limitada pela baixa transmitância do eletrodo transparente de ouro (~ 50% a 420 nm). A fim de melhorar essa eficiência os autores passaram a usar eletrodos transparentes de óxido de estanho dopado com índio (ITO), que são amplamente usados em indústrias optoeletrônicas.

Entretanto, durante as medidas realizadas com o TlBr desenvolvido não foi possível obter o cristal cintilador LSO e os eletrodos de ITO para essas análises. A possibilidade de se conseguir preparar os cristais desenvolvidos nesse trabalho com esse eletrodo faz parte das sugestões para trabalhos futuros.

É importante ressaltar que como os estudos com esse cristal para esta aplicação ainda são muito preliminares na literatura, a resposta a detecção, do conjunto TlBr + cintilador preparado neste trabalho, foi bastante satisfatória para as energias de 511 e 662 keV.

6- CONCLUSÕES

Aspectos relevantes que devem ser considerados para obtenção de cristais de TlBr com pureza e qualidade de superfície adequadas para sua utilização como detector de radiação, bem como para sua caracterização foram apresentados neste trabalho. Com base no estudo realizado pôde-se concluir que:

Apesar dos inúmeros fatores que influenciaram a purificação dos sais de TlBr, o sistema de fusão zonal utilizado mostrou-se adequado para obtenção de materiais apropriados para fabricação de detectores de radiação.

Os cristais crescidos pela técnica de Bridgman mostraram boa qualidade cristalina, com transparência uniforme e sem defeitos visuais, sendo apropriados para preparação como detectores de radiação.

As análises de avaliação de impurezas do material estudado demonstraram que houve uma redução da concentração de elementos nos materiais purificados com mais passos de fusão zonal. Dos cristais obtidos os que passaram por mais passos de purificação foram os que apresentaram melhores resultados espectrométricos.

Os valores obtidos de energia da banda proibida (E_g), a partir de análises de transmitância, para todos os cristais obtidos neste trabalho foram similares ao valor teórico para o TlBr. Isto confirma a aplicabilidade dos cristais desenvolvidos como detectores à temperatura ambiente. Não foram observadas variações significativas nos valores do E_g para os diversos cristais analisados.

A resolução dos detectores foi influenciada pelo grau de pureza do material e qualidade da superfície das fatias dos cristais. As melhores respostas à radiação gama foram obtidas para os cristais provenientes dos materiais mais puros. As análises de microscopia permitiram avaliar a qualidade da superfície cristalina após as fatias passarem por tratamentos mecânico, químico e térmico. Todas as fatias estudadas apresentaram morfologia semelhante antes de tratamento mecânico inicial e uma melhora na uniformidade da superfície foi observada após este polimento. Com este estudo foi possível correlacionar o processo de fabricação do detector com seu desempenho

espectrométrico. Foi verificado que os melhores detectores foram produzidos a partir de fatias que sofreram prévio polimento, tratamento químico e térmico. Melhoria substancial em altura de pulso e resolução energética foi obtida após tratamento térmico. Desta forma, foi observado que a resolução energética é dependente tanto da concentração das impurezas presentes no cristal como da qualidade da superfície dos detectores.

Os detectores foram avaliados a temperatura ambiente e refrigerado a -20°C . Resoluções similares foram obtidas para ambas temperaturas. A resistividade apresentada pelos detectores desenvolvidos foi da ordem de $10^{11} \Omega \text{ cm}$. Ambos resultados estão de acordo com os apresentados na literatura. O fato de operar a temperatura ambiente tem consequências importantes para um número de aplicações sem a necessidade de utilizar complexos e caros sistemas criogênicos.

Os melhores detectores apresentaram alta eficiência de coleção dos portadores de cargas formadas pela radiação, comparáveis aos da literatura. Os valores do produto mobilidade por tempo de vida destes portadores, da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$, foram consistentes com estudos de outros autores.

Os detectores foram testados para o estudo da capacidade de operar sem degradação na resposta em função do tempo. Contudo, o efeito de polarização deteriorou a resolução em energia e eficiência ao decorrer do tempo, variando para cada detector. A estabilidade destes detectores é ainda um problema e a investigação do fenômeno de degradação em detectores que operam a temperatura ambiente e melhorias nas suas propriedades são importantes parâmetros que estão sendo mundialmente estudados.

