UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

CRESCIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CRISTAIS DE NaI(Tl) EM DETETORES DE RADIAÇÃO GAMA E RAIOS-X.

Cláudio José de Lima

USP / IFQSC / SBI

8-2-000896

OK

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

SÃO CARLOS - 1990

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA DISSERTAGAO DE MESTRADO DE CLAUDIO JOSE DE LIMA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 30/11/90

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.JOSE PEDRO ANDREETA

Prof.Dr.ROBERT LEE ZIMMERMAN

Prof.Dr.RINALDO GREGORIO FILHO

Cx. Postal, 369 - FONE (0162) 71-1016 - CEP 13.560 - São Carlos - SP - Telex 162374 - FQSC - BR - BRASIL

À **minha esposa Glória e ao meu filho Bruno** pela paciência, incentivo e carinho para comigo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. **José Pedro Andreeta** pela dedicação na orientação deste trabalho.

Aos amigos **Antonio C. Hernandes, Peter W. Oliveira, Valdenir A. Botura, Antonio C. Castro, José Renato Delbem e José C. Egues** pela amizade e valiosas discussões para o direcionamento e correção deste trabalho.

Aos técnicos **Elderson Cássio Dominicucci e João Frigo** pelo valioso auxílio na construção do forno de Bridgman e crescimento dos cristais de NaI(Tl).

Ao técnico **Paulo Roberto Bueno** pelo auxílio nos trabalhos de corte lapidação e polimento dos cristais de NaI(Tl) e confecção das ampôlas de quartzo.

Ao técnico **Luiz Francisco Matteo Ferraz** pelo auxílio nas medidas e montagem dos protótipos de detetores de radiação.

Ao **Dr. Nelson J. H. Gallo e Isabel** pela amizade e colaborações.

Ao **Prof. Dr. Luiz Antonio O. Nunes e ao Cézar** do grupo de Ótica pelo auxílio nas medidas de fluorescência.

A **todos os técnicos da oficina de Ótica** pelo auxílio nos serviços de encapsulamento dos cristais de NaI(Tl) e confecção das ampolas de quartzo.

Ao técnico **Édson** da oficina de vidros do Departamento de Química do IFQSC pelo auxílio na montagem do sistema de vidraria.

Aos **técnicos da oficina mecânica do IFQSC** que confeccionaram as peças do forno de Bridgman.

Aos técnicos **Édson e Ricardo** do laboratório de Fluorescência de Raios-X da Faculdade de Odontologia-USP-Ribeirão Preto, pelo auxílio nas medidas de determinação de Tálio.

À **Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da USP de Ribeirão Preto e ao Laboratório de Ensino do IFQSC** pelo empréstimo dos equipamentos para realização das medidas de resolução de energia dos detetores de radiação.

Aos professores, colegas, e demais funcionários do DFCM-IFQSC-USP que direta ou indiretamente contrrbuiram para a realização deste trabalho.

Aos **meus familiares Benedito A. Lima, Luiza B. Lima, Waldemiro Sanches e Laura F. Sanches** pelo apoio, carinho e incentivo.

Ao **CNPq** pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Lista de Figuras 1-I

Lista de Tabelas 6-I

Resumo 7-I

Abstract 8-I

CAPÍTULO 1 01

1.1 INTRODUÇÃO 01

CAPÍTULO 2 ASPECTOS BÁSICOS DA TEORIA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS 03

2.1 EQUILÍBRIO DE FASES 03

2.1.1 INTRODUÇÃO 03

2.1.2 CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO 03

2.1.3 A RELAÇÃO DE CLAUSIUS-CLAPEYRON 08

2.2 DIAGRAMAS DE FASE 10

2.2.1 INTRODUÇÃO 10

2.2.2 REGRA DE FASES DE GIBBS 10

2.2.3 DIAGRAMA DE FASE DE SISTEMAS MONOCOMPONENTES 11

2.2.4 DIAGRAMA DE FASE PARA SISTEMAS BINÁRIOS 12

2.2.4.1 INTRODUÇÃO 12

2.2.4.2 DIAGRAMA DE FASE DE UM SISTEMA BINÁRIO ONDE OS DOIS COMPONENTES SÃO IMISCÍVEIS NA FASE SÓLIDA 14

2.2.4.3 DIAGRAMA DE FASE DE UM SISTEMA BINÁRIO ONDE OS DOIS COMPONENTES SÃO MISCÍVEIS NA FASE SÓLIDA 16

2.2.4.4 DIAGRAMA DE FASE ONDE OS DOIS COMPONENTES SÃO PARCIALMENTE MISCÍVEIS NA FASE SÓLIDA 17

2.3 NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA 19

2.4 NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA 23

2.5 O CRESCIMENTO E SEUS MECANISMOS 25

2.5.1 A INTERFACE SÓLIDO LÍQUIDO NO PROCESSO DE CRESCIMENTO 25

2.5.2 CRESCIMENTO CONTÍNUO 28

2.5.3 CRESCIMENTO POR NUCLEAÇÃO BIDIMENSIONAL 30

2.5.4 CRESCIMENTO POR DESLOCAÇÕES EM HÉLICE 33

CAPÍTULO 3 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA 38

3.1 INTRODUÇÃO 38

3.2 INTERAÇÃO DE PARTÍCULAS PESADAS ELETRICAMENTE CARREGADAS 39

3.3 INTERAÇÃO DE ELÉTRONS RÁPIDOS 40

3.4 INTERAÇÃO DE RAIOS GAMA E RAIOS -X COM A MATÉRIA 41

3.4.1 ABSORÇÃO FOTOELÉTRICA 42

3.4.2 ESPALHAMENTO COMPTON 43

3.4.3 PRODUÇÃO DE PARES 46

3.4.4 COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO 46

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

3.5 INTERAÇÃO DE NÊUTRONS COM A MATÉRIA 48

CAPÍTULO 4 PROPRIEDADES ÓTICAS DE CRISTAIS DE NaI(Tl) 51

4.1 INTRODUÇÃO 51

4.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DO NaI(Tl) 51

4.3 MECANISMOS DE CINTILAÇÃO EM CRISTAIS DE NaI(Tl) 57

CAPÍTULO 5 EXPERIMENTAL 64

5.1 INTRODUÇÃO 64

5.2 CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE NaI(Tl) PELA TÉCNICA DE CZOCHRALSKI 64

5.3 CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE NaI(Tl) PELA TÉCNICA DE BRIDGMAN 73

5.3.1 INTRODUÇÃO 73

5.3.2 A CONSTRUÇÃO DO FORNO 74

5.3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE NaI(Tl) PELA TÉCNICA DE BRIDGMAN 80

5.4 O PROCESSO DE ENCAPSULAMENTO 85

5.4.1 INTRODUÇÃO 85

5.4.2 LAPIDAÇÃO E POLIMENTO 86

5.4.3 ENCAPSULAMENTO 89

5.5 MEDIDAS DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA EM CRISTAIS DE NaI(Tl) 90

5.5.1 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓTICA 90

5.5.1.1 INTRODUÇÃO 90

5.5.1.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS 91

5.5.1.3 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS BANDAS DE ABSORÇÃO DO NaI(Tl) 93

5.5.2 A DISTRIBUIÇÃO DO DOPANTE NA MATRIZ DE NaI 99

5.5.3 MEDIDA DO ESPECTRO DE EMISSÃO DO CRISTAL DE NaI(Tl) 104

5.6 A CONSTRUÇÃO DO DETETOR 106

5.6.1 INTRODUÇÃO 106

5.6.2 SISTEMA DETETOR DE RADIAÇÃO 107

5.6.2.1 O TUBO FOTOMULTIPLICADOR 108

5.6.2.2 O PREAMPLIFICADOR 111

5.6.2.3 O ANALISADOR MULTICANAL 112

5.6.3 A FORMA DO ESPECTRO DE UMA FONTE RADIOATIVA DE RAIOS GAMA, OBTIDO A PARTIR DE UM DETETOR À BASE DE UM CRISTAL CINTILADOR DE NaI(Tl) 113

5.6.4 A RESOLUÇÃO DE ENERGIA 117

5.6.5 OBTENÇÃO DE ESPECTROS DE FONTES RADIOATIVAS UTILIZANDO COMO DETETORES OS CRISTAIS CRESCIDOS PELAS TÉCNICAS DE CZOCHRALSKI E BRIDGMAN 118

CAPÍTULO 6 132

6.1 CONCLUSÕES 132

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Dependência do potencial químico com a temperatura para um sólido nas proximidades de sua temperatura de fusão 06

Figura 2.2: Diagrama de fase esquemático T-P para um sistema monocomponente 12

Figura 2.3: Diagrama de fase tridimensional de um sistema binário com imiscibilidade na fase sólida 13

Figura 2.4: Construção do diagrama de fase mediante análise térmica 14

Figura 2.5: Diagrama de fase de uim sistema binário onde os componentes são completamente solúveis na fase sólida 16

Figura 2.6: Diagrama de fase de um sistema binário com solubilidade parcial na fase sólida 17

Figura 2.7: Barreira de energia livre para Nucleação 21

Figura 2.8: Forma característica da taxa de nucleação. ΔT_c é o subesfriamento crítico 22

Figura 2.9: Representação de um núcleo de cristalização sobre um substrato 23

Figura 2.10: (a) empacotamento de átomos numa interface difusa; (b) representação esquemática de uma interface difusa; (c) interface atomicamente plana 26

Figura 2.11: Interface atomicamente plana com step, um jog no step e dois átomos adsorvidos (em a) 27

Figura 2.12: Diagrama esquemático da energia livre para uma interface sólido-líquido 28

Figura 2.13: Aglomerados Bidimensionais sobre uma superfície plana agrupada compactamente 31

Figura 2.14: Deslocação em hélice emergindo na interface sólido-líquido representada através de um modelo de blocos 34

Figura 2.15: Desenho esquemático mostrando o desenvolvimento de uma espiral 34

Figura 2.16: Taxa de crescimento contra subesfriamento da interface, de acordo com os três modelos clássicos 36

Figura 3.1: Ilustração esquemática do espalhamento Compton 44

Figura 3.2: Seção de choque para espalhamento Compton em função da energia do elétron espalhado 45

Figura 3.3: Regiões energéticas de maior probabilidade para os três principais mecanismos de interação dos raios gama 47

Figura 3.4: Coeficiente de atenuação de massa para o Iodeto de Sódio 48

Figura 4.1: (a) Espectro de absorção ótica em NaI(Tl) à temperatura de 296 K; (b) Espectros de absorção ótica de NaI(Tl) em 90K e 17K 52

Figura 4.2: Espectro de emissão do NaI(Tl) excitado em todas as bandas de absorção, T(K): (a) 17; 90 53

Figura 4.3: Curvas de coordenadas de configuração para o NaI(Tl) 56

Figura 4.4: Diagrama esquemático de bandas de energia de um halogeneto alcalino puro 58

Figura 4.5: Diagrama esquemático mostrando uma transição entre níveis eletrônicos em um halogeneto alcalino 59

Figura 4.6: Diagrama esquemático de bandas de energia de um cristal de NaI(Tl) 60

Figura 5.1: Características básicas da técnica de Czochralski 65

Figura 5.2: Cristal de NaI(Tl) crescido pela técnica de Czochralski 68

Figura 5.3: Diagrama de blocos do sistema de crescimento pela técnica de Cz 70

Figura 5.4: Desenho em corte das resistências de grafite utilizadas: (a) resistência da capela; (b) resistência que suporta o cadinho 71

Figura 5.5: Desenho em corte do forno de Cz utilizado no crescimento de cristais de NaI(Tl) 72

Figura 5.6: Aspectos básicos da técnica de Bridgman 73

Figura 5.7: Desenho em blocos do sistema de crescimento de cristais de halogeneteos alcalinos pela técnica de Bridgman 75

Figura 5.8: Desenho em corte do forno de Bridgman 76

Figura 5.9: Sistema de aquecimento do forno de Bridgman 79

Figura 5.10: Gradiente de temperatura ao longo do forno de Bridgman 80

Figura 5.11: Foto do primeiro cristal de Bridgman crescido em cadinho de alumina 81

Figura 5.12: Sistema de vidraria utilizado no tratamento do sal de NaI antes do processo de crescimento 83

Figura 5.13: Suporte para ampola de quartzo no crescimento por Bridgman 84

Figura 5.14: Cristal de NaI(Tl) crescido pela técnica de Bridgman 85

Figura 5.15: Cristal de NaI(Tl) após os processos de lapidação e polimento 88

Figura 5.16: Cápsula de alumínio utilizada nos encapsulamentos de cristais de NaI(Tl) com dimensões de 1"x1" 90

Figura 5.17: Espectro de transmissão das janelas de quartzo do criostato 92

Figura 5.18: Espectro de absorção ótica à temperatura do nitrogênio líquido de uma amostra obtida de um cristal com concentração nominal de 1,7 mol % e espessura de 0,75 mm. Esta amostra foi clivada a 18 mm abaixo da semente 94

Figura 5.19: Espectro de absorção ótica à temperatura do nitrogênio líquido de uma amostra do cristal A-4 (C=1,5 mol % - nominal) com espessura de 0,8 mm. Esta amostra foi clivada a cerca de 50 mm abaixo da semente 95

Figura 5.20: Espectro de absorção à temperatura do nitrogênio líquido de uma amostra com 0,5 mm de espessura obtida de um cristal de NaI(Tl) com concentração nominal de 0,1 mol % 96

Figura 5.21: Espectro de absorção à temperatura ambiente de uma amostra com 0,5 mm de espessura obtida de um cristal de NaI(Tl) com concentração nominal de 0,1 mol % 97

Figura 5.22: Perfil de distribuição de Tálio ao longo do cristal A-7 de NaI(Tl) crescido pela técnica de Czochralski 101

Figura 5.23: Distribuição do ativador (Tálio) ao longo do eixo de um cristal de NaI(Tl) crescido pela técnica de Bridgman[50] 103

Figura 5.24: Diagrama de blocos do sistema de medida de fluorescência e constante de decaimento 105

Figura 5.25: Espectro de emissão de uma amostra do cristal de NaI(Tl) (A-4) à temperatura ambiente 106

Figura 5.26: Diagrama de blocos de ums sistema detetor de radiação 107

Figura 5.27: Elementos básicos de um tubo fotomultiplicador 109

Figura 5.28: Divisor de tensão acoplado ao tubo fotomultiplicador 110

Figura 5.29: Curva de sensibilidade do tubo fotomultiplicador 6199 da Hamamatsu 110

Figura 5.30: Esquema eletrônico do preamplificador utilizado para atuar sobre o sinal vindo do detetor de radiação 111

Figura 5.31: Exemplo idealizado de um espectro de uma fonte radioativa de raios gama monoenergética, obtido através de um cristal de NaI(Tl) 114

Figura 5.32: Efeito do tamanho do detetor sobre a distribuição de Compton[49] 116

Figura 5.33: Definição de resolução de energia de um detetor 117

Figura 5.34: Espectro da radiação de fundo obtido no laboratório com o cristal de NaI(Tl) de 3" x 3" da Teledyne 119

Figura 5.35: Espectros da fonte de ^{137}Cs para verificação da influência do "background" sobre o cristal importado 121

Figura 5.36: Espectros da fonte de ^{137}Cs para verificção da influência do background sobre o cristal A-4 122

Figura 5.37: Espectros de fontes radioativas obtidos com cristais crescidos pelas técnicas de Bridgman e Czochralski 124

Figura 5.38: Desenho esquemático de um sistema discriminador de altura de pulsos 129

IFQSC

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Caraceterísticas das bandas de absorção e emissão de cristais de NaI(Tl) à temperatura de 90 K 54

Tabela 4.2: Características das bandas de absorção e emissão de cristais de NaI(Tl) à temperatura de 17 K 55

Tabela 5.1: Resumo das condições de crescimento dos cristais obtidos pelas técnicas de Bridgman e Czochralski 123

Resumo

Neste trabalho, construimos um novo e versátil forno de crescimento de cristais pela técnica de Bridgman, o qual pode operar em temperaturas de até 2000 °C em alto-vácuo ou atmosferas inertes. Visto que o problema mais importante após o crescimento de um cristal por esta técnica é a aderência entre o mesmo e as paredes do cadinho, construimos também um sistema para tratamento do material de partida que eliminou este fenômeno. Este procedimento permitiu a obtenção de monocristais cilíndricos de NaI(Tl) transparentes, com alta qualidade e com cerca de 60 mm de comprimento e diâmetro de 20 mm.

Utilizando a técnica de Czochralski, crescemos também vários monocristais cilíndricos transparentes de NaI(Tl) com comprimentos de 50 mm e diâmetros de 30 mm. Descrevemos também um método para eliminar o excesso de Iodo dissolvido na fase líquida durante o processo de crescimento do cristal.

Medidas de absorção ótica realizadas com os cristais de NaI(Tl) à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, mostram bandas de absorção características do Tálio próximas de 304, 291, 257, 249 e 236 nm. Através da relação entre a densidade ótica da banda de absorção em 304 nm e a concentração de Tálio, estimamos o perfil da concentração deste elemento ao longo de um cristal crescido por Cz e por Bridgman. Através de espectroscopia de fluorescência encontramos, à temperatura ambiente, uma banda de emissão centrada em 425 nm.

Protótipos de detetores foram construidos para avaliar as resoluções de energia dos monocristais crescidos pelos métodos de Bridgman e Czochralski. A performance dos detetores também foi analisada.

ABSTRACT

In this work, we constructed a new versatile Bridgman crystal growth furnace that can operate to 2,000 °C in high vacuum or in inert atmospheres. Since the most important post-growth problem in this technique is related with the adherence between crystal-crucible, we also developed an initial materials-treatment system that could prevent this phenomenon, by previously saturating with HI gas. These procedures allowed us to get clear and high quality NaI(Tl) cylindric single crystals up to 60 mm length and 20 mm diameter.

Using the Czochralski technique, we also grew several clear NaI(Tl) single crystals with dimensions up to 50 mm length and 30 mm diameter. A method to prevent the excess of Iodine in the liquid phase during the crystal growth process is also described.

Optical absorption measurements in NaI(Tl) single crystals, at room and liquid nitrogen temperatures, show characteristic Thallium bands near 304, 291, 257, 249 and 236 nm. Through the relationship between optical density of the absorption band at 304 nm and Thallium concentration, we could estimate the concentration profile through the entire crystal, grown by each method: Bridgman and Czochralski. By fluorescence spectroscopy we also find, at room temperature, one emission band near to 425 nm.

Radiation detector prototypes were developed to evaluate the energy resolution of the single crystals grown by Bridgman and Czochralski methods. The performance of the radiation detectors is also analyzed.

I - INTRODUÇÃO

O domínio e o aperfeiçoamento das técnicas de crescimento de cristais , ao longo deste século, contribuiram grandemente para o desenvolvimento de dispositivos (eletrônicos, óticos, ótico-acústicos, etc.) que direta ou indiretamente afetam o nosso dia-dia. Por exemplo, nos microcomputadores estão presentes cristais em vários de seus componentes (chips, diodos, transitores, osciladores (clock), etc.); em lasers de alta potência para uso industrial e científico; em espectrofotômetros (filtros, janelas, grades de difração, etc.). De alta relevância, em particular, são cristais que a partir do final dos anos quarenta começaram a ser utilizados como detores de radiação (raios-X, raios gama, partículas alfa, etc.). Dentre estes podemos citar alguns cristais orgânicos: antraceno, naftaleno, trans-stilbeno, etc., e alguns inorgânicos: sulfeto de zinco dopado com prata, alguns halogenetos ativados com Tálio (NaI(Tl), CsI(Tl), CsI(Na), etc.).

Dos cristais utilizados como detetores citados o inorgânico NaI(Tl) é sem dúvida o mais popular deles. O NaI(Tl) começou a ser utilizado como detetor em 1949 quando Hofstadter[21] constatou a grande fluorescência do cristal quando exposto à radiação gama e raios-X. Além desta importante propriedade, o NaI(Tl) apresenta grande linearidade, alto número atômico devido à presença do Iodo, grande transparência em relação à sua própria emissão, etc. Apesar de descoberto há muito tempo este cristal não possui ainda hoje similares eficientes para aplicações em importantes áreas como: dosimetria para radioproteção, espectroscopia de raios gama, espectroscopia de raios-X (difratômetro de pó), fluorescência de raios-X, Geologia, etc.. Esta versatilidade transforma o NaI(Tl) num produto de grande interesse tecnológico e científico e o "know-how" para a sua produção, apesar dos progressos obtidos em países com tradição na área de materiais, não está totalmente assimilado no Brasil.

O objetivo deste trabalho, além do crescimento de cristais de NaI(Tl), foi contribuir para o desenvolvimento da técnica de produção dos halogenetos alcalinos por meio de dois métodos conhecidos de crescimento de cristais: Czochralski e Bridgman. Do ponto de vista científico, o crescimento do NaI é interessante devido às dificuldades técnicas introduzidas pela higroscopicidade do cristal. Esta higroscopicidade exigiu cuidados especiais para a preparação dos

cristais (alguns peculiares às técnicas citadas acima).

Apesar de ter princípios simples, a técnica de Bridgman pode se tornar trabalhosa no momento da remoção do cristal do cadinho. Dependendo do material do cadinho e do cristal a ser crescido, o resultado de um experimento de Bridgman pode ser desastroso, pois o cristal pode se aderir fortemente às paredes do cadinho provocando trincas neste ou no cristal. Esta dificuldade é comum em materiais higroscópicos (p.ex. os iodetos , dentre estes o NaI, pertencentes ao grupo dos halogenetos alcalinos) crescidos por fusão. Para contornar este problema, aplicamos com sucesso a técnica utilizada por Gross[35] para obtenção de halogenetos alcalinos ultrapuros. Basicamente a técnica consiste no tratamento prévio da fase gasosa do material-de-partida visando minimizar a reação do mesmo com íons de oxigênio ou umidade presentes no ambiente de crescimento.

Para o crescimento pela técnica de Bridgman foi necessária a construção e calibração de um forno. O forno apresenta grande versatilidade, pois pode operar em diferentes condições: vácuo, atmosferas com pressões moderadas de gases inertes (argônio, nitrogênio, etc.) e temperatura máxima de trabalho de 2000 °C.

Além do estudo sobre as duas técnicas de preparação, realizamos medidas óticas (absorção e emissão) para auxiliar na caracterização dos cristais e avaliação das duas técnicas de crescimento utilizadas. As medidas de absorção ótica permitiram avaliar a homogeneidade na distribuição do dopante (Tálio) no interior dos cristais.

Na etapa final do trabalho foram construidos protótipos de detetores de radiação gama com dimensões de 1 x 1 polegada^2. Através de medidas de resolução de energia avaliamos as condições de crescimento e encapsulamento dos cristais cristais crescidos por Bridgman e Czochralski.

II- ASPECTOS BÁSICOS DA TEORIA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS

2.1 EQUILÍBRIO DE FASES

2.1.1 Introdução:

O processo de crescimento de cristais consiste basicamente na formação de uma fase sólida a partir da fase líquida ou da fase de vapor, onde fase é qualquer porção (ou a totalidade) de um sistema que é fisicamente homogêneo e que é limitado por uma superfície de tal forma que ele é separável mecanicamente das outras porções. O sistema será homogêneo se for constituido de uma única fase ou heterogêneo se for constituido por mais de uma fase. Grosseiramente falando podemos dizer que o crescedor de cristais só consegue obter êxito se provocar uma mudança de fase. Portanto, a fim de realizar satisfatoriamente um processo de crescimento, é importante para o crescedor saber, por exemplo, quais as condições que tornam possível a coexistência no estado de equilíbrio de duas ou mais fases, ou como atuar sobre um sistema, que esteja numa situação de equilíbrio, de maneira a favorecer uma das fases, induzindo, portanto, a uma transição. A seguir faremos uma discussão sobre algumas destas condições de equilíbrio.

2.1.2 CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

Passaremos agora a estabelecer quais as condições necessárias, do ponto de vista termodinâmico, para que um sistema constituido de mais de uma fase (por ex.: líquido-sólido; vapor-solido) atinja uma situação de equilíbrio.

Suponhamos por exemplo que um sistema seja constituido de duas fases α e β e que cada fase seja constituida de i componentes. Se uma quantidade infinitesimal de massa dm da fase β é transferida para a fase α, qual deve ser a variação das energias livres de Gibbs de cada uma desta fases? (Estamos utilizando a energia livre de Gibbs em virtude da mesma ser um potencial termodinâmico, cujas variáveis dependentes são fáceis de se manipular em laboratório).

Sob condições isotérmicas e isobáricas, a variação da energia livre de Gibbs da fase α devido a transferência de uma quantidade infinitesimal de massa para a fase β pode ser escrita como[1]:

$$dG^{\alpha} = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)^{\alpha} dn_i = \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i \qquad (2.1)$$

Para a fase β teremos uma expressão análoga:

$$dG^{\beta} = -\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)^{\beta} dn_i = -\sum_i \mu_i^{\beta} dn_i \qquad (2.2)$$

onde μ_i é o potencial químico das fases α e β que é igual ao trabalho que deve ser feito para variar o número de partículas (átomos ou moléculas) nestas fases de uma unidade, n_i é o número de moles do componente i.

A título de simplificação, vamos supor que somente o componente i do sistema seja transferido da fase β para a fase α. Levando em conta esta simplificação, a variação da energia livre do sistema será dada por:

$$dG_S = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta})\, dn_i \qquad (2.3)$$

Se a transferência infinitesimal do constituinte i da fase β para a fase α é efetuada sob condições de quase-equilíbrio, isto é, a transferência do constituinte i é devido a uma pequena flutuação dos parâmetros de equilíbrio do sistema, podemos supor que a variação de sua energia é nula. Fazendo $dG_S = 0$ na eq.(2.3) obtemos então o critério de equilíbrio em relação à transferência de massa dada por:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \qquad (2.4)$$

Como i é um constituinte genérico das fases, podemos dizer que uma vez atingido o estado de equilíbrio entre as fases, o fluxo resultante de um determinado componente de uma fase para outra será nulo se os potenciais químicos das fases para este componente forem iguais. Quando o potencial químico de uma fase é diferente da outra, o fluxo de material irá da fase com maior potencial químico para a fase com menor potencial químico.

A variação do potencial químico de uma dada fase não é independente das variações de temperatura e pressão. Isto pode ser visto através da relação de Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^{k} n_i \, d\mu_i = -SdT + VdP \qquad (2.5)$$

Para uma fase constituida de apenas um componente a eq. (2.5) pode ser reescrita como:

$$d\mu^{\alpha} = - s^{\alpha} \, dT + v^{\alpha} \, dP \qquad (2.6)$$

onde s^{α} e v^{α} são a entropia e o volume molar da fase α, respectivamente.

Num processo de crescimento de cristais (p. ex.: líquido (nutriente) - sólido), a fim de favorecer a fase sólida e obter um monocristal devemos, partindo de uma situação de equilíbrio, diminuir o potencial químico da fase sólida em relação ao potencial químico da fase nutriente. No processo de preparação de monocristais em laboratório, geralmente a pressão é mantida constante e a diminuição do potencial químico da fase sólida pode ser conseguida pelo abaixamento da temperatura.

Para visualizar melhor esta afirmação, vamos supor um crescimento a partir do "melt" (material sólido no estado fundente) e utilizar a eq. (2.6) para expressar o potencial químico das fases sólidas e líquida a pressão constante:

$$\mu^{s} = - s^{s} \, T + C \qquad (2.7)$$

$$\mu^{l} = - s^{l} \, T + C' \qquad (2.8)$$

onde C e C' são constantes.

O gráfico das equações (2:7) e (2.8) em temperaturas próximas do ponto de fusão está ilustrado esquematicamente na fig.(2.1):

Na figura 2.1 a solidificação é precedida por um estado metaestável do sistema (ponto M no gráfico). Esta condição de metaestabilidade é devido à barreira de nucleação que será discutida posteriormente. Com o decréscimo da temperatura a condição de metaestabilidade torna-se insustentável pelo sistema no estado líquido dando origem a nova fase sólida.

Para temperaturas menores que T_f (temperatura de fusão), o potencial químico da fase sólida é sempre menor que o potencial químico da fase líquida, e,

nessas condições prevalece a formação do sólido sobre o sistema líquido homogêneo. Variações na pressão também é uma outra maneira de se estimular a solidificacão.

Podemos também deduzir as condições de estabilidade (equilíbrio) de um sistema utilizando os princípios termodinâmicos de máxima entropia e mínima energia[3,4]. H. B. Callen[3], utilizando a representação energética, fez uma dedução das condições termodinâmicas que um sistema simples e monocomponente deve obedecer para permanecer em equilíbrio. Baseando-se no princípio da mínima energia Callen supõe um sistema homogêneo, monocomponente e composto de um subsistema. A separação entre o subsistema e o sistema é feita através de uma superfície esférica não-rígida, diatérmica e restritiva quanto ao fluxo de matéria.

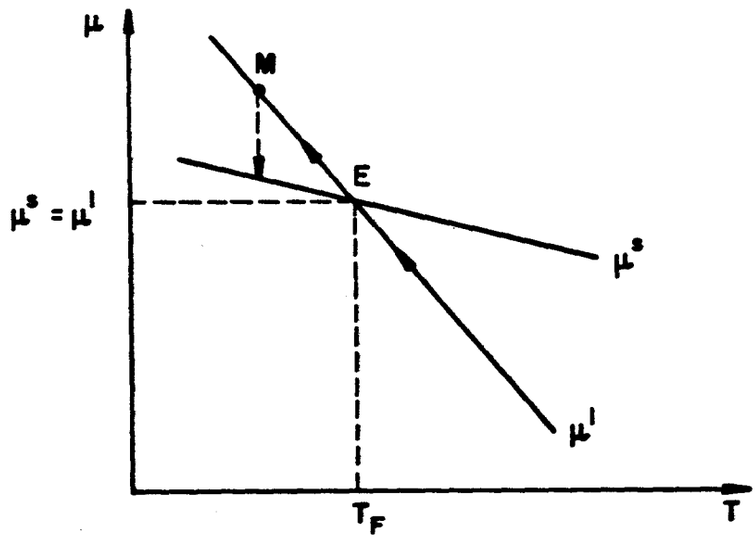


Fig. 2.1 Dependência do potencial químico com a temperatura para um sólido, nas proximidades da sua temperatura de fusão.

As condições termodinâmica que o subsistema definido acima deve obedecer para permanecer em equilíbrio estável são:

$$dE(S,V) = 0 \qquad (2.9)$$

$$d^2E(S,V) > 0 \qquad (2.10)$$

Desenvolvendo as eq.(2.9) e (2.10) chega-se aos dois critérios de estabilidade que formam a base do princípio de Lê Chatelier[3].

$$\frac{1}{C_v} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = N\,\frac{dT}{dQ} > 0 \qquad (2.11)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0 \qquad (2.12)$$

onde s e v são a entropia e o volume molar, respectivamente, do sistema, N é o número de moles, Q representa uma quantidade de calor.

O primeiro critério (2.11) estabelece que a adição de calor a um sistema estável deve aumentar a sua temperatura. Em condições normais esse critério é sempre obedecido, pois C_v e T são sempre positivos.

O segundo critério (2.12) estabelece que a expansão isotérmica de um sistema estável deve diminuir a sua pressão.

Estes dois critérios formam a base do princípio de Lê Chatelier que pode ser enunciado da seguinte maneira: "Se qualquer uma das variáveis que determinam o estado de equilíbrio de um sistema for alterada, então processos espontâneos serão induzidos em uma direção que tenda a restaurar o equilíbrio no sistema".

Como aplicação do primeiro critério, considere duas porções de um sistema que têm temperaturas T_1 e T_2. Se T_1 for maior que T_2, o sistema está fora de equilíbrio. O processo espontâneo que ocorre então é um fluxo de calor da região 1 para a região 2. O princípio de Le Chatelier requer que este processo iguale as duas temperaturas, diminuindo T_1 e aumentando T_2. Isto é, um fluxo de calor deixando um sistema estável tende a diminuir a sua temperatura e um fluxo entrando tende a aumentá-la. Formalmente esta é a previsão do primeiro critério de estabilidade [eq.(2.11)].

Em qualquer sistema simples monocomponente e homogêgeno, uma porção arbitrariamente escolhida estará em equilíbrio estável com o restante do sistema somente se a sua equação fundamental satisfizer os dois critérios de estabilidade. Se a equação fundamental não satisfizer os dois critérios, a condição de equilíbrio deixa de existir e o sistema torna-se heterogêneo (se desdobra em duas ou mais fases). O fenômeno da fusão de um sólido está intimamente relacionado com a violação dos critérios de estabilidade.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

2.1.3 A RELAÇÃO DE CLAUSIUS - CLAPEYRON

A equação de Clapeyron dá a dependência da pressão com a temperatura quando duas fases de uma substância pura estão em equilíbrio. Duas fases de um sistema monocomponente estão em equilíbrio se $\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$. Durante uma transição reversível de um estado de equilíbrio para outro, para manter as fases em equilíbrio é necessário que:

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \qquad (2.13)$$

Para pequenas variações de P e T a eq. (2.13) torna-se:

$$d\mu^{\alpha} = \left(\frac{\partial\mu^{\alpha}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^{\alpha}}{\partial P}\right)_T dP = d\mu^{\beta} = \left(\frac{\partial\mu^{\beta}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^{\beta}}{\partial P}\right)_T dP \qquad (2.14)$$

A partir da equação de Gibbs-Duhem (2.6) e utilizando (2.14) obtemos:

$$(s^{\beta} - s^{\alpha})\, dT = (v^{\beta} - v^{\alpha})\, dP \qquad (2.15)$$

ou;

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \qquad (2.16)$$

onde $\Delta s = (s^{\beta} - s^{\alpha})$ e $\Delta v = (v^{\beta} - v^{\alpha})$.

A equação (2.16) é a equação de Clausius-Clapeyron, a qual determina a variação da pressão, dP, necessária para manter o equilíbrio entre duas fases com diferença de entropia molar Δs e de volume molar Δv, quando o sistema sofre uma mudança de temperatura dT.

A equação de Clausius-Clapeyron nos permite obter, por exemplo, a pressão de vapor de um composto em função da temperatura, se soubermos o calor latente de vaporização L_v. O equilíbrio de fase é obtido, neste caso, quando uma quantidade bem definida do composto, inicialmente no vácuo, passar para a fase de vapor. Nesse processo, a diferença na entropia Δs entre um mol da fase α e um mol da fase β é o calor latente de vaporização L_v, dividido pela temperatura de transição T_{Tr}. Devemos notar também que a diferença de volume molar Δv é aproximadamente igual ao volume da fase gasosa, uma vez que $v_g \gg v_c$, onde v_c é o volume da fase

condensada. Levando em conta as observações acima podemos escrever a equação de Clausius-Clapeyron como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T_{Tr} v_g} \qquad (2.17)$$

Para compostos normais, a fase de vapor comporta-se como um gás ideal. Podemos então, usando a equação de estado de um gás ideal escrever:

$$v_g = \frac{RT}{P} \qquad (2.18)$$

Subsituindo a equação (2.18) na equação (2.17) e integrando obtemos:

$$P(T) = P_0 \exp\left(\frac{-L_v}{RT}\right) \qquad (2.19)$$

onde P_0 é determinada pelas condições de contorno.

Utilizando a equação (2.13) podemos também obter a pressão de vapor em função da pressão externa. Para isto, tomemos como exemplo, um sistema constituido das fases líquida e gasosa de uma substância pura tal que :

$$d\mu^g = v^g \, dP^g \qquad (2.20)$$

$$d\mu^l = v^l \, dP_{ext} \qquad (2.21)$$

utilizando a condição de equilíbrio e o suposto comportamento ideal da fase gasosa e integrando obtemos:

$$P_f^g(P_{ext}) = P_i^g \exp\left(\frac{v^l P_{ext}}{RT}\right) \qquad (2.22)$$

A equação (2.22) dá a pressão de vapor final do composto, em função da pressão externa, em um processo isotérmico. Este resultado, ainda que obtido com diversas aproximações (p. ex. o comportamento ideal da fase gasosa) nos mostra que a pressão de vapor do composto aumenta quando o sistema é submetido a uma pressão externa. Esse efeito, normalmente provoca um aumento na taxa de evaporação de substâncias voláteis nos processos de preparação de monocristais. Neste trabalho, este efeito foi utilizado para eliminar o excesso de Iodo formado a

partir da dissociação do Iodeto de Sódio no momento do processo de fusão.

2.2 DIAGRAMAS DE FASE

2.2.1 Introdução:

Os diagramas de fases, sejam para sistemas monocomponentes, sistemas binários, ternários, etc., são representações gráficas dos estados de equilíbrio entre as fases que compõem um sistema. Baseando-se nestas representações gráficas o crescedor de cristais, interessado numa determinada fase, obterá algumas as informações necessárias para a realização do experimento, como por exemplo: temperaturas, concentrações, pressões e principalmente qual a melhor técnica de crescimento para se obter a fase desejada. Faremos a seguir uma breve discussão de alguns tipos de diagramas de fases.

2.2.2 Regra de Fases de Gibbs

Até agora temos considerado apenas sistemas monocomponentes de duas fases. A seguir expandiremos os critério de equilíbrio para sistemas mais complexos e determinaremos quantas variáveis independentes são necessárias para a caracterização dos estados de equilíbrio de tais sistemas complexos.

Em um sistema com r componentes, os potenciais químicos na primeira fase são funções das variáveis P, T, X_1^I, X_2^I, X_3^I,.....,X_{r-1}^I . Os potenciais químicos na segunda fase são funções de P, T, X_1^{II} , X_2^{II},....., X_{r-1}^{II}. Se existem M fases, o conjunto completo de variáveis independentes consiste então de T, P e M(r-1) frações molares; 2 + M(r-1) variáveis ao todo. Existem (M-1) equações de igualdades de potenciais químicos para cada componente, ou um total de r(M-1) equações.

Portanto, o número de graus de liberdade é dado por:

$$F = [2 + M(r - 1)] - r(M - 1)] = r - M + 2 \qquad (2.23)$$

O número de graus de liberdade é então o número de parâmetros, tais como pressão, temperatura e composição química, que podem ser variados independentemente um do outro e M é o número máximo de fases que estão em

equilíbrio no sistema.

2.2.3 Diagrama de Fase de Sistemas Monocomponentes

Uma substância pura representa, por definição, um sistema monocomponente. Suponhamos que o estado de um tal sistema possa ser determinado somente por P e T, tal que a descrição da transição de fase possa ser feita observando-se as variações em P e T. Cada fase pode ser representada por uma superfície de potencial químico no espaço μ - T - P. Uma substância simples, que ocorre nas três fases: sólida, líquida e gasosa é descrita então por três superfícies de potencial químico. A forma geral destas superfícies pode ser obtida facilmente da equação de Gibbs- Duhem (2.6).

Quaisquer duas das três superfícies possíveis se interceptam ao longo de uma linha de coexistência. A figura 2.2 mostra a projeção destas linhas de coexistência sobre o plano P-T fornecendo um diagrama de fase bidimensional de um sistema monocomponente.

Nesta figura o eixo do potencial químico estaria perpendicular ao plano da página. Ao longo de cada linha mostrada na fig. 2.2, duas fases têm o mesmo potencial químico. Cada linha de coexistência especifica as combinações de pressão e temperatura nas quais as duas fases estão em equilíbrio. As curvas de sublimação, pressão de vapor (ebulição) e fusão se interceptam no ponto tríplice O, onde as três fases coexistem no equilíbrio. A curva de pressão de vapor termina no ponto crítico C onde líquido e vapor tornam-se indistinguíveis. Isto é resultado da compressibilidade muito maior dos gases em relação aos líquidos. Em pressões suficientemente altas $V_v \rightarrow V_l$ (V_v = volume do vapor e V_l = volume do líquido), estruturalmente o gás torna-se tão similar ao líquido que $s_v \rightarrow s_l$ e consequentemente em C, $\Delta\mu = 0$, não havendo mais distinção entre líquido e vapor.

Para substâncias normais (substâncias onde o volume da fase líquida é maior do que o da fase sólida) a inclinação da curva de fusão é positiva, como pode ser deduzido da equação de Clausius-Clapeyron. Substâncias como a água, onde o volume da fase sólida é maior que o da fase líquida, têm a curva de fusão com inclinação negativa.

Aplicando a regra de fase de Gibbs, eq. (2.23), para este sistema, onde $r = 1$, obteremos $F = 2$ quando tivermos somente uma fase, ou seja, necessitamos de duas

variáveis (P e T) para definir completamente o estado do sistema. F será igual a 1 para qualquer ponto localizado sobre as curvas de coexistência (exceto o ponto tríplice), e somente uma variável (P ou T) é necessária para definir completamente o estado do sistema, e finalmente F será nulo no ponto tríplice da fig. 2.2, ou seja, nenhum dos parâmetros pode ser variado e existe somente uma temperatura e pressão onde as três fases coexistem em equilíbrio.

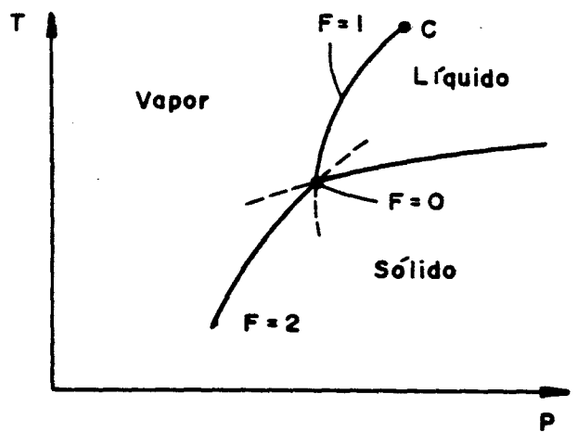


Fig. 2.2 Diagrama de fase esquemático T-P para um sistema monocomponente.

