AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Purificação e preparação do cristal semicondutor de iodeto de bismuto para aplicação como detector de radiação

Cauê de Mello Ferraz

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

Orientadora:
Profa. Dra. Margarida Mizue Hamada

São Paulo
2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Purificação e preparação do cristal semicondutor de iodeto de bismuto para aplicação como detector de radiação

Cauê de Mello Ferraz

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

Orientadora:
Profa. Dra. Margarida Mizue Hamada

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

Á todas as pessoas que conheci em minha vida e a que irei conhecer.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Margarida Mizue Hamada pelo enorme apoio, todo o tempo dedicado, amizade e paciência, sendo um grande exemplo profissional e de pessoa.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), especialmente ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) por disponibilizar as instalações necessárias ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Fabio Eduardo da Costa por relevantes apontamentos, por desenvolvimento e análises eletrônicas de fundamental importância.

À Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

Ao Dr. Carlos Henrique de Mesquita por grandes apreciações que em muito contribuíram.

À Dra. Maria José Aguirre Armelin em nome do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) pelas análises extremamente importantes.

Aos Dr. Rene Ramos de Oliveira e Dra. Flavia R.O. Silva em nome do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM).

Aos amigos e colegas do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. Em especial Dr. João Trencher Martins, M.Sc. Diego Vergaças de Sousa Carvalho e M.Sc. Robinson Alves dos Santos por todo excelente apoio e paciência.

“Nunca cometo o mesmo erro
duas vezes
já cometo duas três
quatro cinco seis
até esse erro aprender
que só o erro tem vez”

Paulo Leminski

PURIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DO CRISTAL SEMICONDUTOR DE IODETO DE BISMUTO PARA APLICAÇÃO COMO DETECTOR DE RADIAÇÃO

Cauê de Mello Ferraz

RESUMO

O presente trabalho descreve o procedimento experimental do método de purificação do sal de Triiodeto de Bismuto (BiI_3), visando uma futura aplicação destes em cristais semicondutores, como detector de radiação à temperatura ambiente. A técnica de Bridgman Vertical Repetido foi aplicada para a purificação e crescimento de BiI_3, baseada na teoria da fusão e o fenômeno de nucleação do material. Uma ampola preenchida com sal de BiI_3, na quantidade máxima de 25% do seu volume interno, foi posicionada no interior do forno de Bridgman Vertical e verticalmente deslocada à uma velocidade de 2 milímetros por hora dentro do forno programado obedecendo um perfil térmico e gradiente de temperatura, com uma temperatura máxima de 530°C, estabelecidos neste trabalho. A redução de impurezas no BiI_3, para cada purificação, foi analisada por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI), para a verificação da eficiência do técnica de purificação estabelecida neste trabalho, para impurezas de metais traço, presente na matéria prima do cristal Foi demonstrado que a técnica de Bridgman Repetido é eficiente para a redução da concentração de diversas impurezas, como Ag, As, Br, Cr, K, Mo, Na, e Sb. As estruturas cristalinas nos cristais purificados duas e três vezes apresentou similaridade com o padrão do BiI_3. No entanto, para o sal de partida e cristal purificado somente uma vez foi observado a contribuição de intensidade BiOI (Oxido de Iodeto de Bismuto) similar ao padrão observada no seu difratograma. É conhecido que detectores semicondutores fabricados a partir de cristais com alta pureza exibem uma melhora significativa no seu desempenho, comparado com os cristais produzidos com cristais de baixa pureza.

PURIFICATION AND PREPARATION OF BISMUTH(III) IODIDE FOR APPLICATION AS RADIATION SEMICONDUCTOR DETECTOR

ABSTRACT

This study describes the experimental procedure of a BiI_3 purification method powder, aiming a future application of these semiconductor crystals as room temperature radiation detector. The Repeated Vertical Bridgman Technique was applied for the purification, based on the melting and nucleation phenomena. An ampoule filled with a maximum of 25% by volume of BiI_3 powder was mounted into the Bridgman furnace and vertically moved at a speed of 2 millimeters per hour, inside the furnace with programmed thermal gradient and temperature profile, at a temperature maximum of 530ºC. The reduction of the impurities in the BiI_3, each purification, was analysed by Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA), in order to evaluate the efficiency of the purification technique established in this work, for trace metal impurities. It was demonstrated that the Repeated Bridgman is effective to reduce the concentration of many impurities in BiI_3, such as Ag, As, Br, Cr, K, Mo, Na and Sb. The crystalline structure of the BiI_3 crystal purified twice and third times was similar to the BiI_3 pattern. However, for BiI_3 powder and purified once an intensity contribution of the BiOI was observed in the diffractograms. It is known that semiconductor detectors fabricated from high purity crystal exhibit significant improvement in their performance compared to those produced from low purity crystals.