A resolução energética dos detectores desenvolvidos foi bastante satisfatória. Para energias de 122 a 662 keV os valores encontrados são similares aos resultados apresentados na literatura para detectores planares. Para energias mais baixas (59 e 80 keV), os valores obtidos foram um pouco abaixo do que o encontrado na literatura. Entretanto, é importante ressaltar que para aplicações onde são utilizados radioisótopos com energia bem conhecida, a resolução obtida pelos detectores desenvolvidos é bem adequada.

O cristal de TlBr desenvolvido apresentou características adequadas para sua aplicação como meio detector de uma sonda cirúrgica. A fabricação desta sonda faz parte de um projeto desenvolvido no Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN. A sonda confeccionada com cristais semicondutores ou cintiladores tem por objetivo auxiliar o cirurgião na localização e identificação do tumor cancerígeno no ato cirúrgico, para a extração precisa do tumor. Nesta cirurgia, os radioisótopos comumente utilizados estão na faixa de 27 a 364 keV, sendo o ^{99m}Tc (140 keV) o mais utilizado nacionalmente.

Devido a sua alta eficiência quântica na região de 400 a aproximadamente 500nm, o cristal de TlBr é um material promissor para ser utilizado como fotodetector. Resultados obtidos neste trabalho não apresentaram espectroscopia mas permitiram observar que o TlBr é viável como fotodetector devido sua resposta à radiação de 511 e 662 keV ao ser acoplado a cristais cintiladores.

O desenvolvimento dos cristais de TlBr possibilita a implementação de mais uma linha de pesquisa, na área de novos materiais detectores obtidos a partir de técnicas de fusão, nos laboratórios do CTR/IPEN. Os cristais desenvolvidos podem ter aplicação imediata e contribuir significativamente para o progresso no estado da arte de detectores semicondutores que operam a temperatura ambiente.

Os resultados deste trabalho foram apresentados em diversas conferências e publicados em periódicos listados no APÊNDICE C.

7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Ajustes no sistema de purificação por fusão zonal para utilização do gás HBr em substituição ao argônio. Isto conduzirá a materiais purificados com melhor estequiometria.
- 2) Determinação da concentração de impurezas em diferentes regiões dos cristais, para fabricação dos detectores com as seções mais puras.
- 3) Verificação dos níveis de defeitos causados nos cristais e estudo da dinâmica estrutural da rede cristalina, por meio de técnicas como termoluminescência a baixas temperaturas e/ou espectroscopia Raman.
- 4) Estudo da resposta de cristais cintiladores acoplados a fotomultiplicadoras para comparação com os fotodetectores preparados neste trabalho.
- 5) Interessante investigar o uso de detectores de TlBr na detecção de nêutrons. Os componentes do TlBr tem uma apreciável seção de choque para nêutrons térmicos. O Br-79 com abundância de 50,69 % possui seção de choque de 2,4 barns para nêutrons térmicos produzindo na reação o Br-80m com meia vida de 4,42 h e emitindo um gama de 37,05 keV. Este raio gama pode ser detectado pela absorção no detector. O Tl-203 tem abundância de 29,52 % e seção de choque de 11,4 barns para nêutrons térmicos, na reação produz o Tl-204 que emite radiação beta com energia de 763,40 keV.

Estas sugestões podem ajudar na continuação do desenvolvimento de detectores de TlBr com intuito de obter cristais ainda mais puros. Um estudo mais detalhado sobre concentração de impurezas e defeitos nos cristais pode garantir a fabricação de detectores com valores de resolução energética semelhante ou superiores aos encontrados pelos semicondutores comerciais que operam à temperatura ambiente.