2.2.4 Diagrama de Fase para Sistemas Binários

2.2.4.1 Introdução:

O estado de equilíbrio em um sistema binário de componentes A e B é descrito pela concentração dos componentes, pressão e pela temperatura. A concentração molar relativa $X_{\alpha j}$ do componente α (α = A, B) na fase j (j = V, L, S) é definido como a fração de moléculas do tipo α em relação ao número de total de moléculas na fase j, tal que $X_{Aj} + X_{Bj} = 1$. Novamente, aqui o equilíbrio é alcançado quando os potenciais químicos de cada componente nas duas fases coexistentes, p. ex., sólido-líquido, são iguais:

$$\mu_{AS}(P, T, X_{AS}) = \mu_{Al}(P, T, X_{Al})$$

$$\mu_{BS}(P, T, X_{BS}) = \mu_{Bl}(P, T, X_{Bl}) \qquad (2.24)$$

Se representarmos os potenciais químicos das fases sólida e líquida num sistema de coordenadas (P, T, X) teremos a formação de um diagrama de fase tridimensional. A fig. 2.3 ilustra um diagrama de fase tridimensional de um sistema binário com imiscibilidade na fase sólida:

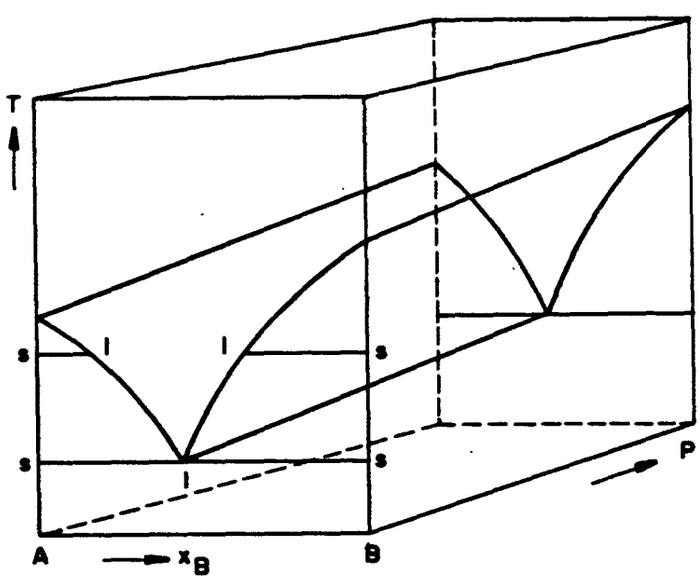


Fig. 2.3: Diagrama de fase tridimensional de um sistema binário com imiscibilidade na fase sólida.

Em razão da pequena influência da pressão nas condições de equilíbrio de sistemas sólido-líquido onde são realizados a maioria dos processos de crescimento de cristais é comum apresentar o equilíbrio de fase em um diagrama bidimensional onde a pressão é considerada constante e igual a 1 atm. Os diagramas de fase binários que apresentaremos seguirão este critério.

Diagramas de fase de sistemas binários, mesmos os mais complexos, podem reduzir-se a um certo número de diagramas simples. Basicamente, todos os sistemas

binários podem ser classificados em três grupos de acordo com a miscibilidade dos componentes no estado sólido:

1 - Os dois componentes são imiscíveis no estado sólido;
2 - Os dois componentes são completamente miscíveis no estado sólido;
3 - Os dois componentes são parcialmente miscíveis no estado sólido.

2.2.4.2 Diagrama de fase de um sistema Binário onde os dois componentes são imiscíveis no estado sólido.

Nestes sistemas sempre haverá uma única fase líquida homogênea, enquanto as fases sólidas serão A puro e B puro.

Na fig. 2.4 estão ilustrados o diagrama de fase e a análise térmica do mesmo para este sistema binário.

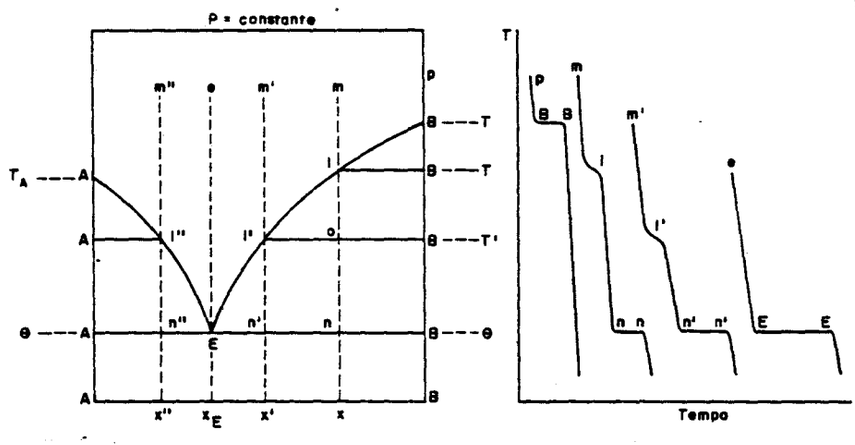


Fig. 2.4: Construção do diagrama de fase mediante análise térmica.

Uma maneira de entender diagramas binários é estudar a evolução do sistema ao longo de isopléticas, isto é, considerar as mudanças ocorrendo no sistema fixando a concentração e variando a temperatura.

Começando com uma solução m e de concentração x a solidificação começará em 1 à temperatura T, quando ocorre a formação do cristal puro de B. Esta

temperatura está indicada por um joelho na curva de esfriamento. A separação progressiva do sólido torna o líquido cada vez mais rico em A, tal que a concentração da solução líquida em equilíbrio com o sólido B se desloca ao longo da curva líquido lE à medida que a temperatura é baixada de T para θ, onde θ é a temperatura eutética. A temperatura eutética é a temperatura de solidificação mais baixa do sistema e que ocorre com a solução de composição X_E.

Na região heterogênea do sistema, através da regra da alavanca, podemos determinar a proporção entre o sólido e o líquido presentes. Por exemplo, na temperatura T' a proporção é dada por:

$$\frac{\text{Quantidade de líquido}}{\text{Quantidade de sólido}} = \frac{OB}{OL'}$$

Aplicando sucessivamente a regra da alavanca de T a θ verificaremos que durante a cristalização não se modifica apenas a composição do líquido, mas também a proporção em que as duas fases estão presentes, isto é, a quantidade de sólido aumenta em detrimento da quantidade de líquido.

A temperatura final de solidificação da solução m é a temperatura eutética θ, indicada pelo patamar nn da curva de esfriamento. Nesta temperatura o sistema representado pelo ponto n está dividido entre a solução eutética E de composição X_E, a qual está saturada em relação aos dois componentes, e o sólido B. À medida que a solução vai perdendo calor, ela vai gradualmente, à temperatura constante, se convertendo numa solução sólida, cuja composição é a mesma da solução líquida, isto é, X_E. Todavia, enquanto o líquido eutético é homogêneo, o eutético sólido é heterogêneo, isto porque ele é constituido de microcristais de A e de B e os dois componentes são imiscíveis no estado sólido. A transformação eutética é isotérmica, pois o calor perdido pelo sistema é compensado pelo calor latente liberado pela solidificação do líquido E. Aplicando-se a regra de fase de Gibbs (eq. (2.23) descontada a pressão, F= r - M + 1) ao ponto E vemos que o sistema é invariante, isto é, não tem graus de liberdade. Só depois que todo o líquido desapareceu, com a redução no número de fases em um unidade, o sistema torna-se novamente monovariante e a temperatura decai ao longo de nx.

2.2.4.3 **Diagrama de Fase de um sistema binário onde os dois componentes são misciveis no estado sólido.**

Este caso está ilustrado na fig. 2.5. Na figura vemos que a temperatura de solidificação é intermediária entre a dos componentes puros e a adição do componente B ao componente A eleva a temperatura de solidificação das soluções líquidas resultantes.

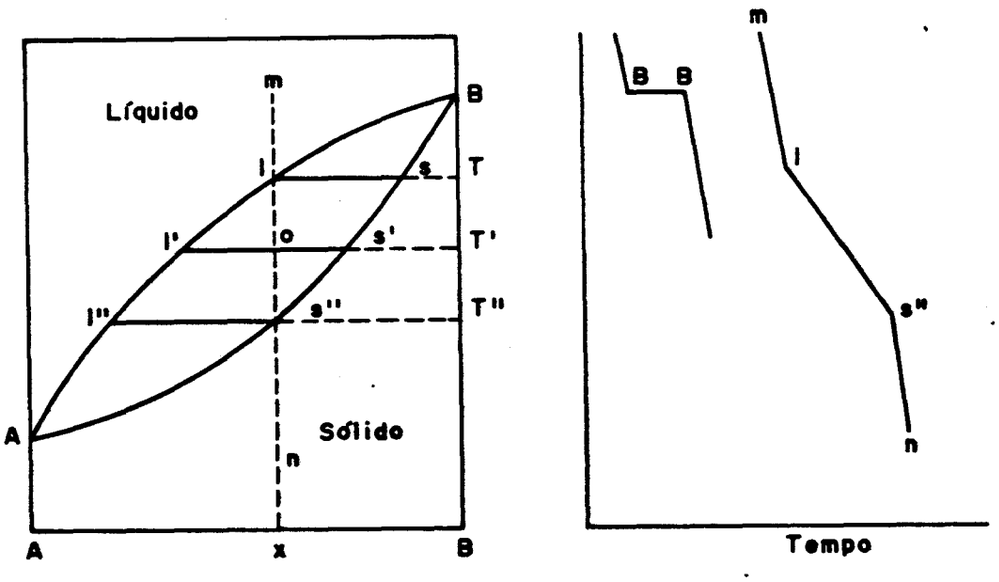


Fig. 2.5: Diagrama de fase de um sistema binário onde os componentes são completamente solúveis na fase sólida.

Novamente interpretaremos o sistema analisando a evolução do mesmo ao longo de uma isoplética e da curva de decaimento da temperatura. Começando com uma solução líquida m de composição x vemos que a temperatura inicial de solidificação ocorre em T quando se cristaliza a primeira partícula de solução sólida de composição s. À medida que a solidificação vai ocorrendo, a solução líquida vai ficando cada vez mais rica em componente A tal que a sua concentração se desloca ao longo da linha ll'' enquanto a concentração da fase sólida se desloca

ao longo de ss″ e a temperatura caindo de T para T″. T″ é a temperatura final de solidificação da solução m, indicada por um joelho na curva de esfriamento. Pela figura vemos que a solução sólida na presença da última gota do líquido, possui a mesma composição x da solução m inicial. Abaixo de T″ só existe a solução sólida que esfria ao longo de s″n.

Na parte heterogênea do sistema podemos, a exemplo do que foi feito anteriormente, aplicar a regra da alavanca para determinar a proporção entre a solução sólida e a solução líquida. É importante notar que se esta processo for extremamente lento a solução sólida resultante será homogênea.

2.2.4.4 **Diagrama de Fase onde os dois componentes são parcialmente miscíveis no estado sólido.**

As propriedades deste sistema estão ilustradas no diagrama da fig. 2.6 abaixo:

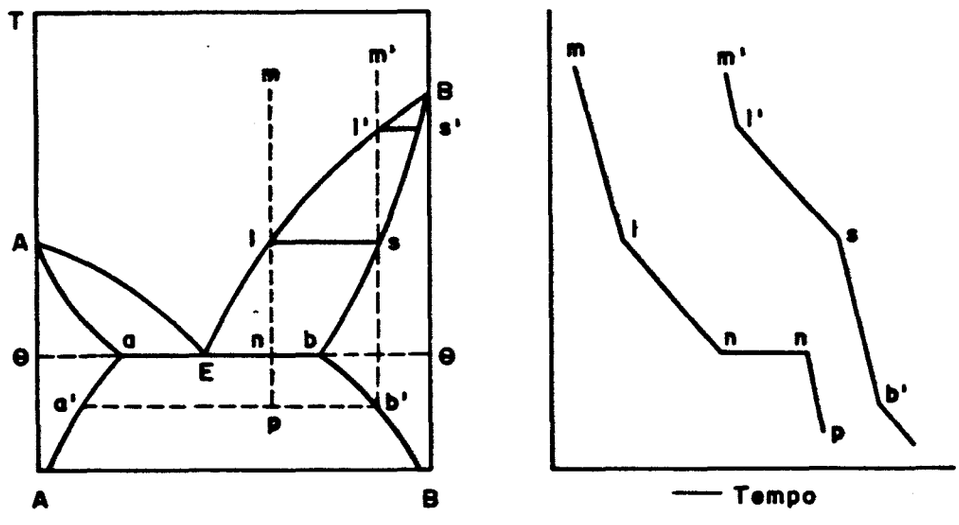


Fig.2.6: Diagrama de Fase de um sistema binário com solubilidade parcial na fase sólida.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Uma das características deste sistema é que a adição de A a B ou a adição de B a A resulta no abaixamento do ponto de solidificação das soluções finais, possuindo a solução final o mais baixo ponto de fusão (solução eutética). Na temperatura da solução eutética E, a mesma está em equilíbrio com um eutético sólido, de mesma composição, constituido de um agregado cristalino das soluções sólidas a e b.

O comportamento de uma solução líquida neste sistema durante o esfriamento depende da localização da composição inicial estar localizada fora ou dentro do intervalo ab.

Analisando a isoplética mp, vemos que a solução começa a se solidificar em l com o aparecimento do primeiro cristal de solução sólida s. Com o decaimento da temperatura, a composição do líquido desloca-se ao longo da curva lE e a da solução sólida ao longo de sb. Na temperatura Θ o sistema está dividido entre o líquido eutético E e o sólido b. Entretanto, o líquido começa a separar o eutético sólido (a + b) de mesma composição, isto é:

$$\text{líquido } E = \text{sólido } a + \text{sólido } b \qquad \text{com } \Delta H < 0$$

enquanto a temperatura é mantida inalterada conforme mostra o patamar nn da curva de esfriamento, até o desaparecimento total do líquido E.

Para temperaturas inferiores a Θ, tem-se uma massa sólida, composta de cristais primários de b imersos no eutético (a + b). Se o processo de abaixamento da temperatura for extremamente lento, a composição das soluções sólidas conjugadas varia ao longo de aa' e de bb'.

Se a composição inicial não se localizar entre o intervalo ab não haverá a formação do eutético. Por exemplo, o líquido inicial m' começa a se solidificar em l' com a formação do primeiro cristal de solução sólida s'. A temperatura final de solidificação ocorre em s, entretanto, o posterior abaixamento da temperatura provoca a saturação da solução sólida s em b', quando se forma a primeira partícula do conjugado a'. A diminuição ainda mais da temperatura fará com que a composição de ambos os sólidos se desloque ao longo das respectivas curvas conjugadas.

2.3 NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Experimentalmente podemos resfriar um líquido puro e em repouso, bem abaixo do seu ponto de fusão sem que haja solidificação. Um líquido nestas condições está em equilíbrio metaestável. Esse estado de metaestabilidade, para um sistema sólido-líquido, está representado na fig. 2.1 pelo ponto M e é devido a uma barreira de energia, a qual o sistema deve vencer para que ocorra a nucleação homogênea. Esta barreira de potencial surge devido à contribuição relativamente grande da energia superficial para a energial livre total de partículas muito pequenas. Para vencer esta barreira, o sistema deve sofrer a ação de uma força motriz termodinâmica (subesfriamento ou supersaturação).

Uma maneira de entender melhor estes conceitos é visualizar a fase líquida como um solução ideal de aglomerados de vários tamanhos, cada um contendo i tipos de átomos ou moléculas[8]. Seja n o número de um determinado tipo de átomo (i = 1) por unidade de volume e n_i' o número de aglomerados formados a partir destes átomos. A variação da energia livre por unidade de volume do líquido, ΔG_c, pela formação de aglomerados é dada por[5,8]:

$$\Delta G_c = n_i' \, \Delta G_i - T\Delta S_{mist.} \qquad (2.25)$$

onde ΔG_i é a variação da energia livre para a formação de um aglomerado de átomos i, e $\Delta S_{mist.}$ é a entropia da mistura dos n_i' aglomerados, que para uma solução é dada por:

$$\Delta S_{mist.} = - k \left\{ n_i' \ln \frac{n_i'}{(n_i' + n)} + n \ln \frac{n}{(n_i' + n)} \right\} \qquad (2.26)$$

No equilíbrio (metaestável), $\partial \Delta G_c / \partial n_i' = 0$, e assumindo que $n \gg n_i'$ a eq. (2.25) torna-se:

$$n_i' = n \exp \left(-\frac{\Delta G_i^*}{kT} \right) \qquad (2.27)$$

ou seja, um líquido com uma temperatura acima ou abaixo do seu ponto de fusão terá uma distribuição de aglomerados no equilíbrio descrita pela eq. (2.27). Vemos que a distribuição depende de ΔG_i^*, que é a barreira termodinâmica para nucleação.

Segundo Toschev[9], a variação da energia livre devido à formação de cada um destes aglomerados é dada por:

$$\Delta G_i\,(n_s) = \Phi - n_s \Delta\mu \qquad (2.28)$$

onde n_s é o número de moles da fase sólida, Φ é a energia superficial e $\Delta\mu$ é a força motriz termodinâmica para a solidificação que, baseando-se em condições de equilíbrio entre as duas fases (sólida-líquida (melt)) é dada por:

$$\Delta\mu = \frac{\Delta T \Delta H}{T_M} \qquad (2.29)$$

onde ΔT é o subesfriamento, ΔH é o calor de fusão e T_M é a temperatura de fusão.

Supondo um núcleo esférico a eq. (2.28) torna-se:

$$\Delta G_i\,(r) = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\,\frac{\pi r^3 \Delta\mu}{V_s} \qquad (2.30)$$

onde γ é a tensão superficial na interface sólido-líquido, r é o raio do núcleo e V_s é o volume molar.

A eq. (2.30) está plotada na fig. (2.7), através da qual vemos que ΔG_i aumenta até um valor máximo ΔG_i^* em $r = r^*$, o raio crítico, e depois decai rapidamente. O raio crítico, r^*, pode ser obtido das eq. (2.29) e (2.30) fazendo-se $\partial \Delta G_i(r)/\partial r = 0$:

$$r^* = \frac{2\gamma T_M V_s}{\Delta H \Delta T} \qquad (2.31)$$

Substituindo-se a eq. 2.(31) na eq. 2.(30), obtém-se a altura da barreira de potencial mostrada na fig. (2.7):

$$\Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_M^2 V_s^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2} \qquad (2.32)$$

assumindo também que a eq. (2.27) seja válida para $n_i' = n_i^*$, tem-se:

$$n_i^* = n \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{kT}\right) \qquad (2.33)$$

Através da eq. (2.32) vemos que ΔG_i^*, a barreira termodinâmica para a formação de um núcleo crítico, depende fortemente do subesfriamento ΔT, fazendo

com que n_i^* (o número de tais núcleos críticos) também tenha esta forte dependência.

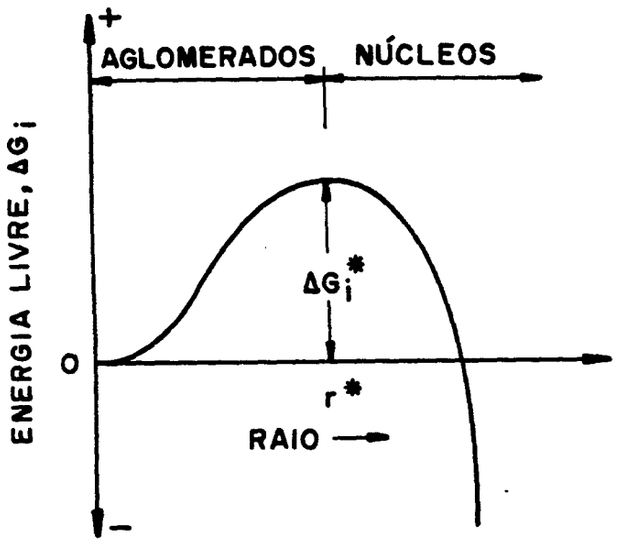


Fig. 2.7: Barreira de energia livre para a nucleação.

A taxa com que ocorre a nucleação pode ser determinada fazendo-se duas simples considerações[8]: a primeira é supor que a concentração de núcleos dada pela eq. (2.33) continue sendo válida mesmo após o início do processo de nucleação; a segunda é supor que a adição de um único átomo a um núcleo crítico o torne supercrítico e capacitado para crescer rapidamente. Baseando-se nestas hipóteses, a taxa de formação de núcleos críticos por unidade de volume é dada por:

$$I = n_i^* \, \omega^* \nu_{LS} \qquad (2.34)$$

onde ω^* é o número de átomos circundando um núcleo crítico e ν_{LS} é a frequência com que os átomos cruzam a interface sólido-líquido. Para um núcleo esférico, ω^* é dado aproximadamente por:

$$\omega^* = \frac{4\pi r^{*2}}{a^2} \qquad (2.35)$$

onde, a é a distância de avanço da interface pela adição de um único átomo.

De acordo com Flemings[8], a frequência com que cada átomo choca-se com a interface é dada por:

$$\nu_{LS} = \frac{D_L}{a^2} \qquad (2.36)$$

onde D_L é o coeficiente de difusão do líquido.

Substituindo-se as eq. (2.36), (2.35) e (2.33) na eq.(2.34) obtém-se finalmente a expressão clássica para a nucleação homogênea no interior de um líquido submetido a um suberesfriamento ΔT:

$$I = B_1 \frac{D_L}{D_{LM}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 T_M^2 V_s}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT}\right) \qquad (2.37)$$

onde o termo pré-exponencial B_1 depende do tamanho crítico do núcleo e da tensão superficial e D_{LM} é o coeficiente de difusão do líquido na temperatura de fusão T_M.

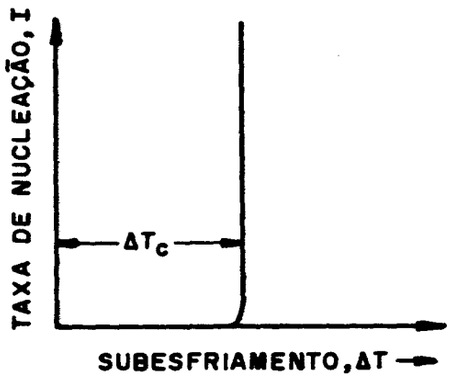


Fig. 2.8: Forma característica da curva de taxa de nucleação. ΔT_C é o subesfriamento crítico.

Da eq. (2.37) vemos a forte dependência, através do termo exponencial, da

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

taxa de nucleação I com o subesfriamento ΔT. A dependência da taxa de nucleação I com o argumento da exponencial é tão forte que variações em B_1 de várias ordens de grandeza não afetam apreciavelmente a forma da curva $I(\Delta T)$. A fig. (2.8) mostra um gráfico esquemático da equação (2.37).

2.4 NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

Nucleação heterogênea é o nome dado para a formação de núcleos sobre interfaces (p. exemplo: as paredes de um cristalizador, sobre impurezas indesejáveis, sobre superfícies existentes no cristal, etc.). A presença destas interfaces fará com que o mecanismo de nucleação seja um pouco diferente do caso homogêneo.

Considere a nucleação sobre uma superfície plana e um núcleo representado por um segmento de uma esfera, cuja superfície forme um ângulo Θ com o substrato, como na fig. (2.9) abaixo:

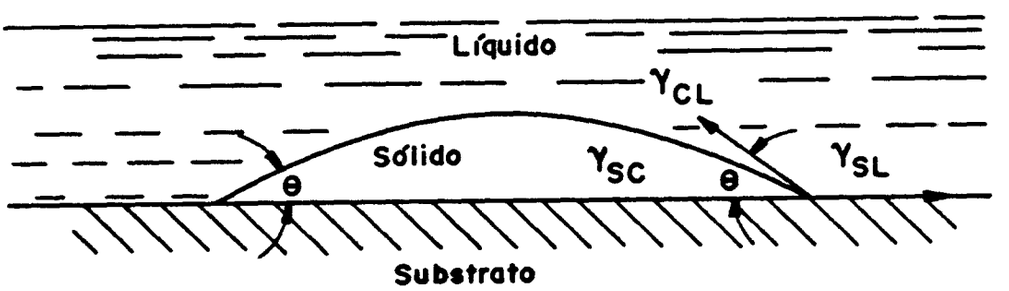


Fig. 2.9: Representação de um núcleo de cristalização sobre um substrato.

Através da fig. (2.9) vemos que:

$$\gamma_{CL} \cos\Theta = \gamma_{SL} - \gamma_{SC} \qquad (2.38)$$

onde γ_{CL} é a energia livre específica da superfície líquido-cristal (tensão superficial); γ_{SL} é a tensão superficial da interface substrato-meio, e, γ_{SC} é a

tensão superficial da interface substrato-cristal.

O ângulo Θ é chamado ângulo de umedecimento e determina a forma do segmento, isto é, a razão entre a sua altura e a sua base. A variação da energia livre de Gibbs associada com a formação de um segmento esférico do tipo da fig. 2.9 é dada por:

$$\Delta G_i(r) = -\frac{\pi r^3}{3V_s}(1 - \cos\Theta)^2(2 + \cos\Theta)\Delta\mu + \pi(r\,\mathrm{sen}\Theta)^2(\gamma_{SC} - \gamma_{SL}) + 2\pi r^2\gamma_{CL}(1 - \cos\Theta) \qquad (2.39)$$

onde r é o raio de curvatura da superfície esférica do núcleo. O primeiro termo da eq. (2.39) está associado com o aumento da energia interna (relacionado com o volume do núcleo); o segundo termo surge devido à substituição da interface substrato-meio pela interface substrato-cristal, e o terceiro termo dá a energia do contorno esférico do núcleo com o meio.

Procedendo de forma análoga ao feito para a nucleação homogênea, encontramos, a partir da eq. (2.39):

$$r^* = \frac{2\gamma_{CL}V_s}{\Delta\mu} \qquad (2.40)$$

Substituindo a eq. (2.40) na (2.39) obtém-se a barreira para a nucleação heterogênea:

$$\Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma_{CL}^3 V_s^2 T^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2}\,\frac{(1 - \cos\Theta)^2(2 + \cos\Theta)}{4} \qquad (2.41)$$

A altura da barreira de potencial para nucleação sobre um substrato é menor que a para nucleação homogênea no interior do meio (na ausência de substrato), conforme vimos na equação (2.32). Se a substância precipitante umedece completamente o substrasto, isto é, $\Theta = 0$, e $\cos\Theta = 1$, a cristalização ou condensação sobre o substrato não estará relacionada com a barreira de potencial, e ocorrerá em superesfriamento nulo ou mesmo negativo[2]. Mesmo com umedecimento moderado, p. exemplo $\Theta \sim 45°$, a altura da barreira de potencial (2.41) para nucleação sobre uma superfície é cerca de uma ordem de grandeza menor que a barreira de nucleação homogênea.

Concluindo, a formação de núcleos sobre superfícies estranhas é muito mais vantajosa, do ponto de vista energético, do que a nucleação homogênea no interior

do líquido. Uma aplicação prática da discussão precedente é que a fim de se atingir um considerável superesfriamento, devemos utilizar um recipiente, cujas paredes sejam umedecidas o mínimo possivel pela substância cristalizante.

2.5 O CRESCIMENTO E SEUS MECANISMOS

2.5.1 A Interface sólido- líquido no Processo de Crescimento

A facilidade com que átomos podem se ligar à interface sólido-líquido no processo de crescimento depende da estrutura da interface.

A fig. (2.10) mostra dois tipos de interface: interface difusa (ou rugosa) e interface atomicamente plana.

Dentro da interface difusa, o ordenamento dos átomos aumenta gradualmente com a distância em direção ao lado completamente sólido até todos os átomos estarem em seus sítios apropriados e até todo o calor latente ser removido. A linha traçada na fig. (2.10) (a) é uma demarcação esquemática entre aqueles átomos que são "parte do sólido" e aqueles que são "parte do líquido", onde devemos ter em mente que estes modelos são esquemas simplificados da realidade. A linha é tracejada de tal forma que alguns dos átomos acima dela têm características do agrupamento compacto dos sólidos; alguns dos átomos abaixo (tipo A) estão ligeiramente fora dos seus sítios na rede cristalina. A característica importante da interface difusa é que, com o aumento da distância para o interior da interface, as propriedades termodinâmicas das camadas de átomos dentro da zona variam continuamente a partir daquelas dos líquidos para os sólidos.

O segundo tipo de interface está esquematizado na interface (2.10) (c), a interface atomicamente plana. Nela, a transição a partir do líquido para o sólido ocorre através de uma única camada atômica.

Interfaces difusas crescem mais facilmente do que interfaces plana, e isto pode ser visto através do seguinte modelo: suponha uma interface agrupada compactamente e idealmente plana, conforme a fig. (2.11), exceto pela existência de um "step" (degrau) na interface e de um "jog" (entalhe) denotado por j, localizado no step. Se um átomo é depositado sobre o sólido na posição a sobre a face agrupada compactamente, ele liga-se a três primeiros vizinhos e terá perdido metade do seu calor latente de fusão. Entretanto, se for depositado no jog ele terá três primeiros vizinhos no plano agrupado compactamente abaixo e três primeiros

vizinhos no seu próprio plano, tendo perdido, portanto, seis sextos ou todo o seu calor latente de fusão. Ou seja, energeticamente o sítio j é duas vezes mais favorável que o sítio a no processo de deposição de átomos, e qualquer átomo que se deposite no sítio a pode reduzir sua energia migrando para um sítio j. Em interfaces idealmente difusas a maioria dos sítios são jogs, e além de crescerem mais rápido, podemos esperar também que cresçam por mecanismos diferentes.

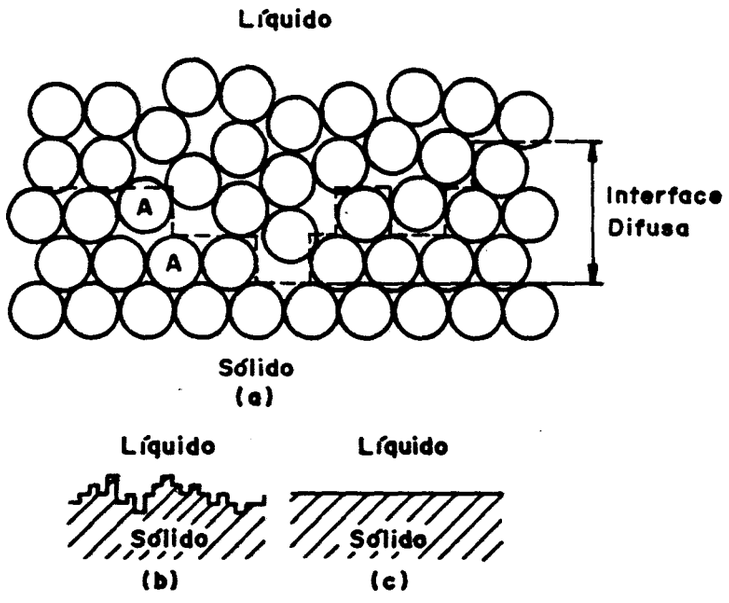


Fig 2.10 (a) empacotamento de átomos numa interface difusa; (b) representação esquemática de uma interface difusa; (c) interface atomicamente plana.

Se por outro lado, a interface é atomicamente plana, o crescimento ocorrerá pelo deslocamento lateral dos steps existentes, os quais podem ser difusos, ou o crescimento pode se dar por nucleação bidimensional conforme veremos mais adiante.

Vários modelos teóricos têm sido elaborados na tentativa de prever o grau de difusividade de interfaces sólido-líquido.[10,11]

Se a interface está em sua configuração de equilíbrio, na temperatura de fusão, haverá então um número de átomos nas posições a em equilíbrio com o jog dado aproximadamente por[12]:

$$n_a = n_s \exp\left(\frac{\Delta H_{aj}}{kT_M}\right) \qquad (2.42)$$

onde n_a é o número de átomos a adsorvidos por unidade de área, n_s é o número de átomos de superfície por unidade de área, T_M é o ponto de fusão, e ΔH_{aj} é a diferença de energia entre átomos em j e em a e, uma vez que esta energia é metade do calor latente de fusão, a eq.(2.42) torna-se:

$$n_a = n'_s \exp\left(\frac{\Delta H_M}{2kT_M}\right) \qquad (2.43)$$

onde ΔH_M (uma quantidade negativa) é o calor molecular (ou atômico) de fusão. A equação (2.43) mostra que a população de átomos adsorvidos é fortemente dependente de $\Delta H_M/T_M$, isto é, da entropia de fusão.

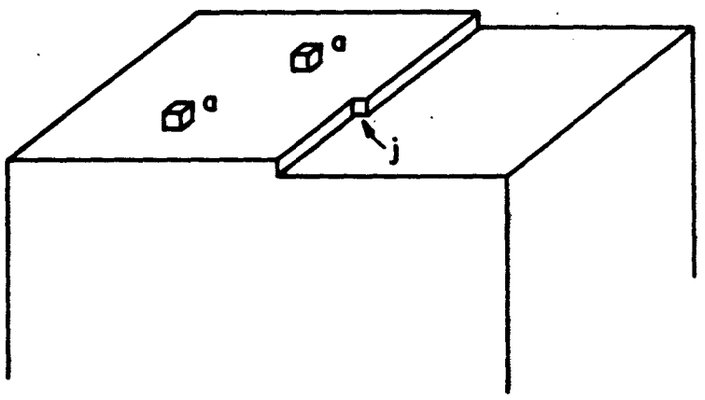


Fig 2.11 Interface atomicamente plana com um step, um jog no step (em j) e dois átomos adsorvidos (em a).

A eq. (2.43) deixa de ser válida quando o número de átomos adsorvidos aumenta tanto que começam a interagir entre si. O modelo mais simples levando em conta esta interação concluiu que cerca de 50% dos sítios superficiais em uma camada agrupada compactamente estarão cheios quando $\Delta H_M/kT_M = -4k$. Isto corresponde a uma camada idealmente difusa que sofre um processo de crescimento

contínuo.[13]

2.5.2 CRESCIMENTO CONTÍNUO

Passaremos agora a descrever, de maneira geral, alguns dos principais mecanismos elaborados numa tentativa de entender e prever o processo de crescimento de cristais. Vamos iniciar com o mecanismo de crescimento contínuo.

Este é um modelo clássico e, segundo o qual, uma energia de ativação ΔG_b é responsável pelo transporte de átomos (ou moléculas) a partir da fase líquida para a fase sólida, ver fig. (2.12).

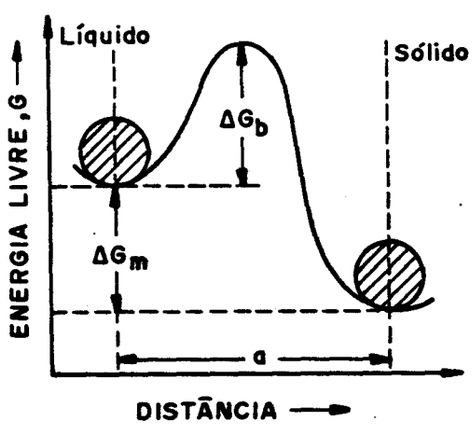


Fig. 2.12: Diagrama esquemático da energia livre para uma interface sólido-líquido.

A frequência com que os átomos vencem a barreira será aproximadamente igual à frequência de vibração ν_0 vezes os número de átomos, cuja energia livre em um dado momento é exatamente igual a ΔG_b e que está acima da energia livre do líquido. Assumindo uma concentração de equilíbrio de tais átomos, ela será $\exp\left(-\Delta G_b/kT\right)$. Portanto, a frequência com que os átomos passarão para a fase sólida será dada por:

$$\nu_{LS} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_b}{kT}\right) \qquad (2.44)$$

Analogamente, átomos saltarão na direção contrária, a partir do sólido para o líquido. Se a temperatura da interface sólido-líquido está abaixo do ponto de fusão no equilíbrio, a barreira nesta direção será maior por ΔG_M que é a variação da energia livre por molécula (ou átomo) para a transição sólido-líquido.

Portanto, a frequência com que os átomos passam do sólido para o líquido é dada por:

$$\nu_{SL} = \nu_0 \exp\left\{-\frac{(\Delta G_b + \Delta G_M)}{kT}\right\} \qquad (2.45)$$

e, a frequência líquida com que os átomos cruzam a interface é dada por:

$$\nu_{liq.} = \nu_{LS} - \nu_{SL} = \nu_{LS}\left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_M}{kT}\right)\right\} \qquad (2.46)$$

A variação da energia livre molar devido à formação de um sólido a partir de um líquido na temperatura de transformação T_M (eq. (2.29)) pode ser escrita como:

$$\Delta G = \frac{\Delta H\ \Delta T}{T_M} \qquad (2.47)$$

onde ΔT é o subesfriamento (T_M - T), ΔH é a variação da entalpia do processo de solidificação ($\Delta H < 0$, processo exotérmico).

Substituindo a eq. (2.47) na eq. (2.46), assumindo que o argumento da exponencial é pequeno, denotando o subesfriamento por ΔT_k como sendo a força motriz para o movimento da interface, e tomando-o como positivo para $T < T_M$ temos então para $T \sim T_M$:

$$\nu_{liq} = -\ \nu_{LS}\ \frac{\Delta H_M \Delta T_k}{kT_M^2} \qquad (2.48)$$

Assumindo que todos os sítios sobre a interface participem do processo de crescimento, a taxa de crescimento contínuo, R, é ($\underline{a}.\nu_{liq.}$), onde $\underline{a}$ é a distância que a interface avança quando uma molécula é adicionada. Portanto,

$$R = \frac{-\ a\ \nu_{LS}\ \Delta H_M}{K\ T_M^2}\ \Delta T_k \qquad (2.49)$$

Substituindo a eq. (2.36) em na eq.(2.49) obtém-se a lei largamente utilizada para a cinética de crescimento contínuo:

$$R = \frac{- D_L \Delta H_M}{a\ k\ T_M^2} \Delta T_k \qquad (2.50)$$

Esta equação ilustra a dependência linear da taxa de crescimento com o subesfriamento ΔT.

Ovsienko et. al[14] obtiveram experimentalmente a confirmação da eq.(2.50) para a sodilidificação do ciclohexanol com subesfriamento a partir de 0,15 °C à 1,2 °C.

2.5.3 CRESCIMENTO POR NUCLEAÇÃO BIDIMENSIONAL

Em faces atomicamente planas, ou com baixos índices de Miller, uma fonte de steps é a nucleação bidimensional.[8]

O problema em si, é análogo àquele da nucleação tridimensional, onde a barreira de potencial ΔG^*_{gi} necessária formar um núcleo cristalino bidimensional de altura a é dado por uma equação semelhante à eq. (2.28), onde a área superficial é aquela da nova interface cilíndrica, isto é, :

$$\Delta G^*_{gi} = 2\pi r^* a \gamma - \frac{\pi\ r^{*2}\ a\ \Delta\mu}{V_s} \qquad (2.51)$$

onde γ é a tensão superficial, $\Delta\mu$ é a força motriz para a solidificação dada pela eq. (2.29), V_s é o volume molar.

O subesfriamento ΔT para o qual o núcleo de um único raio de curvatura r^* nem funde e nem sodilifica (equilíbrio) é dado por[8]:

$$\Delta T = \frac{\gamma\ T_M\ V_s}{\Delta H_M\ r^*} \qquad (2.52)$$

No subesfriamento ΔT, haverá a formação de agregados superficiais de diferentes tamanhos como mostra a fig. (2.13).

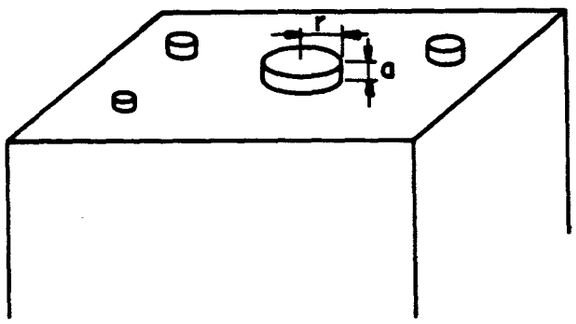


Fig 2.13: Aglomerados bidimensionais sobre uma superfície plana agrupada compactamente.

No equilíbrio, o número de núcleos críticos bidimensionais por unidade de área n^*_{gi} é:

$$n^*_{gi} = n_s \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{gi}}{kT}\right) \qquad (2.53)$$

onde n_s é o número de átomos por unidade de superfície.

Seguindo um raciocínio análogo ao desenvolvido no caso da nucleação homogênea chega-se que a taxa de formação de núcleos de tamanho crítico é dada por:

$$I_{2d} = n^*_{gi}\, \omega^* \nu_{LS} \qquad (2.54)$$

onde I_{2d} é a taxa de nucleação (por unidade de área), n^*_{gi} é o número de núcleos críticos por unidade de área, e ω^* é o número de átomos suficientemente próximos à borda do núcleo crítico, tal que eles o atingem quando saltam do líquido para o

sólido. Devemos assumir que a taxa de crescimento de um núcleo que se forma é rápida o suficiente para preencher todo o plano atômico antes da formação de um novo núcleo.