ÌNDICE

1. Introdução 10

2. Objetivo 15

3. Considerações Teóricas 16

3.1 Interação da Radiação com a Matéria 16

3.2 Partículas Carregadas 17

3.3 Radiações Eletromagnéticas 18

3.3.1Efeito fotoelétrico 20

3.3.2 Efeito Compton 22

3.3.3 Produção de Pares 22

3.4 Teoria das energias de Banda 22

3.5. Detectores Semicondutores que operam a temperatura ambiente 25

3.6 Iodeto de Bismuto (BiI_3) 28

3.7 Nucleação 30

3.8.Crescimento de cristais pelo método de Bridgman..... 31

4. Procedimentos experimentais 34

4.1 Purificação do material de partida pelo Método de Bridgman 35

4.1.1 Estabelecimento dos parâmetros termodinâmicos do crescimento pelo método de Bridgman 35

4.1.2 Preparo do molde para a purificação e crescimento do cristal 38

4.1.3 Preparo e crescimento do cristal pelo método de Bridgman Vertical Repetido..... 44

4.2 Caracterizações físicas e químicas..... 46

4.2.1 Clivagem do cristal e separação das amostras 46

4.2.2 Análise qualitativa e quantitativa das impurezas presentes: Análise por Ativação de Neutrônica Instrumental (AANI)..... 48

4.2.3 Análise da estrutura cristalina: Difração de Raios-X (DRX) 49

4.2.4 Análise morfológica e estequiométrica: microscopia eletrônica de varredura (MEV) 50

5. Resultados e Discussões 51

5.1 Levantamento do perfil térmico do forno 51

5.2 Aspectos Visuais 52

5.3 Análise de Ativação Neurônica 54

5.4 Analise Estrutural por Difração de raios-X (DRX) 58

5.5 Análise estequiométrica: microscopia eletrônica de varredura por Energia dispersiva (MEV-EDS) **64**

5.6 Análise morfológica: microscopia eletrônica de varredura com elétrons retro espalhados (MEV-BSE) **67**

6. Conclusões 73

7. Referências Bibliográficas 75

1. Introdução

Os estudos da espectroscopia de radiação de baixas e altas energias tais como partículas carregadas e não carregadas, raios-x e raios-gama, teve um grande avanço nas últimas décadas, devido à extensa lista de aplicações em diferentes áreas, tais como na medicina, monitoramento em processos industriais, segurança, meio ambiente e desenvolvimento da ciência básica.

Como em diversas tecnologias, as aplicações tendem a migrar do laboratório para fora do seu ambiente. Assim as tecnologias desenvolvidas devem ser adequadas para o uso destinado, que pode ser nas plantas industriais, que geralmente possuem ambientes rústicos, inflamáveis e de difícil acesso, nas aplicações espaciais que devem ser monitoradas dentro de nave ou balões e nos hospitais. Os detectores de radiação são utilizados nesses ambientes para algumas aplicações como o monitoramento e diagnósticos de falhas nos processos industriais, bem como no rastreamento cósmico. Atualmente, os detectores cintiladores são os mais utilizados para esses fins, apesar das excelentes características dos detectores semicondutores, pois os semicondutores disponíveis comercialmente, hoje em dia, necessitam ser refrigerados a temperatura criogênica[1].

Os cristais semicondutores são estudados como sensores de radiação, desde a descoberta de Van Heerden, apud McGregor[1] sobre as qualidades condutivas do cristal de AgCl quando exposto à radiação.

A partir das excelentes características espectrométricas de radiação encontradas nos detectores semicondutores de Si e Ge de alta pureza, o desenvolvimento de cristais semicondutores vem despertando interesse para aplicação como detectores de radiação. Eles oferecem consideráveis vantagens sobre detectores cintiladores e gasosos, especialmente em relação à sua alta resolução energética.

A popularidade destes materiais é atribuída à excelente propriedade de transporte de carga, a qual permite o uso de grandes cristais sem excessiva perda de portadores de carga devido ao armadilhamento ou recombinação das cargas produzidas.

No entanto, a aplicação dos detectores semicondutores de Ge e Si tem sua aplicação limitada por necessitar operar a temperatura criogênica (77 K) para apresentar alta capacidade de resolução, devido a sua baixa resistividade à temperatura ambiente[2].

Apesar da excelente espectrometria apresentada, a refrigeração destes detectores é tecnicamente cara e difícil, principalmente quando experimentos não são realizados em ambiente de laboratório[3].

Assim, a partir do final da década de 80, compostos semicondutores que operam à temperatura ambiente têm atraído considerável atenção como possíveis alternativas ao silício e germânio [4,5,6] e que apresentem a vantagem de não operar sob refrigeração. Compostos semicondutores como Iodeto de bismuto (BiI_3), arseneto de gálio (GaAs), iodeto de mercúrio (HgI_2), iodeto de chumbo

(PbI_2), telureto de cádmio e zinco (CdZnTe) e brometo de tálio (TlBr), para utilização como detectores de radiação[1,3,6,7,8].

Os compostos mais adequados para serem utilizados como detector semicondutor, para operarem à temperatura ambiente, são aqueles que apresentam energias de banda proibida entre 1,35 e 2,7 eV e alto valor de Z[1,2,3].

No entanto, a maioria dos materiais semicondutores com um alto valor de Z e uma larga banda proibida, tende a ter uma baixa mobilidade dos portadores de carga, principalmente lacunas, quando comparados ao germânio e silício[4].

Para contornar esta desvantagem, cristais com alta pureza química e qualidade cristalina excelente devem ser utilizadas. No entanto o fator comum entre os materiais semicondutores que operam à temperatura ambiente é exatamente a dificuldade em crescer cristais com alta perfeição cristalográfica tendo alta pureza química e boa estequiometria. Estes requisitos básicos devem ser atendidos nos diversos estágios na fabricação do detector.

O processo para obtenção do detector de radiação envolve:

(a) purificação do material de partida;

(b) crescimento do cristal;

(c) qualidade da superfície;

Cada uma dessas etapas afeta a qualidade cristalina e pode introduzir defeitos e imperfeições, deteriorando a resposta nuclear do detector [1-5,9,10].