APÊNDICE A

ENSAIOS REALIZADOS DE PURIFICAÇÃO POR REFINAMENTO ZONAL

Nº ENSAIO DE FZ	PUREZA SAL (%)	MASSA (g)	VELOCID/e (cm/h)	QTDE. PASSOS	OBSERVAÇÕES SOBRE OS ENSAIOS
FZ1*	Optipur* Merck	40	5	50	Amostra purificada foi usada para crescimento do cristal M50 .
FZ 2*	Optipur Merck	40	2	20	Amostra purificada foi usada para crescimento do cristal M20 .
FZ 3	99,0 Aldrich	60	5	4	Trinca no tubo de quartzo.
FZ 4	99,0 Aldrich	55	2	1	Trinca no tubo de quartzo.
FZ 5	99,0 Aldrich	Material ensaio 3 (4passos)	2	1 Total: 5 passos	Trinca no tubo de quartzo.
FZ 6	99,0 Aldrich	60	2	3	Trinca no tubo de quartzo.
FZ 7	99,999 Alfa Aesar	55	5	25	Trinca no tubo de quartzo.
FZ 8*	99,0 Aldrich	Material ensaio 4 (1passo)	2	1 Total: 2 passos	Trinca no tubo de quartzo. Seção do lingote usada para crescimento do cristal A2 .
FZ 9	99,0 Aldrich	Material ensaio 6 (3passos)	10	1	Trinca no tubo de quartzo.
FZ 10*	99,999 Alfa Aesar	Material ensaio 7 (25passos)	5	6 Total: 31 passos	Trinca no tubo de quartzo. Seção do lingote usada para crescimento do cristal AA30 .
FZ 11	Optipur Merck	45	5	20	Amostra purificada foi utilizada para ICP-MS
FZ 12	99,0 Aldrich	Material ensaio 9 (3passos)	5	25 Total: 25 passos	Após a fusão o material permaneceu com coloração preta durante todo o ensaio.

FZ 13	Optipur Merck	15	5	1	Transporte de massa originando espaços vazios em quase todo comprimento do lingote
FZ 14	Optipur Merck	19	5	1	Amostra foi utilizada para ICP-MS para comparação com ensaio 11.
FZ 15	99,999% Alfa Aesar	41	5	13	Trinca no tubo de quartzo.
FZ 16	Optipur Merck	42	5	6	Barquinha de alumina 1,5atm de Ar. Perda de 8g de material
FZ 17	Optipur Merck	Material ensaio 16 (6passos)	5	7 Total: 13 passos	Barquinha de alumina 1,0 atm de Ar. Perda de 5g de material
FZ 18	99,0 Aldrich	Material ensaio 6 (3passos)	5	2 Total: 5 passos	Barquinha de carbono 0,5atm de Ar. Aderência do material.
FZ 19	Optipur Merck	10	2	2	Barquinha de carbono 1atm de Ar. Aderência do material.
FZ 20	Optipur Merck	Material ensaio 17 (13passos)	5	16 Total: 29 passos	Barquinha de quartzo 0,5atm de Ar. Perda total do material devido à aderência completa da barquinha a tubeira.
FZ 21*	99,999 Alfa Aesar	Material ensaio 15 (13passos)	5	12 Total: 25 passos	Trinca no tubo de quartzo. Inclinação do forno 5°. Seção do material usada para crescimento do cristal AA25-3.
FZ 22	99,0 Aldrich	Material ensaio 5 (5passos)	5	7 Total: 12 passos	Inclinação do forno 10°. Transporte de massa para região inicial do lingote.

- Segundo o fabricante grau de pureza Optipur é acima de 99,0%, sem especificação mais detalhada
- * significa ensaios que originaram cristais.

APÊNDICE B

FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO^(43,63)

I – IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO

Nome: Brometo de Tálío (TlBr)

Família Química : Haleto Metálico

II - DESCRIÇÃO DE CLASSE DE RISCO

T+ Muito tóxico
N Perigoso para o meio ambiente
R26/28-33 Perigo de efeito cumulativo

III - DADOS FÍSICOS E QUÍMICOS

Aparência	Sólido amarelo claro transparente, sem odor
Solubilidade	0,05g / 100mL água a 25°C
Peso Molecular	248,31
Estrutura Cristalina	Cúbico CsCl, Pm3m, sem clivagem
Ponto de Fusão	480°C
Ponto de Ebulição	815°C
Condutividade Térmica	0,586 Wm ⁻¹ K ⁻¹ a 70°C (343K)
Expansão Térmica	51 x 10 ⁻⁶ / K a 300K
Dureza	Knoop 12 com 500g indenter
Calor Específico	188 J Kgm ⁻¹ K ⁻¹
Constante Dielétrica	30,3 a 1MHz
Limite Elástico	20,7 MPa (3000 psi)

VI – REATIVIDADE

Estabilidade: estável

Incompatibilidade (Material a evitar): ácidos fortes, agentes oxidantes, metais alcalinos.

Produtos perigosos de decomposição: produz gases tóxicos e irritantes quando aquecido, brometo de hidrogênio.