A taxa de crescimento de um cristal devido ao movimento de steps é dada por:

$$R = \frac{R_{\perp}}{l} a \qquad (2.55)$$

onde $R_{\perp}$ é a velocidade do movimento dos steps, l é a distância de separação e a é altura dos steps. Assim, de acordo com a suposição anterior, a frequência com que os steps passam por um determinado ponto, $R_{\perp}/l$, será dada pelo produto da taxa, I_{2d}, pela área da face em crescimento A. Portanto, podemos escrever a eq. (2.55) da seguinte forma:

$$R = A\, I_{2d}\, a \qquad (2.56)$$

Para um formato cilíndrico o número de átomos que circundam um núcleo de tamanho crítico com as bordas perfeitamente retas é dado por:

$$\omega^* = \frac{2\pi r^*}{a} \qquad (2.57)$$

Podemos determinar a eq.(2.55) fazendo as seguintes substituições: (2.29) e (2.52) em (2.51); (2.51) em (2.53); (2.52) em (2.57); (2.57), (2.53) e (2.36) em (2.54) e, finalmente substituir a equação (2.54) na eq. (2.56), tal que:

$$R = \frac{n_s\, A\, 2\pi\, T_M\, V_s\, \gamma\, D_L}{a^2 \Delta H\, \Delta T_k} \exp\left(-\frac{\pi a\, \gamma^2\, V_s}{k \Delta H\, T\, \Delta T_k}\right) \qquad (2.58)$$

ou,

$$R = J_1 \exp\left(-\frac{J_2}{\Delta T_k}\right) \qquad (2.59)$$

Como no caso da nucleação homogênea, grandes variações no fator pré-exponencial J_1 têm pouco efeito sobre a taxa total de crescimento.

Em altos subesfriamentos, a taxa de nucleação bidimensional torna-se tão alta que ocorre a formação de muitos núcleos para cada plano de crescimento. Quando o espaçamento entre os steps torna-se da ordem de distâncias interatômicas, a taxa de crescimento real desvia-se daquela prevista pela eq. (2.59) e tende para a taxa de crescimento contínuo.

Vários autores têm tentado comparar a teoria com a experiência somente para baixos subesfriamentos, onde a eq. (2.59) seria válida. Entre estes experimentos está aquele de Hillig[15] que mostrou que cristais de gêlo (livre de deslocações) não crescem em taxas mensuráveis enquanto o subesfriamento não for maior que 0,03°C. Para subesfriamentos maiores a taxa de crescimento é dada pela eq. (2.59). Ovsienko et. al[14] encontraram que o Gálio não cresce em taxas mensuráveis enquanto ΔT_k não for maior que 0,5 °C. Em todos estes estudos, os materiais se solidificaram com faces retas e planas. A introdução de deslocações durante o crescimento altera a dependência funcional na lei de crescimento indicando mudanças de mecanismo. Estas observações vêm confirmar a aplicabilidade do modelo de nucleação bidimensional a cristais livres de deslocações.

2.5.4 CRESCIMENTO POR DESLOCAÇÕES EM HÉLICE

Vamos supor agora, que um cristal não seja estruturalmente perfeito e contenha uma deslocação em hélice emergindo na sua interface sólido-líquido. A face agrupada compactamente não é mais plana e possui um degrau como mostra a fig. (2.14).

O step agora se auto-perpetua, não importando quantas camadas de átomos sejam depositadas sobre a face . Para uma única espiral, o cristal cresce como um escada em espiral pela contínua deposição de átomos sobre o step exposto. A fig. 2.15 ilustra a formação de uma espiral a partir de uma deslocação. No centro da espiral o degrau atinge um raio de curvatura mínimo, r^*, que é exatamente o raio crítico de um núcleo bidimensional. Nesta curvatura, a borda do degrau está em equilíbrio com o melt ao redor e nem avança e nem retrai. Posteriormente ao longo do cristal, a curvatura diminui aumentando a velocidade de avanço dos steps.

Para um step com raio de curvatura infinito a taxa de crescimento é dada por[8]:

$$R_{\infty} = \frac{(-)\ \beta\ D_L \Delta H_M\ \Delta T_k\ (2 + g^{-1/2})}{a\ k\ T_M^2} \qquad (2.60)$$

onde $\beta = (a/\lambda)^2(6\nu_{LS}/\nu_L)$, com λ sendo a distância dos saltos dos átomos ou moléculas no interior do melt; ν_L é a frequência com que estes saltos ocorrem; ν_{LS} é a frequência com que os átomos ou moléculas passam da fase líquida para a fase sólida; g é o parâmentro de difusividade, definido por Cahn[10], o qual depende do número de átomos envolvidos na transição líquido-sólido. Para interfaces retas e bem definidas, g é da ordem de 1 e torna-se rapidamente muito menor que 1 à medida que a interface se torna rugosa (difusa).

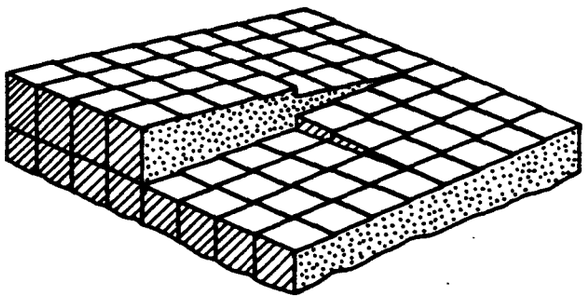


Fig 2.14: Deslocação em hélice emergindo na interface sólido-líquido representada através de um modelo de blocos.

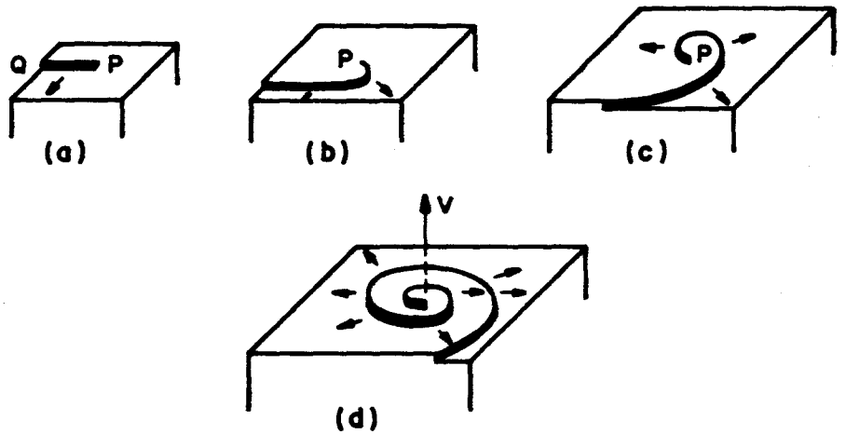


Fig 2.15: Desenho esquemático mostrando o desenvolvimento de uma espiral.

Para steps com raio de curvatura finito, a dependência da velocidade de avanço dos mesmo com o raio de curvatura é dada por[8]:

$$R_{\perp} = R_{\infty}\left(1 - \frac{r^{*}}{r}\right) \qquad (2.61)$$

Burton et. al[11] assumiram que o raio de curvatura de um step pode ser descrito por uma espiral de Arquimedes de acordo com a seguinte relação:

$$r = 2\, r^{*}\, \Theta \qquad (2.62)$$

onde Θ é o ângulo de curvatura. Para uma espiral de Arquimedes, existe um step cara cada raio 2π, tal que a distância entre os steps é:

$$1 = 2\, r^{*}((\Theta + 2\pi) - \Theta) = 4\pi\, r^{*} \qquad (2.63)$$

Diferenciando a eq. (2.62) em relação ao tempo vemos que a taxa de avanço dos steps, dr/dt, independe da posição. Segundo Flemings[8], isto permite que possamos fazer $R_{\perp} = R_{\infty}$, embora isto de fato, não seja consistente com a eq. (2.61), mas que fornece um reasultado final muito próximo daquele calculado por métodos mais rigorosos e complicados. Então, a partir das eqs. (2.55) e (2.63),

$$R = \frac{R_{\infty}\, a}{4\pi\, r^{*}} \qquad (2.64)$$

combinando-se agora esta equação com as eqs. (2.60) e (2.52) obtém-se a lei de crescimento por deslocações a partir do melt na forma dada originalmente por Hillig e por Turnbull[15] modificada por β e pelo parâmetro de difusividade g:

$$R = \frac{(1 + 2\sqrt{g})\ \beta\ D_L \Delta H_M^2}{4\pi\ \gamma\ T_M^3\ k\ g\ V_s}\ (\Delta T_k)^2 \qquad (2.65)$$

Para valores suficientemente pequenos de ΔT_k, podemos escrever:

$$R = M\ \frac{D_L}{D_{LM}}\ (\Delta T_k)^2 \qquad (2.66)$$

onde D_{LM} é a difusividade do líquido no ponto de fusão.

A eq. (2.66) mostra uma dependência quadrática da taxa de crescimento com o subesfriamento, e tende para o crescimento contínuo paras altos valores de ΔT_k. Para o caso de steps planos e bem definidos ($g \sim 1$), a taxa de crescimento desvia-se do padrão previsto pela eq. (2.66), pois os steps ficam tão proximos que começam a competir entre si pelos átomos vindo do melt. Para $g < 1$, o desvio da eq. (2.66) ocorre em subesfriamentos menores, tal que a curva se aproxima rapidamente do crescimento contínuo.

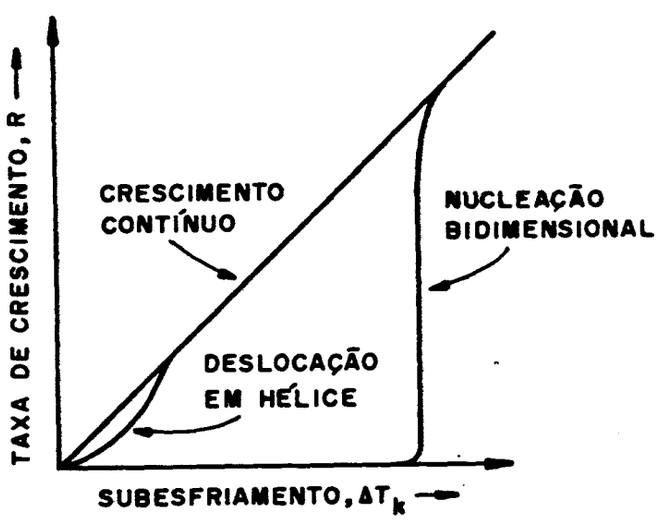


Fig. 2.16: Taxa de crescimento contra subesfriamento da interface de acordo com os três modelos clássicos.

Para pequenos subesfriamentos, uma relação parabólica entre R e ΔT_k tem sido observada para alguns materiais crescidos a partir do seu próprio melt. Ovsienko et. al[14] encontraram a dependência parabólica em baixos subesfriamentos para: salol, benzofenona, piperonal e bismuto. Estas concordâncias com as predições da eq. (2.66) fornecem confirmações para o mecanismo de crescimento por deslocações.

A fig. (2.16) ilustra esquematicamente a dependência da taxa de crescimento R com o superesfriamento ΔT_k para os três mecanismos abordados.

III - INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

3.1 Introdução

Alguns tipos de cristais quando dopados com impurezas adequadas tornam-se fluorescentes e/ou fosforescentes quando expostos à radiação gama, raios-X, etc. Tais cristais são chamados fósforos e a impureza é denominada de ativador.[20]

Entre estes materiais estão compostos inorgânicos como: ZnS(Ag) (Sulfeto de Zinco ativado com Prata), alguns halogenetos alcalinos ativados com Tálio como p. ex: NaI(Tl), CsI(Tl), CsI(Na), etc e compostos orgânicos, como: Antraceno, Naftaleno, trans-Stilbeno, etc. Posteriormente descreveremos algumas aplicações destes materiais.

A detecção de radiação ionizante, através das cintilações produzidas nos materiais acima, é uma das mais velhas técnicas para se obter informações quantitativas sobre a fonte de radiação.

Antes de descrevermos qualquer tipo de mecanismo de cintilação devemos primeiro entender por que certos materiais são mais eficientes do que outros para a detecção de uma mesma forma de radiação. Isto pode ser esclarecido estudando-se os principais processos de interação entre radiação e matéria. A operação de qualquer detetor de radiação depende basicamente do modo com que a radiação a ser detectada interage com o material do próprio detetor. O entendimento da resposta de um tipo específico de detetor está baseado, portanto, no grau de conhecimento dos mecanismos pelos quais a radiação interage e perde sua energia na matéria.

A fim de entender estas afirmações podemos dividir as radiações em duas categorias:

1 - Radiações de partículas eletricamente carregadas: partículas pesadas eletricamente carregadas e elétrons rápidos;

2 - Radiações de partículas eletricamente neutras: Nêutrons, raios gama e raios-X.

Partículas eletricamente carregadas interagem via potencial coulombiano com os elétrons presentes em qualquer meio através do qual elas atravessam. Partículas eletricamente neutras não interagem através do potencial coulombiano, mas devem sofrer uma interação "catastrófica" (frequentemente envolvendo o núcleo dos átomos constituintes) que altera drasticamente as propriedades da

radiação incidente em uma única colisão. Na maioria das aplicações prática, as interações resultam numa transferência completa ou parcial de energia da radiação incidente para os elétrons ou núcleos dos átomos constituintes, ou para partículas carregadas produtos de reações nucleares. No caso de radiação de partículas eletricamente neutras, se a interação não ocorrer dentro do volume do detetor, elas podem atravessá-lo completamente sem deixar vestígios de sua passagem. Vamos a seguir dar as principais características das radiações citadas, quando estas interagem com a matéria.

3.2 Interação de Partículas Pesadas Eletricamente Carregadas

Partículas pesadas eletricamente carregadas, tais como partículas alfa, prótons e dêuterons (produzidos em aceleradores), interagem com a matéria primariamente através de forças coulombianas entre sua carga positiva e a carga negativa dos elétrons orbitais dentro dos átomos absorvedores, deixando uma densa trilha de átomos excitados e ionizados ao longo do seu percurso. A energia que é transferida para os elétrons deve ser balanceada através da diminuição da energia cinética da partícula após cada interação.

Partículas carregadas são, portanto, caracterizadas por um alcance (range) característico em um dado material absorvedor. Se existem N átomos alvos por unidade de volume, a taxa de perda de energia por unidade de comprimento x é dada pela equação de Bethe[17]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} NZ \left\{ \ln\frac{2m_0 v^2}{I} - \ln\left(1-\left(\frac{v}{c}\right)^2\right) - \left(\frac{v}{c}\right)^2 \right\} \qquad (3.1)$$

onde, "e" é a carga eletrônica, m_0 é a massa de repouso do elétron, "z" é o número atômico da partícula incidente, Z é o número atômico do elemento alvo, v/c é a razão entre a velocidade da partícula e a velocidade da luz e I é a energia de ionização média dos átomos alvos. A eq (3.67) é válida para diferentes tipos de partículas, desde que suas velocidades sejam grandes comparadas com as velocidades dos elétrons orbitais do material absorvedor. Para uma determinada partícula não relativística, dE/dx varia com $1/v^2$, ou inversamente com a energia da partícula. O termo z^2 na eq. (3.1) implica numa alta perda específica de energia

para partículas de grande número atômico.

Comparando diferentes materiais absorvedores, dE/dx depende primariamente do produto NZ, que está fora do termo logarítmico. Assim, materiais com alto número atômico e com alta densidade resultam em um alto poder de frenagem (alta taxa de perda de energia). Um dos primeiros detetores de cintilação a serem utilizados para detetores de partículas pesadas eletricamente carregadas foi o Sulfeto de Zinco dopado com Cobre ou Prata.[18]

3.3 Interação de Elétrons Rápidos

Na classe de elétrons rápidos está a radiação beta, que é o termo utilizado para descrever elétrons de origem nuclear, tanto carregado positivamente (pósitrons) ou negativamente, embora o mesmo processo se aplique a elétrons de alta energia produzidos em aceleradores síncrotons.

Quando comparado com partículas pesadas eletricamente carregadas, os elétrons rápidos perdem sua energia em uma taxa menor e seguem um caminho mais tortuoso através do material absorvedor. Estes grandes desvios na trajetória dos elétrons incidentes são possíveis porque sua massa é igual à dos elétrons orbitais dos átomos do material alvo, e uma fração bem maior de energia, comparada com partículas pesadas, pode ser dissipada em uma única colisão.

Para elétrons rápidos, a expressão total para a perda de energia por unidade de comprimento é composta de dois termos: taxa de perda de energia devido a ionização e excitação (perdas por colisão) e o segundo é a perda por processos radioativos (além da interação coulombiana) sob a forma de "bremsstrahlung" ou radiação eletromagnética, a qual é emitida quando o elétron é desacelerado no campo coulombiano do núcleo. Os dois termos são dados respectivamente por[17]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_c = \frac{2\pi e^4 NZ}{m_0 v^2}\left\{\ln\frac{m_0 v^2 E}{2I^2(1-\beta)} - \ln 2\left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2\right) + (1-\beta^2) + \frac{1}{8}\left(1-\sqrt{1-\beta^2}\right)^2\right\} \qquad (3.2)$$

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_r = \frac{NEZ(Z+1)e^4}{137 m_0^2 c^4}\left\{4\ \ln\frac{2E}{m_0 c^2} - \frac{4}{3}\right\} \qquad (3.3)$$

Os fatores de E e Z^2 no numerador da eq. (3.3) mostram que a perda radioativa é mais importante para materiais absorvedores com altos números atômicos e para elétrons incidentes com altas energias.

Os principais detetores de cintilação para detecção de partículas β são feitos de compostos orgânicos como por exemplo: antraceno, difenil, tolueno, p-terfenil, etc.[19]

3.4 Interação de Raios Gama e Raios-X com a matéria

Raios-X originam-se a partir de transições na estrutura eletrônica dos átomos e freamento de partículas carregadas (partículas beta por exemplo) e como consequência têm energias na faixa de 5-90 Kev. Raios-X produzidos em aceleradores nucleares podem ter energias da ordem de Mevs. Já os raios Gama surgem a partir de reações nucleares e têm energias associadas com níveis de excitação nuclear, com energias tipicamente na faixa de 30 Kev a 3 Mev.

Visto que fótons não são portadores de cargas, a principal interação dos mesmos ocorre com o campo eletromagnético dos átomos ou de seus elétrons, embora reações fotonucleares possam ocorrer, mas com baixa probabilidade. As interações primárias dos Raios-X e Gama com a matéria resultam na produção de partículas energéticas secundárias eletricamente carregadas, geralmente elétrons, e são estas partículas carregadas e suas interações com o meio detetor (p. ex.: cristal cintilante) que explicam a real transferência de energia e a detectabilidade dos fótons iniciais. A maioria dos eventos ionizantes são produzidos pelas partículas energéticas secundárias enquanto o próprio fóton é fracamente ionizante.

Embora sejam conhecidos muitos mecanismos possíveis de interação dos raios-X e Gama com a matéria, somente três principais exercem um papel importante em medidas de radiação: absorção fotoelétrica, espalhamento Compton e produção de pares. Todos estes processos levam a uma transferência total ou parcial da energia do fóton do raio Gama para o elétron. A seguir daremos uma descrição dos três mecanismos principais de interação da radiação Gama com a matéria.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

3.4.1 Absorção Fotoelétrica

No processo de absorção fotoelétrica, o fóton de raio Gama incide sobre um átomo do material absorvedor, desaparecendo completamente após a interação pela perda total da energia $E = h\nu$ para o átomo absorvedor. No lugar do fóton, um elétron energético (fotoelétron) é ejetado pelo átomo a partir de uma de suas camadas ligadas. O efeito fotoelétrico pode ocorrer somente com elétrons ligados: a relação entre energia e momento é diferente do fóton para o elétron, e a fim de haver a conservação da energia e do momento, é necessária a presença de um terceiro corpo (o núcleo). Raios Gama com energias suficientemente altas produzirão fotoelétrons principalmente das camadas atômicas mais internas (p. ex.: K e L). A energia cinética do fotoelétron é dada por:

$$E_e = h\nu - E_b \qquad (3.4)$$

onde E_b é a energia de ligação do fotoelétron na sua camada original.

Além do fotoelétron, a interação também origina um átomo ionizado no material absorvedor com uma vacância em uma de suas camadas ligadas. Esta vacância é rapidamente preenchida através da captura de elétrons livres a partir do meio e/ou a partir do reagrupamento de elétrons a partir de outras camadas do átomo, resultando na emissão de Raios-X característicos, ou elétrons Auger, enquanto o momento é conservado pelo recuo dos átomos residuais.

A absorção fotoelétrica é o modo de absorção predominante de interação para raios Gama e raios-X de energias relativamente baixa. O processo também é favorecido para materiais absorvedores com alto número atômico Z. Não existe uma expressão analítica para a probabilidade de absorção fotoelétrica por átomos, válida para todas as faixas de E_γ e Z, mas em primeira aproximação, exceto nas bordas de absorção podemos escrever:

$$\sigma_{PE} = \tau \sim \text{cte.}\ \frac{Z^n}{E_\gamma^3} \qquad (3.5)$$

onde o expoente n varia entre 4 e 5 na região de interesse para raios gama.[17,19]

Esta severa dependência da seção de choque (para absorção fotoelétrica) com o número atômico do absorvedor é a principal razão para a preponderância de materiais com altos números atômicos (p. ex.: chumbo) em blindagens de raios gama. A mesma razão também explica a utilização de alguns detetores de cintilação em espectroscopia de raios Gama [p. ex.: o NaI(Tl)].

3.4.2 Espalhamento Compton

O processo de interação através do espalhamento Compton ocorre entre um fóton de raio gama incidente e um elétron orbital no material absorvedor. Devido à grande diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação dos elétrons orbitais, estes podem ser considerados como elétrons livres. O espalhamento Compton é geralmente o mais frequente e mais importante mecanismo de perda de energia na passagem da radiação Gama através da matéria, principalmente em se tratando da blindagem de fontes radioativas.

No espalhamento Compton o fóton de raio Gama incidente é defletido através de um ângulo Θ em relação a sua direção original. O fóton transfere uma parte de sua energia para o elétron (assumido estar inicialmente em repouso) que é conhecido como elétron de recuo. Uma vez que todos os ângulos são possíveis, a energia do elétron poderá variar a partir de zero até uma grande fração da energia do raio Gama.

A expressão que relaciona a energia transferida e o ângulo de espalhamento para uma dada interação, pode ser deduzida utilizando-se as leis de conservação de energia e momento. Utilizando os símbolos mostrado na fig. 3.1, pode ser mostrado que[22]:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\Theta)} \qquad (3.6)$$

onde $m_0 c^2$ é a energia referente à massa de repouso do elétron.

Dois valores extremos de energia são importantes no espalhamento Compton. O primeiro é a energia mínima do raio Gama, que ocorre quando o fóton incidente choca-se frontalmente com o elétron, isto é, $\Theta = 180°$ e o fóton ($h\nu'$) é espalhado para trás (backscattered). Fazendo $\cos\Theta = -1$ em (3.6) obtemos:

$$h\nu'_{BS} = \frac{m_0c^2/2}{1 + \frac{m_0c^2/2}{h\nu}} \qquad (3.7)$$

a partir da qual vemos que $h\nu'_{BS}$ não pode exceder 0,2555 Mev, mesmo para altíssimas energias do fóton incidente.

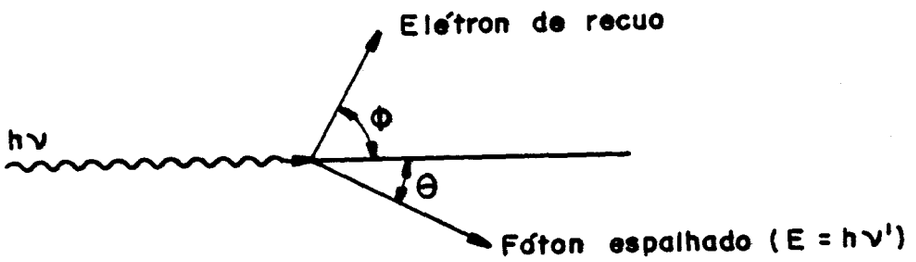


Fig 3.1: Ilustração esquemática do espalhamento Compton.

O segundo valor importante é a energia de recuo do elétron em $\Phi = 0°$, frequentemente denominada de energia da borda (edge) de Compton. O elétron ganha esta energia quando o fóton incidente for espalhado num ângulo $\theta = 180°$. Esta energia pode ser facilmente encontrada a partir da lei da conservação da energia e da equação (3.7):

$$[\, E_e \,]_{\theta=\pi} = \frac{h\nu}{1 + \frac{m_0c^2/2}{h\nu}} \qquad (3.8)$$

A partir da eq. (3.8) pode ser visto que a energia da borda de Compton é sempre menor que a energia do raio Gama incidente.

Para a detecção de radiação Gama uma outra quantidade importante é a probabilidade do elétron espalhado ter uma determinada energia na faixa de zero até a borda de Compton. Esta probabilidade é expressa através da seção de choque diferencial para o elétron espalhado como uma função da energia do mesmo. Se a energia do raio Gama incidente e do elétron espalhado são expressas em unidades

reduzidas:

$$\gamma = h\nu/m_0c^2 \quad e \quad t = E_e/m_0c^2$$

então a seção de choque diferencial por elétron é dada por[25]:

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = \frac{0,482}{\gamma^2}\left\{2 + \frac{t^2 - 2t}{\gamma^2 - \gamma t} + \frac{t^2}{(\gamma^2 - \gamma t)^2}\right\} \text{ barns Mev}^{-1} \qquad (3.9)$$

onde a unidade de seção de choque, o barn, é igual a 10^{-24} cm^2. A eq. (3.9) aplica-se somente à faixa de energia entre $0 \leq E_e \leq [E_e]_{\theta=\pi}$. A fig. 3.2 mostra a seção de choque para espalhamento Compton em função da energia do elétron espalhado:

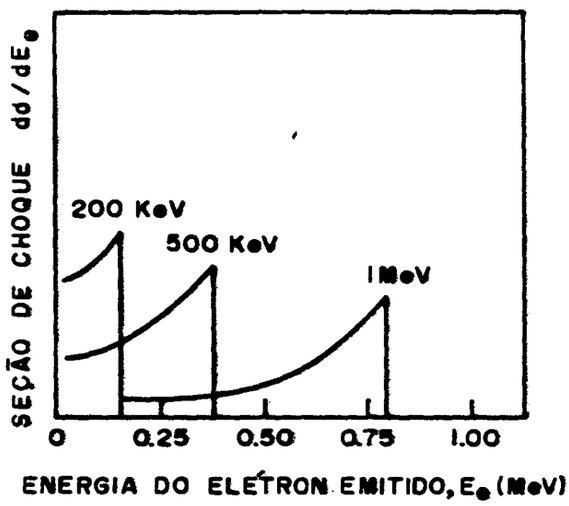


Fig. 3.2: Seção de choque para espalhamento Compton em função da energia do elétron espalhado.

A probabilidade do espalhamento Compton depende do número de elétrons disponíveis (elétrons fracamente ligados) e aumenta com o número atômico do material-alvo e com a energia do raio Gama incidente.

3.4.3 Produção de Pares

No campo coulombiano de uma partícula carregada, tal como um núcleo atômico, um fóton pode ser completamente absorvido e a energia é reemitida como um par pósitron-elétron. A produção de pares torna-se energeticamente possível quando a energia do fóton de raio Gama excede o dobro da energia atribuida à massa de repouso do elétron (1,02 Mev). Todo o excesso de energia acima deste valor é repartido entre o par pósitron-elétron na forma de energia cinética.

A produção de pares é um processo complicado uma vez que o pósitron não é uma partícula estável. À medida que sua energia cinética vai se tornando menor (em relação à energia térmica dos elétrons normais no meio absorvedor), o pósitron será aniquilado ou se combinará com um elétron normal do meio absorvedor provocando o surgimento de dois fótons de raios Gama de energia m_0c^2 (0,511 Mev) cada.

A seção de choque para a produção de pares, σ_{PP}, por núcleo, aumenta aproximadamente com Z^2 e com a energia do raio Gama incidente.

3.4.4 Coeficiente de Atenuação

Uma maneira de visualizar a dependência dos vários processos de interação com a matéria, para raios Gama em função de suas energias, é através do coeficiente de atenuação linear η, o qual é a soma de várias contribuições:

$$\eta = \sigma_a + \sigma_s + \sigma_{PE} + \sigma_{PP} \qquad (3.10)$$

onde σ_a e σ_s são as seções de choques para absorção e espalhamento Compton. Uma vez que cada uma destas seções de choque varia diferentemente com a energia e com o material absorvedor, diferentes efeitos predominam em diferentes regiões do espectro de energia dos fótons como mostra a fig. (3.3).

Uma outra grandeza utilizada para avaliar as interações é o coeficiente de atenuação de massa $\eta' = (\eta/\rho)$ (ρ é a densidade do meio), que tem a vantagem de ser independente da densidade real e do estado físico do absorvedor. A fig. (3.4)

mostra o coeficiente de atenuação de massa em função da energia dos fótons incidente para o Iodeto de Sódio, onde podemos notar a predominância da absorção fotoelétrica ($\sigma_{pe} = \tau$) em baixas energias e em altas energias (acima de 1,02 Mev) a predominância da produção de pares ($\sigma_{pp} = \kappa$).

Em todos os três processos discutidos acima, o resultado é a produção de pares elétrons-buracos no interior do meio absorvedor. Serão estes elétrons, através de modificações nos seus níveis de energia, que fornecerão as informações quantitativas sobre a radiação Gama incidente.

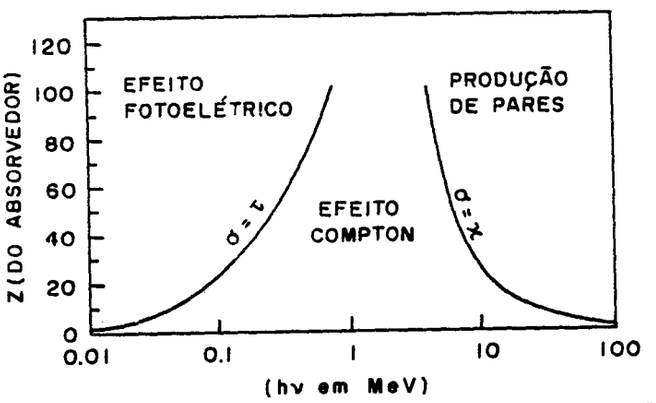


Fig. 3.3: Regiões energéticas de maior probabilidade para os três principais mecanismos de interação dos raios Gama.

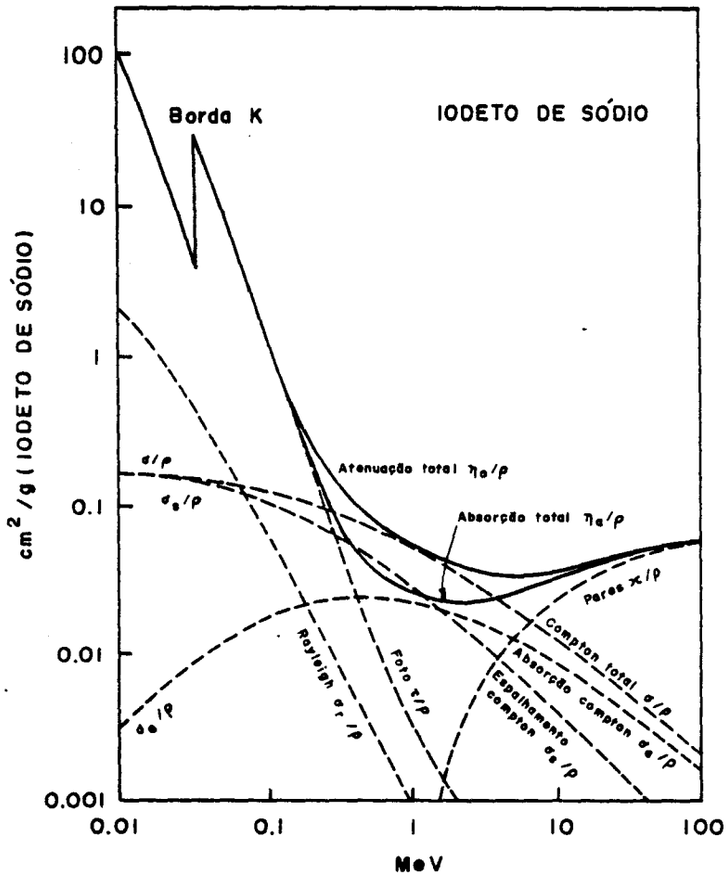


Fig. 3.4 Coeficiente de atenuação de massa para o Iodeto de Sódio.

3.5 A Interação de Nêutrons com a Matéria

Da mesma forma que os raios gama, os nêutrons são partículas eletricamente neutras, portanto, não interagem com a matéria através da força coulombiana que dominava os mecanismos de perda de energia para partículas pesadas carregadas e elétrons. A interação ocorre com os núcleos dos átomos absorvedores e, devido ao pequeno tamanho destes núcleos (comparado com as dimensões atômicas) as probabilidades para todos os tipos de interações com nêutrons são muito pequenas.

Após sofrer uma interação o nêutron pode desaparecer totalmente e ser substituido por uma ou mais radiações secundárias, ou então a sua energia ou direção podem ser mudadas significativamente. Diferentemente dos raios Gamas, as partículas secundárias de uma interação são quase sempre partículas pesadas eletricamente carregadas. Tais partículas secundárias podem ser causadas por colisões com espalhamento elástico, espalhamento inelástico, eventos de captura, etc. A probabilidade com que astas interações ocorrem variam muito com a energia do nêutron. Convenciona-se, baseando-se na energia, dividir os nêutrons em duas categorias: nêutrons lentos e nêutrons rápidos. A linha de demarcação situa-se em aproximadamente 0,5 eV. Este valor é obtido do gráfico da seção de choque para o Cádmio.

Para nêutrons lentos, as interações mais significativas incluem o espalhamento elástico, e um grande número de reações nucleares induzidas por nêutrons. Devido à pequena energia cinética dos nêutrons, pouca energia pode ser transferida para o núcleo no espalhamento elástico, tal que esta não é uma interação em que se baseia a construção de um detetor de nêutrons lentos. As colisões servem também para promover o equilíbrio energético entre o nêutron e o meio absorvedor, originando os chamados nêtrons térmicos, com energia média de 0,025 eV.

As interações de maior importância, são as reações nucleares induzidas por nêutrons, as quais resultam em partículas energéticas carregadas como prótons, partículas alfa, etc., que podem ser detectadas diretamente. Uma interação importante na blindagem ou atenuação de nêutrons é a captura radioativa (n,γ).

Com o aumento das energias dos nêutrons, a seção de choque para reações induzidas diminui rapidamente, tal que para nêutrons a interação mais importante é o espalhamento, onde uma quantia apreciável de energia pode ser transferida em uma única colisão. As radiações secundárias neste caso são os núcleos de recuo que ganham uma quantia detectável de energia a partir de colisões com os nêutrons. À medida que as colisões vão se sucedendo o nêutron vai perdendo energia, ou seja, ele é moderado pelo meio. O mais eficiente moderador é o hidrogênio, pois o nêutron pode perder toda a sua energia em uma única colisão com um núcleo do mesmo.

Para nêutrons com energias muito elevadas, (vários MeVs), começa a ocorrer o espalhamento inelástico, no qual o núcleo de recuo é levado para um dos seus estados excitados durante a colisão. Rapidamente então, o núcleo decai para o

estado fundamental emitindo um raio Gama altamenta energético.

Como regra geral pode-se dizer que todos os detetores de nêutrons envolvem a combinação de um material-alvo, desenhado para converter o nêutron inicial (a sua energia) em algum tipo de partícula secundária, a qual então será detectada com um detetor convencional.

IV - PROPRIEDADES ÓTICAS DE CRISTAIS DE NaI(Tl)

4.1 Introdução:

O Iodeto de Sódio pertence à classe de cristais iônicos denominada de halogenetos alcalinos (grupos IA + VIIA da tabela periódica). Os halogenetos alcalinos (HA) possuem estrutura cúbica (fcc no caso do NaI) e, muitas de suas propriedades são profundamente afetadas pelas fortes interações coulombianas que resultam do caráter altamente iônico destes cristais.[23,24] Por exemplo, suas altas energias de ligações(~ 200 Kcal/mol; 163,2 Kcal/mol para o NaI) resultam em altos pontos de fusão (~ 1000 °C; 651 °C para o NaI) tornando disponível uma ampla faixa de temperaturas para o estudo de muitos fenômenos. Em média, os "gaps" da banda eletrônica são da ordem de 8eV (~ 6 eV para o NaI)[25] fornecendo uma ampla região espectral para o estudo de vacâncias, impurezas, etc. As impurezas alteram significativamente algumas propriedades físicas dos HA, em particular do NaI quando dopado com Tálio, o qual quando adequadamente excitado passa a emitir luz na região do visível (~ 425 nm = azul).

Faremos a seguir uma discussão geral sobre os mecanismos de absorção e emissão dos cristais de NaI ativados com Tálio.

4.2 Espectros de Absorção e Emissão do NaI(Tl)

A dopagem de HA com Tálio provoca o surgimento de bandas de absorção características do dopante. Elas ocorrem ao lado dos picos de absorção da matriz na região de comprimentos de onda longos, e são geralmente constituidas de três a quatro linhas.

Seitz[20] foi o primeiro a apresentar uma análise teórica detalhada do espectro de absorção de HA ativados com Tálio. Sua análise é baseada nas posições dos níveis de energia do íon livre de Tálio, e nas modificações esperadas destes níveis quando o íon é introduzido no cristal.

Van Sciver[27] fez um estudo dos espectros de absorção, emissão, reflexão e excitação para o NaI(Tl) à temperatura ambiente e à temperatura do Nitrogênio líquido, no intervalo de 496 a 155 nm.

Completando estes estudos, Vaidanich[28] analisou os espectros de absorção e luminescência do NaI(Tl) nas temperaturas ambiente, do Nitrogênio líquido (90 K) e do Hélio líquido (17 K), com mais ênfase a esta última. Vaidanich utilizou amostras com concentração entre 0,07 – 0,3 % em peso de ativador e com espessuras de 0,7 mm. A fig. 4.1 mostra os resultados obtidos nas temperaturas citadas acima, e confirmam os resultados obtidos por Van Sciver. Em 17 K foram obtidas as seguintes bandas de absorção: 248; 257,5; 288 e 302,5 nm. Outras duas bandas localizadas em 236 e 244 nm em 90 K não estão resolvidas devido a alta concentração de Tálio, mas em 17 K Vaidanich encontrou, através de espectros de excitação, duas bandas com máximos em 234 e 244 nm. Em espectros de excitação também ocorre uma banda com seu máximo em 230 nm a 90 K e 228 nm a 17 K, correspondendo provavelmente a uma nova banda de absorção. Comparando-se os espectros de absorção da fig. 4.1 vemos que além de originar novas bandas, a diminuição da temperatura melhora a resolução e provoca um deslocamento das mesmas para posições de mais altas energias.

A fig. 4.2 mostra os espectros de emissão de cristais de NaI(Tl), (2,0 x 1,5 x 0,3 cm^3), excitado em todas as suas bandas de absorção. A diminuição da temperatura novamente origina novas bandas, melhora a resolução e causa um deslocamento das mesmas para posições de mais baixas energias.

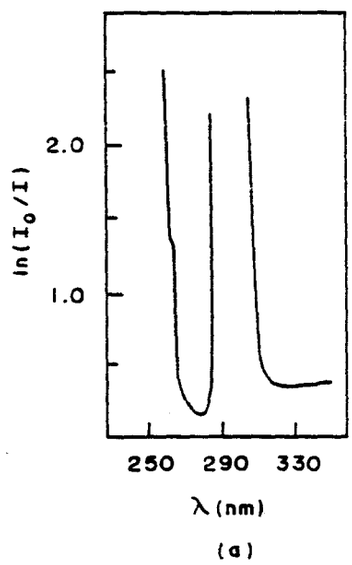


Fig. 4.1 (a): Espectro de absorção ótica em NaI(Tl) à temprature de 296 k.

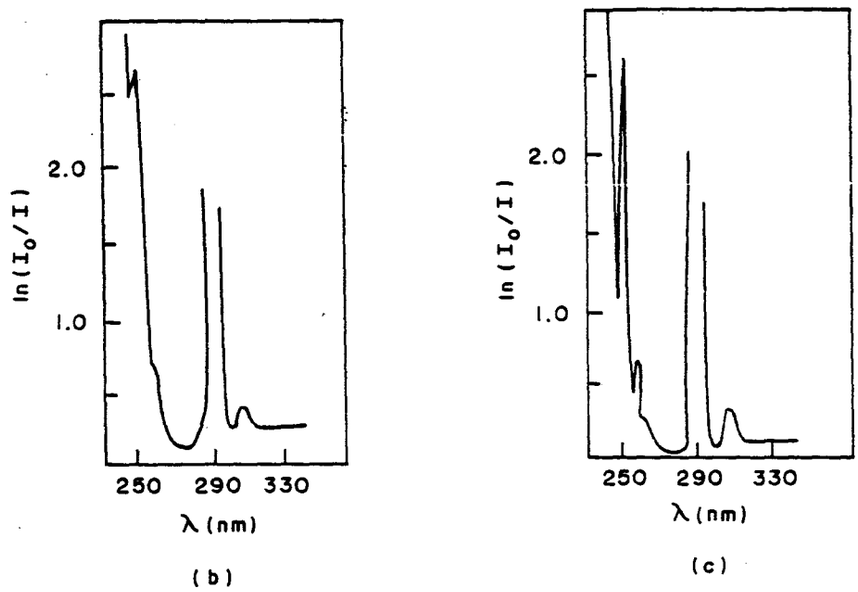


Fig. 4.1 (b) e (c): espectros de absorção ótica de NaI(Tl) em 90 K (b) e 17 K(c).

