UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE HgI_2 , PbI_2 E $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ PARA
APLICAÇÕES EM DETETORES DE RADIAÇÃO IONIZANTE

ERIKA REGINA MANOEL

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para a obtenção do título de Mestre em
Ciências: Física aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

São Carlos

1997

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Manoel, Erika Regina

Crescimento de cristais de HgI_2 , PbI_2 e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ para
aplicações em detetores de radiação ionizante/

Erika Regina Manoel.—São Carlos. 1997.

78 p.

Dissertação (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos,
1997

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

1. Cristais. 2. Semicondutores. 3. Radiação ionizante.
I. Título.

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ERIKA REGINA
MANOEL APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO, EM 02 DE OUTUBRO DE 1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez/IFSC-USP

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães/IFSC-USP

Profa. Dra. Sonia Licia Baldochi/IPEN-SP

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Aos meus pais, Carlos Roberto e Vera, à
minha irmã Cláudia e ao meu noivo
Marcello, pelo amor, carinho, paciência
e compreensão, que sempre me deram
no decorrer deste trabalho.

Agradeço:

- Ao **Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes**, pela amizade, orientação e incentivo no decorrer do trabalho.
- Ao **Prof. Dr. José Pedro Andreeta**, pelas discussões e incentivo, que ajudaram na execução do trabalho.
- Ao **Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães**, pelas medidas de fotoluminescência e discussões que contribuíram com todo o trabalho.
- Ao **Marcello R. B. Andreeta**, pelo apoio, incentivo e pela ajuda no decorrer do trabalho.
- Ao **Edvaldo Cardoso** da vidraria, pelo excelente trabalho na confecção e selagem das ampolas utilizadas neste trabalho.
- Ao **Dr. Nelson Veissid** pelo incentivo e discussões que contribuíram para a realização do trabalho.
- Ao **Prof. Dr. Roberto M. Faria** e aos alunos do Grupo de Polímeros **Romildo, Reinaldo, Haroldo** e especialmente ao **Rodrigo**, pela ajuda e discussões nas medidas de condutividade elétrica.
- Aos alunos **Cristina, Castro e Dione**, pela ajuda nas medidas de absorção óptica.
- Ao **Carlos** e demais funcionários da oficina mecânica, pela ajuda no desenvolvimento do forno de PVT.
- Ao aluno **José Ricardo Sabino**, pelas medidas de fotoluminescência.
- Aos demais colegas do *Grupo de Crescimento de Cristais*, **Arílson, Cássio, Carlos, Diógenes, Frigo, Jesiel, Luciara, Luís, Nara** e à **Cláudia e Liana**, pelo apoio nas horas difíceis e valiosa colaboração no decorrer do trabalho.
- À **CAPES**, ao **CNPq** e **FINEP** pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1. Introdução	01
2. HgI_2 e PbI_2 : Uma breve revisão	04
2.1 Purificação dos materiais	04
- HgI_2	04
- PbI_2	07
2.2 Crescimento dos monocristais	09
- Iodeto de mercúrio na fase alfa ($\alpha\text{-HgI}_2$)	09
- Iodeto de chumbo- PbI_2	12
2.3 Características do $\alpha\text{-HgI}_2$ e PbI_2	13
- Iodeto de mercúrio	13
- Iodeto de chumbo	17
3. Experimental	20
3.1 Purificação do iodeto de mercúrio	20
3.2 Crescimento do iodeto de mercúrio na fase alfa	24
3.2.i O método “physical vapor transport” - PVT	24
3.2.ii O equipamento desenvolvido	26
3.2.iii Características do processo de crescimento	31

3.3 Crescimento de iodeto de chumbo e iodeto de chumbo dopado	
com iodeto de mercúrio	37
3.3.1 O método Bridgman	37
3.3.ii Crescimento de PbI_2	37
3.3.iii Crescimento de $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$	41
4. Caracterização dos cristais	47
4.1 Fotoluminescência	47
4.1.i O processo de fotoluminescência	47
4.1.ii Medidas de fotoluminescência nos cristais de $\alpha\text{-HgI}_2$	48
4.1.iii Medidas de fotoluminescência nos cristais de PbI_2	52
4.1.iv Medidas de fotoluminescência nos cristais de $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$	54
4.2 Condutividade elétrica	56
4.2.i Condutividade elétrica do $\alpha\text{-HgI}_2$	58
4.2.ii Condutividade elétrica do PbI_2	60
4.2.iii Condutividade elétrica do $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$	63
4.3 Absorção óptica	68
5. Conclusões	73
6. Referências	76
7. Publicações e participações em congressos	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cella unitária e estrutura cristalina do HgI_2 tetragonal.	13
Figura 2 - Diagrama de fase do sistema Hg-I, proposto por Dworsky e Komarek e suplementado por Piechotka e Kaldis.	14
Figura 3 - Dependência da pressão de vapor com a temperatura para o mercúrio (curva a) e para o HgI_2 (curva b, não calibrada, e curva c).	16
Figura 4 - Estrutura cristalina do PbI_2 - 2H e 4H.	18
Figura 5 - Resultado obtido após um ciclo do processo de purificação (P2) realizado em ampola com base reta.	23
Figura 6 - Resultado de um experimento (P4) de purificação após um ciclo de sublimação.	23
Figura 7 - Tamanho do cristal de α - HgI_2 em função do tempo.	26
Figura 8 - Representação esquemática do forno de crescimento de cristais a partir da fase vapor.	27
Figura 9 - Perfil de temperatura axial do forno de crescimento, sem ampola.	28
Figura 10 - Forno de crescimento, desenvolvido para a realização deste trabalho.	29
Figura 11 - Monocristal de iodeto de mercúrio (IM2), crescido pelo método PVT, numa ampola com razão de aspecto igual a 5.	30
Figura 12 - Amostras clivadas de monocristal de iodeto de mercúrio (IM6), crescidas em nossos equipamentos.	30
Figura 13 - Dimensão do monocristal visto na <i>figura 10</i> , em função do tempo. Medidas nas direções: $\bigcirc$ - paralela ao eixo da ampola, Δ - perpendicular ao eixo da ampola.	31
Figura 14 - Dimensão do cristal, <i>figura 11</i> , em função do tempo.	32
Figura 15 - Dimensão do cristal em função do tempo para um experimento em condições de baixa supersaturação relativa, medida nas direções: $\square$ - paralela ao eixo da ampola e $\bigcirc$ - perpendicular ao eixo da ampola.	33

Figura 16 - Evolução do hábito cristalino do iodeto de mercúrio em condições de baixa supersaturação.	35
Figura 17 - Material obtido em experimento com baixa supersaturação efetiva.	35
Figura 18 - a) Núcleo sobre superfície do cristal em crescimento; b) Face do cristal evidenciando as “marcas” de evaporação do HgI_2 - condição de equilíbrio termodinâmico; c) Inclusão.	36
Figura 19 - Esquema do equipamento para crescimento de cristais, pelo método Bridgman.	38
Figura 20 - Perfil de temperatura axial medido durante o crescimento do PbI_2 .	39
Figura 21 - Cristal de PbI_2 preparado a partir de matéria-prima sem purificação.	40
Figura 22 - Cristal de PbI_2 cujo material fonte é um cristal de PbI_2 , sem impurezas visíveis.	41
Figura 23 - Parte interior da amostra $PbI_2:HgI_2$ - ICM1 com composição nominal de 50000 ppm de iodeto de mercúrio.	42
Figura 24 - Amostra $PbI_2:HgI_2$ - ICM2 com composição nominal de 5000 ppm de iodeto de mercúrio.	43
Figura 25 - Superfície da amostra $PbI_2:HgI_2$ - ICM1 clivada (concentração nominal = 50000 ppm).	43
Figura 26 - Superfície da amostra $PbI_2:HgI_2$ - ICM2 clivada (concentração nominal = 5000 ppm).	44
Figura 27 - Superfície da amostra $PbI_2:HgI_2$ - ICM4 clivada (concentração nominal = 1100 ppm).	44
Figura 28 - Superfície da amostra $PbI_2:HgI_2$ - ICM5 clivada (concentração nominal = 680 ppm).	45
Figura 29 - Superfície da amostra $PbI_2:HgI_2$ - ICM3 clivada (concentração nominal = 600 ppm).	45
Figura 30 - Amostra clivada de cristal de PbI_2 puro (a) e $PbI_2:HgI_2$ (600 ppm) (b).	46

Figura 31 - Medidas de fotoluminescência para três amostras de α -HgI ₂ : a) semente - obtida no processo de purificação, b) IM1 - grão de material policristalino obtido pelo método PVT, após dois ciclos de purificação e c) IM2 - obtida pelo método PVT, após três ciclos de purificação.	49
Figura 32 - Energia dos excitons para o iodeto de mercúrio. Campo elétrico aplicado paralelo e à 45° do eixo c.	51
Figura 33 - Espectro de fotoluminescência para duas amostras de PbI ₂ : IC1 - matéria-prima como material fonte e IC2 - cristal sem impurezas visíveis como material fonte.	52
Figura 34 - Espectros de luminescência da amostra IC3, obtidos em quatro pontos diferentes ao longo do comprimento do cristal (plano perpendicular ao eixo c).	53
Figura 35 - Espectros de fotoluminescência medidos em amostras PbI ₂ :HgI ₂ .	54
Figura 36 - Energia dos excitons para o PbI ₂ puro e dopado com HgI ₂ .	55
Figura 37 - Comportamento da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para um semicondutor.	56
Figura 38 - Tensão versus corrente elétrica para uma amostra de iodeto de mercúrio.	58
Figura 39 - Condutividade elétrica no escuro em função da temperatura para o iodeto de mercúrio.	59
Figura 40 - Condutividade do iodeto de mercúrio em função da temperatura.	60
Figura 41 - Tensão versus corrente elétrica para uma amostra de PbI ₂ não dopada.	61
Figura 42 - Condutividade em função da temperatura para o PbI ₂ puro.	62
Figura 43 - Condutividade do iodeto de chumbo em função da temperatura.	62
Figura 44 - Tensão versus corrente elétrica para uma amostra de PbI ₂ dopada com HgI ₂ .	63
Figura 45 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM1.	65
Figura 46 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM2.	66
Figura 47 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM3.	66
Figura 48 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM4.	67

Figura 49 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM2.	67
Figura 50 - Condutividade em função do inverso da temperatura para todas as amostras de PbI_2 dopadas.	68
Figura 51 - Dependência do quadrado do coeficiente de absorção com a energia.	70
Figura 52 - Coeficiente de absorção, à temperatura ambiente, por energia, para amostras de HgI_2 , PbI_2 e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise semi-quantitativa do HgI_2 antes e depois da purificação e depois do crescimento. 05

Tabela 2 - Impurezas presentes no PbI_2 purificado após o processo A de síntese. 09

Tabela 3 - Propriedades físicas do iodeto de mercúrio. 17

Tabela 4 - Propriedades físicas do iodeto de chumbo. 19

Tabela 5 - Processo de purificação do iodeto de mercúrio. 22

Tabela 6 - Condutividade elétrica à temperatura ambiente, nas amostras de $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$. 64

Tabela 7 - Valores de energia da banda proibida obtidos para amostras de HgI_2 , PbI_2 e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$. 72

RESUMO

Neste trabalho realizamos o crescimento de monocristais de α -HgI₂ e PbI₂, utilizados na confecção de detetores de radiação ionizante (raio-x e raio gama) à temperatura ambiente, bem como o crescimento de PbI₂:HgI₂ com composição nominal de HgI₂ variando de 600 ppm até 50000 ppm. Utilizamos o método de sublimação repetida para a purificação do iodeto de mercúrio e o crescimento do mesmo foi realizado pelo método PVT - "Physical Vapor Transport". Cristais de PbI₂ e PbI₂:HgI₂ foram crescidos pelo método Bridgman. Apesar das diferentes estruturas cristalinas do HgI₂ e PbI₂, encontramos um limite de solubilidade em torno de 600 ppm do iodeto de mercúrio no iodeto de chumbo. Através das medidas de fotoluminescência obtivemos informações sobre a pureza e qualidade cristalina das amostras obtidas. A largura da banda proibida dos cristais foi determinada através da absorção óptica, sendo de 2.10 eV para o HgI₂ e por volta de 2.3 eV para o PbI₂ e os cristais de PbI₂:HgI₂. Medimos também a condutividade elétrica em função da temperatura em todas as amostras. O valor da condutividade elétrica à temperatura ambiente é de $10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o HgI₂, $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o PbI₂ e varia entre 10^{-11} e $10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para os cristais de PbI₂:HgI₂. Os cristais de HgI₂ e PbI₂ obtidos possuem boa qualidade cristalina, pureza, altos valores de largura de banda proibida e baixos valores de condutividade elétrica; qualidades necessárias para o bom desempenho em detetores de radiação ionizante.