Reações perigosas: nenhuma conhecida

VII – MEDIDAS PARA DESCARTE

Resíduos químicos são classificados como resíduos especiais. A recomendação é que sejam consultados os regulamentos de cada local, estado ou país. Deve ser contatada a autoridade em coleta e tratamento de resíduos sólidos para correto descarte do produto.

VIII – INFORMAÇÕES DE PROTEÇÃO

Proteção respiratória: Usar somente equipamento aprovado: máscara adequada para pó, névoa, fumaça e gases ácidos

Ventilação: Exaustão adequada para manter exposição abaixo do limite mínimo.

Proteção olhos: Óculos de segurança com proteção lateral

Luvas de proteção: Neoprene

Outros equipamentos de proteção: Prevenir contato com a pele e contaminação da roupa.

IX – PRECAUÇÕES ESPECIAIS

Precauções no manuseio e estocagem: Manter frascos fechados e estocados em locais secos.

APÊNDICE C

PRODUÇÃO CIENTÍFICA (2002-2005)

C.1 – PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

1. **OLIVEIRA, I. B.;** COSTA, F. E.; KIYOHARA, P.; HAMADA, M. M. Influence of Crystalline Surface Quality on TlBr Radiation Detector Performance. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v.52, n.5, p. 2058-2062, Oct. 2005.
2. **OLIVEIRA, I. B.;** COSTA, F. E.; CHUBACI, J. F. D.; HAMADA, M. M. Purification and Preparation of TlBr Crystal for Room Temperature Radiation Detector Applications. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 51, n. 3, p. 1224-1228, June 2004.
3. **OLIVEIRA, I. B.;** CHUBACI, J. F. D.; ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. Purification and Crystal growth of TlBr for Application as a Radiation Detector. *Crystal Research and Technology*, v. 39, n. 10, p. 849-854, 2004.
4. HAMADA, M. M.; **OLIVEIRA, I. B.;** ARMELIN, M. J. A.; MESQUITA, C.H. Trace impurities analysis determined by neutron activation in the PbI₂ crystal semiconductor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 505, p. 517-520, 2003.
5. **OLIVEIRA, I. B.;** ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. Metodologia de Purificação por Refinamento Zonal para Preparação de Detectores Semicondutores de PbI₂ e TlBr. *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, Brasil, v. 4, n. 3, p. 1252-1257, 2002.

C.2 – TRABALHOS EM EVENTOS (Completo)

1. **OLIVEIRA, I. B.;** COSTA, F. E.; HAMADA, M. M. Gamma Ray Spectroscopy for TlBr Detector at Two Different Temperatures. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2005, Santos. *Proceedings 7th Meetings of Nuclear Applications*, 2005.
2. COSTA, F.E.; **OLIVEIRA, I.B.;** PEREIRA, M.C.; RELA, P.; HAMADA, M.M. Surgical gamma probe with TlBr semiconductor for identification of sentinel lymph node. In: 2005 IEEE Nuclear Science Symposium, 2005, Puerto Rico. *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, Oct. 2005.
3. **OLIVEIRA, I. B.;** COSTA, F. E. ; KIYOHARA, P. K. ; HAMADA, M. M. Correlation between the TlBr crystalline surface quality and its performance as a radiation detector. In: 4^o International School on Crystal Growth and Advanced Materials, 2005, Ilha Solteira. *Proceedings 4^o International School on Crystal Growth and Advanced Materials*, 2005.