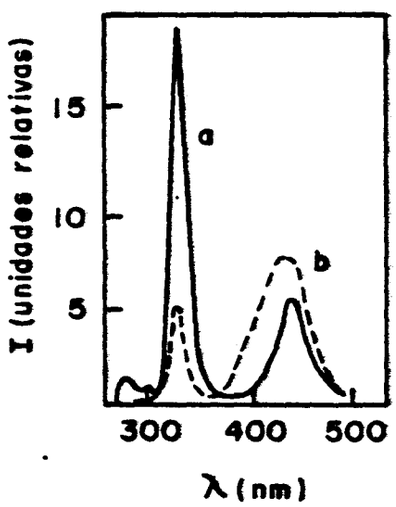


Fig 4.2: Espectro de emissão do NaI(Tl) excitado em todas as bandas de absorção, T(K): (a) 17; (b) 90.

Mostraremos a seguir nas tabelas 4.1 e 4.2, os resultados obtidos por Van Sciver à temperatura do Nitrogênio líquido e os resultados obtidos por Vaidanich

à temperatura do Hélio líquido.

Tabela 1 : Características das bandas de absorção e emissão de cristais de NaI(Tl) a 90 K[27] :

Bandas de Emissão (nm)	**Bandas de Excitação (nm)**	**Observações**
325	304,6; 257, 245,5	Esta banda de emissão só foi determinada com concentrações maiores que 0,1 mol % e à temperatura de 90 K.
425	291; 249,5 243,1 e acima	Esta é a banda de emissão comumente associada com a cintilação do NaI(Tl).

SERVIÇO [illegible] BIBLIOTECA

Tabela 2: Características das bandas de absorção e emissão de cristais de NaI(Tl) em 17 K.

Bandas de Emissão (nm)	Bandas de Excitação (nm)	Observações
279	247	É a banda de emissão luminescente de mais alta energia e está associada à transição $^3P_2 \rightarrow {}^1S_0$.
320	257; 302,5	320 nm corresponde à banda de emissão encontrada em 325 nm em 90 K. Devido à grande concentração de dopante necessária para detectá-la, suas bandas de absorção estão associadas à presença de centros contendo dois íons ativadores.[27,28]
330	228; 234; 247 240,5; 298	De acordo com Valdanich, excitação nas bandas em 234 e 228 nm, após transições não radiotivas para o nível $^3P_1$ dão origem à banda de emissão em 330 nm. Excitação em 240,5 nm origina emissão em 330 nm. A intensidade desta emissão diminui muito com T.
434	294	À temperatura do nitrogênio líquido, excitação na região de 288 a 295 nm dá origem à em 434 nm. Em 17 K, com cristais altamente dopados, a excitação em 294 nm origina a emissão em 434 nm, que estaria associada com a transição $^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$.

Baseando-se nos resultados experimentais obtidos com os espectros de absorção, emissão e excitação em 17 K, Vaidanich, utilizando o modelo de Curvas de Coordenadas da Configuração proposto por Seitz[20], construiu um diagrama de níveis de energia do íon de Tálio em um campo cristalino com simetria cúbica para cristais de NaI. Este modelo está ilustrado na figura (4.3), onde à direita estão representados os níveis de energia do íon de Tálio após o mesmo ser introduzido na rede do NaI.

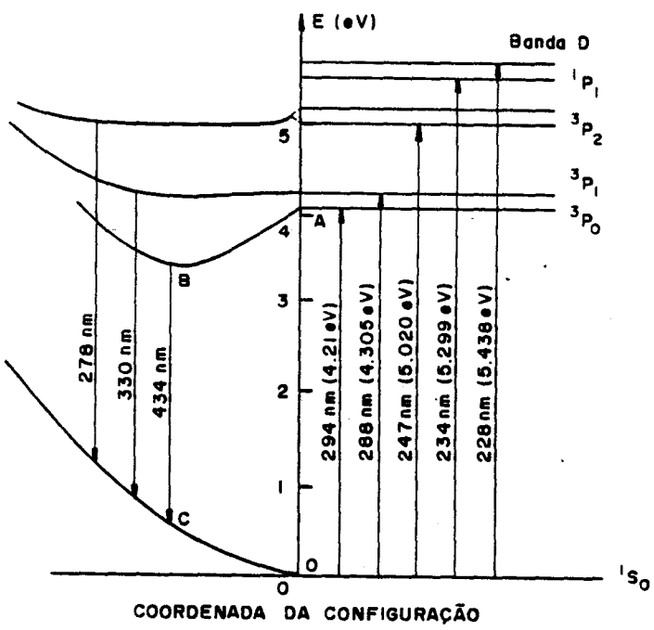


Fig. 4.3 : Curvas de Coordenadas de configuração para o NaI(Tl)[28].

Na figura (4.3), a ordenada representa a energia total do sistema para os estados fundamental e excitados do centro, onde centro, de acordo com Seitz, seria o íon de Tálio e o grupo de íons vizinhos que estão envolvidos nas mudanças após a absorção do quantum de luz. A abscissa é a "coordenada da configuração" que especifica a configuração dos íons em torno do centro. Da fig. (4.3) vemos que as configurações de equilíbrio são diferentes para cada um dos estados excitados - de fato, o mínimo das curvas de energia estão localizados em posições diferentes do eixo das coordenadas (abscissa).

Na fig. (4.3) a posição de equilíbrio do estado fundamental ocorre na origem

dos eixos das ordenadas no ponto O. Se o centro absorve luz, ele é elevado para um estado excitado, por exemplo, o ponto A do nível $^3P_0$. A transição é vertical, visto que é assumido a validade do princípio de Frank-Condon que estabelece que a transição eletrônica ocorre em um tempo muito curto comparado com o tempo necessário para um íon se mover apreciavelmente. Após o centro ter atingido o estado excitado, os íons do sistema se reagrupam até que um novo equilíbrio seja atingido em B; a diferença de energia entre A e B é liberada na forma de vibrações da rede (fônons). Tendo atingido esta nova posição de equilíbrio em B, o centro pode retornar para o estado fundamental em C pela emissão de um quantum de luz luminescente. O centro "relaxa" então de C para O novamente liberando energia para rede cristalina.

A energia dos fótons emitidos é menor que a dos fótons absorvidos devido a energia transferida para a rede na forma de fônons. Este deslocamento, chamado deslocamento de Stokes, é importante porque faz com que espectros de absorção e emissão sejam diferentes, de maneira que o cristal seja transparente à sua própria cintilação. Esta é uma propriedade muito importante e desejada num detetor cintilante.

4.3 Mecanismos de Cintilação em Cristais de NaI(Tl)

A discussão acima permite agora explicar porque o NaI puro não é um cintilador tão eficiente quanto o cristal de NaI(Tl) à temperatura ambiente. Para isto, vamos utilizar novamente as curvas de coordenadas de configuração e diagramas de bandas de energias, como proposto por Tait.[29]

Na fig. (4.4) temos um representação esquemática das bandas de energia para um halogeneto alcalino puro. Para o NaI, o gap da banda é de aproximadamente 6,0 eV. A radiação incidente pode provocar a ionização ou excitação dos elétrons da banda de valência. A ionização os libera de suas ligações iônicas elevando-os para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. A excitação forma pares elétrons-buracos acoplados, isto é, éxcitons, cujos níveis de energia estão abaixo da banda de condução.

Se as bandas de valência e condução são traçadas como gráficos de energia potencial versus a distância, R, do elétron a partir do núcleo ao qual pertencia, eles formarão poços de potencial exatamente iguais à curvas de coordenadas de configuração utilizadas por Vaidanich para explicar os espectros de absorção e

emissão de cristais de NaI(Tl).

Novamente aqui, cada curva correspondente a um estado de energia tem uma posição de energia mínima. Lembrando que agora estamos falando de níveis de energia dos elétrons e não dos centros tratados pelo modelo de Seitz. Uma vez que os elétrons da banda de valência estão mais fortemente ligados, suas posições de energia mínima estão mais próximas do núcleo como mostra a figura (4.5).

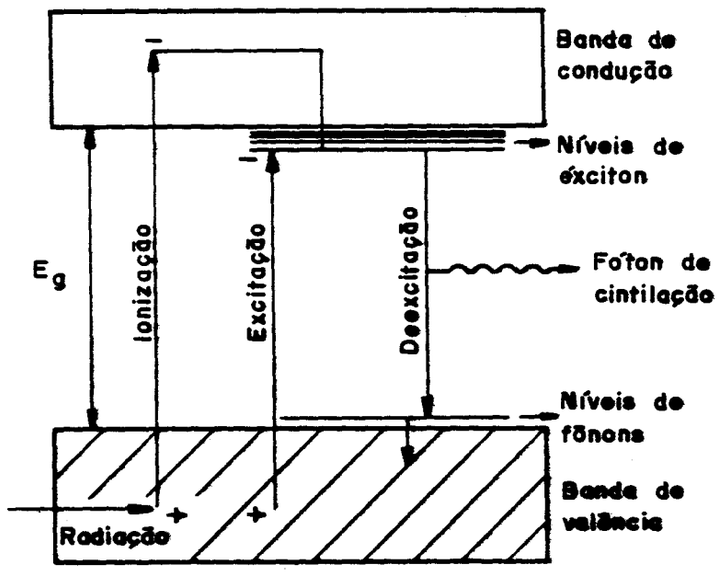


Fig. 4.4: Diagrama esquemático de bandas de energia de um halogeneto alcalino puro.

O processo de absorção e emissão é análogo ao descrito para explicar a curva da fig. (4.3), a diferença é que estamos falando de elétrons e não de centros.

A fim de que o processo descrito na fig. (4.5) seja eficiente, os elétrons ionizados para a banda de condução devem ser capazes de perder energia através de colisões térmicas com a rede. Eles só podem fazer isto se o cristal for resfriado. À temperatura ambiente o NaI é um cintilador ineficiente, pois os espectros de absorção e emissão são similares. Normalmente cristais puros são operados à temperatura do Nitrogênio líquido.

Existe ainda uma outra complicação em se trabalhar com um cristal de NaI

puro. Para este cristal, que é isolante, o gap da banda é muito grande (6,0 eV), e mesmo o espectro de emissão estando deslocado para a região de energias mais baixas (ver fig. 4.4), os fótons emitidos ainda estão na região do ultravioleta. O NaI puro emite fótons com aproximadamente 4,0 eV ~ 300 nm. Assim, para não serem totalmente absorvidos pela janela da fotomultiplicadora, a qual normalmente é de vidro, esta tem que ser feita de quartzo, o que aumenta muito o custo final de um detetor.

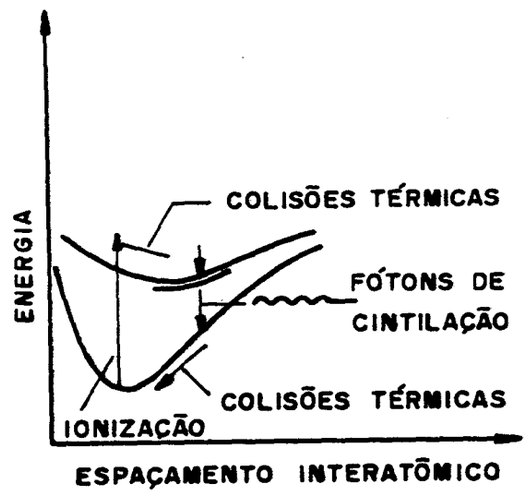


Fig. 4.5: Diagrama esquemático mostrando uma transição entre níveis eletrônicos em um Halogeneto Alcalino.

Um diagrama esquemático das bandas de energia de um cristal de NaI(Tl), figura (4.6), nos auxiliará no entendimento das discussões anteriores sobre os espectros de absorção e emissão de cristais de NaI(Tl) e enfatizará as diferenças entre o cristal puro e dopado. Esta figura mostra que a dopagem com Tálio introduz níveis de energia na região do gap da banda do NaI, ficando dentro do gap tanto o nível fundamental quanto os níveis excitados do Tálio, os quais normalmente estão desocupados.

Uma partícula carregada passando através do detetor formará um grande número de pares elétrons-buracos criados pela ionização ou excitação dos elétrons da banda de valência. Um elétron no estado fundamental é facilmente capturado por um buraco na banda de valência deixando o ativador como um íon

positivo. Naturalmente este atrai e captura elétrons movendo-se livremente na banda de condução. Ele também tende a capturar éxcitons e fótons U.V.. Em todos os casos, o resultado final é um átomo ativador no estado excitado, a partir do qual ele de-excita para o estado fundamental (ver fig. 4.3 e fig. 4.5), emitindo um fóton de radiação eletromagnética. Visto que a energia da transição é bem menor que a energia do gap da banda, o cristal é então transparente às suas próprias emissões, que agora estão ao redor de 425 nm (à temperatura ambiente).

Existem processos que podem competir com o descrito acima. Por exemplo, pode acontecer que um elétron chegando num sítio de impureza, crie uma configuração excitada, cuja transição para o estado fundamental seja proibida. Tais estados necessitam então de um acréscimo de energia (p. ex.: através de excitação térmica) para levá-lo para níveis mais altos, a partir dos quais a de-excitação para o estado fundamental seja permitida. Este processo, em virtude do seu longo tempo de decaimento, é conhecido como fosforescência.

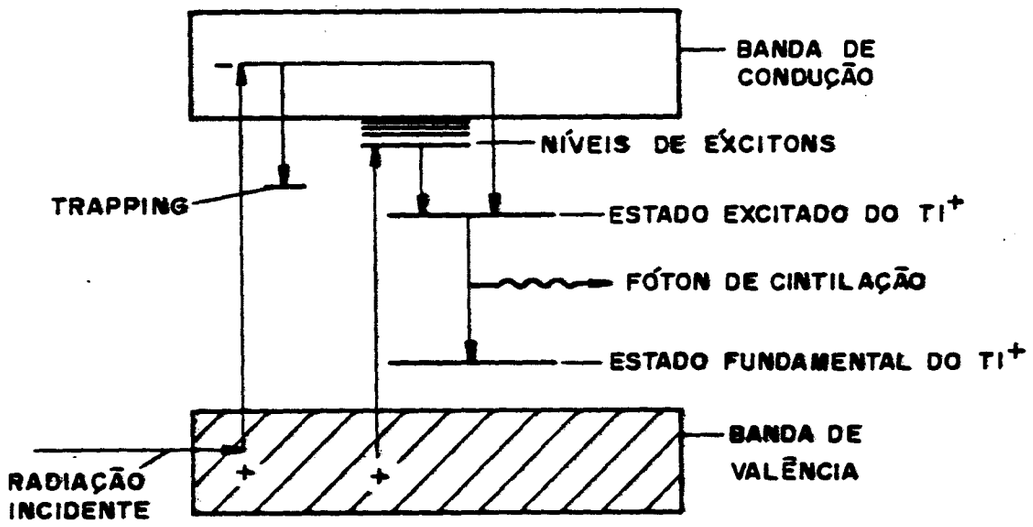


Fig. 4.6: Diagrama esquemático de bandas de energia de um cristal de NaI(Tl).

Cristais cintiladores podem conter outros tipos de íons de impurezas, os quais formam níveis de enegia abaixo da banda de condução. Estes tendem a capturar elétrons da banda de condução atrasando o decaimento do pulso de

cintilação. Eles são conhecidos como "trappings", e aumentam a componente de fosforescência da cintilação.

Uma maneira de quantificar o processo de cintilação é através da eficiência quântica, isto é, a razão entre o número de fótons emitidos pelo cristal e o número de fótons de raios gama incidente. Segundo Knoll[17], para o NaI(Tl) este valor é de aproximadamente 13%. Para muitos materiais, em média, a energia necessária para formar um par elétron-buraco é cerca de três vezes o gap da banda (~ 20,0 eV para o NaI(Tl)). Estes dados implicam que, para o NaI(Tl), a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de pares elétrons-buracos formados é quase igual a um, indicando que a transferência de energia da matriz (NaI) para os sítios do ativador é muito eficiente.

Esta alta eficiência na conversão da radiação incidente em fótons da região do visível tem motivado muitos estudos com o objetivo de conseguir um maior entendimento dos mecanismos de cintilação em halogenetos alcalinos dopados com Tálio.[30-34]

Existem vários mecanismos concebíveis de transferência de energia que convertem o sítio substitucional Tl^+ em um sítio no estado excitado $(Tl^+)^*$:

1 - emissão de fótons pelos constituintes da rede seguido pela absorção em um sítio de Tl^+;

2 - difusão de ambos, elétrons e buracos seguido pela captura sequencial de um elétron e um buraco, e vice-versa, no sítio do Tálio;

3 - difusão de éxcitons e captura posterior em um sítio de Tálio.

Segundo Dietrich et. al[31], o processo (1) pode ser razoavelmente excluído baseando-se em resultados experimentais. Estes resultados mostram que a emissão de fótons a partir de um halogeneto alcalino puro, à temperatura ambiente, é muito fraca, e o processo (2) seria suficiente para explicar os tempos de decaimentos verificados no cristais dopados.

O estudo de Dietrich et. al[31] do processo (2) considera inicialmente a interação de uma partícula energética ou raio Gama em um cristal de NaI(Tl) para produzir inicialmente elétrons e buracos. Em um típico cristal cintilador com concentração de 0,1 mol % de Tl, a maioria dos buracos será auto-aprisionada em sítios da rede hospedeira (buracos auto-aprisionados em halogenetos alcalinos são também conhecidos como centros V_k, isto é, o buraco forma uma ligação molecular

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

entre dois ânions vizinhos), enquanto uma pequena fração formará instantânemente íons Tl^{2+}.

Kaufman et. al[30] concluiram, em estudos feitos com cristais de KI(Tl) e NaI(Tl), que se um buraco é produzido dentro de um volume de vinte e cinco célas unitárias ao redor de um íon Tl^{+} ele será instantâneamente capturado para formar um íon Tl^{2+} (isto corresponde a um diâmetro radial de cerca de 14 Å). Segundo eles, em um cristal de NaI(Tl) contendo 0,1 mol % de Tl cerca de 10% do total de buracos produzidos seguiriam este padrão. Concluiram também que este processo não ocorre pela difusão de buracos (independente da temperatura). Alternativamente, os buracos auto-aprisionados (centros V_k) se difundiriam ou para sítios Tl^{0} para produzir luminescência ou para sítios Tl^{+} para formar Tl^{2+}, ou possivelmente para outros sítios não identificados de impurezas. Os elétrons podem ser capturados em sítios Tl^{+} para formar Tl^{0} ou em sítios Tl^{2+} para produzir luminescência, ou possivelmente outros sítios não identificados de impurezas. Também, elétrons e centros V_k podem se recombinar diretamente em um sítio V_k para produzir um estado (V_k + e), ou éxciton auto-aprisionado. Segundo Dietrich estes estados decaem radioativamente em baixas temperaturas e não radioativamente à temperatura ambiente competindo, portanto, com o processo de luminescência.

Dietrich et. al[31] dividiram a cinética de transferência de energia envolvida nos processos de luminescência (baseando-se nos diferentes tempos característicos) em três sequências de reações: I - instantânea; II - governada por processos de difusão de buracos e III - governada por processos de desligamento de elétrons. Estas sequências estão ilustradas abaixo:

I - Transferência instantânea de energia:

(a) $(t = 0)$ $\gamma + NaI \rightarrow e + h$

(b) $(t = \delta t)$ $h + Tl^{+} \rightarrow Tl^{2+}$

(c) $(t = \delta t)$ $e + Tl^{2+} \rightarrow (Tl^{+})^{*} \rightarrow \tau \rightarrow Tl^{+} + h\nu$

II - Transferência de energia governada pela difusão de buracos:

(a) $(t = 0)$ $\gamma + NaI \rightarrow e + h$

(d) $(t = \delta t)$ $e + Tl^{+} \rightarrow Tl^{0}$

(e) $(t = \tau_h)$ $h + Tl^{0} \rightarrow (Tl^{+})^{*} \rightarrow \tau \rightarrow Tl^{+} + h\nu$

III - Transferência de energia governada pelo desligamento de elétrons a partir do Tl^0:

(a)	(t = 0)	$\gamma + NaI \rightarrow e + h$
(d)	(t = δt)	$e + Tl^+ \rightarrow Tl^0$
(f)	(t = δt e τ_h)	$h + Tl^+ \rightarrow Tl^{2+}$
(g)	(t = τ_e)	$Tl^0 \rightarrow e + Tl^+$
(c)	(t = $\tau_e + \delta t$)	$e + Tl^{2+} \rightarrow (Tl^+)^* \rightarrow \tau \rightarrow Tl^+ + h\nu$

No processo (I) a formação do Tl^{2+} é instantânea devido à captura direta dos buracos em sítios Tl^+ conforme discutido acima. A recombinação do Tl^{2+} se dará com elétrons que ainda não foram capturados, completando assim o ciclo para formar o estado excitado $(Tl^+)^*$ que então decai radioativamente com um tempo de vida τ. A 300 K, a luminesncência em 420 nm no NaI(Tl), surge como resultado do decaimento radioativo do estado excitado $(Tl^+)^*$ do íon ativador com um tempo de decaimento de 300 ns[34]. A palavra instantâneo e a notação δt referem-se a processos que ocorrem mais rápido que qualquer processo ativado termicamente e mais rápido que τ. O processo ativado termicamente mais rápido do NaI(Tl) é a captura de centros difusivos V_k que ocorre no espaço de tempo da ordem de 300 ps. Abdrakhmanov et. al[34] estimaram que o estágio (I) ocorre em um intervalo de tempo τ_I < 50 ps. Segundo eles, em virtude da rapidez do processo de captura e do pequeno número de buracos envolvidos, 40 % da emissão do NaI(Tl) a 300 K é devida ao estágio I.

Na sequência de reações (II), a cinética de transferência de energia é governada por τ_h, o tempo necessário para buracos auto-aprisionados se difundirem para um sítio Tl^0. É necessário, portanto, que o Tl^0 seja estável por um tempo longo comparado com τ_h a fim de que a reação (e) possa ocorrer. Segundo Abdrakhmanov et. al, τ_e, tempo característico necessário para elétrons serem termicamente excitados a partir de um átomo Tl^0, é da ordem de 5 ns e τ_h = 300 ps.

Na sequência de reações (III), a cinética de transferência de energia é governada pelos longos tempos τ_e e τ_h. A fim de que a reação (c) possa ocorrer é necessário que Tl^{2+} seja estável por um tempo longo comparado com τ_e, e isto realmente ocorre. Segundo Abdrakhmanov et. al[34] 60 % da emissão do NaI(Tl) a 300 K é devida aos estágios termicamente ativados (II) e (III).

V- EXPERIMENTAL

5.1 Introdução:

Os cristais de NaI(Tl), foram crescidos pelas técnicas de Bridgman e Czochralski (Cz). A primeira etapa de um processo de crescimento de cristal, por fusão, após a escolha da técnica, é a construção e a calibração dos fornos. Das duas técnicas mencionadas acima, construimos somente o forno de Bridgman, pois o forno de Cz já havia sido construido e testado com sucesso pelo Grupo de Crescimento de Cristais. A construção do forno de Bridgman visa obter cristais de Halogenetos Alcalinos (HA) [em particular de NaI(Tl)] com dimensões maiores que os obtidos pela técnica de Cz. Cristais de NaI(Tl) utilizados como detetores de radiação Gama geralmente têm formato cilíndrico e dimensões acima de 1" X 1". De acordo com a literatura cristais acima destas dimensões são obtidos pelas técnicas de Bridgman e Kyropoulos, sendo esta última uma variação da técnica de Cz.[25, 35, 36, 37]

Antes de começarmos a descrição dos fornos, vamos explicar os princípios e procedimentos utilizados para as duas técnicas escolhidas.

5.2 Crescimento de Cristais de NaI(Tl) pela técnica de Czochralski

A técnica de Czochralski (Cz), ou técnica de puxamento, foi desenvolvida por J. Czochralski em 1917. As características básicas da técnica estão mostradas na fig. (5.1).

Na técnica de Cz uma "semente" (termo utilizado para designar uma pequena porção de cristal a partir da qual se originará o crescimento) do cristal é presa ao "dedo-frio" e mergulhada dentro do "melt" (fase líquida do cristal) a partir do qual o cristal será crescido.[38] O dedo-frio, além de ser o suporte para prender a semente do cristal, tem ainda a função de dissipar o calor latente de solidificação, o qual é conduzido a partir da interface sólido-melt até a extremidade inferior do dedo-frio. A fim de aumentar a eficiência da dissipação do calor, o dedo-frio que utilizamos era refrigerado a água.

Para evitar a contaminação do cristal a partir do cadinho, este deve ser

quimicamente inerte em relação ao melt. O cadinho que utilizamos é de Alumina (Al_2O_3) 99,9 %, que é altamente inerte em relação ao melt do NaI(Tl).

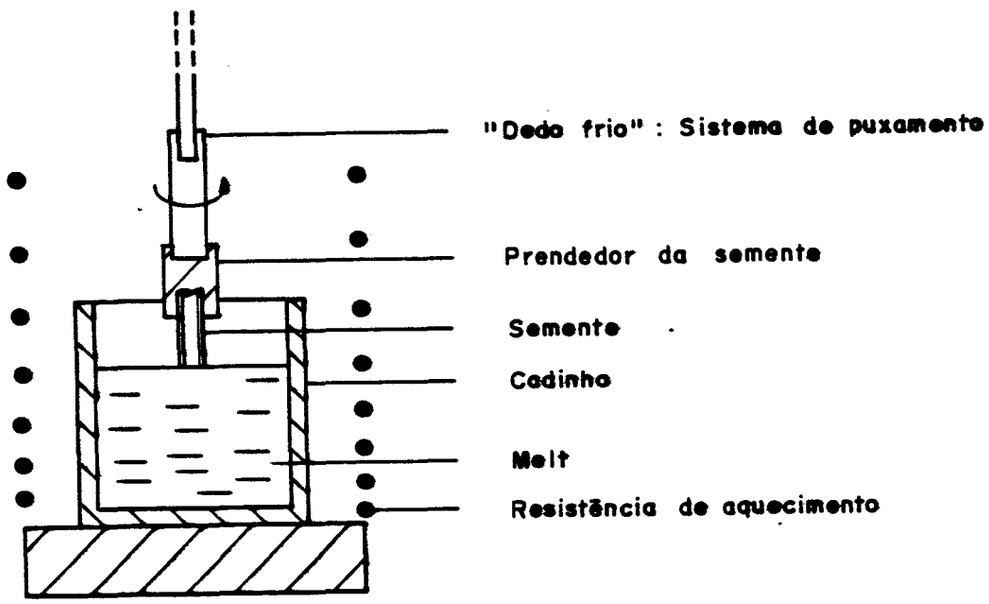


Fig. 5.1: Características básicas da técnica de Czochralski.

A fusão do material (em 651 °C) é conseguida através da passagem de uma alta corrente elétrica (cerca de 200 amperes) por uma resistência de grafite (ver fig. 5.4). A temperatura, durante o processo de crescimento, foi medida diretamente a partir da resistência através de um termopar de (Pt X Pt + 10 % Rh).

A rotação do cristal (ver fig. 5.1) serve para minimizar eventuais gradientes de temperatura radiais que possam existir na interface entre o cristal e o líquido e como consequência produzir um cristal cilíndrico altamente simétrico. A taxa de rotação que utilizamos foi de 25 rpm.

O primeiro contato entre a semente e o melt é feito a uma temperatura de aproximadamente 25 °C acima do ponto de fusão do cristal. Este procedimento visa fundir uma pequena porção da semente (corte) para assegurar que o crescimento comece a partir de uma superfície limpa. Após o corte da semente, a temperatura do líquido é ajustada até que não ocorra crescimento e nem fusão da mesma. Após alcançada esta condição de equilíbrio, o crescimento é iniciado com a diminuição

(muito lentamente) da temperatura. A primeira etapa no crescimento de um cristal cilíndrico, antes do início do puxamento, é aumentar o diâmetro do mesmo até a dimensão desejada. Esta dimensão é julgada pela experiência do crescedor. Após atingido o diâmetro inicia-se o puxamento do cristal.

O objetivo principal da técnica de (Cz) é balancear a taxa de puxamento com a taxa de abaixamento da temperatura, de tal forma que o cristal cresça com diâmetro o mais uniforme possível. Uma vez que o controle do gradiente de temperatura do forno é limitado, este balanceamento entre as duas taxas requer grande habilidade do crescedor, isto é, a intensidade e o momento para a variação tanto da taxa de puxamento como da taxa de abaixamento da temperatura dependerá da percepção que ele obtém visualmente do cristal em crescimento.

Estes são os procedimentos básicos adotados na técnica de Cz para o crescimento de HA. Certos materiais, antes do início da fusão devem passar por um processo de purificação para eliminar impurezas voláteis e umidade. No caso do NaI, a não realização deste tratamento pode até mesmo inviabilizar o seu crescimento pela técnica de Cz. O tratamento do NaI visa eliminar principalmente a umidade, pois o mesmo é altamente higroscópico e à temperatura ambiente possui duas águas de hidratação, isto é, $NaI \cdot 2H_2O$ (Rosemberg[39]).

O aquecimento e fusão do NaI sem a completa eliminação da umidade ou de íons de oxigênio do sal e das paredes do cadinho levam a uma reação de hidrólise da seguinte forma:

$$NaI + H_2O \rightleftarrows NaOH + HI \qquad (5.1)$$

Segundo Rosemberg, os iodetos mesmo quando cuidadosamente secos, e fundidos sob condições inertes exibem uma coloração marrom-avermelhada, característica do Iodo dissolvido no melt. Se o iodeto é fundido na presença de umidade, esta cor é mais intensa, visto que o HI formado pela hidrólise decompõe-se facilmente em altas temperaturas.

Nos primeiros crescimentos realizados, antes do início da fusão, o sal era deixado cerca de vinte e quatro horas a uma temperatura de 150 °C e a uma pressão de 10^{-5} Torr. No momento da fusão verificava-se a liberação do Iodo a

partir do NaI e do TlI (dopante), cuja pressão de vapor a 650 °C é muito maior que a do NaI[40]. Essa liberação do Iodo evidenciava-se pela coloração característica mencionada acima e pela formação de bolhas de mesma tonalidade logo após o início do processo. Após a fusão do sal, formavam-se substâncias escuras (partículas) no interior do melt, as quais ficam em movimento devido às correntes de convecção. Estas partículas não desapareciam facilmente com a elevação da temperatura. Além do mais, a elevação da temperatura do melt prejudica a qualidade do cristal final devido ao aumento da evaporação do dopante (TlI).

A dissociação do sal em altas temperaturas depende muito da pureza do material de partida utilizado. Os primeiros crescimentos foram realizados com sal de NaI P.A. 99,5 % da Merck A. G. e da Riedel - de Haen. Além da dissociação do sal, verificada através da cor do melt, o desaparecimento das bolhas formadas inicialmente originava uma película acinzentada opaca sobre a superfície do melt. Esta película dificultava a visualização do cristal, impossibilitando um balanceamento perfeito das taxas de puxamento e de abaixamento da temperatura.

Na tentativa de contornar estes problemas, passamos a utilizar o sal de NaI ultrapuro comprado da Merck (pureza de 99,99 %). Este sal, após ser submetido a vinte e quatro horas de alto-vácuo (10^{-5} Torr) e a uma temperatura de 150 °C era aquecido em três horas até à temperatura de fusão. Antes de fundir o sal, injetava-se cerca de 100 Torr de Argônio dentro do forno. No momento da fusão verificava-se a intensa evaporação do Iodo e do Iodeto de Tálio, bem como a formação de algumas bolhas. A película, que com o sal anterior cobria toda a superfície do melt, agora aparece em quantidades muito menores, mas as substâncias escuras ainda permaneciam em quantidades razoáveis. Visando eliminar estas substâncias decidimos modificar o tratamento do sal. Os princípios do tratamento foram discutidos na seção 1.1.3, onde foi mostrado que o aumento da pressão externa sobre uma solução, provoca o aumento de sua pressão de vapor tornando-a, portanto, mais volátil. Uma vez que o dopante utilizado (TlI) não é higroscópico e a quantidade utilizada é muito pequena, realizamos este tratamento somente com o NaI.

Inicialmente o sal de NaI é tratado em vácuo primário (3×10^{-2} Torr) em uma temperatura de 150 °C durante vinte e quatro horas. Em seguida, com o sistema de vácuo ligado, inicia-se o aumento da temperatura. Este aumento prossegue durante uma hora, e antes de se atingir o ponto de fusão, fecha-se a válvula de vácuo entre o forno e a bomba (ver fig.5.3). Após a fusão injeta-se cerca de 400 Torr de

Argônio no interior do forno. Observa-se então, um aumento na taxa de evaporação, a qual prossegue intensa por aproximadamente dois minutos. Em seguida, abre-se cuidadosamente a válvula de vácuo entre a bomba e o forno para retirar o excesso de material evaporado. Com a válvula novamente fechada, observa-se que a cor do melt é marron-avermelhada, não há formação da película e das substâncias escuras. Pode-se repetir o processo se o tratamento não foi satisfatório. O tratamento termina com a solidificação do melt pelo abaixamento da temperatura até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o cadinho com o material fundido era rapidamente pesado a fim de se adicionar o TlI na concentração desejada. O cadinho, agora com o Iodeto de Tálio, era colocado dentro do forno e tratado em vácuo primário a 150 °C durante oito horas. Finalmente então, iniciava-se o processo de crescimento como descrito anteriormente. Agora após a fusão, não há a formação da película e das substâncias escuras, podendo-se obter um melhor controle dos parâmetros de crescimento.

A fig. (5.2) mostra um dos cristais crescidos pela técnica de Cz:

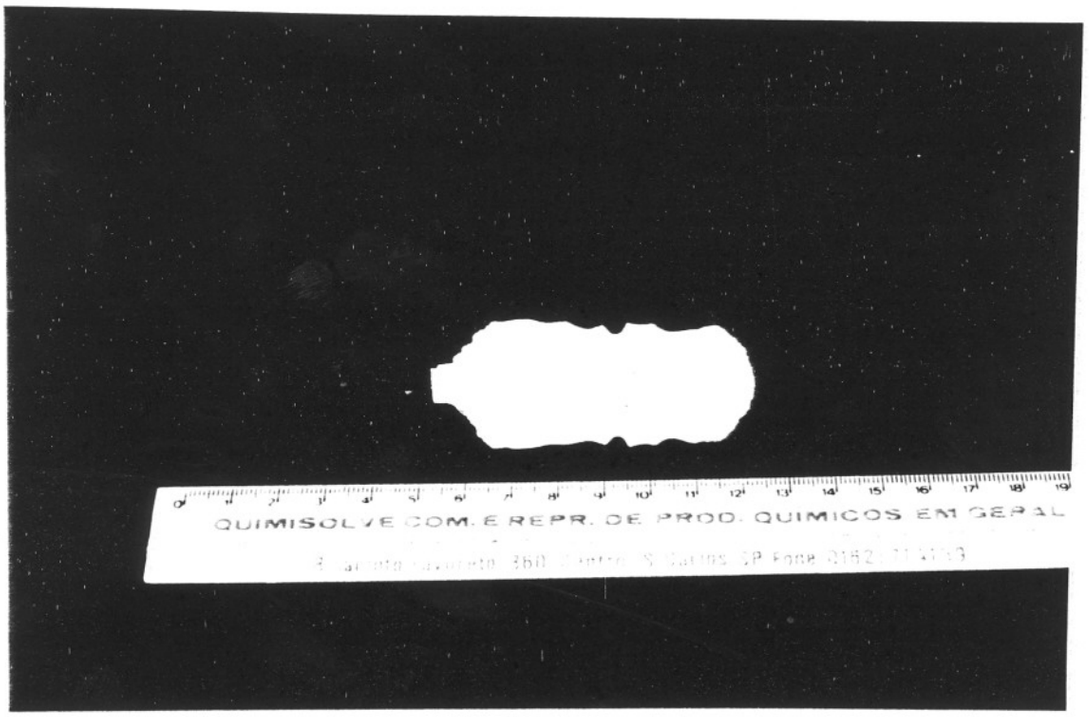


Fig. 5.2: Cristal de NaI(Tl) crescido pela técnica de Czochralski.

Passaremos agora a descrever o sistema de crescimento por Cz utilizado na produção dos cristais da fig. (5.2). A Fig. (5.3) ilustra o sistema de crescimento

através de um diagrama de blocos[4], onde:

a- cilíndro de Argônio;

b- manômetro;

c- sistema de vácuo (bombas mecânica e difusora);

d- forno de Czochralski;

e- sistema de rotação e puxamento com o dedo-frio;

f- controlador de temperaturas. O controlador "lê" a temperatura do forno através de um termopar de Cromel x Alumel;

g- transformador;

h- programador de temperaturas.

O Argônio (pureza de 99,997 % - White Martins) utilizado em nossos experimentos, possuia umidade máxima de 5 ppm e conteúdo máximo de oxigênio de 5 ppm. O manômetro utilizado é do tipo DOX- IMC, que mede pressões de até 760 Torr abaixo da pressão ambiente. O sistema de vácuo é composto de uma bomba difusora com um "trap" para Nitrogênio líquido e de uma bomba mecânica da Pfeiffer com velocidade de bombeamento de 6 m^3/hora. O controlador de temperatura é do tipo Thermac da Research Inc., com condições de trabalhar com termopares de Cromel X Alumel ou Platina X Platina + 10 % Ródio e com precisão de ± 1,0 °C. O termopar utilizado foi de Pt X Pt + 10 % Rh. As resistências são de grafite (Molinox-Ringscarbon Componentes Eletromecânicos Ltda.) de baixa porosidade. O sistema de puxamento e rotação é composto de dois motores de corrente contínua. O programador de temperaturas opera através de cartões programáveis, e permite o aumento ou abaixamento da temperatura em taxas definidas pelo programa. O programador utilizado é do tipo Data-track - R. I. Controls.

Este sistema de crescimento permite a obtenção de cristais em baixas pressões ou em pressões moderadas de gases inertes, tais como Argônio, Nitrogênio, Hélio, etc. Além dos equipamentos citados acima, o forno de Cz conta com um circuito-fechado de água para refrigeração. A fim de ilustrar melhor as características do forno, a fig. 5.5 mostra a estrutura interna do mesmo, onde:

1- peça em aço inóx - presilha das janelas de quartzo;

2- peça em aço inóx - fixador do dedo-frio;

3- peça em latão cromada - tampa superior do forno refrigerada a água;

4- peça em aço inóx - quebrador de cristais;

5- peça em aço inóx - dedo-frio refrigerado a a água;

6- peça em aço inóx - carcaça cilíndrica lateral refrigerada a água;

7- resistência de grafite - capela;

8- resistência de grafite - suporte do cadinho;

9- peça em cobre - suporte da resistência;

10- peça em latão cromada - tampa inferior do forno refrigerada a água;

11- sistema de ligação elétrica (eletrodos) refrigerado a água;

12- peça em latão para fixação da entrada de gás;

13- peça em latão para a entrada do termopar.

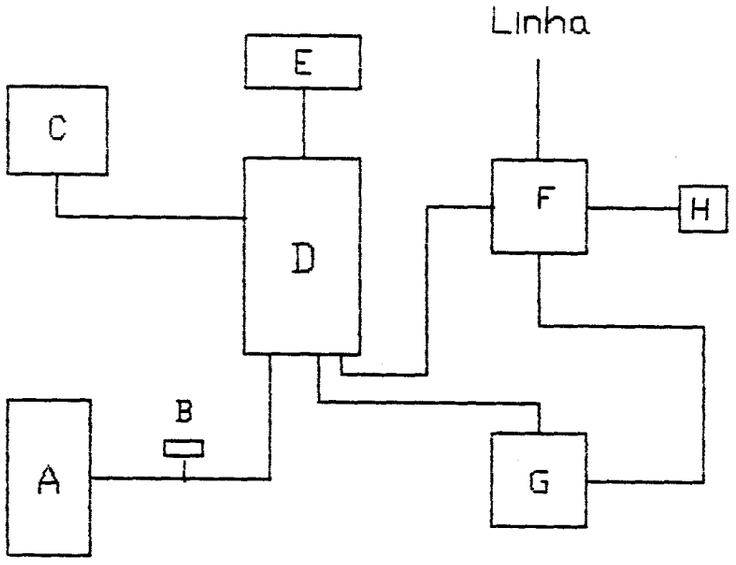


Fig. 5.3: Diagrama de blocos do sistema de crescimento pela técnica de Czochralski.

A isolação entre as peças de cobre e a tampa inferior do forno é feita com folhas de mica e a isolação entre os pinos dos eletrodos e a tampa inferior é feita com fita teflon.

A fig. (5.4) mostra o desenho das resistências em grafite utilizadas nos crescimentos.

Uma avaliação da qualidade dos cristais crescidos por Cz e por Bridgman

será efetuada posteriormente através de medidas de resolução de energia. Estas medidas permitirão a comparação entre os cristais crescidos pelas duas técnicas acima com um cristal de NaI(Tl) com dimensões de 3" X 3" importado da Teledyne. Esta comparação servirá para avaliar o desempenho das duas técnicas na produção de cristais de NaI(Tl) para aplicação como detetores de radiação.