ABSTRACT

In this work we describe the growth of α -HgI₂ and PbI₂ single crystals, that are used to produce high energy radiation detectors (x-ray and γ -ray) at room temperature, as well as the growth of PbI₂:HgI₂ crystals with nominal composition of HgI₂ varying from 600 ppm to 50000 ppm. We used the repeated sublimation method to purify the mercuric iodide, and the growth of this material was done using the "Physical Vapor Transport" - PVT method. PbI₂ and PbI₂:HgI₂ crystals were growth by Bridgman method. In spite of the difference between the PbI₂ and HgI₂ structures, we found a solubility limit of about 600 ppm of the mercuric iodide in the lead iodide. Using photoluminescence measurements we got information about purity and crystalline quality of the obtained samples. The gap energy of these crystals was determined through optical absorption, these values are 2.1 eV for HgI₂ and about 2.3 for PbI₂ and PbI₂:HgI₂ crystals. We also made measurements of the temperature dependence of the electrical conductivity in the samples. The electrical conductivity values at room temperature are about $10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for HgI₂, about $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for PbI₂ and in the range of 10^{-11} to $10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for PbI₂:HgI₂ crystals. The HgI₂ and PbI₂ crystals obtained have good crystalline quality, purity, high values of gap energy and low values of electrical conductivity, those are necessary properties to good performance detectors.

1. Introdução

A grande maioria dos detetores nucleares semicondutores em corrente uso são constituídos de matrizes de silício e germânio. A principal característica destes materiais está relacionada às suas excelentes propriedades de transporte de carga, que permitem o uso de grandes cristais sem excessiva perda de portadores devido a armadilhas ou recombinação. Por outro lado, para certas aplicações, por exemplo, espectroscopia de raios-X, esses materiais para manterem o mesmo desempenho devem ser operados a baixas temperaturas, para reduzir a corrente de fuga gerada termicamente.

Em princípio, um material semicondutor com uma banda proibida larga (> 1.5 eV) reduziria a corrente de fuga de modo que o uso à temperatura ambiente seria possível. Em muitas aplicações, a conveniência da operação à temperatura ambiente supera desvantagens de se ter um material com uma banda proibida larga, como por exemplo, uma maior energia necessária para criar um par elétron-buraco¹. Em espectroscopia de raios gama, detetores constituídos de elementos com alto valores de número atômico (Z) são evidentemente melhores e a busca de novos materiais para o desenvolvimento de novos detetores tem sido centrada em compostos que incorporem no mínimo um dos elementos com alto valor de Z .

Entre os materiais semicondutores atuais com potencialidade para confecção de detetores de radiação ionizante, no intervalo de 0.5 KeV - 1 MeV, que combinam um alto valor de Z e uma larga banda proibida, o iodeto de mercúrio na sua fase alfa, $\alpha\text{-HgI}_2$ ², e o iodeto de chumbo, PbI_2 são os mais promissores. A grande energia da banda proibida (2.1 eV para o $\alpha\text{-HgI}_2$ e 2.3 eV para o PbI_2) destes materiais permitem a sua operação à temperatura ambiente sem excessivo ruído. De todos os materiais semicondutores

investigados até o momento o α -HgI₂ e o PbI₂ oferecem o maior valor efetivo de Z. Este fator é importante nas aplicações em que detectores compactos e de espessura mínima são necessários para detecção de raios gama e X. No caso específico do uso destes detectores em satélites, a miniaturização e a simplificação do sistema de medida são fatores essenciais³.

Historicamente, a fase de maior desenvolvimento nas pesquisas do iodeto de mercúrio aconteceu na década de 70, com ênfase nos processos de síntese e purificação⁴. Por outro lado, no caso do PbI₂, apenas recentemente que se iniciou a realização de estudos de suas propriedades físicas⁵.

Atualmente, a literatura especializada tem mostrado o avanço no uso destes materiais na fabricação de detectores e, também, os diversos problemas tecnológicos existentes. Os resultados já obtidos com α -HgI₂ pelos dois principais grupos de pesquisa do mundo, de Zurique e da EGG, Santa Barbara, USA¹, tanto na Terra como em condições de microgravidade, revelam que alguns desafios tecnológicos ainda persistem, como por exemplo: crescimento de cristais de grandes dimensões e com alta qualidade óptica e estrutural; eliminação e identificação de impurezas ativas do cristal; otimização de uma liga metálica para fabricação do contato ôhmico de baixo custo, uma vez que o mercúrio é altamente reativo com a maioria dos materiais utilizados em contatos elétricos, etc.

Considerando a natureza estratégica destes materiais, principalmente em dispositivos nucleares de uso militar, as publicações especializadas encontradas sempre deixam abertas lacunas importantes quando referem-se ao processo de preparação destes cristais. Na parte inicial deste trabalho, efetuamos uma breve revisão dos principais trabalhos já publicados.

Os objetivos principais desta dissertação são o desenvolvimento de uma metodologia para a preparação dos cristais de α -HgI₂, PbI₂ e PbI₂ dopado com HgI₂ e a sua caracterização elétrica, estrutural e óptica. Os cristais de PbI₂ : HgI₂ foram, pela primeira vez, preparados e o limite de solubilidade determinado.

Uma consequência importante deste trabalho foi o domínio da tecnologia de preparação destes materiais, o que possibilitou ao Grupo de Crescimento de Cristais,

IFSC, USP, firmar convênios de cooperação científica com instituição nacional (INPE/SP) e internacional (Universidade de Montevidéu, Uruguai). Além dos pesquisadores envolvidos nestas instituições, o prosseguimento deste trabalho já encontra-se em andamento no GCC, com uma bolsista de mestrado.

2 - HgI₂ e PbI₂: Uma breve revisão

2.1 - Purificação dos materiais

- HgI₂

Vários métodos foram aplicados à purificação do iodeto de mercúrio. Os mais importantes são:

- *sublimação em vácuo*: consiste na sublimação do material de partida em condições de vácuo dinâmico ou estático, separando o HgI₂ das impurezas que possuem pressão de vapor mais baixa;

- *refinamento por zona*: consiste em fundir parte do material e ao mesmo tempo realizar uma translação da região fundida por toda a sua extensão, segregando as impurezas para a sua extremidade final.

- *recristalização*: consiste na precipitação do HgI₂, dissolvido em dimetil sulfóxido DMSO mais metanol CH₃OH. Como as impurezas, geralmente, têm uma solubilidade relativamente grande nessa solução, é possível uma boa eficiência de purificação.

- *eletrólise*: aplicação de eletrólise em uma solução de HgI₂-DMSO-CH₃OH, utilizando-se Hg como anodo e um cilindro de grafite como catodo. Íons de [HgI₃]⁻ são descarregados no anodo e o HgI₂ redissolve na solução. No catodo ocorre uma descarga

de $[HgI]^+$ e uma mistura de Hg_2I_2 com Hg é precipitada. Embora as impurezas metálicas não possam ser depositadas diretamente no catodo, elas migram nesta direção e são recolhidas em um compartimento catódico, junto a este.

- *aquecimento da fase líquida por um longo período*: consiste no aquecimento do iodeto de mercúrio fundido, dentro de uma ampola evacuada e selada, utilizando-se temperaturas da ordem de $350^{\circ}C$ por períodos de dois dias a uma semana. Este processo é utilizado para a decomposição de hidrocarbonetos.

Dentre estes métodos, o de sublimação em vácuo é o mais poderoso⁴ e o mais utilizado na eliminação das impurezas que possuem pressão de vapor mais baixa que a do iodeto de mercúrio. Isto porém não ocorre com alguns hidrocarbonetos. Na *tabela 1*

Tabela 1 - Análise semi-quantitativa do HgI_2 antes e depois da purificação e depois do crescimento. Concentrações em ppm⁴.

Elemento	material de partida	Refinamento por zona 50 ciclos	Sublimação 10 ciclos	Sublimação 30 ciclos	Crescimento por vapor sob vácuo dinâmico	Crescimento por solução (material purificado)	Crescimento por solução (material não purificado)
Mg	0.8	< 0.1	0.7	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.6
Si	8.0	6.0	6.0	< 4.0	< 4.0	< 4.0	8.0
Cu	0.9	0.6	0.5	0.4	0.4	0.6	0.8
Ca	6.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	4.0
Fe	8.0	28.0	< 7.0	< 7.0	< 7.0	< 7.0	< 7.0
C	3600	4000	300	100	100	200	2500
Na	6.0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
K	13.0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B	10.0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Al	8.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pb	1.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd = não detectado

mostramos os resultados de uma análise de espectroscopia de massa semi-quantitativa do iodeto de mercúrio antes e depois da purificação e também depois do crescimento.

Schieber et al⁴, em 1974, realizou sublimação do HgI_2 em ampolas de pyrex evacuadas e seladas em alto vácuo (10^{-5} torr). O intervalo de temperatura usado no material fonte foi de 135-200 °C e de 30-120 °C na zona de deposição. Como o grau de pureza após um ciclo de sublimação não foi o suficiente, mais de três ciclos foram realizados. Originalmente, apenas carbono amorfo era apontado como a principal impureza após este processo de purificação. Um tubo longo era utilizado como ampola, onde a parte que continha o resíduo (impurezas) era selada após cada ciclo. Este método não pode ser considerado completamente eficiente devido à presença de hidrocarbonetos voláteis (ex: CH_4 , C_4H_9) no material. Historicamente, o primeiro trabalho a discutir a dificuldade de remover os hidrocarbonetos por sublimação foi o de Scholz, em 1976.¹

A eficiência do processo de sublimação na eliminação de impurezas inorgânicas foi discutida por Nicolau, em 1983⁶, utilizando a razão das pressões de vapor $P_{\text{imp}}:P_{\text{HgI}_2}$ na temperatura de sublimação. Através de análise de “Spark Source Mass Spectrograph” (SSMS), ele verificou que a eficiência era, na realidade, menor que o esperado teoricamente. Isto ocorreu porque muitas impurezas formaram complexos de iodetos com o HgI_2 , tendo estes complexos pressão de vapor comparável à do iodeto de mercúrio na temperatura de sublimação.

Ainda 1983, Lamonds⁷ introduziu na EG&G Inc., Santa Barbara, CA, USA, a sublimação sob vácuo dinâmico como método para purificação do HgI_2 . A eliminação de impurezas na forma de hidrocarbonetos através desta técnica é mais vantajosa, porém

ocorre o desvio da estequiometria do HgI_2 , pela perda do iodo.⁸ Para compensar as perdas de iodo, Zheng-Hui Li et al. em 1995, realizaram um processo de purificação que consistia na recristalização de HgI_2 na presença de iodo livre. A metodologia adotada por eles consistia na destilação do material sob vácuo dinâmico e, posteriormente, na sublimação repetida do composto em ampola fechada⁹. Schieber et al. também em 1995¹⁰, desenvolveram uma metodologia de purificação baseada em três etapas: (1) ciclos de sublimação em tubos fechados; (2) fusão do material e (3) sublimação em tubo aberto. O resultado alcançado por Schieber foi a eliminação dos compostos hidrocarbonetos e das impurezas inorgânicas que atuam ativamente no HgI_2 .

b - Purificação do PbI_2

O iodeto de chumbo funde congruentemente a 402 °C e a técnica de refinamento por zona é a mais utilizada para a sua purificação. Neste caso, as impurezas com coeficiente de segregação efetivo menor que um são transportadas em cada passo de purificação para a extremidade final do lingote cristalino; que é cortada e descartada.