4. **OLIVEIRA, I. B.;** COSTA, F. E.; KIYOHARA, P. K.; HAMADA, M. M. Influence of Crystalline Surface on the TlBr Radiation Detector Performance. In: IEEE Nuclear Science Symposium, 2004, Roma. *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, Oct. 2004.
5. COSTA, F. E.; R.RELA, P.; **OLIVEIRA, I. B.;** PEREIRA, M. C. C.; HAMADA, M. M. Desenvolvimento de uma sonda radioguiada para mapeamento linfático intra-operatória. In: IX Brazilian Congress of Medical Physics, 2004, Rio de Janeiro. *Proceedings III Iberian Latin American and Caribbean Regional Congress of Medical Physics*, 2004.
6. **OLIVEIRA, I. B.;** CHUBACI, J.F.D.; ARMELIN, M.J.A.; HAMADA, M.M. Purification and Crystal Growth of TlBr for Application as a Radiation Detector. In: International School on Crystal Growth, Characterization and Applications, 2003, La Pedrera. *Proceedings of International School on Crystal Growth, Characterization and Applications*, 2003.
7. **OLIVEIRA, I. B.;** CHUBACI, J. F. D.; COSTA, F. E. ; HAMADA, M. M. . Purification and Preparation of TlBr Crystals for Room Temperature Radiation Detector Applications. In: IEEE Nuclear Science Symposium, 2003, Portland, Oregon. *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, Oct. 2003.
8. MESQUITA, C.H.; **OLIVEIRA, I. B.;** CHUBACI, J. F. D.; HAMADA, M. M. Multielementar Segregation Coefficient of Thallium Bromide Impurities from Inductively Coupled Mass Spectroscopy Measurements. In: 2003 IEEE Nuclear Science Symposium, 2003, Portland, Oregon. *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, Oct 2003.
9. **OLIVEIRA, I. B.;** ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. Purificação por refinamento zonal dos detectores semicondutores de PbI₂ e TlBr. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2002, Rio de Janeiro. *Proceedings 6th Meetings of Nuclear Applications*, 2002.
10. **OLIVEIRA, I. B.;** ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. Utilização de sais de TlBr para preparação de detectores de radiação. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal. *Proceedings XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2002.

C.3 – PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS E CONFERÊNCIAS

1. **OLIVEIRA, I.B.;** COSTA, F.E.; HAMADA, M.M. *Gamma-ray spectroscopy for TlBr detectors at two temperatures*. Apresentação no 7th Meetings of Nuclear Applications, Santos, 2005.
2. **OLIVEIRA, I.B.;** COSTA, F.E.; KIYOHARA, P.K.; HAMADA, M.M. *Correlation between the TlBr crystalline quality and its performance as a radiation detector*. Apresentação no 4^o International School on Crystal Growth and Advanced Materials, Ilha Solteira, 2005.

3. **OLIVEIRA, I.B.;** COSTA, F.E.; KIYOHARA, P.K.; HAMADA, M.M. *Influence of crystalline surfaces on the TlBr radiation detector application*. Apresentação no 14th International Workshop on Room-Temperature Semiconductor X- and Gamma Ray Detectors, Roma, 2004.
4. **OLIVEIRA, I. B.;** CHUBACI, J. F. D.; ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. *Purification and Crystal Growth of TlBr for Application as a Radiation Detector*. Apresentação no International School on Crystal Growth, Characterization and Applications, La Pedrera, 2003.
5. **OLIVEIRA, I. B.;** ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. *Purificação por refinamento zonal dos detectores semicondutores de PbI_2 e TlBr*. Apresentação na 6th Meetings of Nuclear Applications, Rio de Janeiro, 2002.
6. **OLIVEIRA, I. B.;** ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. *Utilização de sais de TlBr para preparação de detectores de radiação*. Apresentação no XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2002.
7. **OLIVEIRA, I. B.;** ARMELIN, M. J. A.; HAMADA, M. M. Refino por zona e crescimento de cristais de TlBr. Apresentação no V Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, Guarujá, 2002.