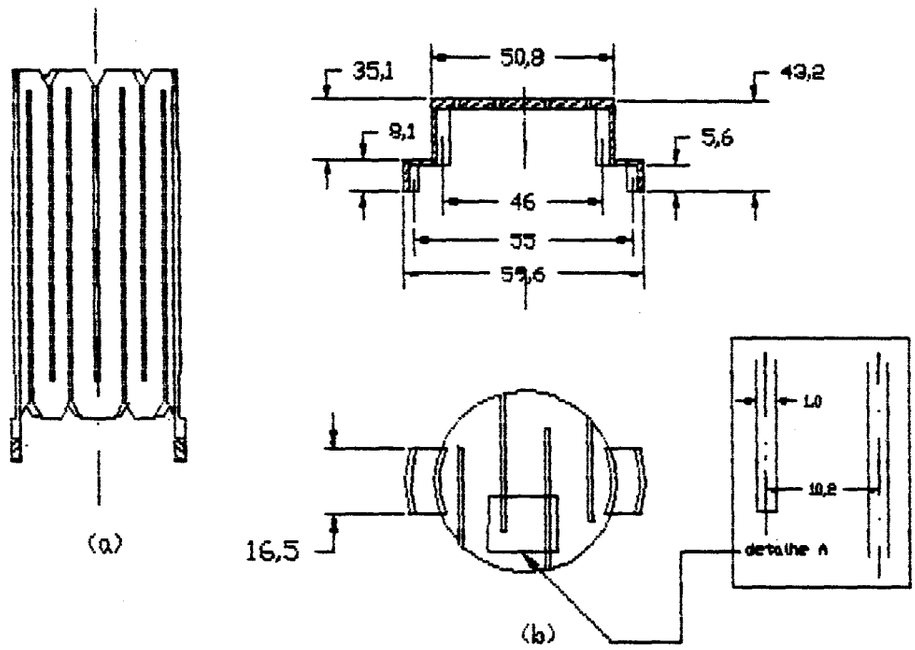


Fig. 5.4: Desenho em corte das resistências de grafite utilizadas. (a) resistência da capela, (b) resistência que suporta o cadinho.

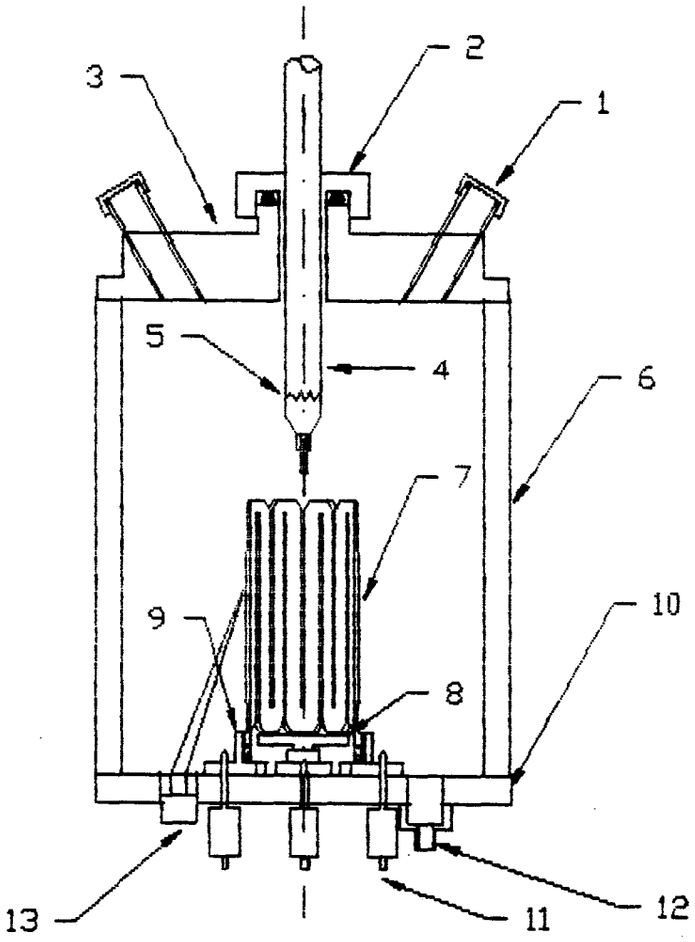


Fig. 5.5: Desenho em corte do forno de Cz utilizado no crescimento de cristais de NaI(Tl).

5.3 Crescimento de Cristais de NaI(Tl) pela Técnica de Bridgman

5.3.1 Introdução:

O método de Bridgman foi desenvolvido por P. W. Bridgman em 1925. Essencialmente esta técnica consiste em um resfriamento unidirecional do melt pelo movimento do mesmo através de um gradiente de temperatura. A técnica está representada esquematicamente na figura (5.6):

Esta técnica permite que o cadinho (ou molde) seja deslocado através do gradiente de temperatura ou o contrário, isto é, manter o cadinho estacionário e através da diminuição da temperatura movimentar o gradiente ao longo do melt no interior do cadinho. Geralmente num forno estacionário, a parte superior (ver fig. 5.6) é mantida entre 10 a 50 ° C acima do ponto de fusão (neste trabalho fixamos a temperatura da região de fusão a 25 °C acima do ponto de fusão), com a cristalização ocorrendo na região intermediária. A região inferior produz um abaixamento suave da temperatura, absorvendo o calor latente de solidificação e ajudando a tratar termicamente o cristal formado (ver fig. 5.6 b).

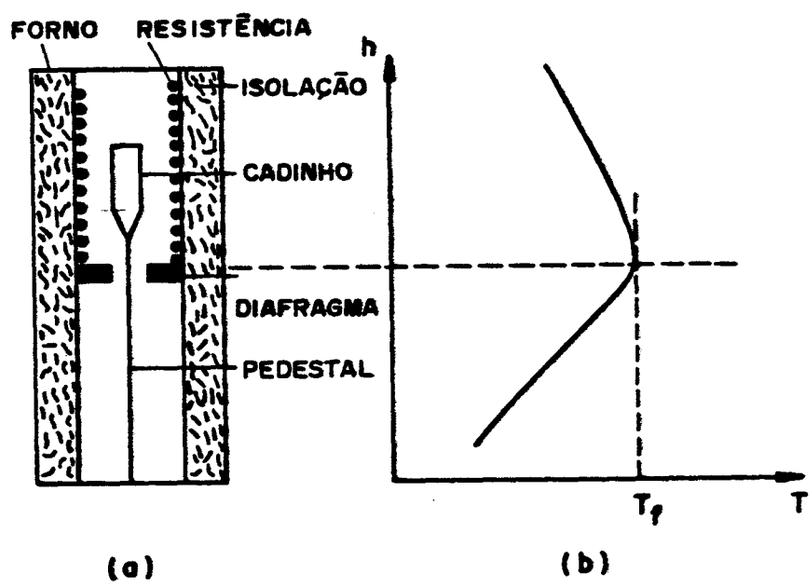


Fig. 5.6: Aspectos básicos da técnica de Bridgman.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

A fim de tornar mais pronunciada a separação entre a região superior (fusão) e inferior, pode-se instalar uma resistência aquecedora na região intermediária[41] (resistência do diafragama). Este procedimento foi seguido neste trabalho. Na parte superior do forno todo o material no interior do cadinho é fundido e com o posterior abaixamento do mesmo, a primeira nucleação pode conter vários cristais minúsculos . A fim de minimizar o número destes cristais iniciais utilizamos um cadinho com extremidade cônica. Assim, a cristalização terá grande probabiliade de começar a partir de um único núcleo (ou alguns núcleos). Se um único núcleo estiver adequadamente orientado ele poderá dominar a interface sólido-líquido e originar um monocristal.

5.3.2 A CONSTRUÇÃO DO FORNO

Ao longo deste trabalho construimos um forno de crescimento de cristais pela técnica de Bridgman que permite produzir cristais de todos os halogenetos alcalinos (em particular de NaI(Tl)) e outros materiais com pontos de fusão inferiores a 1.500 °C. A fim de tornar o forno versátil ele foi construido de maneira a poder trabalhar em alto vácuo ou em atmosferas inertes (argônio, nitrogênio, etc.). Para estas condições escolhemos o grafite para matéria-prima das resistências, as quais podem atingir até 2.500 °C. Para melhor isolação térmica e proteção aos retentores à prova de vácuo todas as paredes do forno são refrigeradas a água. A fig. (5.7) dá uma visão geral do sistema de crescimento de cristais por Bridgman, onde:

A - cilíndro de argônio;

B - forno de Bridgman;

C - sistema de alto-vácuo (bombas mecânicas e difusora);

D - sistema de puxamento: motor-de-passo, controle eletrônico de velocidades e pedestal;

E - transformador abaixador de tensão que serve à resistência da capela;

F - transformador abaixador de tensão que serve à resistência do diafragma;

G - controlador de temperatura da resistência da capela;

H - controlador de temperatura da resistência do diafragma;

I - programador de temperaturas da resistência do diafragma;

J - programador de temperaturas da resistência da capela;

A versatilidade do sistema da fig. (5.7) permite que a maioria dos periféricos do forno de Cz (como transformador, sistema de alto vácuo, controlador de temperatura, etc.) sejam utilizados no sistema de Bridgman, inclusive a resistência de aquecimento é a mesma da fig. (5.4).

Uma dificuldade comum no crescimento por Bridgman é evitar um pequeno gradiente de temperatura ao longo do cadinho. Muitos melts nestas condições se subesfriarão apreciavelmente antes da nucleação. Se o melt puder se subesfriar suficientemente e o gradiente térmico for relativamente pequeno, frequentemente toda a amostra estará abaixo do ponto de fusão antes que o primeiro cristal apareça. Quando a nucleação ocorre sob estas condições, o crescimento ao longo do restante do melt será muito rápido e inevitavelmente serão produzidos pequenos cristais ou policristais bastante imperfeitos[38]. De acordo com Stepanov et. al[41] a utilização de uma resistência de aquecimento entre a região de fusão e cristalização ajuda a aumentar o gradiente de temperatura, desde que não haja aquecimento na região inferior.

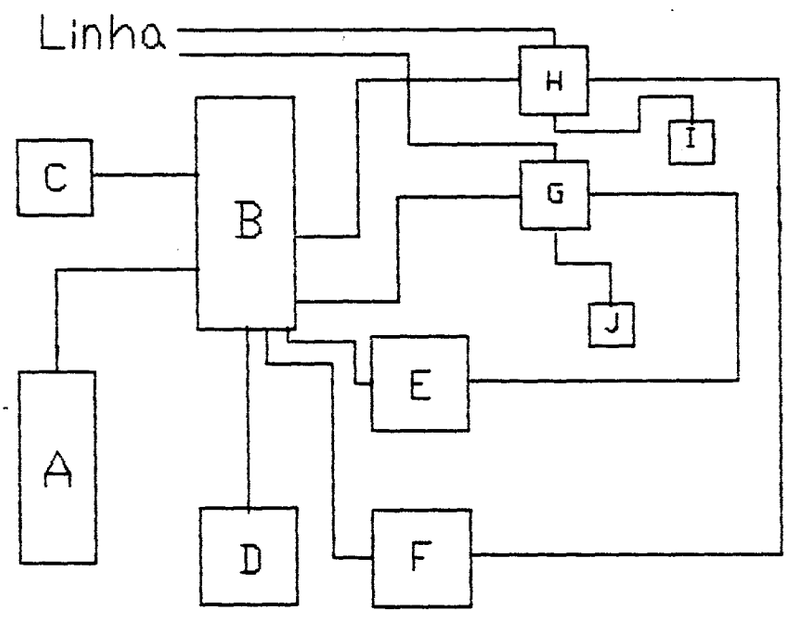


Fig. 5.7: Desenho em blocos do sistema de crescimento de cristais de Halogenetos Alcalinos pela técnica de Bridgman.

SERVIÇO DE ...

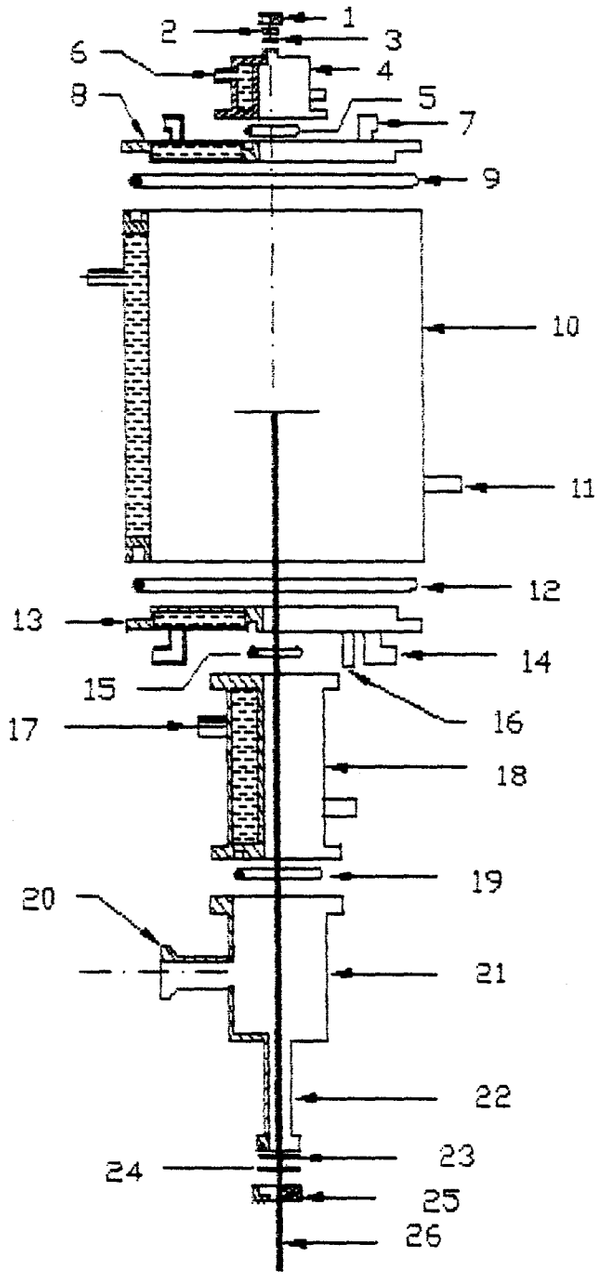


Fig. 5.8: Desenho em corte do forno de Bridgman.

A figura (5.8) oferece uma visão mais detalhada do carcaça do forno de Bridgman, onde :

1 - tampa - suporte para o sensor térmico que protege o forno se houver falta d`água;

2 - disco de latão para apoio do retentor de vácuo (o-ring);

3 - retentor de vácuo (o-ring);

4 - peça feita em aço inóx, para permitir uma maneira alternativa de movimentar o cadinho dentro do forno;

5 - retentor de vácuo do tipo o-ring;

6 - saída d`água para refrigeração da peça número 4;

7 - saída d`água para refrigeração da tampa superior;

8 - tampa superior refrigerada a água feita de aço inóx;

9 - retentor de vácuo do tipo o-ring;

10 - carcaça do forno de Bridgman em aço inóx e refrigerada a água;

11 - entrada d`água para refrigeração da carcaça do forno;

12 - retentor de vácuo do tipo o-ring;

13 - tampa inferior refrigerada a água e feita de aço inóx;

14 - saída d`água para refrigeração da tampa inferior;

15 - retentor de vácuo do tipo o-ring;

16 - entrada de gases para constituição de atmosferas inertes;

17 - saída d`água da peça de refrigeração;

18 - peça em aço inóx refrigerada a água, cuja função é resfriar o pedestal;

19 - retentor de vácuo do tipo o-ring;

20 - flange em aço inóx para acoplamento do sistema de alto-vácuo;

21 - suporte do guia do pedestal feito em aço inóx;

22 - guia do pedestal;

23 - retentor de vácuo do tipo o-ring;

24 - disco de latão para apoio do o-ring;

25 - tampa-suporte do disco de latão;

26 - pedestal em aço inóx.

Complementando a fig. (5.8), a fig. (5.9) mostra os elementos de aquecimento instalados sobre a tampa inferior do forno (ver fig 5.8 peça 13), onde:

1 - resistência de fusão (capela) feita de grafite;

2 - resistência do diafragma feita de grafite;

3 - suporte das resistências feito de grafite;

4 - peças em cobre que transmitem corrente elétrica às resistências. A isolação

entre a tampa inferior e as peças de cobre é feita com folhas de mica;

5- entrada dos termopares que medem as temperaturas nas duas resistências;

6 - entrada de gas para constituição de atmosferas inertes;

7 - eletrodos refrigerados a água que transmitem corrente para o interior do forno. A isolação entre os eletrodos e a tampa inferior é feita com fita teflon.

A fig. (5.9) também ilustra as principais regiões no interior do forno por onde passa o cadinho:

- região I: região onde ocorre a fusão do material;
- região II: região onde ocorre a cristalização do material;
- região II: região onde ocorre o tratamento térmico do cristal.

Antes do crescimento dos cristais de NaI(Tl) com o forno de Bridgman efetuamos o mapeamento térmico do mesmo para avaliarmos o gradiente de temperatura na região de cristalização. O mapeamento foi feito varrendo-se verticalmente o forno com um termopar de cromel x alumel. A fig 5.10 mostra a distribuição de temperatura obtida. O gradiente de temperatura na região de cristalização é de aproximadamente 25 °C/cm.

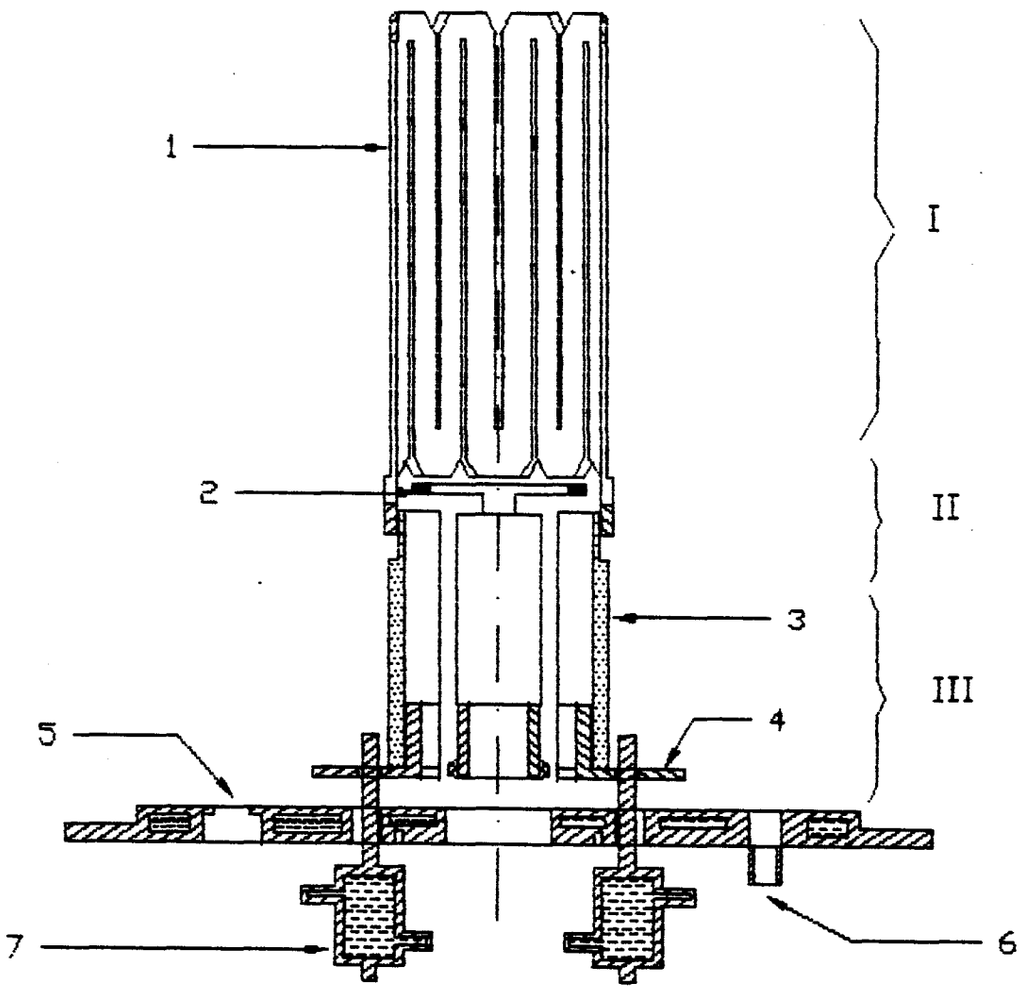


Fig. 5.9: Sistema de aquecimento do forno de Bridgman.

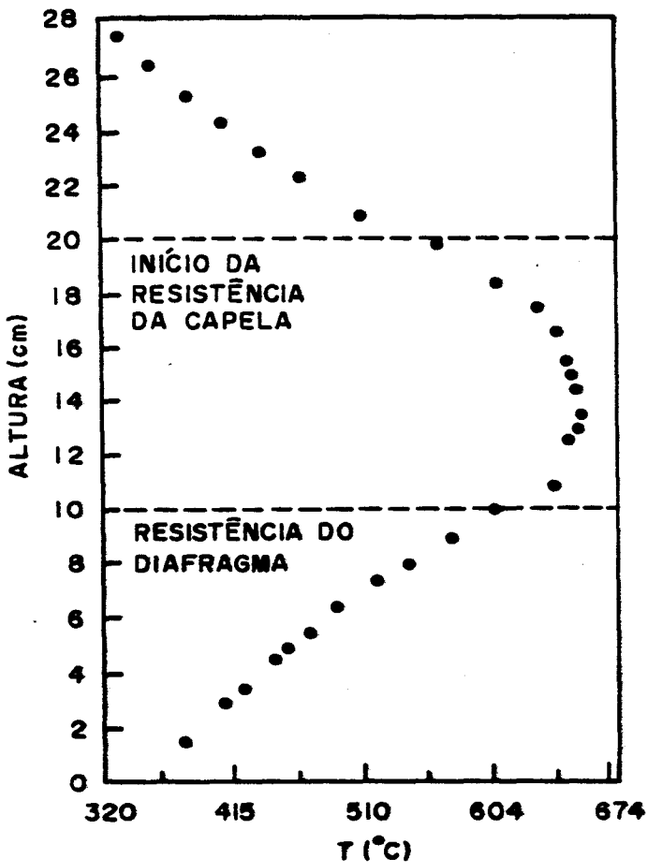


Fig 5.10: Gradiente de temperatura ao longo do forno de Bridgman.

5.3.5 Procedimento Experimental para o Crescimento de Cristais de NaI(Tl) pela Técnica de Bridgman.

Antes de iniciarmos o processo de crescimento devemos definir qual o tipo e material do cadinho a ser utilizado. O material do cadinho deve ter ponto de fusão superior e ser inerte ao melt de NaI. O primeiro experimento foi efetuado em um cadinho de alumina (ver cresc. por Cz) e o resultado foi uma forte aderência do cristal às paredes do cadinho com a consequente geração de trincas no primeiro

após o resfriamento (ver fig. 5.11).

Este primeiro experimento, foi realizado com uma carga de 500 g de sal. Apesar da aderência e das trincas pode-se ver claramente a presença de pedaços monocristalinos, indicando o bom funcionamento do forno. Este primeiro cristal foi puxado ao longo do gradiente de temperatura a uma taxa de 1mm/hora.

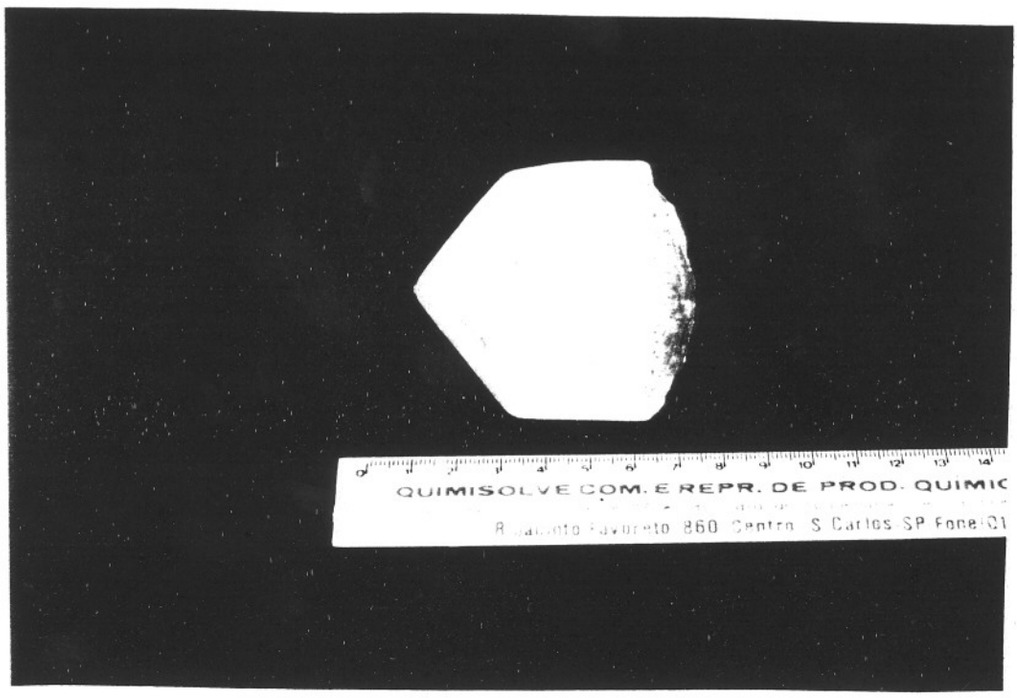


Fig. 5.11: Foto do primeiro cristal de Bridgman crescido em cadinho de alumina.

Na tentativa de contornar o problema da aderência foram feitos testes com cadinhos de grafite e grafite vitrificado, mas a aderência do material solidificado às paredes do molde ainda persistia.

De acordo com a literatura a causa dessa adesão seria a presença de íons OH^- e O^{2-} presentes no sal[35,39,42]. Estes íons são provenientes, basicamente, da umidade presente no sal (principalmente no caso dos iodetos) e nas paredes do cadinho. Se esta água não for removida antes que a temperatura do sal se aproxime do ponto de fusão (ver crescimento por Cz) a hidrólise irá ocorrer e como consequência haverá a formação de íons OH^- e O^{2-} responsáveis pela adesão. Segundo Rosemberg[39] mesmo uma concentração abaixo de 1 ppm destes íons é suficiente para reduzir a tensão superficial entre o melt e a parede do cadinho,

provocando a diminuição do ângulo de contato e como consequência o umedecimento das paredes do cadinho.

O problema da aderência foi resolvido seguindo o procedimento executado por Gross[35]. Visto que os ânions OH^- e O^{2-} estão sempre em equilíbrio com a água na fase de vapor, o método de purificação utilizado age justamente sobre esta fase. No caso do NaI a reação de hidrólise é aquela descrita pela eq. (5.1). A partir da lei da ação das massas, a adição de HI (na fase gasosa) ao sistema desloca o equilíbrio da reação para o lado do sal não hidrolisado, reduzindo a quantia de NaOH presente no sistema. Basicamente o que fizemos foi injetar uma determinada pressão de HI em um cadinho lacrado contendo o material a ser crescido. A fig. 5.12 mostra o sistema de vidraria utilizado para o tratamento do NaI antes do processo de crescimento, onde:

1 - conexão para o sistema de alto vácuo;
2 a 7 - válvulas esmerilhadas;
8 - "trap" refrigerado por nitrogênio líquido;
9 - sensor para medida de baixo vácuo;
10 - medidor (mecânico) de baixo vácuo;
11 - ampola de quartzo com NaI + TlI;
12 - "trap" refrigerado com gelo;
13 - coluna com pentóxido de fósforo (P_2O_5);
14 - funil de separação com HI;

A fim de permitir a retenção do gás de HI sobre o sal de NaI decidimos utilizar cadinhos de quartzo nos crescimentos. O tratamento começa com a secagem do sal aquecendo-se a ampola até 70 °C durante 72 horas sob uma pressão de 3 x 10^{-2} Torr. O "trap" para nitrogênio líquido (peça número 8) tem a finalidade de evitar a contaminação do sal com vapores de hidrocarbonetos provenientes do sistema de vácuo. Após a secagem as válvulas 4 e 5 são fechadas e através da válvula 7 começa-se a gotejar o HI sobre a coluna de P_2O_5. O pentóxido de fósforo ao reagir com o HI líquido absorve toda a água e libera o HI gasoso. Através do medidor 10 controlamos a quantia de HI injetada. Segundo Gross[35], 400 Torr de HI são suficientes para se evitar a aderência do cristal às paredes do cadinho. Após a pressão subir de 400 Torr (o processo de injeção de HI dura aproximadamente 2,5 horas) a válvula 5 era aberta e o cadinho era então lacrado e posto dentro do

forno para o início do crescimento. O gotejamento do HI líquido sobre o pentóxido de fósforo deve ser feito lentamente, pois a reação é muito exotérmica e violenta. A graxa de vácuo utilizada nas válvulas esmerilhadas foi graxa para alto vácuo da Dow Corning, a qual é um lubrificante à base de silicone e razoavelmente inerte ao gás de HI.

A fig. 5.13 mostra o suporte da ampola de quartzo utilizado durante o crescimento no interior do forno.

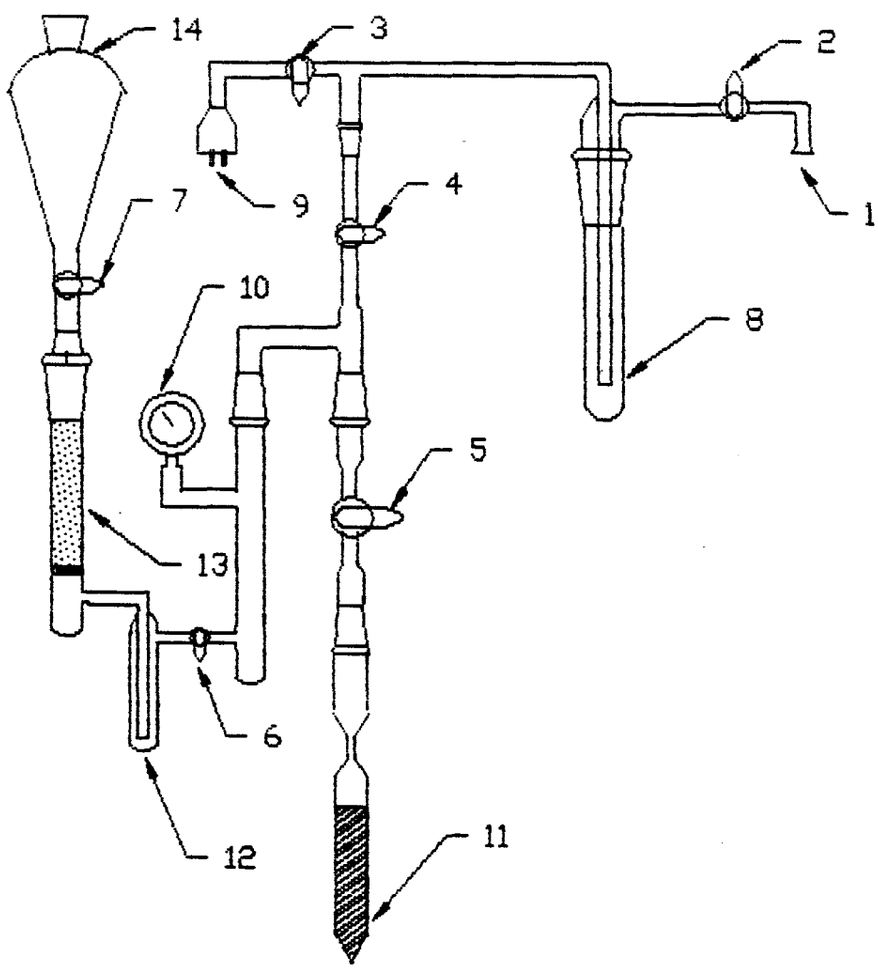


Fig. 5.12: Sistema de vidraria utilizado no tratamento do sal de NaI antes do processo de crescimento.

As primeiras tentativas de crescimento utilizando o tratamento com HI foram feitas com uma montagem semelhante à utilizada por Gross[35], a qual não tinha o "trap" resfriado com água e gelo (peça número 12 na figura 5.12). O resultado destes experimentos não foram satisfatórios e o cristal ainda continuava a se aderir fortemente às paredes do cadinho com a consequente formação de trincas no primeiro. Esta discordância talvez possa ser explicada em função de alguns detalhes não mencionados no artigo de Gross[35], como por exemplo: o ácido de HI utilizado por Gross talvez fosse mais concentrado ou o volume de pentóxido de fósforo fosse maior que o utilizado em nosso experimento. Na tentativa de contornar o problema da aderência instalamos um trap entre o cadinho de quartzo e a coluna de pentóxido de fósforo (comprimento da coluna= 20 cm, diâmetro= 2,5 cm). A função deste trap é reter qualquer vapor d'água que tenha escapado da coluna de secagem sem reagir com o P_2O_5 . Com essas alterações o crescimento foi satisfatório e não houve aderência indicando a eficácia do tratamento.

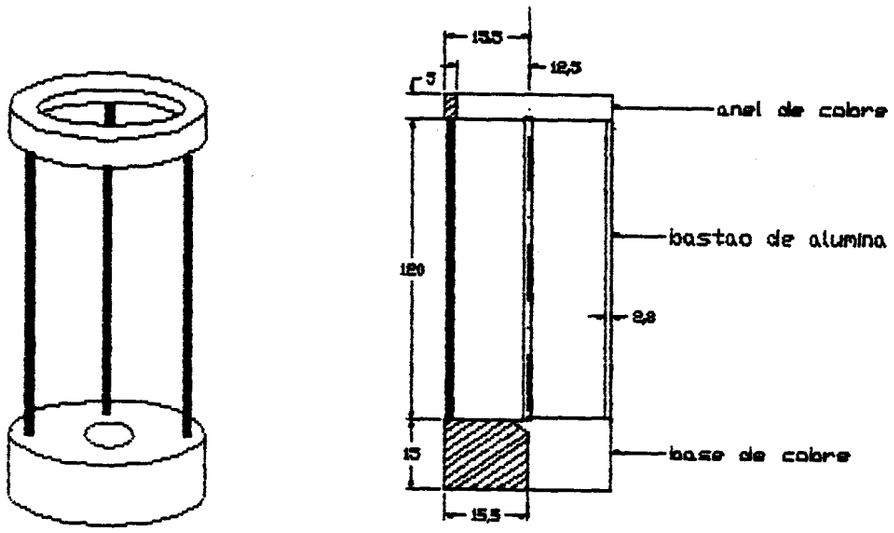


Fig. 5.13: suporte para ampola de quartzo no crescimento por Bridgman.

A fig. 5.14 mostra a foto de um cristal de NaI(Tl) com concentração nominal de 1,5 mol % crescido pela técnica de Bridgman a uma taxa de 1 mm/hora. Este cristal tem cerca de 60 mm de comprimento e 20 mm de diâmetro. O tempo total de crescimento foi de 188 horas.

Apesar do cristal da fig. 5.14 ter dimensões quase iguais aos obtidos pela técnica de Cz, o tratamento permite agora (após algumas modificações na parte de aquecimento) a obtenção de cristais bem maiores que os obtidos pela técnica de puxamento. A utilização de um cadinho lacrado permite também que as dopagens nominais possam ser menores que as utilizadas na técnica de Cz, visto que o problema da evaporação foi eliminado. Manipulando-se adequadamente o gradiente de temperatura e a velocidade de abaixamento do melt através do gradiente de temperatura há possibilidades de se obter uma distribuição do dopante (Tálio) bem mais uniforme que na técnica de Cz. Estas são vantagens importantes na construção de cristais para alicações na detecção de radiação gama, pois a função de resposta de um detetor melhora com o tamanho do cristal (volume ativo)[17].

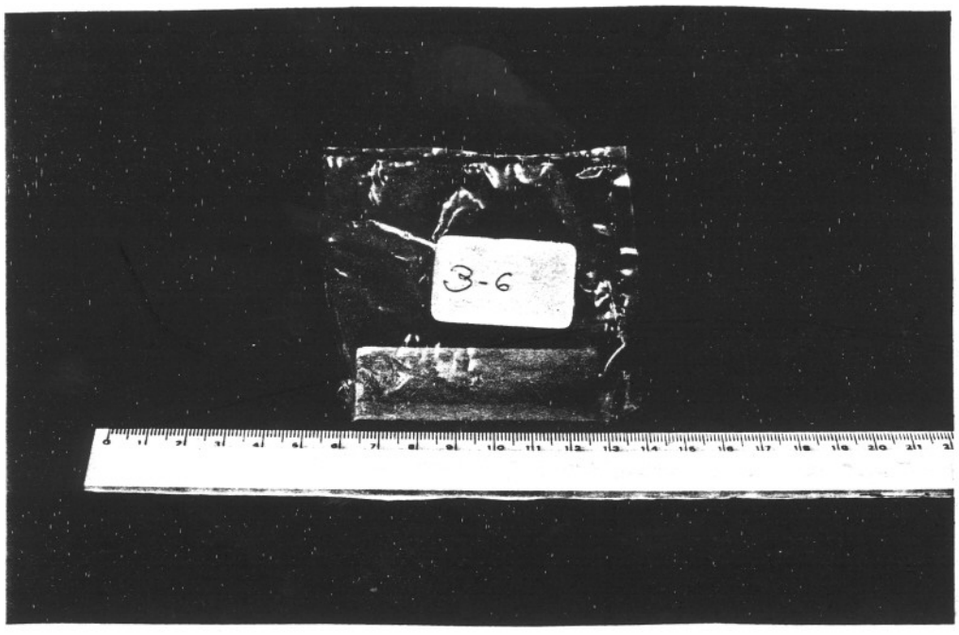


Fig. 5.14: cristal de NaI(Tl) crescido pela técnica de Bridgman.

5.4 O Processo de encapsulamento

5.4.1 Introdução:

No processo de construção de um detetor de raios Gama a partir de um cristal de NaI(Tl), a segunda etapa é o processo de encapsulamento (a primeira,

descrita anteriormente é o crescimento).

Dos Halogenetos Alcalinos, os iodetos formam um dos grupos mais higroscópicos e deliquescentes[39]. Do ponto de vista técnico, a higroscopicidade do NaI dificulta quaisquer medidas que devam ser feitas com o cristal, e a sua utilização como detetor, por exemplo, exige que o mesmo seja protegido da umidade ambiente. Esta proteção é realizada através do encapsulamento do cristal em um recipiente hermeticamente fechado.

O encapsulamento é um processo delicado, no sentido de que se não for bem feito comprometerá muito o desempenho do detetor. No processo de cintilação, a luz no interior do cristal é emitida isotropicamente, e deve ser "canalisada" para a fotomultiplicadora. Qualquer perda neste estágio reduz a altura do pulso do sinal, diminui a sensibilidade do detetor para medidas em baixas energias e degrada a resolução da energia.

Daremos a seguir os procedimentos experimentais utilizados no processo de encapsulamento dos cristais crescidos durante este trabalho.

5.4.2 **Lapidação e Polimento**

Devido a alta higroscopicidade do cristal de NaI(Tl), todo o processo de lapidação, polimento e encapsulamento foi realizado dentro de uma câmara seca com umidade controlada. A câmara seca que utilizamos trabalha com um sistema regenerador de umidade do tipo DRI TRAIN HE - 493 da VAC (Vacum Atmospheres Company). O sistema regenerador faz o ar no interior da câmara seca circular através de "tamices" (peneiras) moleculares (Merck A. G., código 5704). O resultado final é a diminuição da umidade relativa até cerca de 9 %. A câmara seca permite ainda o trabalho em atmosferas inertes, como Argônio, Nitrogênio, etc.

Inicialmente os cristais têm a aparência mostrada na fig. 5.2 e o primeiro passo para o encapsulamento é transformá-los em cilíndros regulares com diâmetro e altura de uma polegada. Este processo de lapidação deve ser feito com umidade máxima de 30 %. Primeiramente, o cristal deve ser clivado nas suas extremidades de tal forma que resulte num cilíndro de altura de aproximadamente 30 mm. Se o cristal for policristalino a clivagem não poderá ser efetuada e o desgaste do cristal deve feito através da lapidação em uma matriz de latão com Carborundum (SiC) 240 e etileno glicol. No processo de lapidação o cristal pode

aquecer e devido a sua alta fragilidade, choques térmicos e mecânicos podem trincá-los ou clivá-los. A fim de evitar o aquecimento, utilizamos o etileno glicol como líquido antitérmico tanto na lapidação da altura como do diâmetro.

O movimento do cristal sobre a matriz de latão na lapidação das extremidades deve ser em forma de "oito" e sem movimentos bruscos a fim de garantir um desgaste homogêneo e evitar aquecimento ou choques mecânicos.

Após a lapidação das extremidades, começa-se a lapidação do diâmetro até a dimensão de uma polegada. Para isto, cola-se uma das extremidades do cristal a um disco de vidro de 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. A cola utilizada neste processo foi a CASCOPX - 5 minutos . Não se deve utilizar muita cola na fixação do cristal para facilitar a sua retirada posterior. No momento da colagem deve-se procurar alinhar o eixo do cristal com o centro do disco de vidro. Este cuidado é necessário para evitar movimentos excêntricos na rotação a que o cristal será submetido. Após a colagem, o disco de vidro (com o cristal) é preso ao eixo de um motor que possui um controle da taxa de rotação. Com o cristal preso ao eixo do motor, acopla-se uma lixa d'agua (220) em um suporte, de tal forma que a mesma fique em contato com o cristal e permita um controle da pressão exercida durante o desgate. Finalmente liga-se o motor a uma taxa constante de rotação de 60 rpm. Entre a lixa e o cristal em rotação coloca-se aos poucos, no decorrer do processo, o etileno glicol e o Carborundum 240. É importante nunca faltar o líquido antitérmico sobre a superfície do cristal para evitar o aquecimento e, como consequência, trincas ou clivagens.

O processo de arrendondamento termina quando o cristal estiver completamente liso e o diâmetro em uma polegada. Após alcançada esta dimensão, o cristal deve ser descolado da placa de vidro através da remoção da cola. Este procedimento foi efetuado com um estilete bem fino. Dependendo da quantidade de cola utilizada esta operação pode ser trabalhosa, além do risco de clivar o cristal.

Uma vez descolado o cristal, procede-se à lapidação na matriz de latão das duas faces planas; primeiro utilizando-se Carborundum (400) e depois Carborundum (800) até a altura do cristal atingir uma polegada (durante esta etapa, sempre utilizar o líquido antitérmico).