No presente trabalho, os estudos serão concentrados nas três primeiras etapas, a saber, na purificação, crescimento e na qualidade da superfície do cristal.

Os compostos semicondutores com alto número atômico e energia de banda proibida larga, como CdTe, CdZnTe, HgI_2, PbI_2, TlBr, InI_3 e BiI_3 vêm sendo pesquisados como detectores de radiação, encontrando-se em diferentes estágios de desenvolvimento para alcançar boas resoluções em energia à temperatura ambiente.

Para fabricação de detectores que operam a temperatura ambiente, a partir destes compostos semicondutores, é essencial dominar a metodologia dos processos de purificação e crescimento destes cristais. A capacidade de crescer cristais para a fabricação de detectores, mantendo a pureza e a qualidade morfológicas adequadas, é, ainda, um desafio tecnológico. A densidade de impurezas armadilhadoras define o tempo de vida dos portadores de carga (elétrons e lacunas) e, com isso, afeta a sua eficiência no processo de coleta de portadores [3, 4].

Dentre os materiais com potencial para serem utilizados como detectores semicondutores que operam à temperatura ambiente, as propriedades de Triiodeto de Bismuto (BiI_3) indicam-no como um detector de radiação promissor para ser utilizado à temperatura ambiente[9,10,11,12,13,14,15].

BiI_3 é um material semicondutor com banda de energia suficientemente larga para reduzir o número de portadores de carga que são excitados termicamente até à banda de condução à temperatura ambiente, o qual irá diminuir o ruído e não necessitar, assim, a resfriamento criogênico[1,9] e ter potencial para a detecção da de raios gamas à temperatura ambiente.

Adicionalmente, o BiI_3 tem número atômica e densidade alta comparados aos detectores convencionais (Si e Ge). No entanto, apesar do desenvolvimento dos detectores semicondutores que operem a temperatura ambiente ser objeto de estudos de grandes centros de pesquisas nacionais e internacionais [9-12], ainda tem sido considerado um desafio tecnológico, principalmente no tocante a purificação e crescimento do cristal com qualidade cristalográfica e de alta pureza, que é essencial para seu desempenho como detector de radiação[6-12].

2. Objetivo

O objetivo do presente trabalho foi estabelecer a metodologia de purificação e crescimento dos cristais de BiI_3 nos laboratórios do IPEN, com características adequadas para utilizá-los como detectores de radiação à temperatura ambiente.

Para tanto, foram estudados e desenvolvidos os seguintes métodos:

1. Método de purificação do sal BiI_3, objetivando a redução significativa de impurezas (Método de Bridgman Vertical Repetido).
2. Método de análise do sal purificado para avaliar a eficiência dos métodos de purificação estabelecidos (AANI e Difração de Raios - X).
3. Método de crescimento do cristal de BiI_3 (Método de Bridgman Vertical Repetido).
4. Técnicas de caracterizações físicas e químicas do cristal para diferentes impurezas (MEV-EDS e MEV-BSE).

3. Considerações teóricas

3.1. Interação da radiação ionizante com a matéria.

Para que haja interação da radiação com a matéria deve ocorrer o processo de deposição de energia pela radiação ionizante no meio que atravessa, em um conjunto de interações.

O princípio básico e modo de funcionamento de cada detector depende, de como a radiação característica irá reagir com o tipo de detector. Para entender o funcionamento de um tipo especifico de detector é necessário estar familiarizado com o mecanismo fundamental entre a interação da radiação e a perda de sua energia na matéria[3].

Podemos separar os tipos de radiação em quatro grupos diferentes:

- Partículas carregadas pesadas (massas maiores que a massa de repouso do elétron): alfa, dêuterons, trítions, prótons e fragmentos de fissão;
- Partículas carregadas leves: elétrons, pósitrons e partículas beta;
- Partículas sem carga e com massa: nêutrons, neutrinos;
- Radiação eletromagnética: fótons, raios X e gama.

Em função destas características, tem-se determinado tipo de interação da radiação com a matéria, conforme descrito a seguir[3].

3.2. Partículas carregadas.

Devemos considerar algumas possibilidades para interações entre a radiação e as partículas carregadas, tanto pesadas (PCP) como leves (PCL).

a) Espalhamento elástico pela interação do campo elétrico gerado pelo núcleo dos átomos que compõem o meio material do detector e a partícula:

Devido à característica elástica, não há perdas de energia para a radiação que incide nesta condição, porém há alteração na trajetória da partícula:

Para PCP: Por possuírem massa elevada, comparada ao núcleo atômico do meio material, o desvio na trajetória é praticamente desprezível com ângulos de espalhamento próximos de 1 grau;

- Para PCL: Por possuírem massa ínfima, comparada ao núcleo atômico do meio material, apresenta alto grau de espalhamento e, consequentemente, intensa mudança de trajetória no meio material;

b) Espalhamento elástico com elétrons dos átomos que compõem o meio material:

- Para PCP: efeito desprezível;

- Para PCL: pode ocorrer para partículas com energias próximas de 100 keV e constitui um processo que não causa perdas de energia da radiação incidente;

c) Inelástico com núcleos dos átomos do meio material:

Processo que determina perda de energia da radiação incidente por emissão de radiação de freamento/Bremstrahllung (diminuição contínua) e ocorre sempre que uma partícula carregada sofre variação de velocidade. Tal processo faz com que a partícula carregada emita radiação eletromagnética com espectro contínuo.