C.4 – ARTIGOS EM SUBMISSÃO

1. **OLIVEIRA, I. B.;** COSTA, F. E.; HAMADA, M. M. Gamma Ray Spectroscopy for TlBr Detector at Two Different Temperatures. *Journal Nuclear Energy Science and Technology*.
2. COSTA, F.E.; **OLIVEIRA, I.B.;** PEREIRA, M.C.; RELA, P.; HAMADA, M.M. Surgical gamma probe with TlBr semiconductor for identification of sentinel lymph node. *IEEE Transactions on Nuclear Science*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SCHLESINGER, T.E.; TONEY, J.E.; YOON, H.; LEE, E.Y.; BRUNETT, B.A.; FRANKS, L.; JAMES, R.B. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material. *Mater. Sci. Eng.*, v.32, p.103-189, 2001.
2. HITOMI, K. Young Scientist – Radiation Award by Radiation Science Division of the Japanese Society for Applied Physics. *Jpn. Soc. Appl. Phys. Int.*, n. 6, P. 29-30, 2002.
3. KNOLL, G.F. *Radiation detection and measurement*. 2.ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1989.
4. OLIVEIRA, I. B.; COSTA, F. E.; KIYOHARA, P.; HAMADA, M. M. Influence of crystalline surface quality on TlBr radiation detector performance. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v.52, n.5, p. 2058-2062, Oct. 2005.
5. OWENS, A.; BAVDAZ, M.; BRAMMERTZ, G.; GOSTILO, V.; GRAAFSMA, H.; KOZOREZOV, A.; KRUMREY, M.; LISJUTIN, I.; PEACOCK, A.; PUIG, A.; SIPILA, H.; ZATOLOKA, S. The X-ray response of TlBr. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.497, p.370-380, 2003.
6. SCHLESINGER, T.E.; JAMES, R.B. *Semiconductors for room temperature nuclear detector applications, semiconductors and semimetals*, San Diego: Academic, 1995, v. 43.
7. HITOMI, K.; SHOJI, T.; SUEHIRO, T.; HIRATATE, Y. Radiation damage effects by 25 MeV protons and thermal annealing effects on thalium bromide nuclear radiation detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v.46, p. 213-217, 1999.
8. HITOMI, K; MURAYAMA, T.; SHOJI, T.; SUEHIRO, T.; HIRATATE, Y. Improved spectrometric characteristics of thalium bromide nuclear radiation detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v. 428, p.372-378, 1999.
9. MCGREGOR, D.S.; HERMON, H. Room-temperature compound semiconductor radiation detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.395, p.101-124, 1997.
10. SAKAI, E. Present status of room temperature semiconductor detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.196, p.121-130, 1982.

11. KOZLOV, V.; LESKELA, M.; PROHASKA, T.; SCHULTHEIS, G.; STINGEDER, G.; SIPILA, H. TlBr crystal growth, purification and characterisation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.531, p.165-173, 2004.
12. HITOMI, K.; MUROI, O.; SHOJI, T.; SUEHIRO, T.; HIRATATE, Y. Room-temperature X- and gamma-ray detectors using thallium bromide crystals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.436, p.160-164, 1999.
13. SHAH, K.S.; LUND, J.C.; OLSCHNER, F.; MOY, L. SQUILLANTE, M.R. Thallium bromide radiation detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v.36, p. 199-202, 1989.
14. OLIVEIRA, I.B.; COSTA, F.E.; CHUBACI, J.F.D.; HAMADA, M.M. Purification and preparation of TlBr crystals for room temperature radiation detector applications. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v. 51, n. 3, p. 1224-1228, 2004.
15. OLIVEIRA, I.B.; CHUBACI, J.F.D.; ARMELIN, M.J.; HAMADA, M.M. Purification and crystal growth of TlBr for application as a radiation detector. *Cryst. Res. Technol.*, v.30, n. 10, pp.849-854, 2004.
16. OWENS, A.; BAVDAZ, M.; BRAMMERTZ, G.; GOSTILO, V.; HAACK, N.; KOZOERZOV, A.; LISJUTIN, I.; PEACOCK, A.; ZATOLOKA, S. Hard X-ray spectroscopy using a small-format TlBr array. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.497, p.359-369, 2003.
17. ONODERA, T., HITOMI, K., SHOJI, T., HIRATATE, Y. Pixellated thallium bromide detectors for gamma-ray spectroscopy and imaging. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.525, p. 199-204, 2004.
18. OLSCHNER, F.; SHAH, K.S.; LUND, J.C.; ZHANG, J.; DALEY, K.; MEDRICK, S.; SQUILLANTE, M.R. Thallium bromide semiconductor X-ray and γ -ray detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.322, p.504-508, 1992.
19. SHAH, K.S.; OLSCHNER, F.; MOY, L.P.; LUND, J.C.; SQUILLANTE, M.R. Characterization of thallium bromide nuclear detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.299, p.57-59, 1990.
20. OLSCHNER, F.; TOLEDO-QUINONES, M.; SHAH, K.S.; LUND, J.C. Charge carrier transport properties in thallium bromide crystals used as radiation detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v.37, p. 1162-1164, 1990.
21. HITOMI, K.; MATSUMOTO, M.; MUROI, O.; SHOJI, T.; HIRATATE, Y. Characterization of thallium bromide crystals for radiation detector applications. *J. Cryst. Growth*, v.225, p. 129-133, 2001.