Durante o processo de arredondamento e lapidação do cristal , a umidade no interior da câmara seca, que inicialmente estava em torno de 10 %, sobe para cerca

de 20 % devido ao uso constante do etileno glicol. Para se iniciar o polimento é necessário primeiro reestabelecer as condições iniciais de umidade (9-10 %). As condições iniciais são facilmente reestabelecidas através da regeneração das peneiras moleculares, que é realizado automaticamente pelo sistema DRI TRAIN HE acoplado a uma bomba de vácuo mecânica. A duração deste processo é de 12 hora. O ideal, a fim de economizar tempo, seria que houvesse duas câmaras-secas acopladas entre si: uma para o serviço de lapidação e outra para o polimento e encapsulamento.

Com a umidade em cerca de 10 % (ou menos), inicia-se o polimento das faces planas do cristal. O polimento é efetuado em uma matriz de pano (algodão macio) com Óxido de Alumínio (Al_2O_3) com granulação de 0,1 μ, e etanol P.A. 99,9 %. Nesta etapa é necessário um rígido controle da umidade para se conseguir um bom polimento. O polimento termina quando as duas faces estiverem completamente lisas e o cristal totalmente transparente. As superfícies laterais são deixadas rugosas e sem polimento para melhorar a reflexão interna.[17]

A fig. 5.15 mostra a foto de um cristal após o processo de lapidação e polimento.

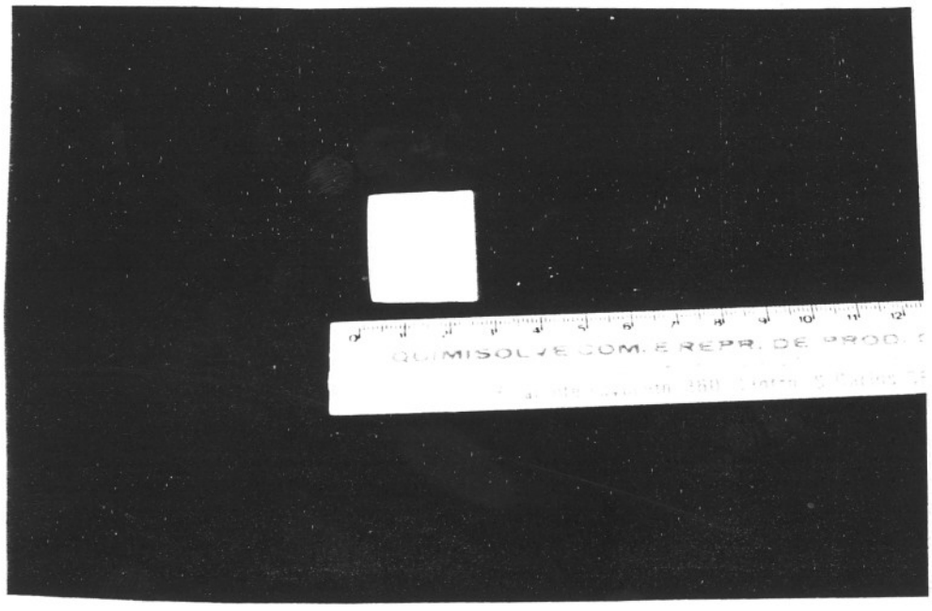


Fig. 5.15: Cristal de NaI(Tl) após os processos de lapidação e polimento.

5.4.3 O Encapsulamento

Além de proteger o cristal contra a umidade ambiente, o encapsulamento visa maximizar a quantidade de fótons que chegarão à janela da fotomultiplicadora. Após a produção dos fótons no interior do cristal, duas situações podem ocorrer nas suas superfícies internas: se o ângulo Θ de incidência for maior que o ângulo crítico Θ_c, reflexão total interna ocorrerá; se Θ for menor que Θ_c reflexão parcial e transmissão parcial ocorrerão através da interface. Se o ângulo de incidência for aproximadamente zero, a fração da luz refletida será de poucos por centos. O ângulo crítico Θ_c é determinado pelos índices de refração do cristal, n_0 (1,85 no caso do NaI(Tl) para λ = 410 nm[17]), e do meio ao redor do cristal (frequentemente o ar) n_1 :

$$\Theta_c = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_1}{n_0} \right) \qquad (77)$$

A fim de recapturar os fótons que escapam a partir da superfície, o cintilador é envolto por um material refletor em todas as superfícies exceto aquela que ficará adjacente ao tubo da fotomultiplicadora. Segundo Knoll[17], melhores resultados na recaptura dos fótons são obtidos com refletores difusos, como por exemplo óxido de magnésio ou óxido de alumínio. Com refletores difusos o ângulo de reflexão é aproximadamente independente do ângulo de incidência. O refletor que nós utilizamos é o óxido de alumínio com granulação de 0,05 μ.

A cápsula utilizada para o encapsulamento do cristal é de alumínio e segue o modelo proposto por Mougin[43] conforme mostra a fig. 5.16.

A primeira parte do encapsulamento é colar a janela de vidro que ficará em contato com a fotomultiplicadora, ao cristal com uma graxa, cujo índice de refração seja próximo do índice de refração do cristal e da janela de vidro. A cola que utilizamos foi a borracha de Silicone Flexite, da Alba Química Ind. e Com. Ltda., cujo índice de refração é 1,57. A janela de vidro utilizada tinha espessura de 1 mm, índice de refração de 1,51, e transmitância de 90 % na região de 530 a 390 nm. Após a colagem na janela, o cristal é colocado dentro da cápsula. Antes de se começar a preencher o espaço entre o cristal e a cápsula com o óxido de alumínio, colocava-se primeiro uma pequena quantidade de algodão ao redor do cristal para evitar que o material refletor entrasse em contato com a janela de vidro. Após esta etapa iniciava-se a colocação do Al_2O_3. Para se obter um guia de luz eficiente

é necessário que o refletor fique o mais compactado possível. A melhor condição experimental encontrada para obtermos este resultado foi vibrar a cápsula. Assim, o Al_2O_3 foi posto em pequenas quantidades e, após cada adição, ligava-se o vibrador por cerca de 60 segundos. Após a vibração o pó era socado manualmente. Este procedimento era repetido até todo o cristal ficar coberto com o Óxido de Alumínio compactado. Antes de se fechar a cápsula, colocava-se uma espuma sobre o Óxido para melhorar o contato e evitar a formação de bolhas de ar entre o cristal e a janela de vidro. O encapsulamento termina com a colagem da tampa inferior e da janela de vidro ao corpo da cápsula. A cola utilizada foi a cascopx - 30 minutos.

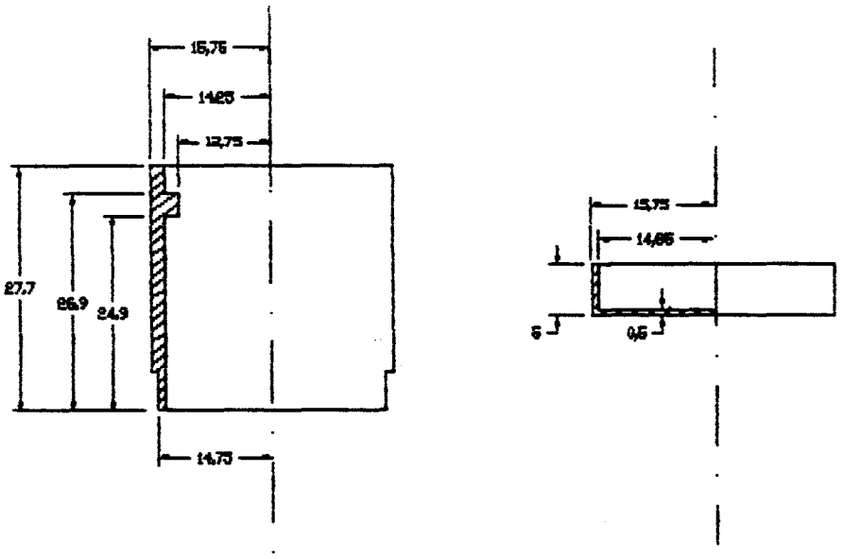


Fig. 5.16: Cápsula de alumínio utilizada nos encapsulamentos de cristais de NaI(Tl).

5.5 Medidas de Absorção Otica e Fluorescência em Cristais de NaI(Tl)

5.5.1 Medidas de absorção ótica

5.5.1.1 Introdução:

As medidas de absorção ótica foram realizadas com o objetivo de auxiliar na caracterização dos cristais de NaI(Tl) crescidos pelas técnicas de Bridgman e Cz.

Estas medidas, além de pretender confirmar os resultados experimentais da literatura, visam ainda obter informações qualitativas sobre a distribuição do dopante (Tálio) dentro da matriz de NaI. Esta análise qualitativa foi feita analisando-se a Absorbância (ou a Densidade Ótica) da banda em 304 nm. Segundo Uchida et. al[44] e Vaidanich[28] esta banda de absorção aparece em cristais com alta concentração de Tálio e está associada à presença de centros contendo dois ions de Tálio. As medidas de Uchida et. al[44] indicam que a Densidade Ótica desta banda varia com o quadrado da concentração do ativador.

5.5.1.2 **Procedimento Experimental e Resultados**:

Para as medidas de absorção ótica usamos cinco amostras obtidas do cristal A-7, cuja concentração nominal era 1,7 mol %, e uma amostra do cristal A-4, cuja concentração nominal era 1,5 mol %. Estas amostras tinham entre 3 a 4 mm de espessura, e após o processo de lapidação e polimento suas espessuras estavam entre 0,5 e 0,7 mm. Todo o processo de preparação de amostras (lapidação e polimento) foi efetuado dentro da câmara-seca utilizada no processo de encapsulamento dos detetores. As medidas foram feitas à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido. Para o resfriamento do cristal foi utilizado um pequeno criostato com janelas de quartzo, o qual podia ser facilmente manuseado dentro da câmara-seca.

As medidas de absorção foram realizadas no espectrofotômetro CARY 17 na região de 350 a 200 nm. A fig. (5.17) mostra o espectro de transmissão das janelas de quartzo do criostato na região de 500 a 200 nm, onde vemos que as mesmas não afetarão apreciavelmente as medidas.

Com o objetivo de analisar o efeito da concentração do dopante sobre às bandas de absorção do NaI (Tl), as figuras 5.18 - 5.21 mostram os espectros de absorção ótica de algumas amostras com concentrações nominais diferentes à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido.

A fig. (5.18) mostra o espectro de absorção de uma amostra do cristal A-7 clivada a 18 mm abaixo da semente e com uma espessura de 0,75 mm. O espectro foi obtido na região de 320 a 248 nm e mostra bandas de absorção centradas em 304, 291 e 257 nm. As bandas em 304 e 257 nm só aparecem em cristais com concentrações reais acima de 0,1 mol % (alta concentração)[27] e estão associadas

com centros contendo dois ions de Tálio[27,28,44] (ver Tabela 4.1 no Capítulo 04). A excitação de um cristal de NaI(Tl) com concentrações maiores que 0,1 mol % origina uma banda de emissão em 325 nm à temperatura do nitrogênio líquido[27]. A banda em 291 nm está associada a centros contendo apenas um íon de Tálio e pode ser detectada em cristais contendo menos que 0,025 mol % de dopante (concentração real). Esta banda apareceu em todos os cristais analisados tanto à temperatura do Nitrogênio líquido como ambiente. A excitação do cristal nesta banda origina uma banda de emissão em 425 nm. Portanto, os espectros de emissão de centros contendo dois íons de Tálio (dimers) estão bem separados das bandas de absorção devido a centros contendo apenas um íon de Tálio.[28]

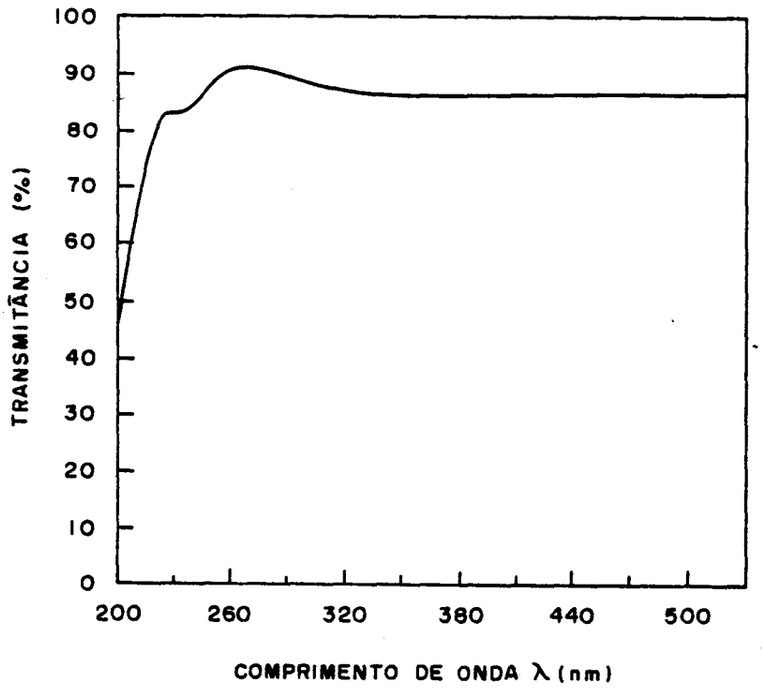


Fig. 5.17: Espectro de transmissão das janelas de quartzo do criostato.

A fig. (5.19) mostra o espectro de absorção à temperatura do nitrogênio líquido de uma amostra do cristal A-4 clivada cerca de 50 mm abaixo da semente e com espessura de 0,8 mm. A concentração nominal do cristal A-4 era de 1,5 mol %. Comparando a fig. (5.19) com a fig. (5.18) vemos que as bandas em 304 e 257 nm quase que desapareceram indicando, portanto, que houve uma diminuição na concentração do dopante da amostra da fig. (5.19) em relação à da fig. (5.18). Além

da banda em 291 nm temos também agora uma outra banda parcialmente resolvida em 249 nm. Esta banda também é atribuida à presença de centros contendo apenas um íon de Tálio.

A fig. (5.20) mostra o espectro de absorção à temperatura do nitrogênio líquido de uma amostra com espessura de 0,5 mm e concentração nominal de 0,1 mol %. Neste espectro não há qualquer evidência das bandas em 304 e 257 nm, mas temos agora o surgimento de um nova banda de absorção (parcialmente resolvida) em 236 nm e a completa resolução da banda em 291 nm.

O valor do centro das bandas parcialmente resolvidas nas fig. (5.18), (5.19) e (5.20) foram obtidos da literatura indicando, portanto, uma boa concordância com as nossas medidas.

Terminando esta sequência de medidas a fig. (5.21) mostra o espectro de absorção da amostra da fig. (5.20) à temperatura ambiente. Na fig. (5.21) o aumento da temperatura provoca o desaparecimento das bandas da fig. (5.20), exceto a banda em 291 nm.

As bandas de absorção das figuras (5.18) - (5.21) podem ser explicadas com base no modelo de curvas de coordenadas de configuração propostas por Vaidanich[28] (ver Capítulo 04 - figura 4.3). Este modelo explica somente as bandas de absorção originadas a partir de centros contendo apenas um íon de Tálio.

5.5.1.3 **Principais Características das bandas de absorção do NaI(Tl)**

Banda de absorção em 304 nm

Esta banda só aparece em cristais, cuja concentração real de Tálio seja maior que 0,1 mol %. Uchida et. al[44] mostraram que o coeficiente de absorção desta banda varia com o quadrado da concentração de Tálio. Segundo eles, esta banda está associada um centro contendo dois íons de Tálio. A excitação de um cristal nesta banda, à temperatura do nitrogênio líquido, leva a uma emissão em 325 nm.

Banda de absorção em 291 nm

Através de espectros de excitação e emissão, em 17 K, Vaidanich[28] encontrou duas bandas de absorção localizadas nesta região: em 294 e 288 nm (ver fig. 4.3). Em 90 K estas duas bandas não podem ser resolvidas e somente uma banda de absorção aparece em 291 nm. Este resultado está ilustrado nas figuras 5.18 a 5.20

onde temos somente um banda em 291 nm em concordância com os dados da literatura.[27,28,44]

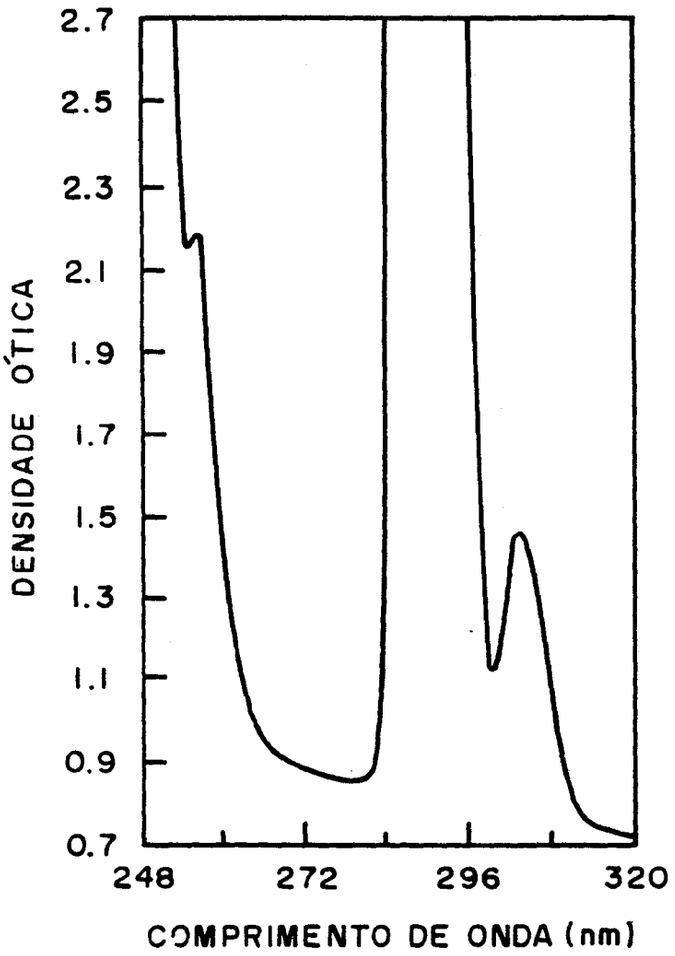


Fig. 5.18: Espectro de absorção ótica à temperatura do nitrogênio líquido de uma amostra obtida de um cristal com concentração nominal de 1,7 mol % e espessura de 0,75 mm. Esta amostra foi clivada 18 mm abaixo da semente.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

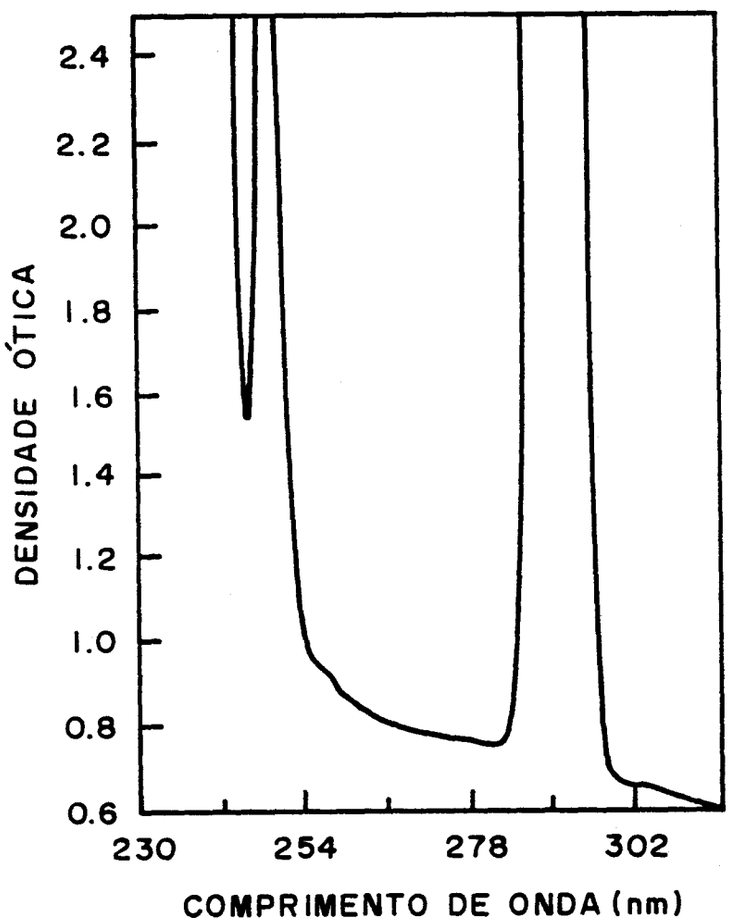


Fig. 5.19: Espectro de absorção ótica à temperartura do nitrogênio líquido de uma amostra do cristal A-4 (C = 1,5 mol % nominal) com espessura de 0,8 mm. Esta amostra foi clivada a cerca de 50 mm abaixo da semente.

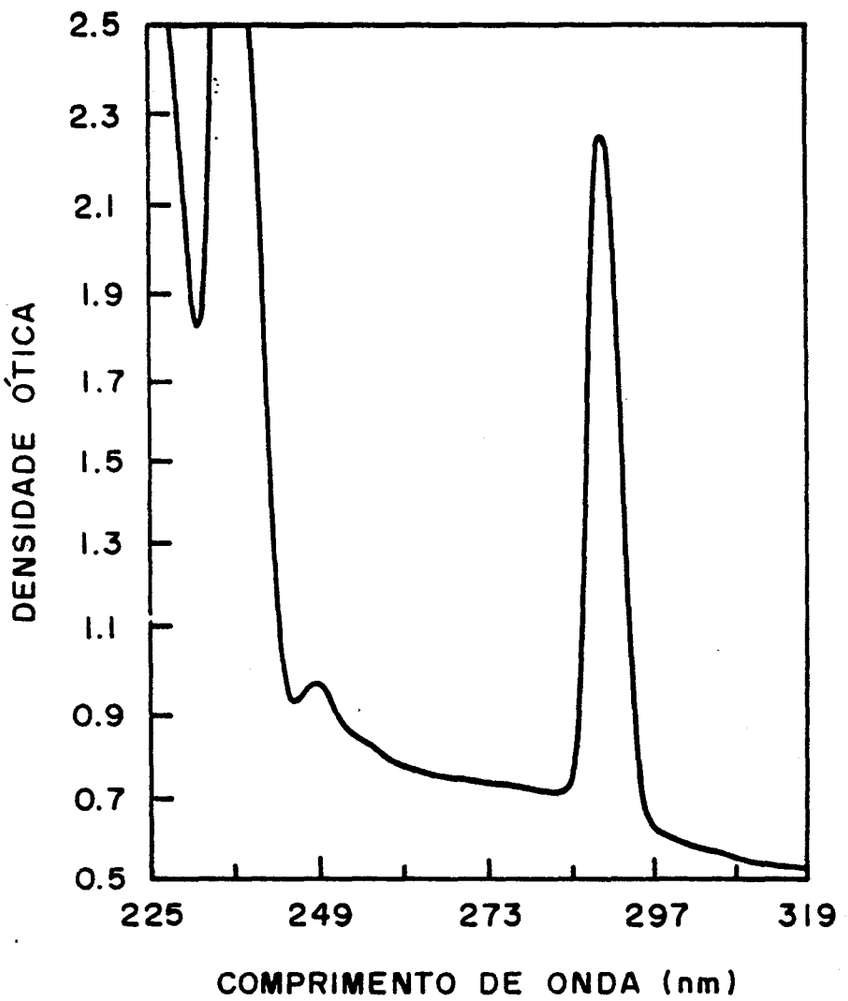


Fig. 5.20: Espectro de absorção ótica à temperatura do nitrogênio líquido de uma amostra com 0,5 mm de espessura obtida de um cristal de NaI(Tl) com concentração nominal de 0,1 mol %.

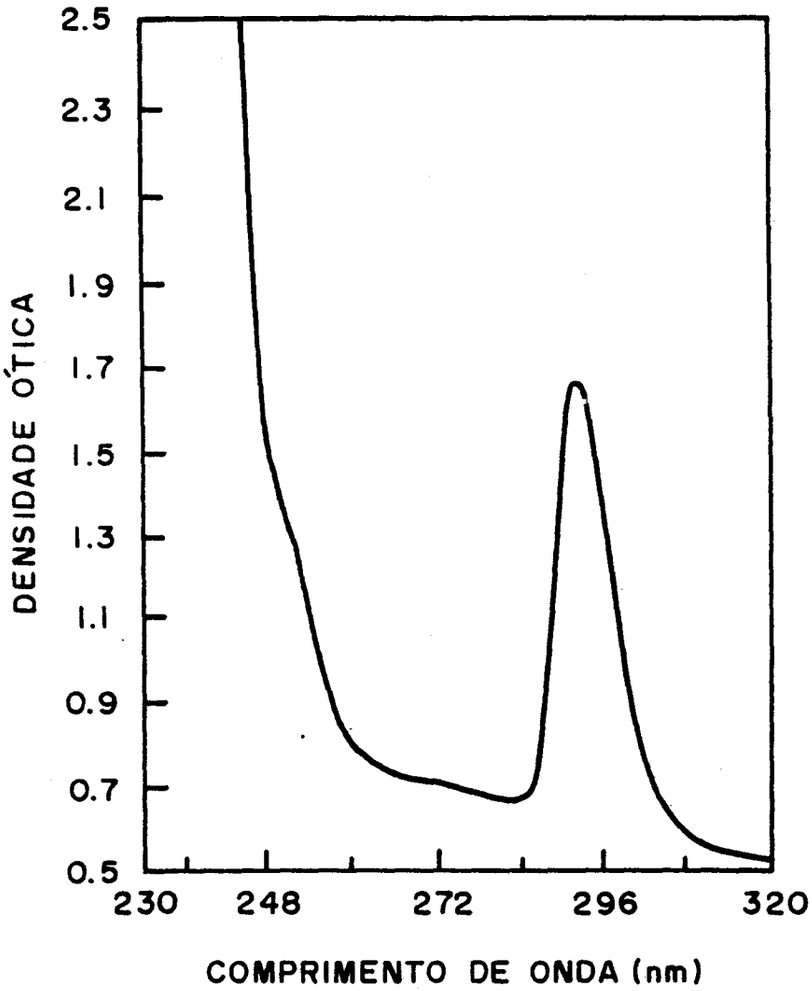


Fig. 5.21: Espectro de absorção ótica à temperatura ambiente de uma amostra com 0,5 mm de espessura obtida de um cristal de NaI(Tl) com concentração nominal de 0,1 mol %.

De acordo com Seitz[20] e Yuster et. al[37], se o íon de Tálio sofrer a ação de um campo cristalino com simetria perfeitamente cúbica, as únicas transições radioativas permitidas por dipolo elétrico seriam $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ e $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$. No diagrama esquematizado por Vaidanich[28] (para T = 17 K) a transição $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ (288 nm em 17 K) corresponde à banda de absorção em 291 nm à temperatura do nitrogênio líquido, conforme mostrado nas figuras 5.18 a 5.21. Pelos estudos de

Vaidanich a excitação do NaI(Tl) na região de 288 - 295 nm, à temperatura do nitrogênio líquido, leva principalmente a uma emissão em 425 nm, que de acordo com o diagrama, corresponde à transição $^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$. Se a excitação nesta região for feita em 17 K surgirão duas bandas de emissão: 434 nm e 330 nm ($^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$ e $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$). Portanto, a variação na temperatura provoca mudanças qualitativas no diagrama da fig. 4.3, tal que, na temperatura do nitrogênio líquido o ciclo absorção-emissão é o seguinte: absorção em 291 nm ($^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$) seguida por uma transição não-radioativa para o nível $^3P_0$, emissão de fônons para a rede até o centro atingir a posição de menor energia do estado eletrônico $^3P_0$, transição para o estado fundamental com a emissão de quantum de luz ($^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$ = 425 nm).

Banda de absorção em 257 nm

Esta banda, juntamente com a banda em 304 nm, só aparece em cristais cuja concentração real seja maior que 0,1 mol %[27]. O coeficiente de absorção desta banda também varia com o quadrado da concentração de Tálio. Devido a esta dependência Uchida et. al[44] atribuiram a sua origem a centros contendo dois íons de Tálio. A excitação do cristal, à temperatura do nitrogênio líquido, nesta banda origina uma emissão em 325 nm. As figuras 5,18 e 5.19 mostram a semelhança quanto a dependência sobre a concentração, visto que as duas bandas apareceram somente nas amostras mais concentradas.

Banda de absorção em 249 nm

Esta banda está ilustrada nas figuras 5.18 e 5.19. Segundo Van Sciver ela está presente mesmo em baixas concentrações (menores que 0,025 mol %). Uchida et. al[44] demonstraram experimentalmente que a dependência entre o coeficiente de absorção e a concentração de Tálio para esta banda é linear.

À temperatura do hélio líquido, Vaidanich[28] encontrou esta banda em 247 nm e, conforme a fig. 4.3, atribuiu esta absorção à transição $^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$. Nos estudos feitos por Seitz[20] sobre o KCl(Tl) e por Yuster et. al[37] sobre o KI(Tl) esta transição foi considerada permitida supondo-se que a simetria ao redor do íon de Tálio deixa der ser cúbica devido a vibrações na rede. Yuster et. al[37] comprovaram esta afirmação analisando a variação do coeficiente de absorção com a temperatura para o KI(Tl). Eles verificaram que a diminuição da temperatura diminui consideravelmente a intensidade da banda associada a esta transição. No KI(Tl) esta transição origina uma banda centrada em 244 nm à temperatura do nitrogênio líquido.

Banda de absorção em 236 nm

Esta banda está ilustrada na fig. 5.20. Na temperatura do hélio líquido ela se desloca para 234 nm. Uchida et.al[44] e Vaidanich[28] atribuiram esta absorção à transição $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$. De acordo com Seitz[20] e Yuster et. al[37] esta seria a segunda transição radioativa por dipolo elétrico permitida para uma simetria perfeitamente cúbica. À temperatura do hélio líquido esta banda excita a banda de emissão em 330 nm e com o aumento da temperatura para 90 K esta banda excita principalmente a banda em 434 nm[28]. Pelo fato desta banda aparecer em concentrações muito baixas, atribui-se a sua origem a centros contendo apenas um íon de Tálio.

Através de espectros de excitação e emissão, à temperatura do hélio líquido, Vaidanich conseguiu obter uma outra banda de absorção para o NaI(Tl) em 228 nm. Não conseguimos encontrar esta banda em nossos monocristais, à temperatura do nitrogênio líquido, pois a mesma está numa região onde a absorção da matriz é muito forte e se sobrepõe a esta banda.

5.5.2 A Distribuição do Dopante na Matriz de NaI

As concentrações das amostras analisadas acima são concentrações nominais, isto é, a concentração de Tálio no início do processo de crescimento. Não realizamos uma análise química quantitativa para determinar a concentração real de Tálio nos cristais porque, sendo a mesma muito baixa, envolve técnicas e equipamentos não disponíveis no momento. Por exemplo, Yuster et. al[37], no estudo de algumas propriedades óticas do KI(Tl), utilizaram o método da Radioativação que envolve a exposição do cristal à irradiação de nêutrons e, após separações químicas adequadas determina-se a quantia de ^{204}Tl no cristal pelo número de contagens das partículas β emitidas. Este método tem uma precisão de $\pm$ 5%, abaixo de 10^{-6} g de Tálio. Eby et. al[46], no estudo da resposta fluorescente do NaI(Tl) a radiações nucleares, citam dois métodos de análise química: o primeiro, também uma técnica de traçador radioativo, consiste em recombinar o Tálio previamente separado com o Iodo radioativo (^{131}I) o qual, após o crescimento era então contado. A segunda técnica é o método do Tionalide, no qual um complexo de Tálio ($C_{12}H_{10}ONS$) é precipitado quantitativamente a partir de soluções de Tartarato e Cianeto. Este método é específico para o Tálio e tem uma sensibilidade de uma parte em 10^7.

Devido a estas dificuldades, decidimos efetuar uma análise qualitativa da distribuição do dopante em um cristal de NaI(Tl) crescido pela técnica de Cz. Este procedimento foi feito cortando-se o cristal (a partir da semente) em bolachas de cerca de 3 mm de espessura. Após os processos de lapidação e polimento suas espessuras estavam entre 0,5 e 0,8 mm. Em seguida, fizemos medidas de absorção ótica à temperatura do nitrogênio líquido. A concentração de cada bolacha foi estimada qualitativamente em termos da Densidade Ótica (ou pelo coeficiente de absorção) da banda em 304 nm, que de acordo com Uchida et. al[44] varia com o quadrado da concentração. Assim, após extrair a raíz quadrada da Densidade Ótica da banda em 304 nm fizemos um gráfico destes valores contra a altura do cristal. O resultado está mostrado na figura 5.22. C_0 é a concentração (ou densidade ótica) da primeira amostra clivada a partir da semente. A fig. 5.22 nos permite obter informações importantes sobre o crescimento de cristais de NaI(Tl) pela técnica de Cz. Conforme foi visto na seção 5.2 o dopante, TlI, tem uma pressão de vapor muito maior que a do NaI na temperatura de crescimento (~ 651 °C) sendo, portanto, muito mais volátil. No seção 5.2 vimos também que todas as paredes do forno de Cz eram refrigeradas a água e, portanto, se constituem em "sorvedouros" para o material evaporado, impedindo que seja alcançado o estado estacionário. Isto é, o Iodeto de Tálio evaporará durante todo o processo de crescimento. Embora o Tálio tenda a ser segregado para a fase líquida durante o crescimento, esta tendência é muito menor que a sua taxa de evaporação a partir do melt. O resultado dessa maior taxa de evaporação é uma distribuição não-uniforme do Tálio ao longo do cristal, tal que as partes iniciais são mais concentradas que as partes finais. Isto está confirmado através da fig. 5.22. Esta figura confirma também os resultados obtidos por Beliaev et. al[47] e por Casalboni et. al[48] que obtiveram a distribuição do Tálio em cristais de Iodeto de Potassio e Brometo de Sódio respectivamente, crescidos pela técnica de Kyropoulos, sendo esta uma variação da técnica de Czochralski.

Segundo Eby et. al[46] e Beliaev et. al[47] esta não uniformidade na distribuição do ativador ao longo de um cristal de NaI(Tl) pode afetar o fluorescência causada pela excitação do mesmo por raios gama. Esta não uniformidade perturba a proporcionalidade entre a quantia de cintilação emitida e a energia absorvida a partir da radiação, tornando o cristal inadequado para o seu uso em espectroscopia.

A desvantagem, portanto, de crescer cristais dopados com materiais muito voláteis, para uso em detetores, pela técnica de Cz ou Kyropoulos, reside na

dificuldade de minimizar a evaporação dos compostos voláteis a fim de não prejudicar as aplicações práticas do dispositivo final.

Durante o processo de crescimento por Cz uma maneira de tentar minimizar os efeitos da evaporação é "abrir" o cristal (ver seção 5.2) no menor tempo possível, de tal forma que a superfície livre do melt seja quase totalmente preenchida pela interface de crescimento. O tempo total do processo de crescimento também deve ser o menor possível.

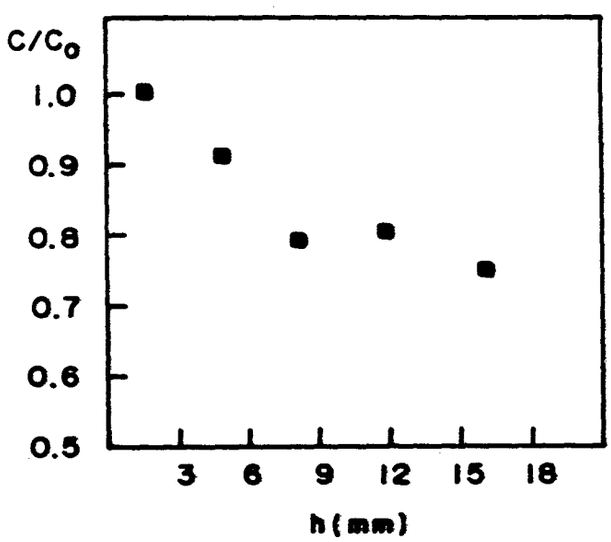


Fig. 5.22: Perfil de distribuição de Tálio ao longo do cristal A-7 de NaI(Tl) crescido pela técnica de Cz.

O problema da distribuição de impurezas em cristais crescidos por Bridgman (ou em outras técnicas de solidificação direcionada) foi resolvido teoricamente por Pfann[52] fazendo as seguintes suposições: taxa de cristalização constante, mistura perfeita da fase líquida (principalmente através de processos de convecção) e ausência de difusão na fase sólida. A solução de Pfann, levando em consideração a diferença entre as densidades das fases sólidas e líquidas, tem a seguinte forma:

$$\frac{C}{C_0} = K\left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{K-1} \qquad (5.2)$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

onde C é a concentração da impureza na fase sólida na interface de cristalização, para um volume solidificado igual a V; C_0 é a concentração nominal da impureza inicial da fase líquida; V_0 é o volume total do cristal; K é o coeficiente de segregação efetivo, isto é, a razão entre a concentração de impureza na fase sólida e a concentração de impureza na fase líquida (K é assumido ser constante durante todo o crescimento).

Dobrovinskaya e Eidel´man[51] analisando a influência das condições de cristalização sobre a distribuição de Tálio em monocristais de Iodeto de Sódio confirmaram experimentalmente o modelo proposto por Pfann para cristais de NaI(Tl) crescidos por Bridgman. A fig. 5.23 mostra o perfil de distribuição de Tálio ao longo de um cristal de NaI(Tl) de altura h crescido por Bridgman. A curva sólida representa a eq. (5.2) para K < 1.

Na fig. 5.23 vemos que o dopante tende a se concentrar nas últimas partes a serem solidificadas (exatamente o contrário do verificado no cristal crescido pela técnica de Cz). Um dos fatores que contribuiram para esta segregação do tálio para a fase líquida (K < 1) é o raio iônico do íon Tl^+ muito maior que o do íon Na^+. As condições de cristalização utilizadas em nossos experimentos (gradiente de temperatura, ampola lacrada, taxa de cristalização, etc.) foram muito semelhantes às utilizadas por Dobrovinskaya e Eidel´man[51].

Por estas semelhanças acreditamos que o perfil de distribuição de Tálio em nossos cristais seja semelhante ao da fig. 5.23.

A fim de confirmar esta suposição fizemos medidas de absorção ótica de um cristal de NaI(Tl) crescido por Bridgman (cristal B-6), com concentração nominal de 1,5 mol %, altura de 45 mm diâmetro de 20 mm. Este cristal foi cortado em fatias a partir da extremidade cônica característica de um cristal de Bridgman. Estas fatias foram lapidadas e polidas até ficarem com espessuras de 0,5 mm. Utilizando o mesmo criostato das medidas feito com o cristal de Cz, resfriamos as amostras com nitrogênio líquido e tiramos os espectros de absorção ótica.

O objetivo destas medidas, semelhante ao realizado no cristal de Cz, é verificar o comportamento de bandas de absorção do Tálio, cujas dependências são quadráticas ou lineares em relação à concentração do mesmo.

Ocorre, entretanto, que as concentrações das amostras estavam tão elevadas que, mesmo expandindo-se a escala do espectrofotômetro, não foi possível determinar a intensidade (Densidade Ótica) das bandas de absorção. Apesar deste

problema, analisando o comportamento da banda em 304 nm, concluimos que as amostras nas proximidades da parte cônica do cristal estão menos concentradas que as amostras da parte final. Isto está de acordo com os resultdos de Dobrovinskaya e Eildel'man[51].

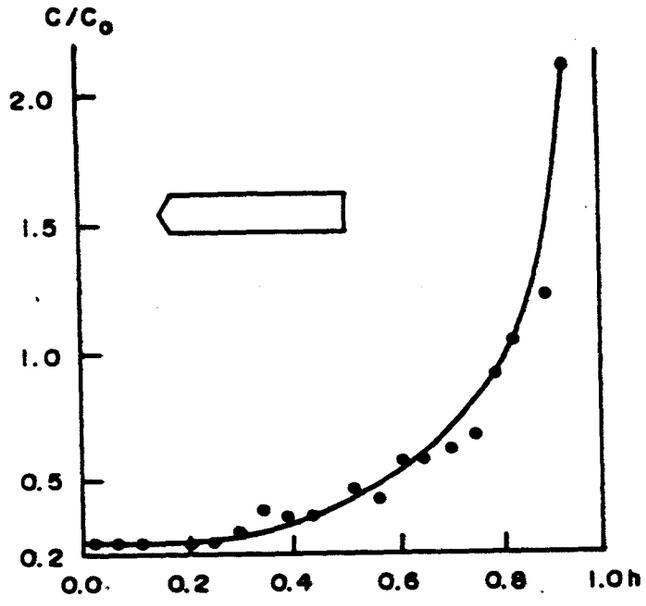


Fig. 5.23: Distribuição do ativador (Tálio) ao longo do eixo de um cristal de NaI(Tl) crescido por Bridgman[51].

Pela semelhança das condições de crescimento e pela concordância parcial com a fig. (5.23), acreditamos que o perfil da distribuição de Tálio ao longo dos nossos cristais crescidos por Bridgman, deve-se ajustar ao modelo de Pfann.

Além de eliminar a perda do dopante por evaporação, a técnica de Bridgman é muito mais versátil que a técnica de Czochralski, no sentido de que se pode variar com muito mais flexibilidade parâmetros de crescimento como gradiente de temperatura e taxa de crescimento. Na técnica de Bridgman a variação adequada destes parâmetros permite alterar a distribuição do dopante ao longo do cristal. Apesar das dificuldades que a técnica oferece em relação aos cadinhos, o crescimento por Bridgman ainda é uma poderosa técnica de crescimento for fusão.