3.3. Radiações eletromagnéticas

Radiações eletromagnéticas interagem esporadicamente, podendo penetrar grandes espessuras de determinados materiais antes de perderem parte de sua energia através de interações. A capacidade de penetração da radiação em determinado meio varia conforme a energia do fóton e probabilidade de interação (seção de choque) para espalhamento (número atômico e densidade do meio) ou absorção da radiação incidente [2,6].

Destacam-se três processos principais de deposição de energia e de ionização: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares (elétron-pósitron), conforme Figura 1. A curva da esquerda representa a energia a qual o efeito fotoelétrico e Compton tem probabilidades igual de ocorrer e a curva da direita representa a energia a qual o efeito Compton e a produção de Pares tem iguais probabilidades de ocorrer.

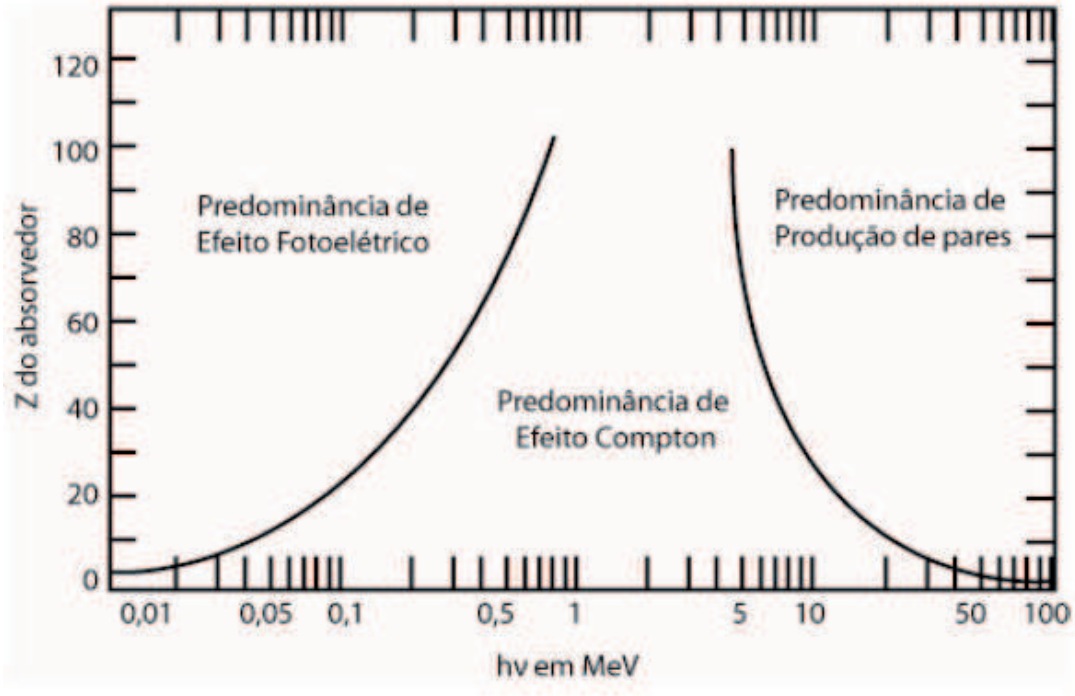


Figura 1: Faixa de predominância, o número atômico (Z) do material absorvedor, em de ocorrência dos efeitos de interação da radiação em função da energia do fóton incidente (hv)[2,20].

Para que haja interação da radiação eletromagnética (fótons de raios-X ou gama) com um determinado material detector, deve-se considerar a probabilidade de interação da radiação em função do número atômico Z em suas respectivas faixas de energias, apresentadas abaixo:

a) Z^n ($4<n<5$) para ocorrer efeito fotoelétrico;

b) Z para ocorrer espalhamento Compton ou efeito Compton;

c) Z^2 para produção de pares.

3.3.1. Efeito fotoelétrico

No efeito fotoelétrico, o fóton de energia hu interage com um elétron de orbita interna– maior probabilidade das camadas K e L – transferindo toda sua energia e desaparece. No seu lugar, um fotoelétron é produzido e ejetado saindo da orbita com uma energia cinética (K) recebida pela diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron em seu orbital B conforme a equação (1):

$$K(eV) = hv - B \tag{1}$$

Pela recomposição imediata das camadas eletrônicas do átomo, há emissão de raios X (devido às interações de camadas internas) ou elétrons Auger provenientes das lacunas criadas pela ejeção do fotoelétron.

Os elétrons Auger assim que reabsorvidos, devido às baixas energias, geram outros efeitos fotoelétricos.

Em um semicondutor o fotoelétron perde sua energia cinética originando muitos pares elétron-lacuna, sendo a quantidade desses pares proporcional à energia do fóton incidente.

O efeito fotoelétrico é predominante nas interações de raios gama e X com energias baixas e em materiais de número atômico elevado (elementos pesados)[2].

3.3.2. Efeito Compton

O processo de interação do efeito Compton, deve-se a um espalhamento de fótons de raios gamas parcialmente refletido e parcialmente absorvido por elétrons de camadas externas. O fóton incidente transfere parte da energia inicial *hυ* para um elétron de recuo, este é espalhado obtendo formando um ângulo *θ*. A direção do fóton, assim como a energia, é alterada e alguma desta energia será perdida para o elétron com o qual ele colidiu. Este elétron, então, perderá sua energia por meio da criação de par elétron-lacuna.