22. SHOJI, T.; HIROMI, K.; MUROI, O.; SUEHIRO, T.; HIRATATE, Y. Temperature characteristics of the radiation detector using the TlBr crystals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v.46, n. 6, p. 1934-1936, 1999.
23. HITOMI, K; MUROI, O.; MATSUMOTO, M.; HIRABUKI, R.; SHOJI, T.; SUEHIRO, T.; HIRATATE, Y. Recent progress in thalium bromide detectors for X- and γ -ray spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.458, p.365-369, 2001.
24. HITOMI, K; MUROI, O.; SHOJI, T.; HIRATATE, Y.; ISHIBASHI, H.; ISHII, M. Thalium bromide photodetectors for scintillation detection. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.448, p.571-575, 2000.
25. FARRELL, R.; OLSCHNER, F.; SHAH, K.; SQUILLANTE, M.R Advances in semiconductor photodetectors for scintillators. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.387, p.194-198, 1997.
26. ERENO, D. Na mira do cristal. *Revista Fapesp*, São Paulo, v. 116, outubro 2005, p.70.
27. COSTA, F.E.; OLIVEIRA, I.B.; PEREIRA, M.C.; RELA, P.; HAMADA, M.M. Surgical gamma probe with TlBr semiconductor for identification of sentinel lymph node. In: IEEE NUCLEAR SCIENCE SYMPOSIUM CONFERENCE, Oct. 23-29, 2005, Puerto Rico. *Proceedings...* Kinnoxville, TN: IEEE/NPSS, 2005.
28. OLIVEIRA, I.B *Desenvolvimento e caracterização do detector semicondutor de PbI₂*. 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
29. PFANN, W.G. *Zone melting*. New York, N.Y.: John Wiley, 1958.
30. VIDAL, A.T. *Síntese e crescimento de cristais fluoretos dopados com terras raras: LiCAF:Er e BLF:TR (TR=YB³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺)*. 2001. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
31. TARJÁN, I.; MÁTRAI, M. *Laboratory manual on crystal growth*. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1972.
32. ESPÍRITO SANTO, A.M. *Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de fluoretos tipo LiY_{1-x}Tr_xF₄ (TR=terras raras)*. 2005. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
33. PEREIRA, M.C.C. *Desenvolvimento e caracterização do cristal cintilador de CsI(Tl) utilizado como detetor de radiação*. 1997. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

34. CUSTODIO, M.C.C. *Síntese e crescimento de materiais termoelétricos: Bi_2Te_3 e soluções sólidas de $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$* . 1997. Tese (Doutoramento) - Instituto de Física, São Paulo.
35. MADI FILHO, T. *Desenvolvimento de detector de nêutrons usando sensor tipo barreira de superfície com conversor (n,p) e conversor (n,α)* . 1999. Tese (Doutoramento) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
36. SQUILLANTE, M.R.; ENTINE, G. Novel concepts in X-ray and γ -ray detection using compound semiconductors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.380, p.160-164, 1996.
37. CAMARGO, F. *Fatores que influenciam a resolução em energia na espectrometria de partículas alfa com diodos de Si*. 2005. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
38. OLIVEIRA, I. B.; COSTA, F. E.; HAMADA, M. M. Gamma ray spectroscopy for TlBr detector at two different temperatures. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 16 th (INAC 2005); BRAZILIAN NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, Aug. 28 - Sept. 1, 2005, Santos. *Proceedings...* Rio de Janeiro: ABEN, 2005.
39. BACIAK, J.E. Development of pixelated HgI_2 radiation detectors for room temperature gamma-ray spectroscopy. 2004. Tese (Doutoramento) – University of Michigan, Michigan.
40. LACHISH, U. The role contacts in semiconductor gamma radiation detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.403, p.417-424, 1998.
41. SELLIN, P.J. Recent advances in compound semiconductors radiation detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.513, p.332-339, 2003.
42. HITOMI, K.; MATSUMOTO, M.; MUROI, O.; SHOJI, T.; HIRATATE, Y. Thallium bromide optical and radiation detectors for X-ray and gamma-ray spectroscopy. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v. 49, n.5, p. 2526-2529, 2002.
43. CRYSTRAN UV- Visible IR Specialist Optics. Disponível em <<http://www.crystan.co.uk/tlbrsafe>>. Acesso em mar.2004.
44. BENNETT, P.R.; SHAH, K.S.; CIRIGNANO, L.J.; KLUGERMAN, M.B.; MOY, L.P.; OLSCHNER, F.; SQUILLANTE, M.R. Characterization of polycrystalline TlBr films for radiographic detectors. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v.46, n. 3, p. 266-270, 1999.