Na literatura encontramos diversos trabalhos de purificação do PbI_2 , em que a variação entre eles está, principalmente, associada ao número de passos (12-20⁵⁻¹¹, 50-70¹², 110¹³) de refinamento efetuado no lingote. Chaudhary et al⁵, em 1983, por exemplo, reportaram a presença de manchas negras na superfície do lingote de PbI_2 , após a realização de 6 a 8 passos de refinamento. Após 10 passos, observaram o aparecimento de uma linha demarcando a região inicial do cristal, começando a tornar-se transparente e a extremidade final ainda opaca. Eles conseguiram transportar as manchas negras para

a região final somente após 20 passos de refinamento e, deste modo, obter o restante do lingote transparente e brilhante.

Em 1986, Nigli et al¹¹ mediram a condutividade elétrica em função do comprimento de um cristal de 9 cm, que havia passado por 20 passos de purificação em um sistema de refinamento por zona. Os resultados por eles alcançados evidenciaram a presença de um perfil de concentração axial de uma impureza do tipo aceitadora, uma vez que a condutividade elétrica variou três ordens de grandeza da extremidade inicial à final.

Eckstein et al¹² (1992) efetuaram um estudo comparativo do grau de purificação que se pode experimentalmente atingir utilizando-se PbI_2 de diferentes processos de síntese como material de partida. Eles sintetizaram PbI_2 a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mais KI, denominado processo A; e $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mais KI, chamado de processo B. O terceiro material de partida foi o próprio iodeto de chumbo como adquirido no mercado (processo C). Em todos os materiais foram realizados de 50 a 70 passos de refinamento por zona. Os materiais dos processos B e C apresentaram impurezas que causavam irregularidades na fusão, observadas por análise térmica diferencial, DTA, e os lingotes obtidos apresentaram vários grãos. Por outro lado, do processo A foi possível obter cristais de até dois grãos somente. Eckstein et al observaram também que impurezas do tipo $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ eram as responsáveis pela aderência do cristal à parede da ampola. Eles resolveram este problema fundindo o PbI_2 em uma atmosfera gasosa de CH_2I_2 e CH_3I , de modo a diminuir a concentração de OH^- . A análise de espectroscopia de massa do material obtido no processo A, após o seu refinamento, está mostrada na *tabela 2*.

Tabela 2 - Impurezas presentes no PbI₂ purificado após o processo A de síntese¹²

Elemento	Parte inicial do cristal purificado	Parte opaca do cristal purificado - região final	Sujeira segregada para a parte final
Ag	-	8 ppm	40 ppm
Ca	1.2 ppm	1.3 ppm	2.5 ppm
Cu	-	0.5 ppm	8 ppm
Fe	-	-	100 ppm
Mg	1.6 ppm	1.7 ppm	9 ppm
Si	10 ppm	17 ppm	120 ppm

2.2 - Crescimento dos monocristais

- Iodeto de mercúrio na fase alfa (α - HgI₂)

O primeiro grande cristal de iodeto de mercúrio na fase alfa (50 g), foi crescido por Scholz em 1974¹⁴, utilizando-se o método TOM (Temperature Oscilation Method). Esse método é uma variação do PVT (Physical Vapour Transport), e consiste na oscilação periódica da supersaturação, que gera uma inversão na taxa de crescimento. Deste modo, é possível controlar o processo de nucleação, uma vez que pequenos núcleos podem ser eliminados na inversão da supersaturação, até que reste somente o núcleo desejado para o crescimento.

Schieber et al¹⁵, da EG&G em 1976, mostraram que a oscilação da temperatura na região de nucleação é o melhor parâmetro para o controle do número de núcleos e, conseqüentemente, da seleção da semente. Por outro lado, a oscilação da temperatura na região do material fonte é o melhor parâmetro de ajuste para o crescimento do

monocristal. As altas taxas de crescimento obtidas com esse método fez com que na década de 70 ele fosse o mais utilizado no crescimento de α -HgI₂. No entanto, a qualidade estrutural dos cristais era somente razoável e, além disso, não era possível obter a taxa de crescimento em função da supersaturação, temperatura e tempo. Estas investigações foram realizadas somente na década de 80, utilizando-se o método de fluxo forçado. Em 1981, Omaly et al¹⁶ mediram a velocidade de crescimento da face (001) com a supersaturação e encontraram uma boa concordância com o modelo em espiral de Burton, Cabrera e Frank¹⁷.

Apesar da impossibilidade do estudo dos parâmetros de crescimento em função da supersaturação, o método TOM, original de Scholz e desenvolvido adicionalmente por Schieber et al, tornou possível a produção de grandes cristais por fase vapor e despertou o interesse em realização de experimentos no espaço. A necessidade de entender os mecanismos de formação de defeitos e, naturalmente, obter cristais de ótima qualidade estrutural para o desenvolvimento de detetores e espectrômetros de raios - X e γ levaram as agências espaciais, European Spatial Agency (ESA) e North American Spatial Agency (NASA) a desenvolver programas de pesquisa de preparação dos cristais de α -HgI₂. As duas agências adotaram dois caminhos diferentes para a realização das pesquisas em condições de microgravidade.

Para as missões Spacelab da ESA, foi utilizada uma técnica simples de crescimento, proposta por Belout em 1975, usando ampola cilíndrica em um forno opaco de duas zonas.¹ Este experimento concentrou-se principalmente no controle da nucleação, que era a principal dificuldade em um forno opaco. A NASA, percebendo a

grande importância do crescimento por vapor na preparação de materiais eletrônicos no espaço, aceitou a proposta de van der Berg e Schnepple¹⁸, em 1989; e financiou um forno transparente, de qualidade superior ao da ESA e que permitia o controle dos parâmetros experimentais. Como a semente foi preparada em Terra, este experimento foi concentrado principalmente no aumento da perfeição do cristal durante o processo de crescimento, para isso foi utilizado o monitoramento do experimento por um vídeo que, por sua vez, estava ligado com a Terra. Em 1990, Piechotka e Kaldis¹⁹, de Zurique, prepararam um forno também transparente para o crescimento de HgI_2 na estação orbital Eureka, da ESA. Este forno foi otimizado em relação ao desenvolvido pela EG&G para melhorar a estabilidade da temperatura, a imagem obtida do crescimento e conseguir o controle dos gradientes de temperatura axial e radial. Neste equipamento, o contato térmico do dedo-frio com o pedestal foi melhorado. Além disso, um recipiente de plástico contendo metal líquido, presente na ponta do dedo-frio, permitia a variação da área de contato com o pedestal através da variação de pressão aplicada. Deste modo, a eficiência do resfriamento era mantida mesmo em cristais com vários centímetros de dimensão.

A oscilação periódica do gradiente de temperatura dos fornos é raramente utilizada neste momento, pois o desenvolvimento dos sistemas de controle dos fornos tornou possível o crescimento de monocristais por PVT, através de pequenas sementes, num gradiente de temperatura estático com pouca chance de nucleação adicional.⁷ Em 1991, Piechotka et al utilizaram um feixe de laser de argônio para eliminar núcleos parasitas gerados por perturbações randômicas durante o crescimento.²⁰

- Iodeto de chumbo - PbI_2

O método mais utilizado atualmente no crescimento de PbI_2 é a fusão, através das técnicas de Bridgman e zona flutuante, porém também podem ser encontrados relatos de crescimento por solução, gel e fase vapor.

Forty ²¹, em 1960, obteve cristais crescidos por solução para observar a sua decomposição. No final da década de 60 começaram as investigações da presença de politipismo (arranjos diferentes dos átomos na rede cristalina) em PbI_2 . Em 1970, Agrawal et al ²² reportaram a presença de politipos 4H, 12R, 10H, 14H e 20H em cristais crescidos em meio gel, ainda que na maioria dos cristais predominasse o politipo 2H. Lévy et al ²³, em 1974, estudaram a fotoluminescência em PbI_2 de politipos 2H e 4H. Os resultados obtidos mostraram que a linha mais intensa dos excitons estava localizada em 2.4925 eV para o politipo 2H e em 2.5025 eV para o 4H. Ainda no estudo de politipos, Chaudhary et al ⁵ mostraram, em 1983, que em cristais crescidos por fusão, o politipo mais estável à temperatura ambiente é o 2H, enquanto que o 12R é o mais estável a altas temperaturas. Observaram também que as impurezas são responsáveis pela formação de politipos 4H e estas impurezas podem causar transformações de politipos mesmo à temperatura ambiente.

Em 1993, Eckstein et al ²⁴ reportaram o primeiro crescimento de grandes cristais (7 cm^3) por fase vapor. Porém este crescimento foi realizado a temperaturas maiores que a do ponto de fusão do PbI_2 , devido aos baixos valores de pressão de vapor do PbI_2 .

George et al¹³ mostraram, em 1994, através de microscopia de força atômica sobre a superfície clivada de cristais crescidos por fusão, que o PbI_2 é significativamente mais estável que o iodeto de mercúrio, em condições ambientes.

2.3 - Características do $\alpha\text{-HgI}_2$ e PbI_2

- Iodeto de mercúrio

O iodeto de mercúrio na sua fase alfa possui estrutura tetragonal e pertence ao grupo espacial $P4_2nmc$. Essa estrutura é em camadas e na direção c a sequência dos átomos é I-Hg-I para cada cadeia, *figura 1*. As ligações são covalentes entre os átomos no plano (Hg-I), e do tipo van der Waals entre as camadas (I-I). Por serem essas ligações

Figura 1 - Cella unitária e estrutura cristalina do HgI_2 tetragonal^{25,26}.

muito fracas, o cristal cliva facilmente no plano perpendicular ao eixo c. A distância Hg-I é de 2.783 Å e a menor distância I-I é de 4.142 Å. A cela unitária do α -HgI₂ é mostrada na *figura 1* e contém duas moléculas de iodeto de mercúrio. Dois átomos de Hg são localizados nas posições (0,0,0) e ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) e quatro átomos de I nas posições (0, $\frac{1}{2}$, u), ($\frac{1}{2}$, 0, u), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}+u$) e ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}-u$) com u=1.74Å. Um átomo de mercúrio cercado por quatro de iodo formam a unidade de coordenação.

Figura 2 - Diagrama de fases do sistema Hg-I, proposto por Dworsky e Komarek e suplementado por Piechotka e Kaldis.²⁵

O diagrama de fases do iodeto de mercúrio está mostrado na *figura 2*. A fase alfa, estável na temperatura ambiente, é caracterizada pela coloração vermelha, correspondente à energia proibida (2.1 eV) à temperatura ambiente. Em 131.2 °C, ocorre uma transição de fase estrutural do material de tetragonal para ortorrômbica (fase $\alpha \rightarrow$ fase β). Essa transição de fase estrutural pode ser percebida através da mudança na coloração do HgI_2 de vermelho para o amarelo. Outras fase existentes são as modificações χ' (branca) e w'' (branca-amarelada)²⁵, que são obtidas resfriando bruscamente a fase β à temperatura do nitrogênio líquido e, em seguida, aquecendo lentamente. Uma outra fase do $\alpha\text{-HgI}_2$ de cor laranja, pode ser obtida através de crescimento por solução, usando-se acetona ou 2-cloretanol. Esta fase, com estrutura cristalina semelhante à fase alfa, é metaestável à temperatura ambiente.

A variedade das modificações estruturais do iodeto de mercúrio deve ser levada em consideração nos processos de cristalização desse material. Por exemplo, o aparecimento da fase amarela e, às vezes, da fase laranja concorrendo com a fase vermelha é uma das dificuldades durante a nucleação do $\alpha\text{-HgI}_2$ a partir da fase vapor. Na mudança de fase $\beta \rightarrow \alpha$ o material perde a qualidade óptica e estrutural.