Posteriormente, este elétron perderá sua energia por meio da criação de par elétron-lacuna. Na interação Compton, um fóton não transfere toda sua energia a um elétron e o número de pares elétron-lacuna produzidos no detector varia significantemente entre diferentes eventos Compton [2.]

O cálculo da energia do fóton espalhado (hυ') pode ser previsto pela utilização da equação 2, a qual é derivada do princípio da conservação de energia e da quantidade de movimento, onde hυ é a energia do fóton incidente, m_0 é massa de repouso do elétron e c é a velocidade da luz (em energia m_0c^2 = 0,511MeV) [2,3].

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1+\left(\frac{h\nu}{m_0c^2}\right).(1-\cos\theta)} \qquad (2)$$

A probabilidade de ocorrência do efeito Compton está relacionada com a quantidade de elétrons disponíveis como alvos de espalhamento, logo, esta probabilidade aumenta linearmente com o aumento do número atômico (Z) do material absorvedor [2,3].

3.3.3. Produção de pares

Quando a energia dos raios gama exceder duas vezes a massa de repouso do elétron (1,02 MeV), há a possibilidade de ocorrer o processo de produção de pares. A produção consiste na interação do fóton com o campo coulombiano do núcleo atômico do meio, ocorrendo um processo de conversão de energia em matéria, resultando na produção de um elétron (β-) e um pósitron (β+). O pósitron será subsequentemente aniquilado depois de ser absorvido no meio, gerando dois fótons em interações secundarias[13].

Devida à alta energia do átomo, essas produções de fótons e interações secundários de energia menor podem resultar em espalhamentos Compton e desexcitação do átomo e outros processos subsequentes de menor energia [16].

3.4. Teoria das Bandas de Energia

Para explicar os níveis de energia dos elétrons situados em materiais cristalinos (principalmente nos materiais semicondutores) usa-se a teoria de banda de energia.

A teoria explica que existem duas bandas permitidas onde os elétrons podem fluir, a saber, a banda de valência e a banda de condução.

A banda de valência possui os elétrons das camadas mais externas, ligados aos átomos, estes podem ser excitados ou acelerados por influência de um campo elétrico externo ou aquecimento do material, passando assim para a banda de condução.

Ao passar um elétron para a banda de condução, em seu lugar é apresentada uma ausência de elétrons, que é chamada de lacuna, vacância ou buraco.

Surgem então dois portadores de carga elétrica: o elétron deslocado na banda de condução e a lacuna gerada na banda de valência, pois o elétron vizinho pode ocupar a lacuna, deixando outra em seu lugar e assim sucessivamente.[4]

A principal diferença entre a condução dos materiais chama-se banda proibida, isto é a energia necessária para um elétron migrar da banda de valência para a banda de condução.

Esta banda define se o material trabalhado é condutor, semicondutor ou isolante.

Quanto menor a banda proibida, maior a possibilidade de um elétron migrar de uma banda para outra e assim aumentar a condução do material[4].

Metais não possuem banda proibida, sua banda de valência está em contato com a banda de condução.

Os materiais semicondutores possuem uma banda proibida grande em relação aos metais, de forma que a condução nesses materiais fica condicionada à energia de excitação dos elétrons. Quando falamos de temperaturas altas, haverá maior energia térmica dos elétrons, consequentemente maior excitação e probabilidade de migração dos elétrons entre as bandas.

Os materiais isolantes possuem uma energia de banda proibida enorme (em comparação aos outros tipos de materiais, gerando uma grande dificuldade de migração de elétrons entre as bandas).

A Figura 2 mostra o diagrama simplificado das bandas de energia em sólidos.

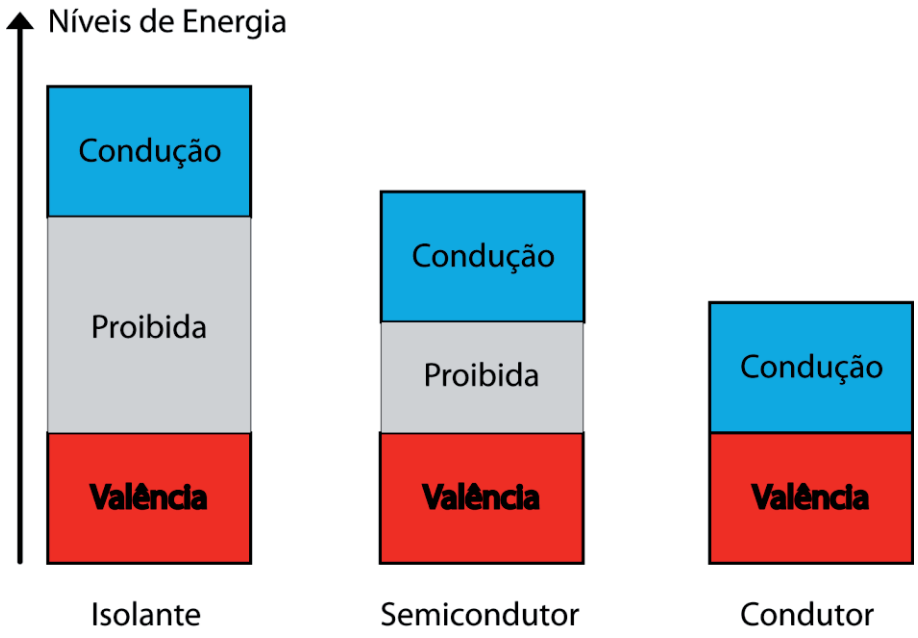


Figura 2 Diagrama dos níveis de energia para materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Os semicondutores apresentam uma largura de banda proibida de aproximadamente 1,35 e 2,7 eV [4].