5.5.3 Medida do espectro de emissão do cristal de NaI(Tl)

Visando complementar as medidas de absorção ótica obtivemos o espectro de emissão à temperatura ambiente de uma amostra do cristal de NaI(Tl) (A-4) crescido por Cz. Saber a região de máxima intensidade da emissão é importante para selecionar o tubo fotomultiplicador mais adequado para a montagem do detetor, isto é, devemos procurar obter um tubo fotomultiplicador, cuja região de máxima sensibilidade seja a mais próxima possível do centro da banda de emissão. A preparação da amostra (8 x 5 x 4 mm^3), feita dentro da câmara-seca, é idêntica à realizada nas amostras das medidas de absorção ótica. Esta amostra foi obtida do cristal A-4 a aproximadamente 50 mm abaixo da região da semente.

A fig. (5.24) mostra a montagem experimental utilizada nas medidas do espectro de emissão e da constante de decaimento, onde:

1 - Laser pulsado de YAG : Nd^{+++} excitando em 250 nm;
2 - Amostra de NaI(Tl) (8 x4 x 5 mm^3);
3 - Criostato e sistema de alto-vácuo;
4 - Lente convergente;
5 - monocromador;
6 -Tubo Fotomultiplicador;
7 - Fonte de alta tensão;
8 - Sistema integrador de Gate Boxcar;
9 - Interface de aquisição de dados;
10 - Microcomputador;
11 - Impressora.

A fig. (5.25) mostra o espectro de emissão obtido à temperatura ambiente. O máximo da banda está centrado em 425 nm concordando, portanto, com as medidas de Van Sciver[27]. O cristal foi excitado pelo laser em 250 nm. À temperatura ambiente poderíamos ter excitado o cristal em quaisquer uma de suas bandas de absorção que o resultado seria a emissão em 425 nm (434 a 17 K). Por exemplo, no diagrama da fig. 4.3 após a excitação em 236 nm haveria transições não-radioativas para o nível $^3P_0$ e em seguida a emissão em 425 nm. De acordo com Tait[29] esta banda de emissão tem uma constante de decaimento de 300 ns.

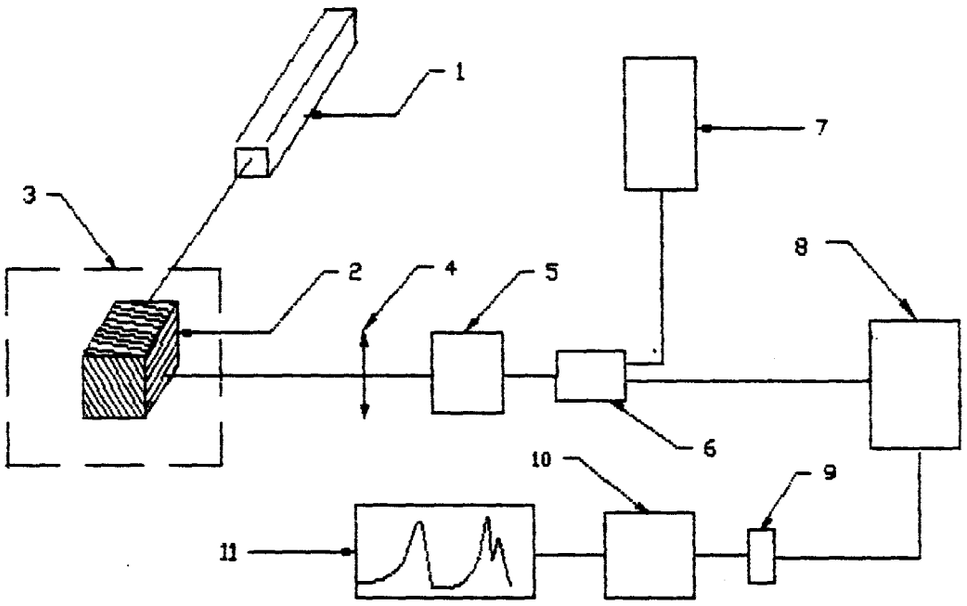


Fig. 5.24: Diagrama de Blocos do sistema de espectroscopia de fluorescência.

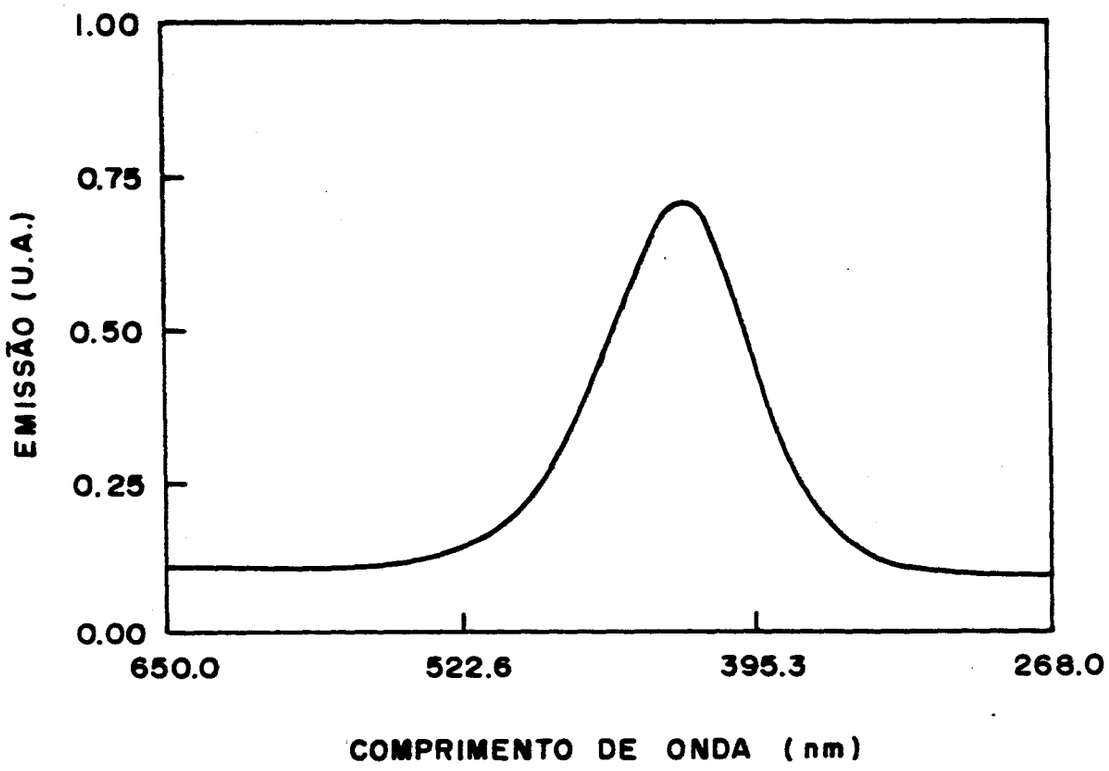


Fig. 5.25: Espectro de emissão de uma amostra do cristal de NaI(Tl) (A-4) à temperatura ambiente.

5.6 A Construção do Detetor de Radiação

5.6.1 Introdução

Nesta seção descreveremos a construção de um protótipo de detetor de radiação gama (ou raios- X) utilizando os cristais de NaI(Tl) crescidos pelas técnicas de Cz e Bridgman. Os cristais-detetores (cilíndricos) crescidos pela técnica de Cz terão altura de 25,4 e diâmetro de 25,4 mm e os de Bridgman terão altura de 43,1 e diâmetro de 19,5 mm de tal forma que os volumes ativos dos cristais sejam iguais. Descreveremos a seguir as principais características de um

detetor de radiação utilizando cristais cintiladores.

5.6.2 Sistema detetor de Radiação

Um detetor de radiação à base de um cristal cintilador é composto de várias partes, cada qual com funções específicas. A fig. (5.26) mostra um diagrama de blocos de um sistema detetor de radiação.

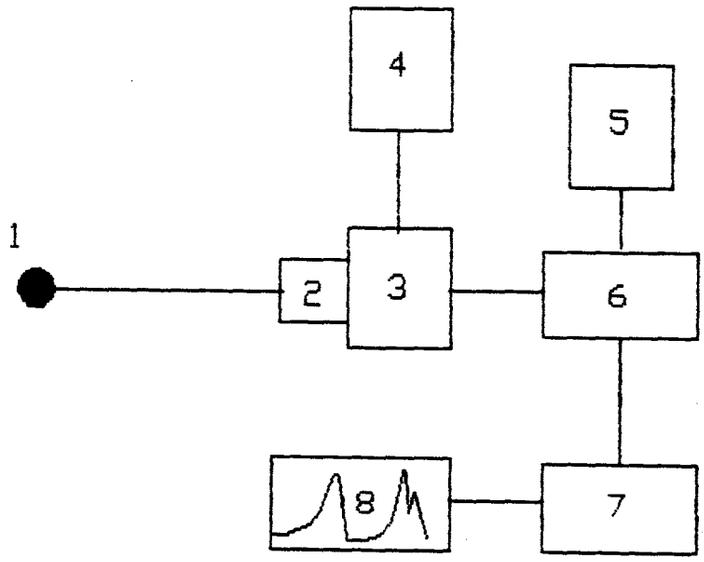


Fig. 5.26: Diagrama de blocos de um sistema detetor de radiação.

onde,

1 - fonte radioativa;

2 - cristal de NaI(Tl);

3 - tubo fotomultiplicador;

4 - fonte de alta tensão para alimentação do tubo fotomultiplicador;

5 - fonte de alimentação do pré-amplificador;

6 - pré-amplificador;

7 - analisador multicanal;

8 - registrador X-Y;

As funções de cada um destes ítens serão explicados através do rastreamento de um sinal de entrada (fóton de raio gama) até o último dispositivo de saída (registrador X-Y).

Quando um fóton de radiação gama incide sobre um cristal de NaI(Tl) (2) ele sofre, principalmente, um dos três tipos (ou os três) de interações descritas na Capítulo 3. Estas interações resultarão na ionização de elétrons no interior do NaI(Tl), promovendo-os da banda de valência para a banda de condução. O retorno destes elétrons para a banda de valência não será direto. Eles o farão através dos níveis (excitados e fundamental) do Tálio (ativador) localizados no gap da banda. Após permanecer cerca de 300 ns no estado excitado do íon de Tálio, o elétron decai para o estado fundamental com a emissão de um fóton na região do visível (~ 425 nm). Toda esta sequência está mostrada na fig. (4.6) (Capítulo 4).

A eficiência na conversão de fótons de raios gama para fótons na região do visível, para o NaI(Tl), é cerca de 13 %. Por exemplo, a absorção de um fóton de raio gama com 1 Mev de energia resulta na produção de cerca de 4,3 x 10^4 fótons com energia média de 3,0 eV[17].

Os fótons da região do visível produzidos no interior do NaI(Tl), através de reflexões internas, incidirão sobre o tubo fotomultiplicador.

5.6.2.1 O Tubo Fotomultiplicador

O uso em larga escala da contagem de cintilação na detecção de radiação seria impossível sem um dispositivo que convertesse a luz de baixíssima intensidade, gerada por uma cintilação a partir do cristal de NaI(Tl), em um sinal elétrico mensurável. O tubo fotomultiplicador realiza extremamente bem esta tarefa, convertendo sinais luminosos de algumas centenas de fótons em um pulso de corrente sem, contudo, adicionar grande quantidade de ruído ao sinal inicial.

A estrutura simplificada de um tubo fotomultiplicador está ilustrada na fig. 5.27 , onde: 1 - 12 são dinodos; 13 - anodo; 14 - eletrodos de focalização; 15 - fotocatodo. Os dois principais componentes do tubo consistem de uma camada de um material fotosensitivo acoplado a uma estrutura multiplicadora de elétrons. O fotocatodo tem a função de converter, com a máxima eficiência possível, os fótons de luz incidente no máximo número de elétrons de baixa energia. Estes por sua vez

são focalizados por um campo eletrostático sobre o primeiro dinodo. Os elétrons chocando-se com a superfície do dinodo produzem elétrons secundários que são direcionados sobre o segundo dinodo, multiplicando-os. O processo é repetido em cada estágio sucessivo, até os elétrons emitidos a partir do último dinodo serem coletados pelo anodo. A maioria dos tubos fotomultiplicadores realizam esta amplificação de carga de uma maneira bastante linear, produzindo um pulso de saída que permanece proporcional ao número de fotoeletrons originais através de uma grande faixa de amplitudes. Tubos típicos quando iluminados por um pulso de luz de curtíssima duração, produzirão um pulso de carga com um espaço de tempo de uns poucos nanosegundos após um tempo de atraso de cerca de 20 - 50 ns.

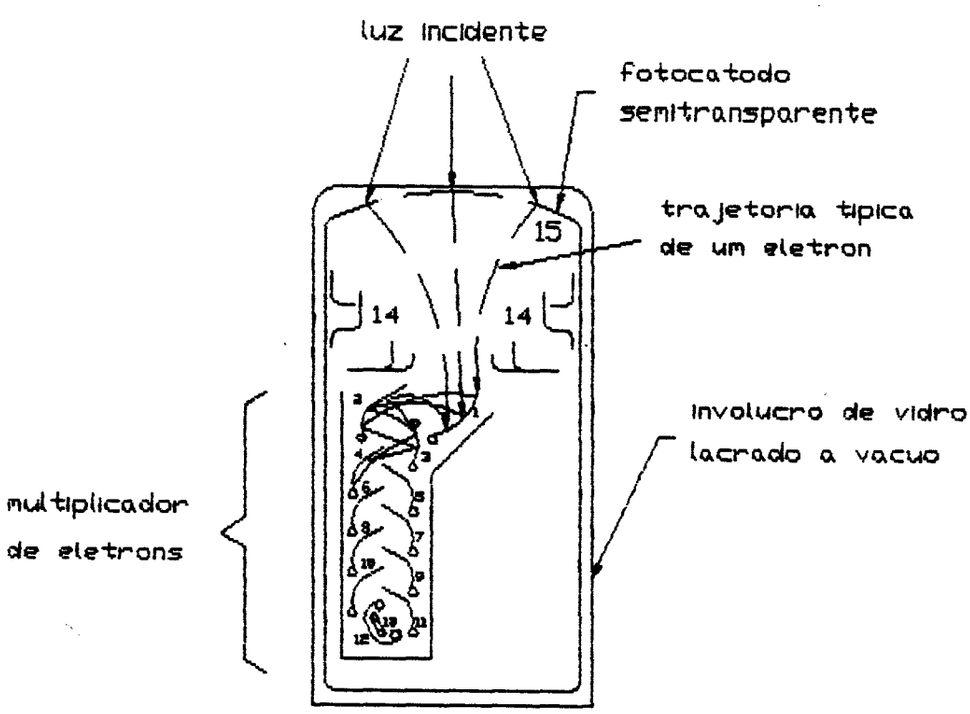


Fig. 5.27: Elementos básicos de um tubo foto multiplicador.

Uma fonte externa de tensão deve ser conectada ao tubo fotomultiplicador, de tal maneira que o fotocatodo e cada um dos sucessivos estágios multiplicadores estejam polarizados corretamente um em relação ao outro. Uma vez que os elétrons devem ser atraidos, o primeiro dinodo deve ser mantido em uma tensão positiva em relação ao fotocatodo e cada dinodo posterior deve ser mantido em uma tensão

positiva em relação ao dinodo precedente. Para uma eficiente coleção de fotoelétrons, a tensão entre o fotocatodo e o primeiro dinodo é várias vezes maior que as diferenças de tensão entre os dinodos restantes. As diferenças de tensão entre os dinodos é conseguida através de um divisor de tensão. Este divisor consiste de uma cadeia de resistores acoplados intercaladamente entre os dinodos. A fig. (5.28) mostra o esquema eletrônico do divisor de tensão utilizado.

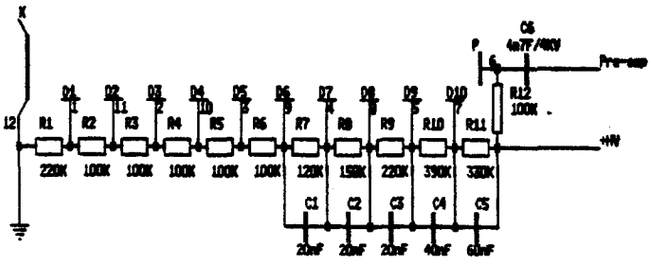


Fig. 5.28: Divisor de tensão acoplado ao tubo fotomultiplicador.

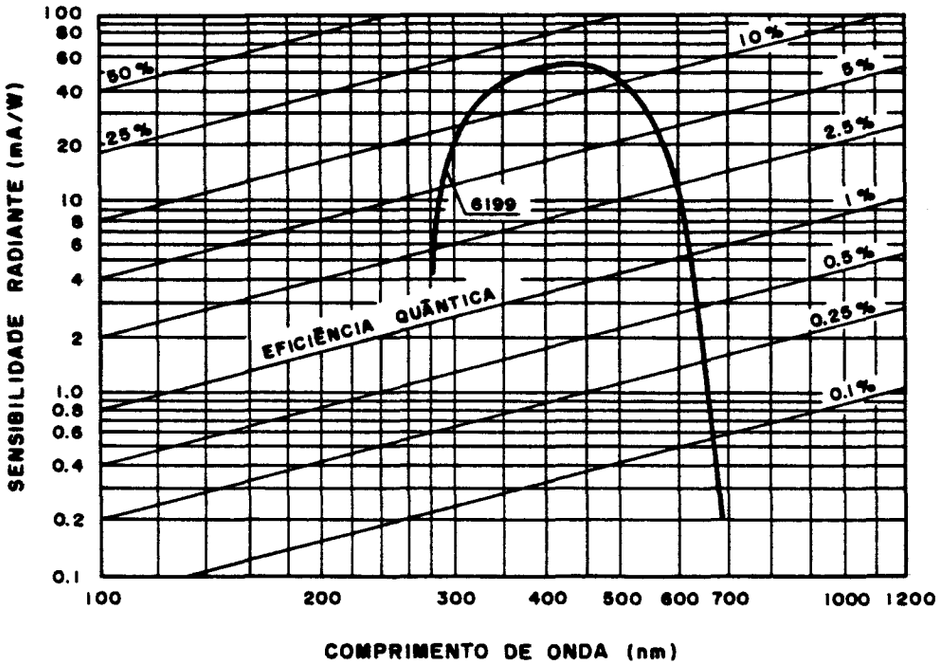


Fig. 5.29: Curva de sensibilidade do Tubo Fotomultiplicador 6199 da Hamamatsu. (Catálogo de Tubos Fotomultiplicadores da Hamamatsu, pág. 77).

O tubo fotomultiplicador utilizado é o tipo 6199 da Hamamatsu. As suas

principais características técnicas estão ilustradas abaixo:

- resposta espctral na região de 300 - 650 nm;
- posição de máxima sensibilidade em 440 nm;
- material do fotocatodo feito á base de Sb-Cs;
- janela do fotocatodo feita de vidro borosilicato com baixíssimo teor de ^{40}K;
- estrutura de dinodos circular e composta de dez estágios;
- tensão máxima entre o catodo e o anodo igual a 1250 Volts.

A fig. (5.29) mostra a curva de sensibilidade radiante do tubo fotomultiplicador 6199 da Hamamatsu.

Comparando a fig. (5.29) com a fig. (5.25) vemos que existe uma boa concordância entre a posição central da banda de emissão do NaI(Tl) com a região de máxima sensibilidade do tubo fotomultiplicador.

5.6.2.2 O **preamplificador**

A carga total gerada pelo tubo fotomultiplicador, após a incidência de um fóton de raio gama sobre o cristal de NaI(Tl), ainda é muito pequena para ser processada. A fim de permitir o processamento (contagem de pulsos, etc.) é necessária uma ampliação intermediária deste sinal. Esta tarefa é executada por um pre-amplificador (PA) (bloco número 6 da fig. 5.26).

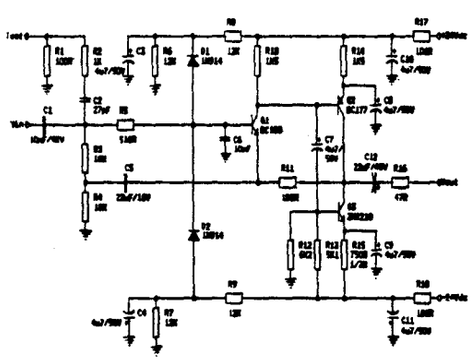


Fig. 5.30: Esquema eletrônico do pre-amplificador utilizado para atuar sobre o sinal vindo do detetor de radiação.

O PA utilizado é do tipo sensível à carga, isto é, na sua saída tem-se um pulso de tensão cuja amplitude é proporcional à carga injetada na sua entrada pelo tubo fotomultiplicador.Para minimizar ruídos e evitar uma carga capacitiva sobre o detetor, o PA geralmente deve estar localizado o mais próximo possível do detetor, tal que o cabo conectando este último ao PA deve ser o menor possível. Além de amplificar o sinal o PA ajuda a diminuir ruidos e fazer o casamento elétrico de impedância. Para evitar distorção e atenuação do pulso, a impedância de entrada do PA deve casar-se eletricamente com a alta impedância do detetor de radiação, enquanto sua impedância de saída deve casar-se eletricamente com a baixa impedância do cabo coaxial que o conecta ao ao amplificador principal (ou ao multicanal). O esquema eletrônico do pré-amplificador utilizado está mostrado na fig. 5.30.

5.6.2.3 O Analisador Multicanal

Cada pulso particular de tensão que deixa o tubo fotomultiplicador leva consigo importantes informações sobre a interação radioativa que o gerou no volume ativo do cristal de NaI(Tl). Se examinarmos um grande número de tais pulsos, verificaremos que suas amplitudes não são iguais. Variações podem ser devidas a diferenças na energia da radiação incidente ou a flutuações na inerente resposta do detetor a uma radiação monoenergética(eventos estatísticos). A distribuição das amplitudes de pulsos é, portanto, uma propriedade fundamental da saída do detetor que pode ser utilizada para deduzir informações sobre a radiação incidente ou sobre o próprio detetor.

A maneira mais comum de mostrar informações sobre as amplitudes de pulsos é através de um gráfico de distribuição diferencial de alturas de pulsos (espectro de alturas de pulsos). A abscissa registra a escala das amplitudes, indo de zero até um valor maior que qualquer amplitude pulso gerado a partir da fonte radioativa. A ordenada dá o número diferencial de pulsos dN, cujas amplitudes estejam dentro de um incremento diferencial de amplitude dH, dividido por este incremento, ou dN/dH. A escala horizontal tem então unidades de amplitudes de pulsos (Volts), enquanto que a escala vertical tem unidades do inverso da amplitude (Volts $^{-1}$). As razões de diferenciais nunca podem ser medidas exatamentes mas, aproximadamente todas as técnicas de medidas involvem a determinação de $\Delta N/\Delta H$ (o

número discreto de pulsos observados em um pequeno, mas finito, incremento de altura de pulso H). O incremento na altura de pulso é comumente chamado "largura da janela" ou "largura do canal". Neste contexto, o Analisador Multicanal é o dispositivo que registrará todas as amplitudes de pulsos possíveis e devolverá como resposta uma curva de distribuição diferencial de alturas de pulsos (ou espectro de alturas de pulsos).

Resumidamente, o que o Multicanal faz é receber os pulsos de tensão (sinais analógicos) a partir do amplificador e convertê-los em números (sinais digitais). Em seguida, estes sinais digitais são armazenados em endereços (canais) de uma memória semelhante à dos computadores. O número de localizações da memória é geralmente em números potências de 2, podendo variar de 512 a 4096 canais em aparelhos comuns. O número máximo de conteúdo de qualquer canal é tipicamente da ordem de 10^5 - 10^6 contagens. A última etapa do sinal após o armazenamento na memória é a plotagem dos dados em um display CRT. Este gráfico constitui o espectro de alturas de pulsos da fonte radioativa localizada no início da cadeia de processamento dos sinais.

O Multicanal utilizado em nossas medidas foi o IT - 5300 da NORLAND INSTRUMENTS / INO - TECH. INC. com 1024 canais. Este multicanal possui uma interface RS 232C, que permite que o espectro possa ser registrado em um microcomputador (padrão PC), plotter X-Y ou outro periférico qualquer compatível com esta interface. Os espectros obtidos em nossas medidas foram plotados através do registrado X-Y modelo 7045B da HEWLETT PACKARD.

5.6.3 A forma do espectro de uma fonte radioativa de raios gama, obtido a partir de um detetor à base de um cristal cintilador.

Antes de apresentarmos os espectros obtidos com os nossos cristais, vamos discutir rapidamente as principais características encontradas num típico espectro de uma fonte radioativa de raios gama obtida através de um cristal de NaI(Tl). A fig. (5.31) mostra um exemplo idealizado do espectro de uma fonte de raios gama monoenergética.

O exemplo da fig. (5.31) é idealizado porque muitas das características mostradas, que serão discutidas a seguir, não aparecem simultaneamente nos espectros de uma grande parte das fontes de raios gama. Estas características

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - IFQSC

dependem de uma grande quantidade de fatores, como por exemplo: energia da fonte radioativa, tamanho do cristal cintilador, qualidade do cristal, eficiência da parte eletrônica do sistema de detecção, blindagens, materiais ao redor do sistema de detecção, etc.

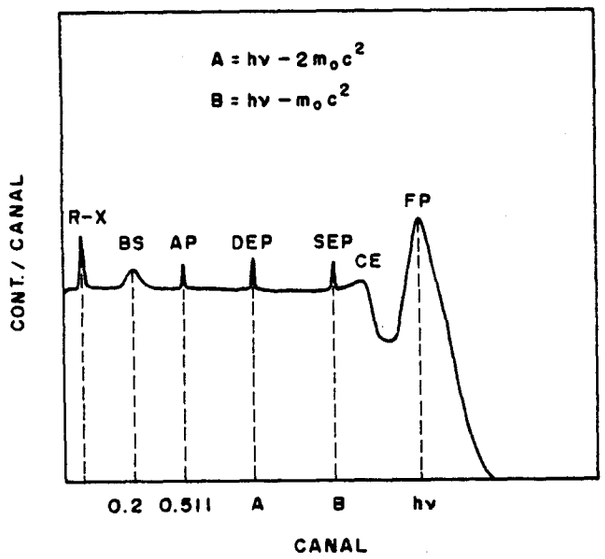


Fig. 5.31: *Exemplo idealizado de um espectro obtido de uma fonte radioativa de raios gama monoenergeticos, obtido através de um cristal cintilador de NaI(Tl).*

A primeira característica de um espectro obtido com um cristal cintilador é a presença do fotopico (FP) (principalmente para energia menores que 1,02 Mev). O FP tem sua origem na absorção fotoelétrica do raio gama (seção 3.4.1) que ocorre no interior do cristal. Nesta interação o fóton incicente transfere toda a sua energia para um elétron das camadas mais internas de um átomo da rede do cristal de NaI(Tl). O resultado da absorção do fóton pelo elétron é a ejeção do mesmo (fotoelétron), cuja energia será agora $E_e = h\nu - E_b$, onde E_b é a energia de ligação do elétron. A vacância criada pela emissão do fotoelétron é rapidamente preenchida pelo reagrupamento dos elétrons da eletrosfera. Neste processo a energia de ligação é liberada na forma de um raio-X característico ou de um elétron Auger. Os raios-X característicos podem percorrer certas distâncias (alguns milímetros ou menos) antes de serem reabsorvidos através de interações fotoelétricas com elétrons menos ligados das camadas mais externas dos átomos. Portanto, o resultado da absorção fotoelétrica é a liberação de um fotoelétron,

que carrega a maior parte da energia do raio gama, junto com um ou mais elétrons de baixa energia correspondendo a absorção da energia de ligação do fotoelétron original. Se o detetor for grande o suficiente para não permitir o escape de nenhum fotoelétron ou raio-X, então a soma das energias cinéticas dos elétrons criados deve ser igual à energia original do fóton de raio gama. Como todos estes processos ocorrem virtualmente ao mesmo tempo, o resultado final será um pico (fotopico) numa posição correspondente à energia do fóton do raio gama.

O restante da fig. (5.31) tem sua origem quase que totalmente a partir do espalhamento Compton. Como foi visto na seção 3.4.2 a energia depositada pelo elétron, dependendo da energia e do ângulo de espalhamento do fóton de raio gama, varia de zero até um valor máximo dado pela equação (3.8). O elétron recebe esta energia máxima quando um fóton de raio gama o atingir frontalmente. Se após esta colisão o fóton espalhado escapar do detetor, a energia líquida depositada no cristal será $h\nu - h\nu'_{BS}$ (energia do raio gama incidente menos a energia do fóton "backscattered"), que é exatamente a energia da borda de Compton (C.E.), conforme mostrada na fig. (5.31).

A região entre a borda de Compton (C.E.) e o fotopico (F.P) é preenchida quando o fóton de raio gama incidente sofrer uma sequência de espalhamentos Compton e o último fóton espalhado desta sequência escapar do cristal. Isto é, haverá uma deposição de energia, por parte dos elétrons, maior do que a prevista pela equação (3.8).

Os materiais situados ao redor do cristal (cápsula, óxido de alumínio, suporte do tubo fotomultiplicador, etc) também podem contribuir para o espectro da fig. (5.31). Todos estes materiais são fontes em potencial de radiações secundárias que podem ser produzidas pelas interações dos raios gama primários. Um fóton de raio gama pode incidir sobre um material ao redor do detetor e sofrer absorção fotoelétrica. O raio-X liberado no processo pode incidir sobre o detetor dando origem a um pico característico do elemento que sofreu o processo de absorção fotoelétrica. Este pico está mostrado na região de baixa energia do espectro da figura 5.31. Outra alternativa é o fóton de raio gama sofrer uma interação de espalhmento Compton e ser espalhado de 180° em um dos materiais em torno do detetor. Se o fóton espalhado incidir sobre o detetor haverá o surgimento de um pico na região de 0,2 Mev. Este é o chamado pico "backscatter" (BS) conforme ilustrado na fig. (5.31).

Os outros picos do espectro estão relacionados com o processo de produção

de pares no interior do detetor. A produção de pares, conforme visto na seção 3.4.3, ocorre no campo de um núcleo de um átomo. Neste processo o fóton desaparece e em seu lugar surge o par elétron-pósitron. A produção de pares só ocorre quando a energia do fóton de raio gama for maior que 1,02 Mev (2 m_0 c^2). Na fig. 5.31, o "single escape peak" (SEP) surge quando, após uma interação de produção de pares no interior do cristal, um dos fótons provenientes da aniquilação do pósitron escapar do volume do cristal. O escape de um fóton de aniquilação do pósitron implicará na deposição de uma energia menor que a energia do raio gama incidente. Através do balanço energético vemos que o SEP está localizado em uma energia m_0c^2 abaixo do fotopico. Semelhante a este evento é o "double escape peak" (DEP), onde os dois fótons provenientes da aniquilação do pósitron escapam do volume do detetor, originando um pico localizado em uma energia de 2 m_0c^2 abaixo do fotopico. A produção de pares pode ocorrer também no interior dos materiais ao redor do detetor. Se num evento deste tipo houver o escape para dentro do detetor de um dos fótons de aniquilação teremos um pico localizado em ~ 0,511 Mev, conforme mostra a fig. (5.31).

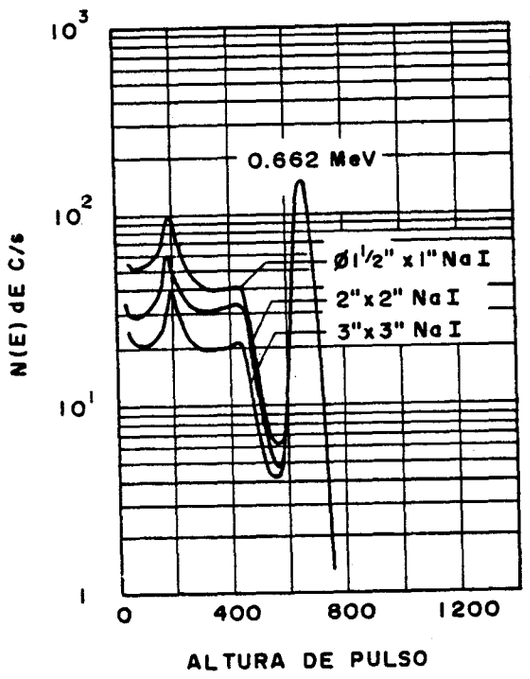


Fig. 5.32: Efeito do tamanho do detetor sobre a distribuição de Compton[49].

Como foi dito no início desta seção, as características mostradas no espectro da fig. (5.31) dependem também do tamanho do cristal utilizado. A parte mais sensível a mudanças no volume do cristal é a distribuição de Compton. A fim de verificar o efeito do tamanho do detetor sobre a distribuição de Compton, Health[49] obteve o espectro do ^{137}Cs utilizando três detetores de tamanhos diferentes. O resultado está mostrado na fig. (5.32).

Quando o tamanho do detetor, e consequentemente o caminho percorrido por um fóton aumenta, a probabilidade de eventos envolvendo uma sequência de espalhamentos Compton também aumenta consideravelmente. Visto que a resolução temporal do detetor é baixa comparada com o tempo decorrido entre várias colisões, os eventos , do ponto de vista do detetor, ocorrerão simultaneamente e se somarão. O resultado será uma maior deposição de energia no interior do detetor. Estas considerações implicam que detetores pequenos devem apresentar uma melhor resposta para fontes de menor energia.

5.6.4 A Resolução de Energia

Uma maneira de se avaliar a qualidade de um espectro, e consequentemente a qualidade do cristal, é através da resolução de energia, R. A definição formal da resolução de energia de um detetor está mostrada na fig. (5.33).

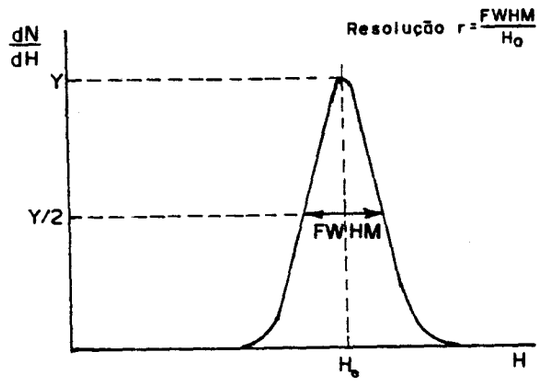


Fig. 5.33: Definição de resolução de energia de um detetor.

A fig. 5.33 mostra a distribuição diferencial de altura de pulsos para um

detetor hipotético supondo-se a incidência de radiação monoenergética. A largura total à meia altura do pico (FWHM) está ilustrada na figura e é definida como a largura da distribuição na metade da altura (líquida) do pico. A resolução de energia do detetor é definida convencionalmente como a FWHM dividida pela posição central do pico. A resolução de energia, R, é um parâmetro adimensional convencionalmente expresso em percentagem. Um detetor ideal deveria ter uma resolução de 0 %, isto é, deveríamos ter um fotopico de largura nula (linha). O alargamento do fotopico verificado nos detetores reais reflete a grande flutuação registrada de pulso para pulso. Esta flutuação ocorre mesmo que em todos os eventos tenha sido depositada a mesma quantidade de energia.

A resolução finita de qualquer detetor pode ter a sua origem nas flutuações estatísticas do número de fotoelétrons coletados a partir do fotocatodo, ruído eletrônico, variações na resposta (ou resolução intrínseca) dentro do volume do detetor (flutuações na eficiência da conversão dos raios gama em fótons da região do visível, variações locais do coeficiente de reflexão, etc.), desvios operacionais no decorrer de uma medida, etc.

A contribuição maior para o alargamento do fotopico é devido à resolução intrínseca ou qualidade do cristal. Este fator estabelece um limite absoluto na resolução alcançável, visto que ele é uma propriedade fundamental do detetor. A resolução intrínseca é influenciada pela concentração e uniformidade na distribuição do dopante (Tálio) no interior do cristal, quantidade de reflexões internas dos fótons da região do visível gerados a partir do ativador, condições de polimento, etc.[17,29]

5.6.5 Obtenção de espectros de fontes radioativas utilizando como detetores os cristais crescidos pelas ténicas de Czochralski e Bridgman.

Os resultados que mostraremos a seguir têm como objetivo, auxiliar na caracterização dos cristais crescidos pelas técnicas de Bridgman e Cz. Através da medida de resolução de energia dos nossos detetores, poderemos fazer uma avaliação da qualidade dos cristais e comparar as duas técnicas de crescimento utilizadas ao longo do trabalho.

A montagem experimetal do sistema de medidas está descrita na fig. (5.26) através de um diagrama de blocos. Todas as medidas foram realizadas sob as

mesmas condições, a saber:

- para a fonte de ^{137}Cs, a distância entre a mesma e o detetor foi de 4 cm;
- a tensão no tubo fotomultiplicador foi de 800 volts;
- o tempo de contagem foi de 600 segundos;
- os ganhos do preamplificador e do amplificador principal foram idênticos para todas as medidas;
- a fim de comparar as respostas dos detetores à fontes radioativas diferentes, obtivemos também o espectro de uma fonte radioativa de ^{60}Co. Em função desta fonte ser bem mais intensa que a fonte de ^{137}Cs, estas medidas foram realizadas com um tempo de contagem de 700 segundos e com a distância da fonte ao detetor igual a 10 cm.

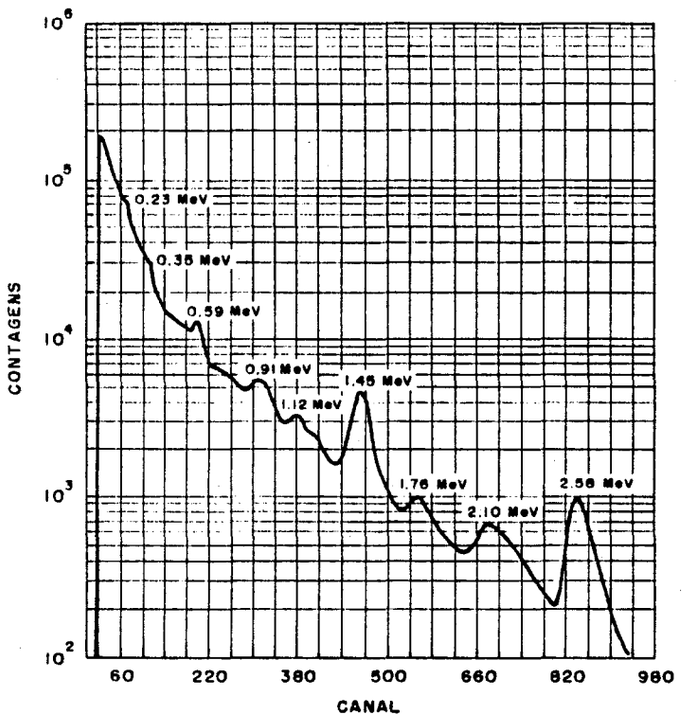


Fig. 5.34: espectro da radiação de fundo obtido no laboratório com um cristal de NaI(Tl) de 3" x 3" da Teledyne.

Antes de começarmos as medidas com os nossos cristais, obtivemos primeiramente o espectro da radiação de fundo ("background") dentro do laboratório. Esta medida foi realizada com o objetivo de avaliar a intensidade e influência de possíveis fontes radioativas naturais existentes no ambiente de medida. O espectro da radiação de fundo obtido está mostrado na fig. 5.34. O espectro foi obtido após a calibração do multicanal com as fontes de ^{60}Co e ^{137}Cs, com um tempo de contagem de 9 horas e 30 minutos. Nesta medida utilizamos o detetor de NaI(Tl) de 3" x 3" da Teledyne e durante a contagem tomamos o cuidado de isolar as duas fontes de calibração.

Em detetores sem blindagem a principal fonte de background (bg) são os raios cósmicos. De acordo com dados publicados por Knoll[17] os picos em 0,23 MeV; 0,59 MeV; 0,91 MeV; 1,12 MeV; 1,45 MeV e 1,76 MeV poderiam ser atribuidos aos produtos do decaimento do ^{222}Rn. O pico em 0,59 MeV poderia ser atribuido ao ^{208}Tl. O pico em 1,45 MeV também poderia ser atribuido ao ^{40}K. Os picos em 0,35 MeV; 1,12 MeV; 1,76 MeV, de acordo com o espectro publicado por Health[49], poderiam ser atribuidos a minérios de Urânio.

Devido às coincidências nas posições dos picos, não conseguimos identificar exatamente as possíveis fontes do bg. Assumindo que os raios cósmicos são a a sua principal causa, acreditamos que esta radiação terá pouca influencia sobre as medidas realizadas com os nossos detetores, em razão do pequeno volume dos mesmos. Alguma influencia poderá ser verificada nas medidas realizadas com o detetor de NaI(Tl) de 3" x 3" da Teledyne, cujo volume é cerca de 27 vezes o volume dos nossos cristais. A fim de verificar mais detalhadamente estas suposições, realizamos medidas levando em conta a radiação de fundo, com o cristal da Teledyne e com o cristal crescido por Cz de melhor resolução de energia (A-4). Os resultados destas medidas estão ilustrados nas fig. (5.35) e (5.36).

As curvas 1 e 2 da fig. (5.35) mostram o espectro da fonte de ^{137}Cs sem e com a eliminação da radiação de fundo, respectivamente. As curvas 3 e 4 da fig. (5.36) mostram as mesmas medidas para o cristal A-4 (1" x 1"). A fim de permitir uma comparação posterior, a tensão no tubo fotomultiplicador e o tempo de contagem nas medidas realizadas com o cristal importado foram tais que a posição e a amplitude (número de contagens) do fotopico coincidissem com a amplitude e posição do fotopico do cristal A-4.