O iodeto de mercúrio possui ponto de fusão congruente à 256.7°C, mas devido à transição de fase estrutural e à sua alta pressão de vapor é impossível obtê-lo por técnicas de fusão. A dependência da pressão de vapor com a temperatura é mostrada na *figura 3*. A presença de um ponto eutético no diagrama de fases permite a verificação da existência de excesso de I_2 no material.

Figura 3 - Dependência da pressão de vapor com a temperatura para o mercúrio (curva a) e para o HgI₂ (curva b, não calibrada, e curva c).²⁷

As principais propriedades físicas do iodeto de mercúrio estão resumidas na *tabela 3*. No entanto, a alta reatividade do iodeto de mercúrio com outros metais torna difícil a realização de medidas de suas principais propriedades, devido à limitação existentes quanto aos materiais que irão compor o porta-amostra, equipamentos e contatos elétrico e mecânico.

Tabela 3 - Propriedades físicas do iodeto de mercúrio.²⁶

Propriedades	HgI ₂
Estrutura cristalina	α - tetragonal - simetria: P4 ₂ nmc β - ortorrômbica - simetria: Cmc ₂ i
Parâmetros de rede	<div><div>tetragonal</div><div>ortorrômbica</div><div>a = b= 4,361 Å</div><div>a = 4,702 Å</div><div>c = 12,450 Å</div><div>b = 7,432 Å</div><div>c = 13,872 Å</div></div>
Peso molecular	454,45 g/mol
Ponto de fusão	256,7 °C
Dilatação térmica	$\alpha_c = 6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Densidade	6,3 g/cm ³
Constante dielétrica	$\epsilon_{\parallel}/c \approx 3,3$ $\epsilon_{\perp}/c \approx 8,3$
Energia da banda proibida (300 K)	2,1 eV
Condutividade elétrica (300 K)	$\sim 10^{-13} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Átomos por cela unitária	6
Mobilidade dos elétrons (300 K)	$\mu_{e\parallel} = 100 (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$ $\mu_{e\perp} = 65 (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$
Mobilidade dos buracos (300 K)	$\mu_{h\parallel} = 4 (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$

- Iodeto de chumbo

O iodeto de chumbo cristaliza em uma estrutura hexagonal, em camadas de Pb e I na direção perpendicular ao eixo c, e normalmente com a seguinte seqüência de átomos: I-Pb-I-I-Pb-I. Essa seqüência é a mais comum⁵ e é chamada politipo 2H, *figura 4*. Na presença de grandes quantidades de impurezas ou em altas temperaturas, a seqüência das cadeias pode mudar, sem afetar a estrutura hexagonal do material. Assim, uma outra seqüência que pode ocorrer no PbI₂ é a chamada 4H ^{5,22}, que consiste na seguinte sucessão: I-Pb-I I-Pb-I, *figura 4*. A estrutura do PbI₂ é sempre formada por

sucessões de camadas I-Pb-I. O número presente na nomenclatura do politipo é referente ao número de cadeias de iodo, assim o politipo 2H consiste na sucessão de uma camada completa, o 4H, na sucessão de duas camadas completas e assim por diante. A letra refere-se à estrutura em si, H para hexagonal e R para romboédrica.

Figura 4 - Estrutura cristalina do PbI_2 - 2H e 4H.

As ligações entre os átomos das cadeias são iônicas e entre as camadas, semelhante ao HgI_2 , são do tipo van der Waals, permitindo uma fácil clivagem em planos perpendiculares ao eixo c.

A pressão de vapor do iodeto de chumbo, quando comparada à do iodeto de mercúrio, é muito baixa. Para atingir a pressão de vapor do HgI_2 à temperatura de 110 °C, o PbI_2 deveria estar em temperaturas em torno do seu ponto de fusão (402 °C). Desse modo, o crescimento de PbI_2 por fusão torna-se mais fácil e viável do que a partir da fase vapor.

O PbI_2 possui coloração amarelada, devido a sua banda proibida (2.3 eV) e suas principais propriedades físicas estão resumidas na *tabela 4*.

Tabela 4 - Propriedades físicas do iodeto de chumbo.²⁶

Propriedades	HgI_2
Estrutura cristalina	hexagonal - simetria: P_3ml
Parâmetros de rede	$a = b = 4,557 \text{ \AA}$ $c = 6,979 \text{ \AA}$
Peso molecular	461,05 g/mol
Ponto de fusão	402 °C
Dilatação térmica	$\alpha_c = 2,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_a = 3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Densidade	6,16 g/cm ³
Constante dielétrica	$\epsilon_0/c \approx 6,2$ $\epsilon_\infty/c \approx 6,2$
Energia da banda proibida (300 K)	2,3 eV
Condutividade elétrica (300 K)	$\sim 10^{-12} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Átomos por cela unitária	3
Mobilidade dos elétrons (300 K)	$\mu_{e//} = 8 (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$
Mobilidade dos buracos (300 K)	$\mu_{h//} = 2 (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$

3. Experimental

3.1 Purificação do iodeto de mercúrio

O sucesso do crescimento de grandes monocristais de $\alpha\text{-HgI}_2$ de alta qualidade óptica e estrutural, para o propósito de confecção de detectores de radiação ionizante, é fortemente dependente da qualidade e da purificação do material de partida. Os materiais utilizados para o crescimento dos cristais de $\alpha\text{-HgI}_2$ foram provenientes da Fluka Chemika, com grau de pureza 2N (> 99.0%), e da Aldrich Chemical Co., de pureza 5N (99.999%).

O processo empregado para purificar estes materiais de partida envolveu a técnica de sublimação repetida. Nesta técnica, o material é colocado dentro de uma ampola de vidro, de geometria específica, e fechada em condições de alto vácuo. Submetida a um gradiente de temperatura, o material pode ser sublimado várias vezes. A metodologia desenvolvida para o uso desta técnica em nossos laboratórios pode ser dividida em três etapas principais: preparação da ampola e limpeza; tratamento térmico do material sob condições de vácuo dinâmico; e o processo de sublimação propriamente dito.

Inicialmente, a ampola de vidro foi submetida ao seguinte processo de limpeza: desengraxe com solução dealconox 3%, lavagem com água destilada, limpeza química com solução de HF e HNO₃, na razão 1:1 em volume, por um tempo

de aproximadamente 5 minutos; e, novamente, lavagem com água destilada. Após esta etapa, a ampola foi submetida a um tratamento em alto vácuo (10^{-5} Torr), em temperaturas de 200 - 300 °C por um período de 6 - 8 horas, para eliminar possíveis resíduos do processo de limpeza anterior e impurezas adsorvidas na parede da ampola. Concluída a etapa de limpeza, a ampola era carregada e o material submetido a um tratamento em alto vácuo (10^{-5} Torr), com aquecimento periódico até a temperatura de 130 °C aproximadamente. Nesta etapa, principalmente, vapores de água e gases adsorvidos no material de partida são eliminados. Nas ampolas em que esta última etapa foi omitida, ocorreu a condensação de água no processo de sublimação, *tabela 5*. Finalmente, a ampola foi selada e submetida a uma grande diferença de temperatura para a realização do processo de sublimação, com $\frac{3}{4}$ de seu comprimento dentro de um forno resistivo e o restante à temperatura ambiente.

Nestes experimentos, foram utilizados dois tipos de ampola: formato cilíndrico com base reta, *figura 5*; e formato cilíndrico com bulbos nas extremidades, *figura 6*. Este segundo tipo possibilita mais de um ciclo de purificação, na mesma ampola, economizando tempo e material. Para a repetição de um ciclo de sublimação realizado em ampolas com base reta, era necessária a confecção e limpeza de uma nova ampola, que era carregada com o material sublimado do primeiro ciclo, enquanto que nas ampolas com bulbos tornava-se necessário somente separar estes da sua extremidade. Esse processo foi realizado rapidamente e sem perda das condições de vácuo que envolvem o material de partida.

Os resultados dos processos de purificação estão na *tabela 5*, juntamente com as características dos experimentos, *figuras 5 e 6*.

Tabela 5 - Processo de purificação do iodeto de mercúrio

Ampolas	Ciclos	Massa de HgI_2 (g)	Pureza de partida	ΔT (°C)	Resultados
P1	1	37.0	> 99%	130	resíduo negro e vapor de H_2O
P2	2	15.0	> 99%	135	pouca quantidade de resíduo negro
P3	1	16.0	> 99%	135	resíduo negro e vapor de H_2O
P4	3	14.5	> 99%	135	sem resíduo
P5	2	15.0	99.999%	135	sem resíduo
P6	3	16.0	99.999%	170	sem resíduo
P7	3	15.0	99.999%	145	sem resíduo
P8	3	11.6	99%	120	sem resíduo
P9	3	15.0	99%	130	sem resíduo

ΔT = diferença de temperatura entre as duas regiões extremas da ampola.

Após um período médio de 70 horas, todo o HgI_2 é transportado de uma região que está à temperatura de aproximadamente 150 °C para uma região à temperatura ambiente, e um resíduo (negro nas ampolas com material 2N e cinza nas ampolas com material 5N) separa-se do material. A cada ciclo de purificação subsequente, a quantidade deste resíduo diminui drasticamente, possibilitando a sua eliminação. Uma análise deste resíduo, bem como das impurezas ainda presentes em nosso material, não foi possível de ser realizada durante a realização deste trabalho e é uma das sugestões para trabalhos futuros.

Figura 5 - Resultado obtido após um ciclo do processo de purificação (P2) realizado em ampola com base reta. Note a quantidade de resíduo negro que permanece junto com o material de partida na base da ampola.

Figura 6 - Resultado de um experimento (P4) de purificação após um ciclo de sublimação. Note a quantidade de resíduo negro que permanece no bulbo da ampola.

O iodeto de mercúrio, livre dos resíduos macroscópicos, foi então colocado em uma ampola, previamente limpa, especificamente preparada para o crescimento do cristal, e selado em condições de alto vácuo (10^{-5} Torr). Nas ampolas contendo material proveniente da Aldrich Chemical Co. (5N) observou-se o surgimento de um filme fino, de coloração esbranquiçada, que condensava primeiro que o iodeto de mercúrio. Este filme fino, provavelmente impurezas com pressão de vapor igual ou maior que a do HgI_2 facilitava a formação de vários núcleos durante o crescimento. Deste modo, com o material da Aldrich não conseguimos obter monocristais. Com o material proveniente da Fluka Chemika (2N) submetido à nossa técnica de purificação, não ocorreu o aparecimento de outras fases impuras e não tivemos problemas com o processo de nucleação. A razão de aspecto (altura/raio) em todas as nossas ampolas foi mantida igual a 5, seguindo a sugestão dos experimentos realizados por van den Berg¹. A alteração desta razão de aspecto modifica as condições de transporte de massa no interior da ampola e, conseqüentemente, afeta os parâmetros de crescimento do cristal.

3.2 - Crescimento do iodeto de mercúrio na fase alfa

3.2.i - O método “Physical Vapor Transport”- PVT

Cristalização por vapor é de grande importância na preparação de materiais semicondutores, isolantes e metais epitaxiais e policristalinos, assim como no crescimento de monocristais semicondutores volumétricos, para o desenvolvimento de novos dispositivos ativos, principalmente detetores.

Crescimento de monocristais volumétricos por vapor são geralmente realizados em sistemas fechados ou semi-fechados. Se a pressão de vapor do material

na temperatura desejada de crescimento é maior ou igual a 10^{-2} Torr, esse material pode ser crescido de maneira eficiente pelo método “Physical Vapor Transport”- PVT, que consiste, basicamente, de duas etapas: (1) sublimação do material fonte e (2) a condensação em uma região pré-estabelecida; a qual fica sujeita a uma força motora (supersaturação) que será a responsável pelo crescimento do cristal. Este método de crescimento é geralmente utilizado para a preparação de materiais que se decompõem antes de fundir ou que possuem transição de fase sólido-sólido em temperaturas abaixo da temperatura de fusão, como é o caso do iodeto de mercúrio, como visto no capítulo 2. A cristalização do material em uma temperatura abaixo da temperatura de transição garante uma maior qualidade cristalina. A força motora para o crescimento do cristal no método PVT é a supersaturação relativa do sistema, definida como:

$$\sigma = \frac{P(t_s) - P_e(t)}{P(t_s)}$$

onde $P(t_s)$ é a pressão de vapor do material na temperatura de sublimação, $P_e(t)$ a pressão de vapor de equilíbrio na região de condensação e t_s é a temperatura de sublimação.