A produção de pares elétron-lacuna por excitação térmica dos elétrons de valência pode gerar a recombinação dos pares, podendo, em certas condições, estabelecer-se o equilíbrio entre o processo térmico de formação de pares e o processo natura de recombinação. Isto corresponde a uma concentração de elétrons livres e lacunas, que permanentemente, persiste no material dotando-o sem de uma condutividade elétrica intrínseca residual[4].

Este processo de excitação térmica gera o que se chama de corrente de fuga no detector, isto é, quando os elétrons estão livres, eles podem gerar um sinal ou mesmo alterar o sinal gerado pela interação de radiação, alterando a resolução do detector.

A criação de um par elétron-lacuna não se dá somente por energia térmica, mas também por energia cedida pela radiação ionizante no semicondutor.

3.5. Detectores semicondutores que operam a temperatura ambiente

Os compostos mais adequados para serem utilizados como detector semicondutor, para operarem à temperatura ambiente, são aqueles que apresentam energias de banda proibida entre 1,35 e 2,7 eV [3].

Em princípio, um material semicondutor com energia de banda proibida larga (acima de 1,35 eV) pode reduzir a corrente de fuga gerada, tornando possível o seu uso à temperatura ambiente[3]. As propriedades ideais de um detector semicondutor para espectrometria de raios-X e gama operar nessa condição são:

(a) elevado número atômico [Z];

(b) larga energia de banda proibida [Eg];

(c) alto valor do produto da mobilidade por tempo de vida [$\mu.\tau$]que proporciona maior coleção dos portadores de carga [1-4,6,8.]

O semicondutor deve ser selecionado de acordo com o material e propriedades elétricas que melhor combinarem com as características das medidas da radiação que se deseja avaliar, isto é, partículas carregadas (preferindo-se materiais com Z baixo) ou radiações magnéticas (materiais com Z alto).

No entanto, a maioria dos materiais semicondutores com um alto valor de Z e uma banda proibida larga, tende a ter uma baixa mobilidade dos portadores de carga, principalmente lacunas, quando comparados ao germânio e silício[4].

Para contornar esta desvantagem, cristais com alta pureza química e qualidade cristalina excelente devem ser utilizadas. No entanto o fator comum entre os materiais semicondutores que operam à temperatura ambiente é exatamente a dificuldade em crescer cristais com alta perfeição cristalográfica tendo alta pureza química e boa estequiometria.

A Tabela 1 ilustra os materiais semicondutores que estão recebendo maior atenção para aplicação como detectores de radiação à temperatura ambiente [1,2,4,6].

Tabela 1 - Propriedades de alguns semicondutores que operam à temperatura ambiente [1,2,4,6].

Material	*Z Médio (g/mol)*	*Densidade (g/cm^3)*	*Energia Banda Proibida (eV)*	*Mobilidade de elétrons e lacunas ($cm^2/V.s$)*	*Resistividade (Ωcm)*	*Função trabalho (eV/e-h)*
BiI_3	**68**	**5,7**	**1,7**	**e: 600** **l: 20**	**10^9**	**5,5**
TlBr	58	7,5	2,7	e: 6 l: 2	10^{12}	6,5
PbI_2	67	6,2	2,3	e:8 l: 2	10^{12}	4,9
HgI_2	62	6,4	2,2	e:100 l: 4	10^{14}	4,4
CdTe	50	6,2	1,5	e:1050 l: 100	10^9	4,4
$Cd_{1-x}Zn_xTe$	41-50	5,7 – 6,2	1,6 – 2,4	e:1120 l: 200	10^{11}	4,7
GaAs	32	5,3	1,4	e:8500 l: 400	10^8	4,2
CdSe	41	5,8	1,7	e:720 l: 75	10^{12}	____
CdS	32	4,9	2,4	e:240 l: 50	10^{13}	____

Sendo:

e: elétrons

l: lacunas

Z médio: média dos números atômicos dos componentes

3.6. Iodeto de Bismuto (BiI_3)

O Iodeto de Bismuto (BiI_3) é um material semicondutor com alta resistividade (~10^9 Ω.cm) e alta densidade de 5,7gm³ [9]. Tem energia de banda proibida larga da ordem de 1,7 eV e alto número atômico (Z_I=53 e Z_{Bi}=83)[9] são também fatores importantes nas aplicações em que detectores compactos e de espessura mínima são necessários para detecção de raios – X e gama de baixa energia[8-15].

Em comparação com os outros materiais utilizado para detectores semicondutores a temperatura temos que, o BiI_3 apresenta a vantagem de possuir alta mobilidade dos portadores de carga, 600 cm²/V.S. para elétrons e 20 cm2/V.S. para lacunas comparado ao do PbI2 (8 cm²/V.S. para elétrons e 2 cm²/V.S.) e TlBr (6 cm²/V.S. para elétrons e 2 cm²/V.S.). Adicionalmente possue um dos Z mais altos, dentre os dos cristais semicondutores que operam a temperatura ambiente (Tabela 1).

BiI_3 apresenta uma pressão de vapor de cerca de 90 mbar no ponto de fusão e 1-13 mbar a temperaturas de 250 ºC para 300°C[9-10]. Portanto, monocristais de BiI_3 podem ser crescidos a partir de ambas as fases, líquida e vapor. As técnicas mais utilizadas para o crescimento de cristais de BiI_3,3 citadas na literatura, são as técnicas de Transporte por Pressão de Vapor (PVT)[2,4] e Bridgman [2,4].