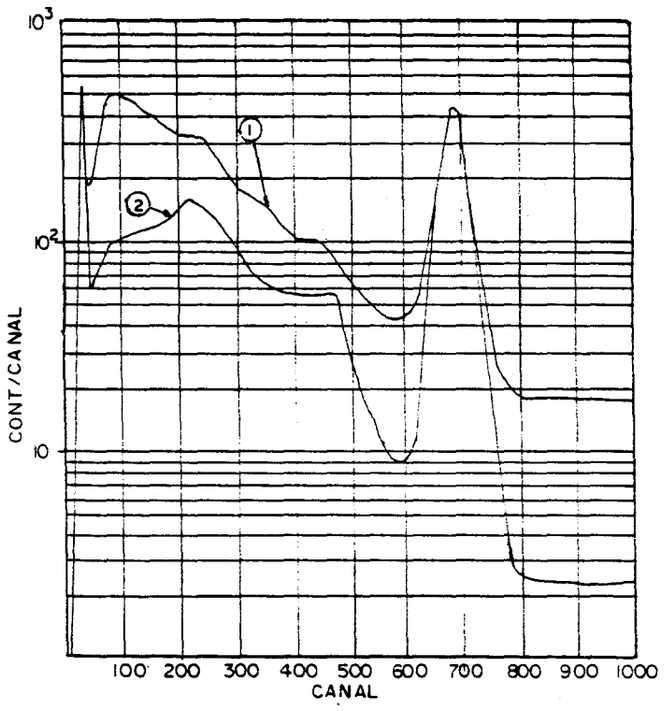


Fig. 5.35: Espectros da fonte de ^{137}Cs para verificação da influência do background sobre o cristal importado (Teledyne).

Os espectros das figs. (5.35) e (5.36) confirmam as suposições feitas anteriormente, pois a comparação entre os mesmos mostra que a radiação de fundo afetou com maior intensidade o detetor de maior volume. Uma comparação entre o espectro 1 da fig. (5.35) com o especto 3 da fig. (5.36) poderia levar a uma conclusão errada sobre a performance do dois detetores. Analisando a região entre a borda de Compton e o fotopico, poderia parecer, à primeira vista, que eventos de espalhamento onde após múltiplas interações houvesse o escape do fóton incidente, ocorreriam com maior probabilidade no detetor importado de 3" x 3". Isto não é verdade justamente pelo maior volume do cristal da Teledyne, onde a distância percorrida pelo fóton de raio gama no interior do cristal é maior.

Em função da pouca influência do bg sobre os nossos detetores, os resultados que apresentaremos a seguir foram obtidos sem levar em conta a radiação de fundo.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

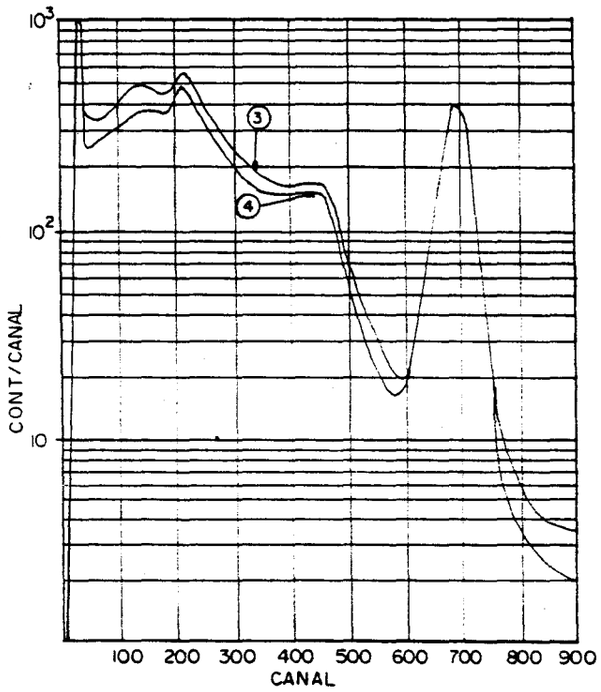


Fig. 5.36: Espectros da fonte de ^{137}Cs para verificação da influência do background sobre o cristal A-4.

A fig. (5.37) (a) - (i) mostra os resultados obtidos com os nossos cristais de acordo com as condições experimentais descritas no início desta seção. Para permitir uma análise dos espectros da fig. (5.37), a tabela 5.1 apresenta um resumo das condições de crescimento e resolução de energia para cada um dos nossos cristais, bem como a resolução de energia do cristal da Teledyne.

A terceira coluna da tabela 5.1 dá o tipo de tratamento submetido pelo sal de NaI antes do processo de crescimento. Conforme descrito na seção 5.2, o tratamento convencional consiste em manter o sal durante cerca de 24 horas a uma pressão de 5 x 10 $^{-5}$ Torr e a uma temperatura de cerca de 150 °C. Após este tratamento o sal era fundido para dar início ao processo de crescimento. O tratamento não convencional consiste na fusão prévia do NaI para forçar a liberação do excesso de Iodo gerado a partir da dissociação do sal no momento da fusão. Em seguida solidificava-se o material do cadinho através do abaixamento da temperatura e adicionava-se o dopante na concentração desejada. Após esta etapa,

o tratamento convencional era realizado para eliminar umidade do TlI e do interior do forno. Para o crescimento dos cristais de Bridgman o tratamento foi aquele descrito na seção 5.5.3.

Tabela 5.1: condições de preparação e resolução de energia dos cristais crescidos por Bridgman e Czochralski.

Cristal	Téc. Cresc.	Trat. Sal	Conc. Tl (Mol %)	Res. Energ. (^{137}Cs)	Dim (d xh)
A-1	Cz	N. Conv.	> 1,0	11,0 % ± 2,0	1" x 2 cm
A-2	Cz	Conv.	1,8	24,0 % ± 3,0	1" x 1"
A-4	Cz	N. Conv.	1,5	8,0 % ± 1,0	1" x 1"
A-5	Cz	N. Conv.	> 1,5	10,0 % ± 2,0	1" x 1"
A-6	Cz	N. Conv.	> 1,5	9,0 % ± 2,0	1" x 1"
A-8	Cz	N. Conv.	TlI + LiI (1,5)	14,0 % ± 4,0	1" x 1"
B-7	Bridgman	Gás HI	0,5	19,0 % ± 3,0	(2x4,3) cm
B-8	Bridgman	Gás HI	0,5	-	(2x4,3) cm
Teled.	-	-	-	7,0% ± 1,0	3" x 3"

A quarta coluna da tabela 5.1 dá a concentração nominal do dopante adicionado ao NaI. Devido à quantidade limitada de matéria-prima disponível (NaI), dificuldades na aquisição da mesma (tempo gasto no processo de importação) e a necessidade da posterior calibração e teste do forno de Bridgman tivemos que racionalizar o seu uso. Para isto, alguns experimentos (A-1; A-5; A-6 e A-8) foram realizados com sais remanescentes de outros crescimentos e a adição do dopante foi feita supondo que a concentração inicial no material fundido fosse nula.

Apesar desta falta de informação sobre a concentração nominal inicial, acreditamos que isto não seja de alta relevância nos experimentos de Cz, visto que características particulares da técnica e do cristal a ser crescido provocam uma perda muito grande do dopante durante o experimento, conforme discutido na seção 5.5.2.

No último cristal crescido pela técnica de Cz, A-8, a título de experiência, adicionamos um segundo dopante (LiI) à matriz de NaI. O critério adotado na escolha

do LiI foi a compatibilidade entre o raio iônico do Na^+ (0,97 A) e do Li^+ (0,68 A), a qual teoricamente, permitiria a incorporação do íon de Lítio na rede do NaI. O cristal final apresentou-se amarelado e com a formação de bolhas no interior do mesmo. A realização de um único experimento com dopagem de Lítio e Tálio não permite ainda avaliar a influência do Lítio sobre o coeficiente de segregação do Tálio. Um trabalho posterior poderia ser realizado com este objetivo através da técnica de Bridgman, a qual permite um controle mais rigoroso na perda de dopantes voláteis (TlI, LiI, Eu_2Cl_3, etc.).

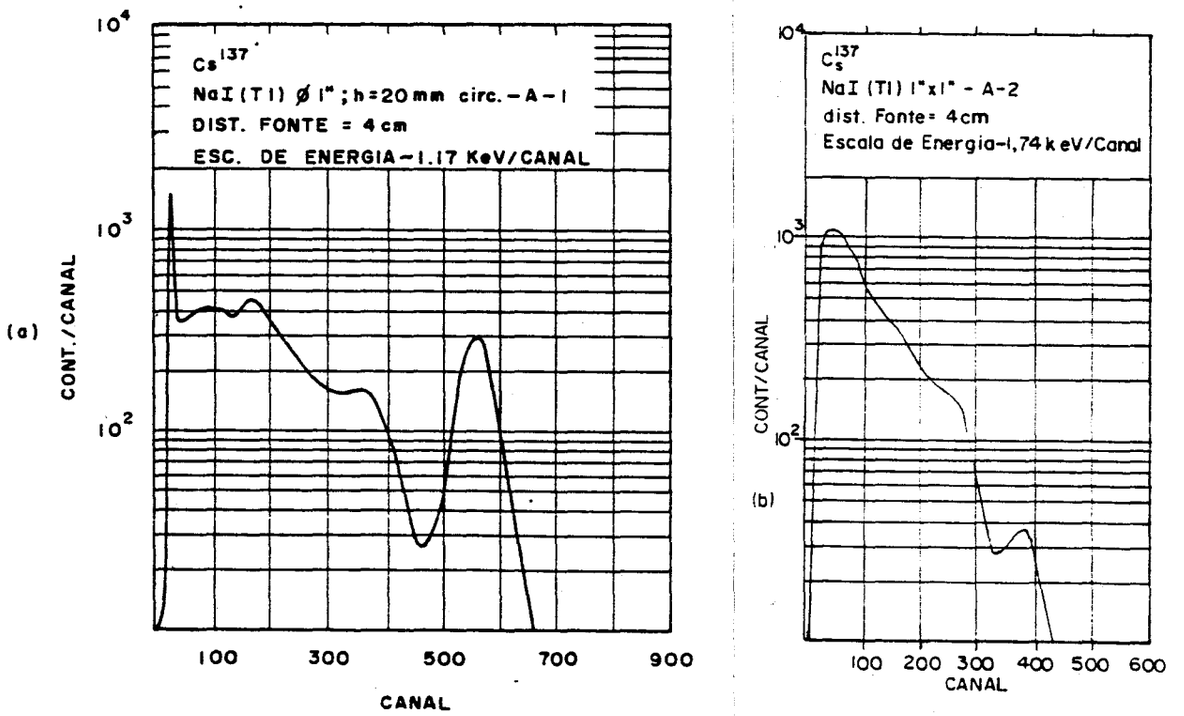
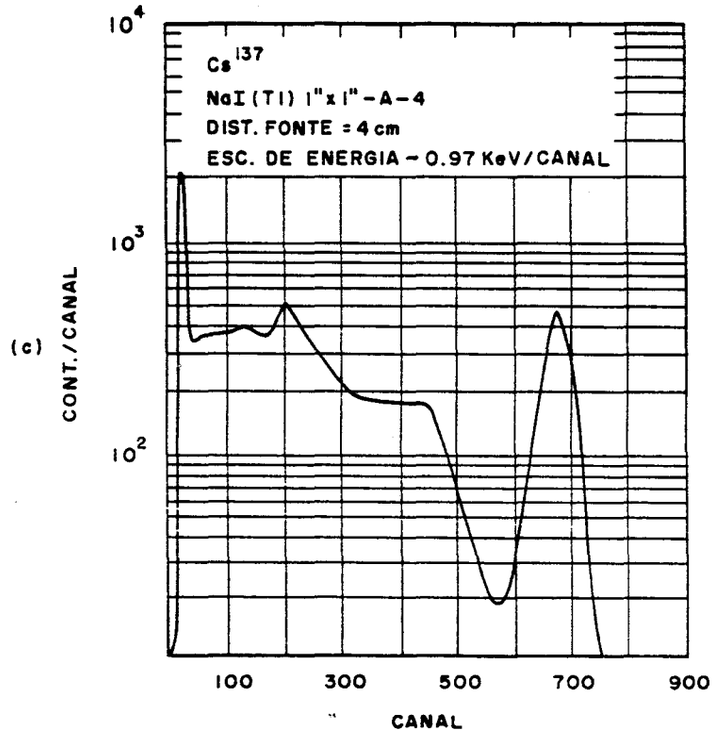
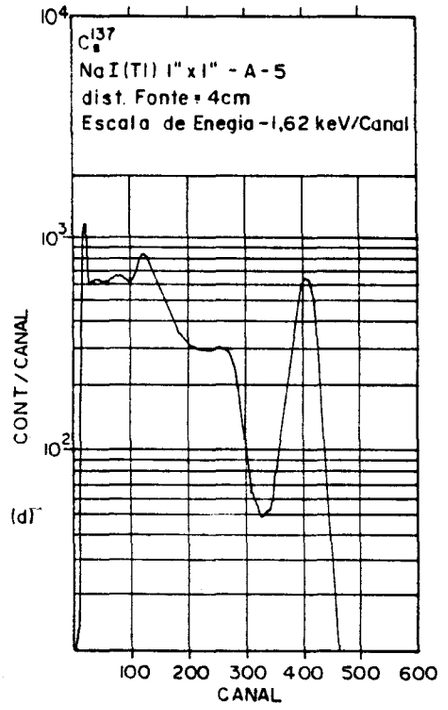
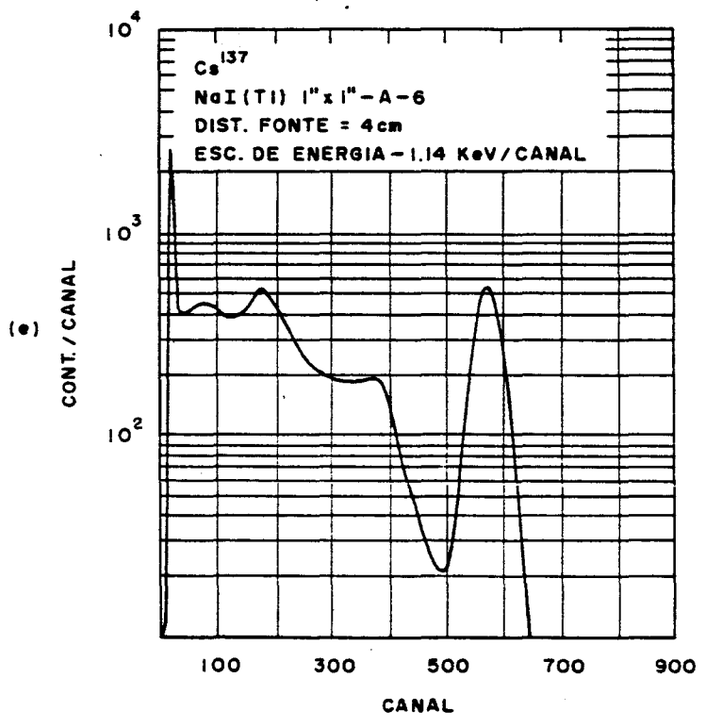


Fig. 5.37: Espectros de fontes radioativas obtidos com cristais crescidos pelas técnicas de Cz e Bridgman: (a) cristal A-1 - Cz; (b) cristal A-2 - Cz; (c) cristal A-4 - Cz; (d) cristal A-5 - Cz; (e) cristal A-6 - Cz; (f) cristal A-8 - Cz; (g) cristal B-7 - Bridgman; (h) cristal B-8 - Bridgman; (i) espectro da fonte de ^{60}Co utilizando o cristal A-4.

Figura 5.37 , continuação...







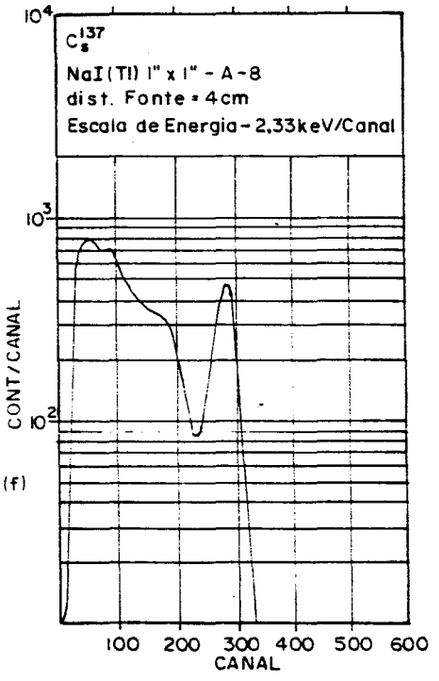
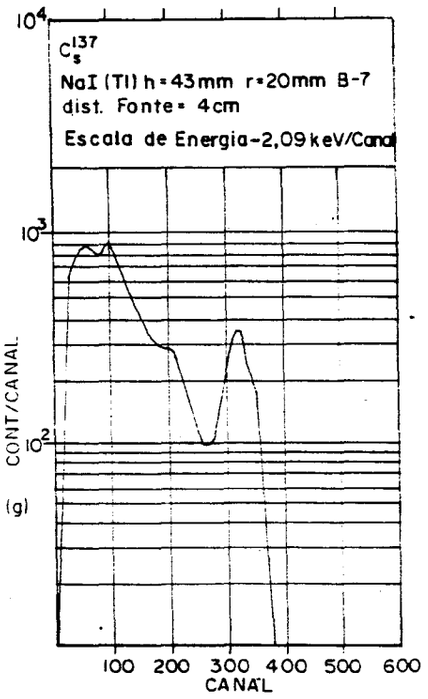
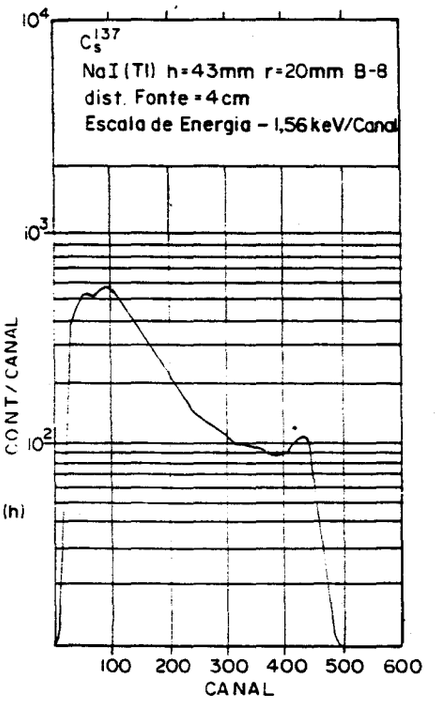
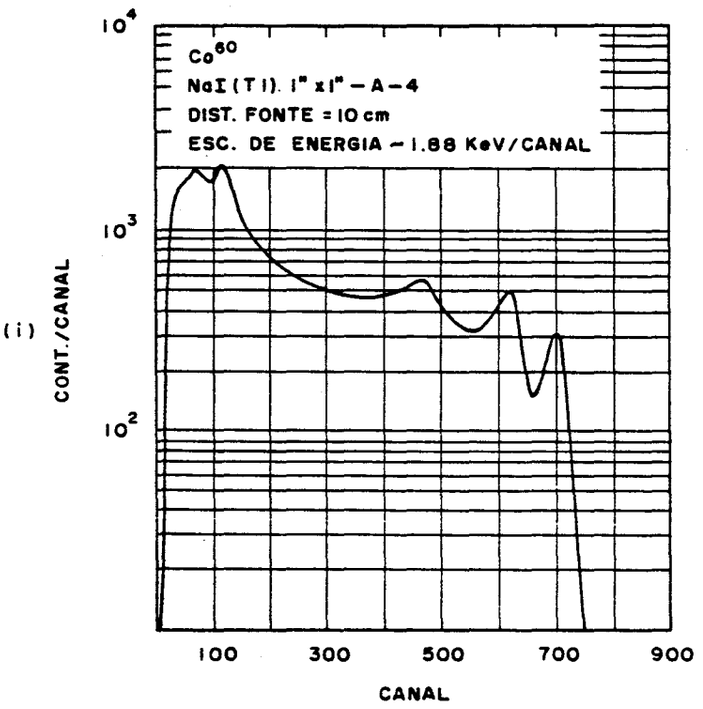


Fig. (5.37) continuação...







ÇÃO - IFQSC
FÍSICA

A quinta coluna da tabela 5.1 dá a resolução de energia calculadas a partir dos espectros das figuras 5.35 e 5.37 (a) - (h) utilizando-se uma fonte de ^{137}Cs. Uma vez que as condições de medidas (distância entre a fonte e o cristal, tempo de contagem, tensão no tubo fotomultiplicador e amplificações do sinal) foram idênticas para todos os cristais, acreditamos que as flutuações nas resoluções de energia obtidas, de acordo com o discutido na seção 5.6.4, podem ser atribuidas pricipalmente à perda de resolução intrínseca do cristal e à coleta ineficiente dos fótons gerados no iterior do cristal. Para tornar mais clara estas suposições, vamos seguir um sinal a ser detectado desde a fonte radioativa até um discriminador de altura de pulsos, conforme mostra o desenho esquemático da fig. (5.38).

Como exemplo, vamos supor que um fóton de energia E incida sobre o detetor e deposita toda a sua energia em seu interior. Este fóton de raio gama será convertido em um número de fótons da região do visível dado por:

$$n_f = \frac{\alpha E}{E_f} \qquad (5.2)$$

onde α é a eficiência no processo de convesão de fótons de raios gama em fótons da região do visível e E_f é a energia média de cada fóton da região do visível. Para o NaI(Tl) esta constante vale aproximadamente 13 %[17]. Devido a absorção de fotoelétrons pelo próprio cristal, perdas nas superfícies (laterais e nas interfaces cristal-vidro e vidro-tubo fotomultiplicador) e não uniformidade na coleta de luz (dependência da posição onde foram gerados os fótons secundários no interior do cristal) apenas uma fração A destes fótons incidirão sobre o fotocatodo do tubo fotomultiplicador, tal que o número destes é dado por:

$$n'_f = \frac{A\,\alpha\,E}{E_f} \qquad (5.3)$$

estes fótons serão agora convertidos em fotoelétrons que serão emitidos a partir do fotocatodo, em um número que dependerá de sua eficiência quântica β:

$$n_e = \frac{\beta A \alpha E}{E_f} \qquad (5.4)$$

após passarem pelo estágio de multiplicação na cadeia de dinodos, a carga total gerada pelos fotoelétrons produzirá um pulso de tensão, que será registrado no discriminador de altura de pulsos, cuja amplitude será dada aproximadamente por:

$$H \propto \frac{\gamma \beta \alpha A E}{E_f} \qquad (5.5)$$

onde γ é o fator de multiplicação dos elétrons no interior do tubo fotomultiplicador.

Para eventos repetitivos, onde a energia depositada no interior do cristal é sempre a mesma, a amplitude H do pulso flutuará devido a variações estatísticas no número de fotoelétrons coletados a partir do fotocatodo em cada evento (processo inerentemente discreto). De acordo com Knoll[17], o número de fotoelétrons gerados a partir do fotocatodo , neste caso, pode ser dado pela distribuição de Poisson, tal que o desvio padrão no número de fotoelétrons produzidos será dado por:

$$\sigma = \sqrt{n_e} \text{ , ou } \frac{100}{\sqrt{n_e}} \text{ \% do valor médio.}$$

Se a forma do pulso for Gaussiana, a FWHM é dada por:

$$FWHM = 2{,}35\ \sigma = 2{,}35\ \sqrt{n_e} \qquad (5.6)$$

tal que a contribuição estatística para a resolução de energia pode ser dada aproximadamente por:

$$2{,}35\ \frac{100}{\sqrt{n_e}}\ \% \qquad (5.7)$$

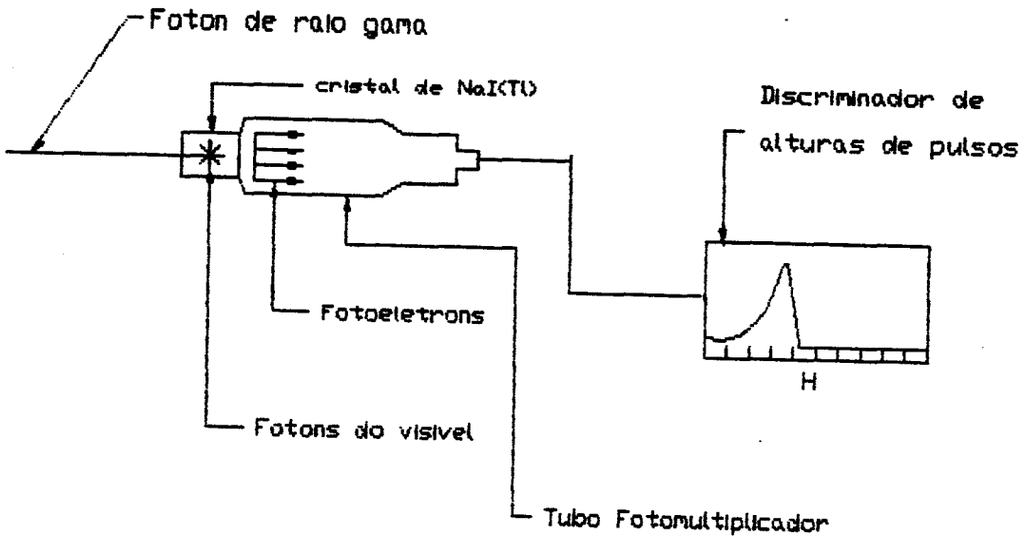


Fig. 5.38: Desenho esquemático de um sistema discriminador de altura de pulsos.

A equação (5.7) permite conhecer, de maneira aproximada, quais os estágios da cadeia de processamento do fóton de raio gama incial contribuirão em maior ou menor escala para a perda de resolução de energia dos nossos cristais.

Os cristais A-1; A-4; A-5 e A-6, foram crescidos a partir de sais que sofreram tratamentos prévios idênticos, isto é, os crescimentos foram realizados após a fusão do NaI para forçar a liberação do Iodo. Na etapa de crescimento pela técnica de Cz, o único parâmetro que não teve um rigoroso controle foi a concentração do dopante. O controle preciso da concentração na técnica de Cz é complicado devido às variações dos seguintes parâmetros de crescimento: tempo gasto para "abrir" o cristal, tempo total de puxamento, perfil de temperatura no interior do forno, pressão interna no interior do forno, comprimento e diâmetro do cristal, etc. A perda do dopante durante o crescimento provoca uma distribuição não uniforme do dopante ao longo do cristal (ver seção 5.5.2), podendo também afetar o desempenho do detetor. Estas variações seriam mais importantes em detetores de grandes dimensões. De acordo com Kaufman et. al[30] e Eby e

Jentschke[46] a concentração ideal de dopante em um cristal de NaI(Tl) é cerca de 0,1 mol %. Concentrações (reais) acima e principalmente abaixo deste valor provocam a diminuição na amplitude do pulso.

Acreditamos que a explicação para a variação nos desempenhos dos cristais A 1-8 se deva a variações na concentração e nas condições de encapsulamento. Variações na concentração do dopante afetam as constantes α e A nas eq. (5.2) e (5.3), respectivamente, o que implica em grandes variações no número de fotoelétrons gerados pelo fotocatodo alterando, portanto, a amplitude (eq. 5.5) e a largura do pulso (eq. 5.7). O tratamento prévio do sal também deve provocar algum tipo de variação na qualidade dos cristais. O cristal A-2, por exemplo, foi crescido nas mesmas condições que os demais cristais, exceto pela realização do tratamento convencional do sal antes do processo de crescimento. Durante o crescimento do cristal A-2 havia a formação de uma película acinzentada sobre o melt, a qual impedia uma perfeita observação do cristal durante o puxamento. Na tentativa de eliminá-la, o cristal era retirado do melt e a temperatura aumentada visando a sua eliminação. Este procedimento era repetido várias vezes até se conseguir uma eliminação satisfatória da película. Por outro lado, a pressão de vapor do TlI na temperatura de crescimento é cerca de cem vezes maior que a pressão do NaI e tem uma dependência exponencial com a temperatura (seção 2.1.3). Portanto, variações na temperatura (ou pressão) durante o crescimento, aumentam a volatilidade do TlI, fazendo com que ocorra uma profunda diminuição da concentração nominal inicial, prejudicando a qualidade do cristal como descrito acima. Trabalhos posteriores poderiam ser realizados com o objetivo de se estudar a influência da dissociação do NaI em cristais de NaI(Tl) utilizados como detetores crescidos pela técnica de Cz.

A fig. 5.37 (i) mostra o espectro da fonte de ^{60}Co obtida com o cristal A-4. Os dois picos característicos desta fonte (1,17 MeV e 1,33 MeV) não se apresentam tão bem resolvidos quanto o pico da fonte de ^{137}Cs (fig. 5.37-c). Através da distribuição de Compton e da região entre a borda e o primeiro pico (1,17 Mev), vemos que houve uma grande quantidade de eventos de espalhamento com o escape do fóton final após uma (ou mais) interações no interior do cristal. Estas características evidenciam a necessidade de cristais de dimensões maiores quando se desejar trabalhar com fontes de alta energia.

O baixo desempenho dos cristais-detetores crescidos pela técnica de Bridgman (B-7 e B-8) pode ser atribuido principalmente a alta concentração de tálio

utilizada (0,5 mol %) e às dimensões dos detetores.

A alta concentração do dopante dentro da matriz de NaI pode gerar mecanismos que competem com os mecanismos de fluorescência, tal como a fosforescência ou outros mecanismos mais complexos[46]. Os cristais crescidos por Bridgman podem ter sofrido alguma influência ainda desconhecida da atmosfera de HI utilizada durante os experimentos.

Os detetores construidos a partir de cristais crescidos pela técnica de Bridgman são cilíndros com altura de 43 mm e diâmetro de 20 mm. Estas dimensões foram escolhidas para fazer com que o volume dos cristais crescidos por Bridgman e Cz fossem aproximadamente iguais. Apesar da semelhança entre os volumes, acreditamos que a eficiência dos mesmos, em comparação com os cristais de 1" x 1" crescidos por Cz, tenha diminuido também devido à diminuição do ângulo sólido subentendido entre a janela do tubo fotomultiplicador e as partes mais internas do cristal. Estudos feitos por Kukushkin e Ratner[50] em cristais cilíndricos de NaI(Tl) com várias dimensões confirmam estas afirmações.

Apesar dos cristais crescidos B-7 e B-8 não serem adequados como detetores, a técnica de Bridgman mostra que tem condições de crescer cristais de NaI(Tl) (ou outros halogenetos alcalinos) com algumas vantagens sobre os cristais crescidos pela técnica de Cz. Com algumas modificações e redimensionamento das partes resistivas do forno poderiam ser obtidos cristais com dimensões maiores. Devido ao processo de crescimento ocorrer em cápsulas lacradas, esta técnica possibilita um rigoroso controle na concentração do dopante e alta pureza do cristal final.

A obtenção de bons cristais de NaI(Tl) pela técnica de Bridgman no forno construido ao longo deste trabalho, será possivel após um processo de otimização de alguns parâmetros de crescimento tais como: concentração do dopante, velocidade de puxamento, gradiente de temperatura, etc.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

VI

6.1 CONCLUSÕES

Os cristais crescidos pelo forno de Bridgman, construido ao longo de trabalho, indicam o excelente desempenho do mesmo para crescimento de halogenetos alcalinos (NaI, KI, KCl, NaCl, LiF, etc.) e cristais semicondutores. Devido às boas condições de refrigeração e isolação térmicas, o forno pode trabalhar em temperaturas de até 2000 °C. O forno permite também a sua operação em atmosferas de gases inertes tais como argônio e nitrogênio. Visto que a técnica permite o crescimento em cadinhos de quartzo lacrados, é possível a obtenção de cristais maiores e purezas mais elevadas que os obtidos pela técnica de Cz. Através de variações nas blindagens térmicas no seu interior torna-se possível alterações no gradiente de temperaturas. A versatilidade do forno em relação a estes parâmetros de crescimento, permite estudar a influência dos mesmo nos cristais finais (forma da interface de crescimento, nível de segregação, etc.).

Para o crescimento dos cristais de NaI(Tl) pela técnica de Bridgman foi necessário a montagem de um sistema de vidraria, semelhante ao construido por Groos[35], para tratamento prévio da atmosfera no interior da cápsula. O tratamento foi satisfatório pois eliminou completamente a aderência do cristal às paredes do cadinho. O sistema permite, além do tratamento de iodetos, tratar brometos e cloretos, tornando possível a obtenção destes cristais em cápsulas lacradas de quartzo.

Para o crescimento de cristais de NaI(Tl) pela técnica de cz, desenvolveu-se um tratamento eficiente para eliminar o excesso de Iodo gerado a partir da decomposição do NaI no momento da fusão do sal. Trabalhos posteriores poderiam ser desenvolvidos com objetivos de se analisar a influência do Iodo dissociado na qualidade dos cristais finais.

As medidas de caracterização realizadas tanto à temperatura ambiente como do nitrogênio líquido, permitiram a verificação das bandas de absorção e emissão do NaI(Tl). Foi calculado também a constante de decaimento da banda de emissão em 425 nm. Os valores encontrados nas medidas acima concordam com os resultados da literatura.[20,27,28,34] As medidas de absorção ótica permitiram avaliar qualitativamente a distribuição do dopante no interior dos cristais crescidos por

Cz e por Bridgman. Os resultados indicam a presença de um gradiente de concentração ao longo dos cristais, característicos das duas técnicas de crescimento. Para a construção de detetores de radiação com cristais cintiladores maiores será necessária a eliminação ou atenuação destes gradientes a fim de não prejudicar a relação entre a quantidade de luz emitida pelo cristal e a energia absorvida a partir da radiação incidente.

As ténicas e cuidados utilizados nos processos de lapidação, polimento e encapsulamento mostraram-se adequados para a construção dos protótipos nos detetores, não influindo significativamente na performance dos mesmos.

As medidas de resolução de energia dos cristais crescidos pelas técnicas de Cz e Bridgman indicam as diferenças nos resultados obtidos sejam devidas principalmente a variações na concentração do dopante no cristal final. Para se obter reprodutibilidade nos cristais crescidos por Cz, o processo de crescimento deve sofrer um rigoroso processo de padronização, em função do grande número de variáveis que afetam diretamente a perda do dopante durante cada experimento.

Apesar de terem apresentados resoluções de energia inferiores aos cristais de Cz, modificações na parte de aquecimento do forno de bridgman e otimização da concentração do dopante poderão levar à obtenção de cristais maiores e com melhores resoluções de energia.

Acreditamos que os resultados obtidos ao longo deste trabalho, podem contribuir para o desenvolvimento das técnicas de crescimento de halogenetos alcalinos, principalmente os mais higroscópcios, através das técnicas de Bridgman e Cz. Através da caracterização por medidas de resolução de energia, esperamos ter contribuido também para esclarecer os principais problemas existentes na preparação de cristais de NaI(Tl) utilizados em detetores de radiação gama e raios-X.

REFERÊNCIAS

1 - ANDREETA, J.P.; GALLO, N.J.H.; HERNANDES, A. C..

Introdução à Teoria e à Prática de Crescimento de Cristais; IFQSC, DFCM, Grupo de Crescimento de Cristais, São Carlos, Edusp, (1989);

2 - CHERNOV, A. A.

Modern Cristallography III - Crystal Growth, Berlin, Springer Verlag, (1984);

3 - CALLEN, H. B..

Thermodynamics, New York, Jhon Willey & Sons. Inc., (1960);

4 - ANDREETA, J. P..

Crescimento de monocristais de LiF pelos Métodos de Bridgman e Czochralski, Tese de Mestrado do IFQSC-USP (1978);

5 - SOCRATES, G..

Thermodynamics and Statistical Mechanics, London, Butterworths & Co. (publishers) ltda., (1971);

6 - MARTIN, A. A..

Preparação e Caracterização de Cerâmicas Supercondutoras no Sistema $TrBa_2Cu_3O_{6,5+x}$ (Tr= Tm ou Y e x > 0), Tese de Mestrado do IFQSC - USP, (1988);

7 - PILLA, L.

Físico-Química, Vol. 2, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, (1980);

8 - FLEMINGS, M. C..

Solidification Processing, Materials Science and Engineering Series, New York, Mac Graw-Hill, (1974);

9 - TOSCHEV, S..

Homogeneous Nucleation, Crystal Growth: An introduction, Amsterdam, North - Holland Publishing Company, (1973);

10 - CAHN, J. W..

Acta Met., 8 , 554, (1960);

11 - BURTON, W. K., CABRERA, N. A and FRANK, F. C..

Phil. Transl., A-243 , 299, (1950);

12 - CHRISTIAN, J. W..

The Theory of Transformations in Metals and Alloys, New York, Pergamon Press, (1965);

13 - JACKSON, K.A.

in R. H. Doremus et. al (eds), Growth and Perfections of Crystals, New York, Jhon Willey & Sons. Inc., (1958);

14 - OVSIENKO, D. E. and ALFINTSEV, G. A.

Crystalls, Growth and Properties, vol 2, New York, Springer-Verlag, (1980);

15 - HILLIG, W. B

R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull (eds); Growth and Perfections of crystals, p.350, New York, Jhon Willey & Sons, Inc. (1958).

16 - HILLIG, W. B. and TURNBULL, D. J..

J. Chem. Phys., 24, 914, (1956);

17 - KNOLL, F. G.

Radiation Detection and Measurement, New York, Jhon Willey & Sons, (1979);

18 - BIRKS, J.B..

Scintillation Counters, London, Pergamon Press Ltda., (1953);

19 - EICHHOLZ, G. G..

Principles of Nuclear Radiation Detection, Ann Arbor, Michigan, An Arbor Science Publishers Inc. (1979);

20 - SEITZ, F..

J. of Chem. Phys., 6, 150, (1937);

21 - HOFSTADTER, R..

Phys. Rev., 75, 796, (1949);

22 - EISBERG, R. e RESNICK, R..

Física Quântica, Rio de Janeiro, Editora Campus, (1979);

23 - FOWLER, W. B..

Phys. of Colors Centers, New York, Academic Press, (1968);

24 - KITTEL, C.

Introdução à Física do Estado Sólido, Rio de Janeiro, Guanabara Dois S. A., (1986);

25 - COOPER, P. N..

Introduction to Nuclear Radiation, Cambridge, Cambridge University Press, (1986);

26 - TEEGARDEN, R.; BALDINE, G..

Phys. Rev. 155, 896, (1967);

27 - VAN SCIVER, W.J..

Phys. Rev., 120, 1193, (1960);

28 - VAIDANICH, V. I..

Opt. Spectroscopy (USSR), 20, 250, (1966);

29 - TAIT, W. H..

Radiation Detection, London, Butterworths, (1980);

30 - KAUFMAN, R. G.; HADLEY, W. B. HERSH, H. N..

IEEE Transactions on Nuclear Science, 77 (3), 82, (1970);

31 - DIETRICH, H. B.; MURRAY. R. B..
Journal of Luminescence, 5, 155, (1972);

32 - MURRAY, R. B..
IEEE Transactions on Nuclear Science, 22 (1), 54, (1975);

33 - DIETRICH, H. B.; PURDY, A. E.; MURRAY, R. B.; WILLIAMS, R. T..
Phys. Rev. B, 8 (12), 5894, (1973);

34 - ABDRAKHMANOV, M. S.; ALUKER, A. É.; GORBENKO, B. Z., DEICH, R. D.; DUMBADZE, G.S; Sov. Phys. Solid State, 31 (5), 895, (1989);

35 - GROSS, U..
Mat. Res. Bull., 5, 117, (1970);

36 - OWEN, R. B..
J. of Scientific Instruments, 28, 221, (1951);

37 - YUSTER , P. N.; DELBECQ, C. J..
J. Chem. Phys., 21, 892, (1953);

38 - LAUDISE, R. A..
The Growth of Single Crystals, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, Inc., (1970);

39 - ROSEMBERG, F..
Purification of Alkali Halides in Ultrapurity Methods and Techniques, M. Zief and R. Speights (eds), New York, Marcel Dekker Inc., (1972);

40 - CHARLES D. H.; ROBERT, C. W.; ROBERT. S. S.; SAMUEL, M. S. (Eds).
Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, Ohio, The Chemical Rubber Publshing Co.

41 - STEPANOV, I. V. and VASIL'EVA, M. A.
Growth of Crystals, Vol. 3, Consultants Bureau, New York, (1962);

42 - DREYFUS, R. W..

Alkali Halides in the Art and Science of Growing Crystals, New York, J.J Gilman (Editor), (1963);

43 - MOUGIN, B..

Le Journal de Physique et Le Radium, 16, 339, (1955);

44 - UCHIDA, Y. and KATO, R..

J. Phys. Soc. Japan., 14, 1408, (1959);

45 - TEEGARDEN, K..

Phys. Rev., 108, 660, (1957);

46 - EBY, F. S. and JENTSCHKE.

W. K., Phys. Rev., 96, 911, (1954);

47 - BELIAEV, L. M.; PERL'SHTEIN, V. A. and PANOVA, V. P.

Soviet Phys. Crystallography, 2, 435, (1957);

48 - CASALBONI, M.; GRASSANO, U. M.; SCACCO, A. and TANGA, A..

Journal of Cristal Growth, 41, 175 - 176, (1977);

49 - HEALTH, R. L.

Scintillation Spectrometry Gama Ray Spectrum Catalogue, Idaho Falls, Phillips Petroleum Co., Atomic Energy Division, (1957);

50 - KUKUSHKIN, L. S. and RATNER, A. M., Soviet Physics - Techinical Physics, 3, 318 (1957);

51 - DOBROVINSKAYA, E. R. and ÉIDEL´MAN, L. G..

Soviet Physics Crystallography, 5, 734 (1959);

52 - PFANN, W. G..

Transactions AIME, 194, 747 (1952).