Portanto, o parâmetro experimental importante que deve ser controlado é a temperatura nas regiões de sublimação e condensação. A determinação de um programa de abaixamento de temperatura na região de condensação é então essencial para manter a força motora para o crescimento do cristal. A *figura 7* ilustra um caso típico de alteração de temperatura num experimento por PVT.

No caso específico do HgI_2 a baixa condutividade térmica do cristal paralelo ao eixo cristalográfico c limita a velocidade de crescimento nesta direção, o

que dificulta a obtenção de grandes monocristais. Por outro lado, esta característica do material faz com que a face (001) seja bastante desenvolvida em seu hábito cristalino final e, conseqüentemente, facilita a clivagem de grandes amostras do material.

Figura 7 - Tamanho do cristal de α -HgI₂ em função do tempo. Os degraus na curva foram obtidos através de aumento e diminuição do resfriamento aparente.²⁵

3.2.ii - O equipamento desenvolvido

O método PVT é o mais comumente usado no crescimento do iodeto de mercúrio na fase alfa devido à alta pressão de vapor do material (10^{-1} Torr à temperatura de 120°C). Além disso, o iodeto de mercúrio possui uma transição de fase estrutural (fase α - fase β) à 131.2 °C, inviabilizando as técnicas de fusão para a preparação do monocristal. Como as propriedades que tornam este material interessante para aplicações em detectores ocorrem somente na fase α , e a transição de volta da fase β para a fase α é destrutiva⁸, ou seja, compromete a qualidade cristalina, é muito mais eficiente o crescimento deste material por sublimação em uma

temperatura abaixo de 131.2 °C. Monocristais de α -HgI₂ crescidos por PVT possuem melhor desempenho em detectores de radiação ionizante do que cristais crescidos por qualquer outro método, inclusive crescimento por solução ⁸.

O equipamento utilizado no crescimento dos cristais de α -HgI₂ foi totalmente desenvolvido durante a realização deste trabalho. Essencialmente um forno transparente com aquecimento resistivo e temperatura controlada em duas regiões distintas foi montado. A isolamento térmica usada foi o vácuo. Uma representação

Figura 8 - Representação esquemática do forno de crescimento de cristais a partir da fase vapor. a - saída para o controlador de temperatura 1, b - saída do termopar para monitoramento da temperatura do material fonte. c - sistema de vácuo, d - controlador de temperatura 2, e - câmera de vídeo CCD, f - monocristal, g - material fonte, h - monitor de vídeo.

esquemática do sistema é mostrada na *figura 8*. O perfil de temperatura deste forno foi medido no intervalo utilizado em todos os nossos experimentos de crescimento, e está mostrado na *figura 9*.

Figura 9 - Perfil de temperatura axial do forno de crescimento, sem ampola.

Um sistema para troca de calor, conhecido tecnicamente como dedo-frio, com temperatura controlada por um banho térmico, precisão de $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi levado em contato com a ampola de crescimento em uma região predeterminada em sua confecção. O gradiente de temperatura estabelecido nesta região é o responsável pela nucleação e, posteriormente, pelo crescimento do cristal. A ampola de crescimento é

posicionada de forma que a região tocada pelo dedo-frio localiza-se na altura em que o forno apresenta o maior valor de temperatura, garantindo, em toda a base da ampola, uma supersaturação apenas na região da ampola destinada à nucleação.

O forno de crescimento, localizado no laboratório de preparação de materiais a partir da fase vapor, desenvolvido por nós, é mostrado na *figura 10*.

Figura 10 - Forno de crescimento, desenvolvido para a realização deste trabalho.

Após vários testes e otimização do processo de crescimento, preparamos cristais de razoável tamanho, transparentes e com morfologia externa bem definida, mostrados nas *figuras 11 e 12*.

Figura 11 - Monocristal de iodeto de mercúrio (IM2), crescido pelo método PVT, numa ampola com razão de aspecto igual a 5. O plano de clivagem é perpendicular ao eixo cristalográfico c e está aproximadamente paralelo ao eixo da ampola.

Figura 12 - Amostras clivadas de monocristal de iodeto de mercúrio (IM6), crescidas em nosso equipamento.

Figura 13 - Dimensão do monocristal visto na *figura 10*, medida nas direções: $\bigcirc$ - paralela ao eixo da ampola, Δ - perpendicular ao eixo da ampola. ΔT representa o superresfriamento imposto durante o processo de crescimento

3.2.iii - Características do processo de crescimento

As dimensões dos cristais em função do tempo foi medida em duas distintas direções: paralelo (aproximadamente paralelo ao eixo cristalográfico c do cristal) e perpendicular ao eixo da ampola. A evolução das dimensões do cristal presente na *figura 11*, está mostrada na *figura 13*. A taxa de crescimento linear média no início do processo é muito elevada nas duas direções (aproximadamente $88 \mu\text{m/h}$), mostrando que o cristal apareceu em condições de alta supersaturação relativa, região I na *figura 13*. Por outro lado, na região II, para manter a taxa de crescimento constante ($21 \mu\text{m/h}$ e $20 \mu\text{m/h}$ nas direções paralela e perpendicular ao eixo da

ampola, respectivamente), a diferença de temperatura ($T_{\text{forno}} - T_{\text{dedo-frio}}$) foi aumentada a uma taxa média de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{dia}$ aproximadamente. Isto se fez necessário devido à baixa condutividade térmica do $\alpha\text{-HgI}_2$ (direção perpendicular ao eixo $c = 2 \text{ W/mK}$, direção paralela ao eixo $c = 0,4 \text{ W/mK}$)¹, que leva a uma diminuição da taxa de crescimento real. A região final do crescimento (região III) foi caracterizada por uma taxa de $63 \mu\text{m/h}$ no eixo perpendicular à ampola.

O desenvolvimento do cristal mostrado na *figura 12*, é visto na *figura 14*.

Figura 14 - Dimensão do cristal, *figura 12*, em função do tempo. A região I corresponde ao surgimento e crescimento do núcleo e a região II ao crescimento estável do cristal. Medidas realizadas no eixo paralelo ao eixo da ampola.

Novamente, temos a presença de duas regiões de crescimento estáveis bem definidas, região I (surgimento e desenvolvimento do núcleo) e II (crescimento do

cristal), com taxas de crescimento na direção paralela ao eixo da ampola iguais a 66 $\mu\text{m/h}$ e 28 $\mu\text{m/h}$, respectivamente. Esse valores são bem próximos dos obtidos no crescimento do cristal mostrado na *figura 13*.

A *figura 15* mostra os resultados de um experimento de crescimento em condições de menor supersaturação aparente. A região I representa a nucleação e crescimento do núcleo, caracterizada por uma taxa de 25 $\mu\text{m/h}$ e 33 $\mu\text{m/h}$ nas direções paralela e perpendicular ao eixo da ampola, respectivamente. A região mais estável de crescimento (região II) possui uma taxa média de crescimento de 5 $\mu\text{m/h}$

Figura 15 - Dimensão do cristal em função do tempo para um experimento em condições de baixa supersaturação aparente quando comparado com os outros. Medida nas direções: □ - paralela ao eixo da ampola e ○ - perpendicular ao eixo da ampola. Taxas aproximadas de variação da temperatura: 0.4°C/dia na região I e 0.5°C/dia na região II.

na direção paralela ao eixo da ampola e 9 $\mu\text{m/h}$ na direção perpendicular.

O baixo valor da condutividade térmica paralela ao eixo cristalográfico c , como já mencionamos é o que leva a uma pequena velocidade de crescimento real e à alteração da morfologia externa do cristal para uma definida condição de supersaturação relativa. A *figura 16* mostra, esquematicamente, a evolução do hábito cristalino com o tempo para uma condição de baixa supersaturação relativa. Em um de nossos experimentos de crescimento de cristal, mostrado na *figura 17*, obtivemos como resultado final um cristal geminado, preparado em condições de baixa supersaturação aparente, em que as faces tornaram-se arredondadas.

A necessidade de ajuste da supersaturação relativa durante o processo de crescimento do HgI_2 para obtenção de um cristal de qualidade óptica é o fator crítico na preparação deste material. Grandes alterações da supersaturação relativa, após uma condição de quase equilíbrio termodinâmico, levam à instabilidade na interface sólido/vapor e, em casos mais extremos, ao surgimento de núcleos nas faces do cristal, como mostrado na *figura 18*. É, portanto, importante salientar que o desenvolvimento de programas de ajuste das condições experimentais é fundamental para o sucesso do crescimento do iodeto de mercúrio de boa qualidade óptica e estrutural.

Figura 16 - Evolução do hábito cristalino do iodeto de mercúrio em condições de baixa supersaturação.¹

Figura 17 - Material obtido em experimento com baixa supersaturação efetiva.

Figura 18 - a) Núcleo sobre superfície do cristal em crescimento; b) Face do cristal evidenciando as “marcas” de evaporação do HgI_2 - condições de equilíbrio termodinâmico; c) Inclusão.

A fim de obtermos cristais com volume da ordem de cm^3 , ou seja, de dimensões superiores aos até então por nós obtidos, realizamos um experimento com a utilização de uma semente monocristalina com secção transversal quadrada perpendicular ao eixo c, dimensões de 5x5 mm e espessura da ordem de 1 mm, obtida através de um processo de clivagem de um monocristal crescido em nosso equipamento, cujo material fonte passou por três ciclos de purificação. Apesar de utilizarmos neste experimento uma supersaturação aparente menor do que as anteriores, observamos a formação de vários núcleos sobre a semente, resultando em um material policristalino. As taxas médias do crescimento com semente, na região estável foram de 20 $\mu\text{m/h}$ na direção paralela ao eixo da ampola e 57 $\mu\text{m/h}$ na direção perpendicular. Sendo o eixo c da semente alinhado com o eixo paralelo ao da ampola, a região de crescimento perpendicular ao eixo da ampola apresenta maior

condutividade térmica, como já visto, o que explica a maior taxa de crescimento nessa direção.

3.3 - Crescimento de iodeto de chumbo e iodeto de chumbo dopado com iodeto de mercúrio

3.3.i - O método Bridgman

O crescimento de cristais pelo método Bridgman foi desenvolvido por P.W. Bridgman em 1925. Este método consiste basicamente no resfriamento unidirecional da fase líquida pelo movimento da mesma através de um gradiente de temperatura.²⁸ Isto pode ser feito movimentando-se o cadinho (ou ampola) através do gradiente de temperatura ou o contrário, isto é, manter o cadinho estacionário e diminuir a temperatura, movimentando, deste modo, o gradiente de temperatura ao longo da fase líquida.

Em um forno estacionário, a parte superior é mantida entre 10 °C e 50 °C acima do ponto de fusão do material a ser cristalizado, e a cristalização ocorre na região intermediária. A região inferior é caracterizada por um abaixamento suave da temperatura, absorvendo o calor latente de solidificação e, ao mesmo tempo, tratando termicamente o cristal. Nossos experimentos de crescimento de cristais de PbI_2 e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ foram realizados utilizando o método Bridgman.

3.3.ii - Crescimento de PbI_2

Para o crescimento dos cristais de iodeto de chumbo, o material fonte foi selado em uma ampola de quartzo submetida previamente a um processo químico de

limpeza, como descrito anteriormente. Imediatamente após a limpeza química, a ampola foi tratada termicamente à 800 °C em condições de alto vácuo dinâmico. Após esta etapa, a ampola foi carregada com PbI_2 , proveniente da Alfa Aesar, com grau de pureza nominal igual a 5N (99.999%), e selada em alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ Torr). O equipamento utilizado para o crescimento dos cristais de PbI_2 e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ foi construído e caracterizado termicamente por Custódio em sua tese de doutoramento²⁹, desenvolvida nos laboratórios do GCC, IFSC, USP. Uma representação esquemática do equipamento está mostrada na *figura 19*.