Ao contrário de HgI_2 que possui uma transição de fase de α-HgI_2 para β-HgI_2 abaixo do ponto de fusão, BiI_3 é estável dentro do intervalo do ponto de fusão até à temperatura ambiente, como apresentação no diagrama de fases Bi-I Figura 3 [9].

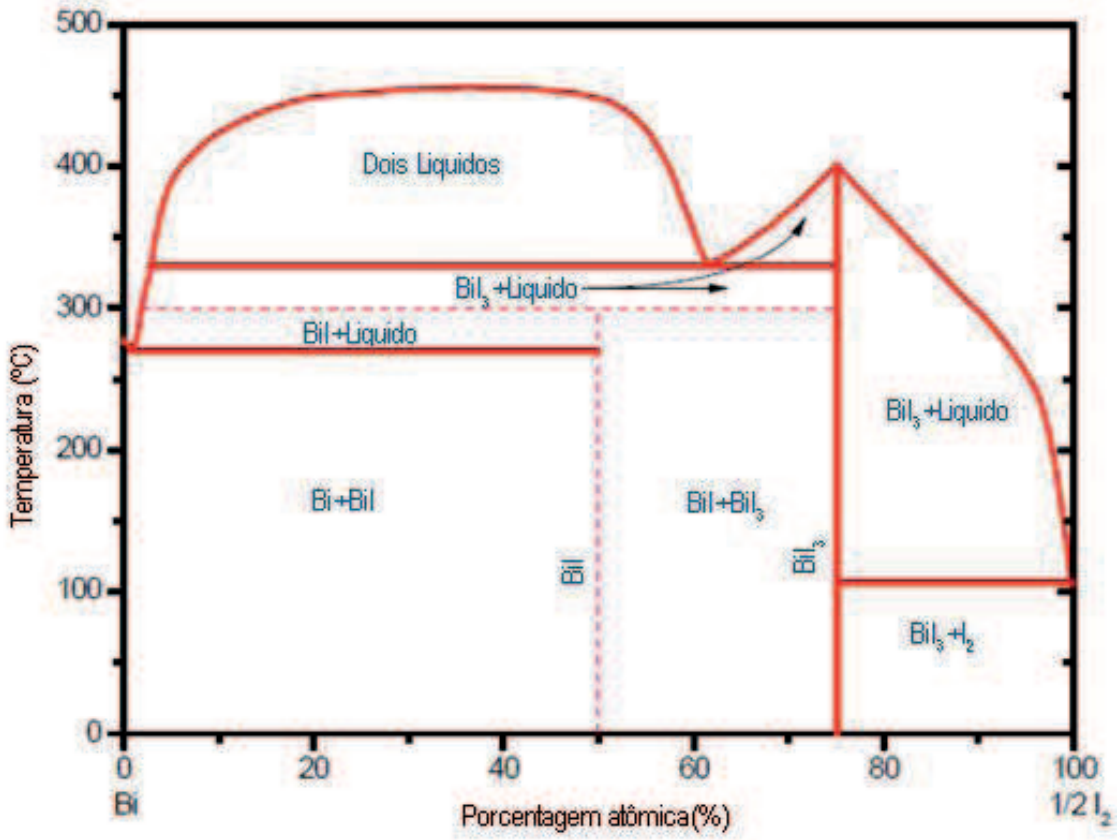


Figura 3 – Diagrama de Fases do Semicondutor BiI_3.

Apesar de observar na literatura recente um crescente interesse no desenvolvimento de detectores de radiação de BiI_3, dificuldades relacionadas com a purificação, o crescimento e sua caracterização são ainda objetos de estudo em diversos centros de pesquisa[9].

Por outro lado, a ligação Van der Waals fraca torna este material com menor tenacidade e dificulta sua manipulação, porém comparado ao cristal de PbI_2 os cristais BiI_3 são robustos o suficiente para poderem ser cortados com uma serra de fio, tornando a sua fabricação como um dispositivo mais resistente.

A cristalografia anisotrópica deste material indica a anisotropia de várias propriedades físicas, tais como a condutividade eléctrica e térmica. Esta estrutura cristalina especial também determina um crescimento preferencial ao longo dos planos (001) durante o crescimento de cristais.

BiI_3 cristaliza numa estrutura romboédrica, altamente iônica, com ligações Bi-I que resultam em uma lacuna de banda larga. O cristal de BiI_3 pode ser facilmente clivado ao longo da direção [001].

3.7. Nucleação

O processo de crescimento de cristais é iniciado com a criação de pequenos aglomerados de átomos com uma estrutura cristalina abaixo da temperatura de fusão do material[9,12].

A maioria destes aglomerados repetidamente se junta e se desfaz, porém quando um aglomerado excede o tamanho critico, pode continuar a crescer e eventualmente formar largos cristais.

O processo para criar aglomerados suficientemente largos e estáveis, se chama nucleação. Há duas classes de processo de nucleação: nucleação homogênea e nucleação heterogênea[9].

Nucleação homogênea envolve a formação espontânea e consequentemente o crescimento de pequenas partículas orientadas pela nova fase do material.

Nucleação homogênea, considerando um caso simples de formação de núcleos sólidos na massa fundida de uma fase líquida. A mudança na energia

livre de Gibbs na formação de um conjunto de átomos pode ser descrito por duas contribuições, uma a partir da energia livre diminuído relacionado com a formação da nova fase, e a outra a partir da tensão superficial do pequeno aglomerado[9].