45. ZALETIN, V.M. Development of semiconductor detectors based on wide-gap materials. *At. Energy*, v.97, n.5, p.773-780, 2004.
46. OWENS, A.; BAVDAZ, M.; LISJUTIN, I.; PEACOCK, A.; SIPILA, H.; ZATOLOKA, S. On the development of compound semiconductor thalium bromide detectors for astrophysics. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.458, p.413-417, 2001.
47. GOSTILO, V.; OWENS, A.; BAVDAZ, M.; LISJUTIN, I.; PEACOCK, A.; SIPILA, H.; ZATOLOKA, S. A comparison of the X-ray performance of TlBr crystals grown by the Bridgman-Stockbarger and traveling molten zone methods. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.509, p.47-51, 2003.
48. GOSTILO, V.; GRYAZNOV, D.; LISJUTIN, I. Technological limitation and processing-generated defects at the development of pixel and strip arrays. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.487, p.13-18, 2002.
49. GOSTILO, V.; OWENS, A.; BAVDAZ, M.; LISJUTIN, I.; PEACOCK, A.; SIPILA, H.; ZATOLOKA, S. Single detectors and pixel arrays based on TlBr. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v. 49, n. 5, p. 2513-2516, 2002.
50. KOUZNETSOV, M.S.; LISITSKY, I.S.; ZATOLOKA, S.I.; GOSTILO, V.V. Development of the technology for growing TlBr detector crystal. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v. 531, p.174-180, 2004.
51. GRIGORJEVA, L.; MILLERS, D.; SHOROHOV, M.; LISITSKII, I.S.; KUZNETSOV, M.S.; ZATOLOKA, S.; GOSTILO, V. Optical investigations of TlBr detector crystal. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.531, p.197-201, 2004.
52. KOZLOV, V.; LESKELA, M.; SIPILA, H. Annealing and characterization of TlBr crystals for detector application. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.546, p.200-204, 2005.
53. VAITKUS, J.; BANYS, J.; GOSTILO, V.; ZATOLOKA, S.; MEKYS, A.; STORASTA, J.; ZINDULIS, A. Influence of electronic and ionic process on electrical properties of TlBr crystals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.546, p.188-191, 2005.
54. ACS - American Chemical Society. *Reagent Chemicals*. 7. ed. Oxford: ACS, 1987.
55. SHIBUYA, E. K. *Acoplamento laser –espectrômetro de massa de dupla focalização com fonte de plasma induzido (LA-HR-ICPMS): Estudos fundamentais e análises quantitativas em amostras sólidas.*: 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

56. SHALIMOVA, K.V. *Física de los semicondutores*. Moscou: Mir. 1975.
57. ICP mass spectroscopy (The 30-minute guide to icp-ms). Produced by Y. Kishi, K. Kawabata. Disponível em: <<http://www.perkinelmer.com>>. Acesso em mai. 2003.
58. SCHIEBER, M.; SCHLESINGER, T.E.; JAMES, R.B.; HERMON, H.; YOON, H.; GOORSKY, M. Study of impurity segregation, cristallinity and detector performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals. *J. Cryst. Growth*, v.237-239, p.2082-2090, 2002.
59. ABYZOV, A.S.; DAVYDOV, L.N.; KUTNY, V.E.; RYBKA, A.V.; ROWLAND, M.S.; SMITH, C.F. Correlation between spectrometric ability and physical properties of semiconductor detectors. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON ROOM TEMPERATURES SEMICONDUCTORS X- AND GAMMA-RAY DETECTORS AND ASSOCIATED ELECTRONICS, Oct.11-15, 1999, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1999.
60. HITOMI, K. MUROI, O. MATSUMOTO, M; SHOJI, T.; HIRATATE, Y. Large volume thallium bromide detectors for gamma-ray spectrsocopy. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, v.48, n. 6, p. 2313-2316, 2001.
61. FORNARO, L.; SAUCEDO, E.; MA, X.; MUSSIO, L.; YERMAN, I.; BURGER, A. Lead iodide film position and characterization. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect A*, v.458, p.406-412, 2001.
62. ACRORAD Co, – Cadmium Telluride and Acrorad. Disponível em <<http://www.acrorad.jp>>. Acesso em dez. 2005.
63. MATERIAL safety data sheet. Produced by D. Sanders. Disponível em: <<http://www.alfa.com>>. Acesso em abr. 2005.