Figura 19 - Esquema do equipamento para crescimento de cristais pelo método Bridgman. a- elementos de aquecimento, b- isolamento térmico, c- separação dos enrolamentos, d- sistema de abaixamento, e- suporte do cadinho (haste de quartzo), f- interface sólido-líquido, g- "t" de sustentação do cadinho soldado à ampola selada e h- cadinho com fundo cônico.²⁹

A região superior do forno é mantida a aproximadamente 50 °C acima do ponto de fusão do PbI_2 , como mostrado na *figura 20*. Utilizando um motor de corrente contínua com controle eletrônico, a haste de quartzo, contendo a ampola, é abaixada a uma velocidade de 3 mm/hora, movimentando-se através do forno. O gradiente de temperatura axial na região da interface de crescimento foi da ordem de 35 °C/cm.

Os cristais crescidos a partir de ampolas preparadas com material de partida na forma de pó 5N apresentaram uma grande quantidade de impurezas segregadas, resíduo escuro, em sua extremidade final. Em experimentos posteriores preparados com materiais previamente purificados, não foram observadas mais as impurezas macroscópicas, *figuras 21 e 22*.

Figura 20 - Perfil de temperatura axial medido durante o crescimento do PbI_2 .

Todos os cristais de PbI_2 preparados segundo nossa metodologia apresentaram bolhas somente em sua superfície externa, mas não ocorreu o molhamento do cristal na ampola. Deste modo, as impurezas OH^- citadas na literatura¹² como responsáveis pela adesão dos cristais de PbI_2 em ampolas de quartzo não estiveram presentes em nossos experimentos. Além disso, os resultados de caracterização óptica e elétrica, apresentados no próximo capítulo, possibilitam-nos assegurar que os cristais obtidos são de alta qualidade óptica e estrutural. Os cristais foram facilmente clivados perpendicularmente ao eixo cristalográfico c.

Figura 21 - Cristal de PbI_2 preparado a partir de matéria-prima sem purificação. Note a grande quantidade de impurezas na extremidade final do cristal.

Figura 22 - Cristal de PbI_2 cujo material fonte é um cristal de PbI_2 , sem impurezas visíveis.

3.3.iii - Crescimento de $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$

O processo de crescimento de iodeto de chumbo dopados com iodeto de mercúrio é similar ao crescimento dos cristais de PbI_2 . A ampola de quartzo, previamente limpa, é carregada com iodeto de chumbo, no formato de pó ou cristal já obtido, e com iodeto de mercúrio purificado pelo processo de sublimação repetida, já descrito anteriormente. O perfil de temperatura utilizado no forno é o mesmo do crescimento de cristais de PbI_2 , visto que só foram utilizadas baixas quantidades de HgI_2 .

Foram crescidos cristais de $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ para cinco concentrações nominais diferentes (50000 ppm, 5000 ppm, 1100 ppm, 680 ppm e 600 ppm; amostras ICM1, ICM2, ICM4, ICM5 e ICM3, respectivamente). Na maioria dos experimentos

observamos uma fase segregada do iodeto de mercúrio, tanto no interior do cristal, como mostrado na *figura 23*, como na superfície, *figura 24*. Isto ocorreu principalmente devido à diferença estrutural existente entre o PbI_2 e o HgI_2 . A segregação do HgI_2 é proporcional à concentração nominal, como pode ser visto nas *figuras 23 a 29*, em que se nota uma grande quantidade de segregação nas amostras com 50000 ppm e 5000 ppm de HgI_2 , e pouca quantidade nas amostras com 1100 ppm e 680 ppm de HgI_2 . Nenhuma fase segregada é visível na amostra com menor concentração nominal de iodeto de mercúrio (600 ppm). O limite de solubilidade do iodeto de mercúrio no iodeto de chumbo deve, portanto, ser em torno de 600 ppm.

Figura 23 - Parte interior da amostra $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ - ICM1 com composição nominal de 50000 ppm de iodeto de mercúrio. Note a presença de uma região retangular de coloração diferenciada no centro da parte final do cristal, mostrando a segregação de HgI_2 na amostra.

Figura 24 - Amostra $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ - ICM2 com composição nominal de 5000 ppm de iodeto de mercúrio. Note a presença de uma região vermelha mais intensa na região cônica da ampola, mostrando a segregação de HgI_2 na amostra.

Figura 25 - Superfície da amostra $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ - ICM1 clivada (concentração nominal = 50000 ppm). Note a grande quantidade de fase vermelha segregada, além da inclusão vista na *figura 24*.

Figura 26 - Superfície da amostra $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ - ICM2 clivada (concentração nominal = 5000 ppm).
Note a inclusão, além da fase vermelha segregada vista na *figura 25*.

Figura 27 - Superfície da amostra $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ - ICM4 clivada (concentração nominal = 1100 ppm).
Note a pouca quantidade de fase vermelha segregada.

Figura 28 - Superfície da amostra $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ - ICM5 clivada (concentração nominal = 680 ppm). Note a pouca quantidade de fase vermelha segregada.

Figura 29 - Superfície da amostra $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ - ICM3 clivada (concentração nominal = 600 ppm). Não há presença de fase segregada visível.

Figura 30 - Amostra clivada de cristal de PbI_2 puro (a) e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ (600 ppm) (b). Note a diferença na coloração entre as duas amostras.

Apesar da presença de fase vermelha segregada nas amostras com concentração nominal maior do que 600 ppm de HgI_2 , uma coloração avermelhada presente em todos os cristais dopados, mostrou que houve alguma incorporação de iodeto de mercúrio em todas as amostras. A diferença de cor entre os cristais puros e dopados pode ser vista na *figura 30*.

4 - Caracterização dos cristais

4.1 - Fotoluminescência

4.1.i - O processo de fotoluminescência

A excitação de um material semicondutor impõe ao sistema uma condição de não equilíbrio. Um elétron ocupando um estado de maior energia, do que ocuparia sob condições de equilíbrio, sofre uma transição a um estado vazio de menor energia. Toda ou a maior parte da diferença de energia entre os estados pode ser emitida como radiação eletromagnética. Este processo de emissão acopla uma banda estreita de elétrons termicamente excitados a uma banda estreita de estados vazios, e portanto produz um espectro estreito. Quando a excitação é óptica e a radiação emitida é luz o processo é chamado de fotoluminescência. Os processos físicos que caracterizam a fotoluminescência são:

Geração óptica: Os fótons incidentes sobre a superfície do material podem ter energia maior ou menor que a energia da banda proibida E_g do semicondutor. Quando esta energia é maior que E_g , ela é suficiente para excitar portadores da banda de valência à banda de condução. Esse processo é chamado absorção óptica e gera uma densidade excedente de elétrons e buracos. Se, por outro lado, a energia for menor que E_g , a transmissão dos fótons através do material ocorre sem absorção.

Difusão e relaxação: os elétrons e buracos difundem-se para fora do volume de absorção óptica por movimentação térmica.

Recombinação: Interação entre elétrons e buracos do material com emissão radiativa para retorno ao estado inicial. As recombinações mais importantes são:

Transição banda-banda: recombinação de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência sem a intermediação de outro processo, ocorrem a altas temperaturas ou em semicondutores altamente dopados.

Transição mediada por defeitos (impurezas): os portadores excitados são capturados por níveis de energia de defeitos (por exemplo, impurezas) existentes na região de energia proibida (gap).

Transição por recombinação de excitons: excitons são pares elétron-buraco que se mantêm ligados por forças elétricas em semicondutores suficientemente puros. Estes pares recombina-se emitindo radiação na forma de uma fina linha espectral. Na presença de impurezas, os excitons podem se ligar (excitons ligados) e, na recombinação, emitir uma linha espectral mais fina e de menor energia que a emitida pelos chamados excitons livres. Em geral, ambas as linhas (excitons livres e ligados) podem ser observadas nos materiais.

Medidas de fotoluminescência realizadas em amostras monocristalinas permitem conferir a sua qualidade estrutural e a sua pureza, uma vez que bandas de fotoluminescência com energia abaixo da energia da banda proibida são devidas a defeitos na rede e à presença de impurezas. As bandas existentes logo abaixo da energia da banda proibida são devidas a excitons livres e ligados.

4.1.ii- Medidas de fotoluminescência nos cristais de α -HgI₂

O procedimento experimental adotado para a realização das medidas de fotoluminescência, em todos os cristais preparados, consistiu da cuidadosa clivagem e limpeza das amostras, fixação destas com fita teflon num porta-amostra de cobre.

para evitar tensões mecânicas, uma vez que os materiais são frágeis e, finalmente, sua colocação num criostato de hélio de circuito fechado. Um monocromador de 0.5 m e resolução de 0.01 nm foi usado para as medidas de dispersão. A radiação emitida foi detectada por uma fotomultiplicadora que estava acoplada a um lock-in. Todas as medidas foram realizadas com baixa intensidade do laser, para evitarmos que as amostras ficassem sujeitas a elevações de temperatura.

Figura 31 - Medidas de fotoluminescência para três amostras de $\alpha\text{-HgI}_2$: a) semente - obtida no processo de purificação, b) IM1 - grão de material policristalino obtido pelo método PVT, após dois ciclos de purificação e c) IM2 - obtida pelo método PVT, após três ciclos de purificação. Temperatura de medição: 14 K. Medidas no plano perpendicular ao eixo c.

As medidas de fotoluminescência foram efetuadas em três amostras obtidas de maneira diferentes: semente obtida ao final do segundo ciclo do processo de purificação, grão de um material policristalino proveniente de um material fonte, que sofreu dois ciclos de purificação (IM1) e monocristal obtido de um material fonte em que foram realizados três ciclos de purificação (IM2). As duas últimas amostras foram obtidas pelo método PVT, no equipamento já descrito, e o resultado de fotoluminescência obtido pode ser visto na *figura 31*. Este resultado nos evidencia a dependência da qualidade cristalina com a pureza do material fonte e também com o controle do processo de preparação. A banda 1, presente em todas as amostras, é devida a excitons e é característica dos materiais semicondutores. A banda 2 é, geralmente, relacionada ao desvio de estequiometria⁸ e também está presente nas três amostras. Aparece intensa nas curvas a e b (semente e amostra IM1, ambas com material de partida com baixo grau de pureza) enquanto que em c sua intensidade é bastante reduzida. A amostra IM2 foi preparada com material de partida com grau de pureza superior às amostras das curvas a e b. A banda 3 é característica de defeitos na rede, que podem ser causados por impurezas ou deficiência no processo de crescimento, e aparece mais intensa na semente, pouco intensa na amostra IM1 e é inexistente na amostra IM2. O espectro obtido para a amostra IM2 revela um monocristal com ótima qualidade cristalina e baixa quantidade de impurezas, mostrando que a realização de três ciclos de purificação no material de partida e a obtenção e crescimento de somente um núcleo no equipamento de PVT desenvolvido é suficiente para a geração de monocristais com boa qualidade.

Figura 32 - Energia dos excitons para o iodeto de mercúrio. Campo elétrico aplicado paralelo e à 45° do eixo c. Amostra IM2.

Na *figura 32* mostramos o espectro de uma amostra de boa qualidade no intervalo de energia dos excitons. No espectro b a única linha tem natureza intrínseca (excitons livres) e depende da orientação do vetor campo elétrico da excitação em relação ao eixo cristalográfico c do cristal. Colocando-se a orientação do campo elétrico à 45° do eixo c, a única linha se divide em réplicas dos fônons. A resolução do espectro e a largura de linha fina (3meV) é uma forte evidência da boa qualidade estrutural das amostras.

4.1.iii - Medidas de fotoluminescência nos cristais de PbI_2

Os resultados das medidas de fotoluminescência em cristais de iodeto de chumbo podem ser vistos na *figura 33*. Os cristais foram obtidos pelo método Bridgman através do material fonte pó e do material obtido através de recristalização. A banda 1 é devida a excitons e a banda 2 foi associada a defeitos presentes na rede. A comparação entre os espectros do cristal cujo material fonte era a matéria-prima como adquirida (IC1) e do cristal que sofreu um processo de purificação (IC2) mostra a superior qualidade cristalina do segundo em relação ao primeiro.

Figura 33 - Espectro de fotoluminescência para duas amostras de PbI_2 : IC1 - matéria-prima como material fonte e IC2 - cristal sem impurezas visíveis como material fonte. Medidas no plano perpendicular ao eixo c.

Na *figura 34* mostramos espectros de fotoluminescência em quatro pontos diferentes ao longo do comprimento da amostra IC3, retirada de um cristal cujo material fonte era a matéria-prima como adquirida. Quando comparamos a intensidade da banda 2 em relação à 1 verificamos que o cristal é homogêneo, apesar de sua baixa qualidade cristalina.

Figura 34 - Espectros de luminescência da amostra IC3, obtidos em quatro pontos diferentes ao longo do comprimento do cristal (plano perpendicular ao eixo c).

4.1.iv - Medidas de fotoluminescência nos cristais de $\text{PbI}_2:\text{HgI}_2$

Os espectros de fotoluminescência dos cristais de $\text{PbI}_2:\text{HgI}_2$, quando comparados com o espectro de uma amostra de iodeto de mercúrio, mostraram somente um pequeno deslocamento do máximo da banda devida aos excitons (banda 1), *figura 35*.

Figura 35 - Espectros de fotoluminescência medidos em amostras $\text{PbI}_2:\text{HgI}_2$. ICM1(50000 ppm), ICM2 (5000 ppm) e ICM3 (600 ppm), comparados com medidas de iodeto de chumbo puro.

Apesar dos cristais alterarem sua coloração para o vermelho do HgI_2 , *figura 30*, esta não foi detectada nos espectros de fotoluminescência. Ao contrário, nota-se uma mudança na energia do exciton em direção a maiores energias, em relação ao PbI_2 puro. A linha mais forte dos excitons observada no PbI_2 puro, localizada em 2,493 eV é característica do politipo 2H ,enquanto que a linha mais forte dos excitons observada nos cristais dopados, em 2.504 eV, *figura 36*, é característica do politipo 4H do iodeto de chumbo^{23,33}. Isto indica que a introdução do iodeto de mercúrio na rede do PbI_2 gerou uma transição do politipo 2H para o 4H na estrutura do PbI_2 . A redução da intensidade de emissão dos excitons e a alta intensidade da banda 2 em relação à banda 1 indica a deteriorização da qualidade cristalina do $\text{PbI}_2:\text{HgI}_2$.

Figura 36 - Energia dos excitons para o PbI_2 puro e dopado com HgI_2 .

4.2 - Condutividade Elétrica

O comportamento típico da condutividade elétrica de materiais semicondutores em função da temperatura, pode ser separado em três regiões: intrínseca, mista e extrínseca, *figura 37*.

Figura 37 - Comportamento da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para um semicondutor³⁰.

Para baixas temperaturas a condutividade é devida à ionização de impurezas, e cai com a diminuição da temperatura. Numa região considerada intermediária, mista, a condutividade varia pouco com a temperatura e é devida tanto a portadores intrínsecos como impurezas. Para altas temperaturas chamamos região intrínseca, pois a condução se deve a portadores intrínsecos, e o aumento de temperatura

ocasiona aumento de condutividade. Nesta região o número de portadores intrínsecos é muito maior que o número de portadores devido a impurezas. Este número, neste caso, varia exponencialmente com a energia proibida e o inverso da temperatura. Como a condutividade elétrica é proporcional ao número de portadores, podemos escrever:³¹

$$\sigma \approx e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

onde σ é a condutividade elétrica, E_g é a largura da banda proibida do semiconductor, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

Com o objetivo de encontrar um melhor contato ôhmico para a realização das nossas medidas, contatos com vários materiais foram testados em amostras de α -HgI₂ e PbI₂, como índio, ouro, carbono e prata sem sucesso, devido à alta reatividade do mercúrio e do chumbo com estes materiais. A solução encontrada foi contatos mecânicos, com discos de latão, exercendo pequena pressão sobre as amostras. Estes contatos apresentaram caráter ôhmico na região medida.

As medidas de condutividade em função da temperatura para as amostras de HgI₂, PbI₂ e PbI₂:HgI₂ foram realizadas num equipamento do Grupo de Polímeros - IFSC - USP, que consistia de uma fonte de tensão DC, para a aplicação do campo elétrico; um eletrômetro para a leitura da corrente que passa pelo circuito da amostra; uma estufa envolvendo a região com a amostra, com temperatura controlada por um controlador PID e um microcomputador para a aquisição dos dados (corrente elétrica em função da temperatura). Além do controle da temperatura, a estufa envolvendo a amostra impedia a entrada de luz no sistema. Deste modo, os valores de

condutividade obtidos não levavam em conta efeitos de fotocondutividade.

4.2.i - Condutividade elétrica do $\alpha\text{-HgI}_2$

Medidas de condutividade elétrica no escuro foram feitas em amostras de iodeto de mercúrio clivadas e com espessura da ordem de 1 mm. Uma curva $V \times I$ típica, evidenciando o caráter ôhmico do contato utilizado pode ser vista na *figura 38*. O valor da condutividade à temperatura ambiente encontrado para o $\alpha\text{-HgI}_2$ foi de aproximadamente $10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, em ótima concordância com valores encontrados na literatura.²⁶

Figura 38 - Tensão versus corrente elétrica para uma amostra de iodeto de mercúrio. A linha vermelha é um guia para os olhos, evidenciando o caráter ôhmico do contato.

Figura 39 - Condutividade elétrica no escuro em função da temperatura para o iodeto de mercúrio.

Aplicando-se um campo elétrico d.c. de aproximadamente 7×10^3 V/cm, medimos a variação da condutividade elétrica no escuro do iodeto de mercúrio em função da temperatura como mostrado na *figura 39*. Quando analisamos o logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura, *figura 40*, observamos que esta relação apresenta o comportamento típico de um semicondutor. A ausência de picos de condutividade mostra que não há nenhum tipo de transição no intervalo de temperatura medido.

Figura 40 - Condutividade do iodeto de mercúrio em função da temperatura.

O comportamento linear observado na *figura 40*, é característico da região intrínseca, *figura 37*. A partir do coeficiente angular da reta determinamos o valor da energia da banda proibida do iodeto de mercúrio: $E_g = 2.2 \pm 0.2$ eV. Este resultado está em bom acordo com os previamente publicados²⁶, e valores semelhantes também foram por nós obtidos utilizando a técnica de absorção óptica, como será visto na seção 4.3.

4.2.ii - Condutividade elétrica do PbI₂

Medidas da corrente em função da tensão aplicada foram realizadas para o iodeto de chumbo não dopado, à temperatura ambiente, como mostrado na *figura 41*. As medidas foram efetuadas antes da completa estabilização da corrente (tempo

medido de 15 minutos, no caso do PbI_2), mas considerando-se sempre o mesmo intervalo de tempo entre a aplicação do campo elétrico e a medida (1 minuto), para manter o caráter da curva tensão versus corrente. O valor da condutividade elétrica no escuro à temperatura ambiente encontrado foi de aproximadamente $3 \times 10^{-12} \, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, também em bom acordo com dados da literatura²⁶.

Figura 41 - Tensão versus corrente elétrica para uma amostra de PbI_2 não dopada. A linha vermelha é um guia para os olhos, evidenciando o caráter ôhmico do contato no intervalo de tensão aplicado.

Figura 42 - Condutividade em função da temperatura para o PbI₂ puro.

Figura 43 - Condutividade do iodeto de chumbo em função da temperatura.

A variação da condutividade elétrica com a temperatura, no intervalo de ambiente até 100°C, para uma amostra de iodeto de chumbo não dopada é mostrada

na *figura 42*. O resultado obtido é o esperado para semicondutores, sem presença de transições no intervalo de temperatura medido. Analisando-se o logarítmo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura, *figura 43*, vemos que, nesta faixa de temperatura, estamos na região mista, não podendo considerar a condução apenas por portadores intrínsecos, e portanto não sendo possível obter o valor da energia da banda proibida através do coeficiente angular.

4.2.iii - Condutividade elétrica do $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$

Foram realizadas medidas de tensão versus corrente elétrica e de condutividade em função da temperatura em todas as amostras de PbI_2 dopadas com HgI_2 . O caráter ôhmico do contato no intervalo de tensão medido pode ser visto na *figura 44*.

Figura 44 - Tensão versus corrente elétrica para uma amostra de PbI_2 dopada com HgI_2 . A linha vermelha é um guia para os olhos, evidenciando o caráter ôhmico do contato no intervalo de tensão aplicado.

Os valores obtidos para as condutividades elétricas à temperatura ambiente nos materiais dopados são mostrados na **tabela 6**. A dispersão entre os pontos obtidos chega a três ordens de grandeza (10^{-14} a $10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A amostra ICM3 contendo 600 ppm de HgI_2 tem condutividade elétrica $5 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o menor valor obtido deste conjunto de materiais, e a análise de microscopia óptica não revelou existência de segregação ao longo do cristal. Este baixo valor de condutividade

Tabela 6 - Condutividade elétrica à temperatura ambiente, nas amostras de $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$.

Amostra	Concentração nominal de HgI_2 em ppm	Condutividade elétrica à temperatura ambiente ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
ICM1	50000	$\cong 10^{-11}$
ICM2	5000	$\cong 5 \times 10^{-13}$
ICM4	1000	$\cong 5 \times 10^{-13}$
ICM5	680	$\cong 5 \times 10^{-12}$
ICM3	600	$\cong 5 \times 10^{-14}$

elétrica talvez compense a baixa qualidade cristalina do material, como verificado por fotoluminescência, no que se refere à confecção de detetores de radiação ionizante. As amostras com maiores valores de dopagem, apresentaram uma oscilação entre maiores e menores valores de condutividade elétrica e, portanto, nenhuma tendência definida relacionada à presença de segregação foi constatada nestas amostras. A amostra ICM1, com a maior dopagem e maior quantidade de fase segregada apresentou a maior condutividade desta série de materiais. Como o aumento de concentração nesta amostra foi aproximadamente dez vezes em relação

as outras dopagens, este aumento na condutividade pode ser devido a uma contribuição à condução pela passagem de corrente elétrica através das áreas segregadas²⁹.

Efetuamos neste conjunto de materiais medidas de condutividade elétrica em função da temperatura, e os resultados para as diferentes amostras podem ser vistos nas *figuras 45 a 49*.

Figura 45 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM1.

Figura 46 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM2.

Figura 47 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM3.

Figura 48 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM4.

Figura 49 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostra ICM5.

Figura 50 - Condutividade em função do inverso da temperatura para todas as amostras de PbI_2 dopadas.

Assim como nos casos do HgI_2 e PbI_2 puros, todos os materiais dopados apresentaram aumento da condutividade elétrica em função da temperatura, comportamento característico dos semicondutores. Analisando-se o logaritmo da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura, *figura 50*, verificamos que, no intervalo de temperatura medido, todas as amostras estão na região de condução mista, ou muito no início da região de condução intrínseca, de tal modo que não foi possível por esta técnica obter o valor da energia da banda proibida.

4.3 - Absorção óptica

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

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

$$E_g = \hbar \omega_g$$

onde $\hbar$ é a constante de Plank e E_g é a largura da banda proibida.

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

O coeficiente de absorção óptica α de um material pode ser obtido através do seu espectro de transmissão e do valor do índice de refração³². Quando consideramos a ocorrência de reflexões múltiplas nas interfaces, temos:

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

onde T é a transmissão, x é a espessura da amostra e R é a refletividade dada por:

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

onde n é o índice de refração.

Para transições diretas entre a banda de valência e a banda de condução, o coeficiente de absorção é relacionado com a energia da seguinte forma:³³

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

onde C é uma constante, $h\nu$ é a energia em eV e E_g é a largura da banda proibida. A unidade de α é cm^{-1} . O comportamento característico de $\alpha^2 \times E$ está mostrado na

Figura 51 - Dependência do quadrado do coeficiente de absorção com a energia.³³

figura 51. A partir da região linear da curva podemos extrair o valor da energia da largura da banda proibida, prolongando a reta e determinando o ponto de intersecção desta com o eixo das abscissas. Este ponto corresponde ao valor da energia da banda proibida.

Espectros de transmissão utilizando-se um espectrômetro Cary 17, com comprimento de onda variando desde 300 nm até 2500 nm, foram obtidos em amostras de iodeto de mercúrio, iodeto de chumbo e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ nas cinco concentrações nominais diferentes preparadas. Os valores dos coeficientes de absorção foram calculados e podem ser vistos na *figura 52*. As diversas amostras apresentaram comportamento característico de materiais semicondutores e semelhante entre si, com a borda de absorção em valores muito próximos tanto para os materiais

Figura 52 - Coeficiente de absorção, à temperatura ambiente, por energia, para amostras de HgI_2 , PbI_2 e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$.

dopados como para o PbI_2 puro. Isto significa que estes materiais têm valores muito próximos de energia de banda proibida, como mostram os resultados da *tabela 7*, e, considerando-se a precisão da técnica da medida, não é possível distinguir valores entre PbI_2 puro e os dopados com HgI_2 . Comparando-se ainda o PbI_2 puro com os demais materiais, notamos que seu coeficiente de absorção é três a quatro vezes maior que os demais. Em relação ao PbI_2 , a banda de absorção do HgI_2 é deslocada para menores energias, indicando menor valor da largura da banda proibida. O resultado mostrado na *tabela 6*, (2.10 ± 0.02) eV, indica boa concordância entre este e o valor por nós obtido pela condutividade elétrica (2.2 ± 0.2) eV. Todos os valores obtidos para os materiais puros são muito próximos a valores previamente publicados.²⁶

Tabela 7 - Valores da energia do gap obtidos para amostras de HgI_2 , PbI_2 e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$.

Amostra	Largura da banda proibida (eV)
IM2 - IODETO DE MERCURIO	2.10 ± 0.02
IC3 - IODETO DE CHUMBO	2.28 ± 0.02
ICM1	2.28 ± 0.02
ICM2	2.28 ± 0.02
ICM3	2.27 ± 0.02
ICM4	2.30 ± 0.02
ICM5	2.30 ± 0.02

5. Conclusões

Neste trabalho realizamos a implantação da técnica de crescimento de cristais a partir da fase vapor (PVT) nos laboratórios do Grupo de Crescimento de Cristais, IFSC, USP, bem como a preparação e um estudo das propriedades ópticas e elétrica dos cristais de α -HgI₂, PbI₂ e PbI₂: HgI₂, com composições nominais de 600 a 50000 ppm.

O equipamento utilizado para o crescimento via fase vapor, totalmente projetado e construído em nossos laboratórios, possibilitou-nos a preparação de materiais com alta pressão de vapor, à baixas temperaturas (até 150 °C). Cristais crescidos pelo método PVT apresentaram morfologia externa bem definida e nenhuma inclusão macroscópica. Cristais de PbI₂ de boa qualidade cristalina foram crescidos pelo método de Bridgman, como também cristais de PbI₂:HgI₂ foram, pela primeira vez, preparados. Apesar da diferença existente entre as estruturas cristalinas do PbI₂ e HgI₂, encontramos um limite de solubilidade do segundo no primeiro da ordem de 600 ppm.

A metodologia definida para a purificação do iodeto de mercúrio, através de ciclos de sublimação, mostrou que uma grande quantidade de impurezas, na forma de um resíduo negro e cinza, foram eliminadas, ao menos visualmente. A caracterização óptica e elétrica dos cristais, em especial a fotoluminescência, evidenciaram a qualidade superior

dos cristais de α -HgI₂ e PbI₂ purificados. No caso específico do iodeto de mercúrio mesmo quando o material de partida utilizado era de baixa pureza nominal (2N).

Valores da largura da banda proibida dos materiais nominalmente puros (2.10 ± 0.02 eV para HgI₂ e 2.28 ± 0.02 para o PbI₂), determinados por absorção óptica, foram similares aos relatados na literatura. Resultados de condutividade elétrica no escuro à temperatura ambiente para o HgI₂ ($\sim 10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) e para o PbI₂ ($\sim 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) encontrados também estão em pleno acordo com a literatura e, portanto, acreditamos que os cristais preparados podem ser utilizados com sucesso na confecção de detetores de radiação ionizante.

Os resultados de fotoluminescência dos cristais de PbI₂ dopados com HgI₂ mostraram que, apesar da grande quantidade de material segregado observada nas amostras com diferentes composições, há incorporação do iodeto de mercúrio no iodeto de chumbo. Acreditamos que esta incorporação provocou um rearranjo dos átomos na estrutura cristalina do PbI₂, conhecido como transição do politipo 2H para 4H. A elevada intensidade da banda de fotoluminescência associada à defeitos na rede em relação à da banda dos excitons revela que a dopagem do HgI₂ diminui a qualidade cristalina. Apesar deste fato, PbI₂ dopado com 600 ppm de HgI₂ mostrou um valor de condutividade elétrica no escuro, à temperatura ambiente, duas ordens de grandeza menor do que o PbI₂ puro. Talvez a diminuição da condutividade elétrica possa superar a baixa qualidade cristalina do material quando do seu uso em detetores de radiação ionizante.

Uma consequência importante deste trabalho foi o domínio da tecnologia de preparação destes materiais, o que possibilitou ao Grupo de Crescimento de Cristais, IFSC, USP, firmar convênios de cooperação científica com instituição nacional

(INPE/SP) e internacional (Universidade de Montevidéu, Uruguai). Além dos pesquisadores envolvidos nestas instituições, o prosseguimento deste trabalho já encontra-se em andamento no GCC, com uma bolsista de mestrado.

6 - Referências bibliográficas

- 1 - Piechotka, M.; Kaldis, E. - Final Report ESA Contract, Zurich, Switzerland, 1991.**
- 2 - Piechotka, M.; Kaldis, E. - Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research, vol. A322, pg. 387, 1992.**
- 3 - Hernandez, A.C. - Tese de Doutorado, IFQSC, USP, 1993.**
- 4 - Schieber, M.; Carlston, R.C.; Lamonds, H.A.; Randtke, P.T.; Schnepple, F.W.; Llacer, J. - J. of Cryst. Growth, vol. 24/25, pg. 205-211, 1974.**
- 5 - Chaudhary, S.K.; Trigunayat - J. of Cryst. Growth vol. 62, pg. 398-400, 1983.**
- 6 - Nicolau, Y.F. - Nuclear Instr. and Methods vol. 213, pg. 13-18, 1983.**
- 7 - Lamonds, H.A. - Nuclear Instr. and Methods vol. 213, pg. 5-12, 1983.**
- 8 - Schieber, M.; Roth, M.; Schnepple, W.F. - J. of Cryst. Growth vol. 65, pg. 353-364, 1983.**
- 9 - Li, Z.; Li, W.; liu, J.; zhao, B.; Zhu, S.; Xu, H.; Yuan, H. - J. of Cryst. Growth vol. 156, pg. 86-90, 1995.**
- 10 - Schieber, M.; Roth, M.; Yao, H.; DeVries, M.; James, R.B.; Goorsky, M. - J. of Cryst. Growth vol. 146, pg. 15-22, 1995.**
- 11 - Nigli, S.; Chadha, G.K.; Trigunayat - J. of Cryst. Growth vol. 79, pg. 522-526, 1986.**
- 12 - Eckstein, J.; Erler, B.; Benz, K.W. - Mat. Res. Bull., vol. 27, pg. 533-544, 1992.**
- 13 - George, M. A.; Azoulay, M.; Jayatirtha, H.N.; Biao, Y.; Burger, A.; Collins, W.E.; Silberman, E. - J. of Cryst. Growth vol. 137, pg. 299-303, 1994.**
- 14 - Scholz, H. - Acta Electron. vol. 17, pg. 69-73, 1974.**
- 15 - Schieber, M.; Schnepple, W.F.; van den Berg, L. - J. of Cryst. Growth vol. 33, pg. 125-135, 1976.**
- 16 - Omaly, J.; Robert, M.; Cadoret, R. - Mat. Res. Bull. Vol. 16, pg. 1261-1270, 1981.**

- 17 - Burton, W.K.; Cabrera, N.; Frank, F.C. - Phil. Trans. Roy. Soc. A, pg. 243, 1951.
- 18 - van den Berg, L.; Schneppe, W.F. - Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research, vol. A283, pg. 335-338, 1989.
- 19 - Piechotka, M.; Kaldis, E. - J. of Cryst. Growth vol. 99, pg. 1300-1303, 1990.
- 20 - Piechotka, M.; Zha, M.; Kaldis, E. - J. of Cryst. Growth vol. 113, pg. 251-253, 1991.
- 21 - Forty, A.J. - Z. Kristallogr., pg. 787, 1960.
- 22 - Agrawal, V.K.; Chadha, G.K.; Trigunayat, G.C. - Acta Cryst., vol A26, pg. 140, 1970.
- 23 - Lévy, F.; Mercier, A.; Voitchovsky, J.P. - Solid State Commun. Vol. 15, pg. 819-822, 1974.
- 24 - Eckstein, J.; Erler, B.; Benz, K.W. - J. of Cryst. Growth vol. 131, pg. 453-456, 1993.
- 25 - Piechotka, M. - Mater. Sci. & Eng. Vol. R18, pg. 1-93, 1997.
- 26 - Minder, R.; Ottaviani, G.; Canali, C. - J. Phys. Chem. Solids vol. 37, pg. 417-423, 1976.
- 27 - Piechotka, M.; Kaldis, E. - Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research, vol. A283, pg. 111-118, 1989.
- 28 - Andreeta, J. P. - Dissertação de Mestrado - IFQSC - USP, 1980.
- 29 - Custódio, M.C.C. - Tese de Doutorado - IF - USP, 1997.
- 30 - Seeger, K. - Semiconductor Physics - Springer-Verlag/ Wien - Ap. D, 491, 1973.
- 31 - Blonskii, I.V.; Gorban, I.S.; Gubanov, V.A.; Lyuter, Y.A.; Poperenko, L.V.; Strashnikova, M.I. - Sov. Phys. Solid State vol. 15, No 12, pg. 2439-2441, 1974.
- 32 - Blatt, F. J. - Physics of Electronic Conduction in Solids - McGraw-Hill - Cap. 8, 277, 1968.
- 33 - Shalímová, K. V. - Física de los Semiconductores - Mir, cap. 10, 268. 1975.

7. Publicações e participações em congressos

- Manoel, E.R.; Hernandes, A.C.; Andreeta, J.P. - *Purificação e crescimento de cristais de alfa iodeto de mercúrio para aplicações em detetores de radiação ionizante* - aceito para publicação na **Pesquisa & Desenvolvimento Tecnológico**, 1996.
- Guimarães, F.E.G.; Manoel, E.R.; Sabino, J.R.; Hernandes, A.C. - *Optical properties of tetragonal HgI_2 and its relationship with crystalline quality* - aceito para publicação na **Brazilian Journal of Physics**, 1997.
- Manoel, E.R.; Hernandes, A.C.; Andreeta, J.P. - *Recristalização do iodeto de mercúrio na fase alfa* - II Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais - Livro de resumos, 21, 1995.
- Manoel, E.R.; Hernandes, A.C.; Andreeta, J.P. - *Purificação e crescimento de iodeto de mercúrio na fase alfa* - XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Livro de resumos, 585, 1996.
- Guimarães, F.E.G.; Manoel, E.R.; Sabino, J.R.; Hernandes, A.C. - *Optical properties of tetragonal HgI_2 and its relationship with crystalline quality* - 8th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics - Abstracts. Mo-44, 1997.
- Guimarães, F.E.G.; Sabino, J.R.; Manoel, E.R.; Hernandes, A.C. - *Semicondutores HgI_2 , PbI_2 e $PbHgI_2$: propriedades óticas e elétricas e aplicabilidade* - XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - Livro de resumos, 263, 1997.