Nucleação heterogênea é formada a partir de uma “semente” de orientação (composta por outro tipo de material) para a orientação do crescimento do cristal[9]. A maioria dos processos de nucleação não é homogénea. A nucleação vai, preferencialmente, ocorrer no inicio em partículas de impurezas, íons ou superfícies estranhas, devido à barreira de energia menor. Considerando o caso de nucleação em uma superfície externa, o embrião é assumido tomar a forma de uma copo esférico. O θ ângulo de molhagem é determinado pelo equilíbrio das três energias de superfície entre o sólido, líquido, e a superfície externa[9,12].

3.8. Crescimento de cristais pelo método de Bridgman

Crescimento de cristais consiste na modificação estrutural atômica de um determinado material de partida seguida de sua organização em uma estrutura cristalina com orientação bem definida, sendo um processo diretamente ligado ao fenômeno de nucleação. Para ocorrer, é preciso de uma fonte de aquecimento, que fornecerá a energia cinética necessária para que os átomos do material de partida se depreendam, e uma fonte de resfriamento, que diminuirá a energia cinética dos átomos, fornecendo o gradiente de temperatura necessário para a formação cristalina[15].

O crescimento de cristais pode ser realizado por meio das técnicas de fusão, de epitaxia e de solução saturada. O presente trabalho foi focado prioritariamente na técnica de fusão, que foi empregada por meio do método de Bridgman[3,15].

Em 1925 P.W. Bridgman[15] desenvolveu o método de crescimento de cristais que leva o seu nome. Este método consiste prioritariamente na fusão completa de um determinado material de partida em um molde que lhe dará a geometria desejada, seguida da submissão a um gradiente de temperatura adequado para seu resfriamento e formação da estrutura cristalina[3,15].

Para a obtenção de monocristais sem a utilização de semente, pode ser utilizado como mecanismo adicional um molde (tubo) de quartzo afinado/afunilado em sua extremidade inferior onde se inicia o crescimento. Com isso, tem-se o preenchimento da secção reta do tubo de quartzo com um pequeno monocristal, que servirá de semente para o crescimento completo do cristal[3, 15], ocorrendo o processo de nucleação do cristal.

O gradiente de temperatura da região de crescimento deve ser alto o suficiente de modo que apenas um pequeno volume do material fundido seja super resfriado. Já o gradiente de temperatura na região em que o material já está cristalizado deve ser baixo de modo que tensões térmicas no cristal não sejam introduzidas. A taxa de resfriamento do cristal é fundamental para sua qualidade de modo que não ocorram trincas e deformações.

A purificação do cristal de BiI_3 pode ser feita por repetições de processo de crescimento, método de Bridgman repetido[15]. A cada crescimento as impurezas tendem a migrar nas extremidades do cristal, dependendo do coeficiente de segregação k de cada impureza: (a) para k menor do que a unidade a região inicial do material solidificado será mais pura, porque o soluto será rejeitado pelo sólido e se acumulará no líquido, (b) para k maior do que a unidade, a região final do material solidificado será mais pura. Para k igual a um, a impureza será distribuída homogeneamente ao longo do cristal[17,18,19].

4. Procedimento experimental

O trabalho proposto é constituído de três etapas experimentais distintas sendo elas:

4.1. Purificação do material de partida (sal de BiI_3)pelo método de Bridgman Vertical Repetido:

4.1.1. Estabelecimento dos parâmetros termodinâmicos do crescimento.

4.1.2. Preparo da amostra para a purificação e crescimento do cristal.

4.1.3. Purificação da matéria prima (sal de BiI_3) e crescimento do cristal pelo método de Bridgman Vertical Repetido.

4.2. Caracterizações físicas e químicas das amostras e cristais.

4.2.1. Clivagem do cristal e separação de amostras para caracterizações.

4.2.2. Análise quantitativa das impurezas presentes: ativação neutrônica.

4.2.3. Análise da estrutura cristalina: difração de raios-X (DRX).

4.2.4. Análise morfológica e verificação estequiométrica: microscopia eletrônica de varredura com elétrons retro espalhados (MEV-BSE)

4.1 Purificação do material de partida pelo método de Bridgman Vertical.

4.1.1 Estabelecimento dos parâmetros termodinâmicos do crescimento no método de Bridgman.

A determinação do perfil térmico no forno de crescimento Bridgman, mostrado na Figura 4 é fundamental para estabelecer a gradiente térmico, ao qual o material de partida será submetido no processo de purificação e crescimento dos cristais de BiI_3.

O forno vertical Bridgman disponível nos nossos laboratórios foi adaptado especialmente para a purificação e crescimento de BiI_3, no presente trabalho.O material de partida utilizado foi o sal de BiI_3 de 99,995 de pureza analítica da Alfa-Aesar.

O forno possui resistências metálicas espiraladas embutidas no seu interior com uma zona quente de 150 mm na parte central do forno e duas zonas frias, cujo esquema é ilustrado na Figura 5. A gradiente diminui gradativamente conforme vai se distanciando da zona quente. A simetria da gradiente de temperatura em função da região térmica do forno é uma condição primordial para o crescimento do cristal. Foram utilizados termopar tipo “K” (NiCrNiAl) para o monitoramento da temperatura e o isolamento é feito com fibra cerâmica que, devido ao seu baixo peso e alta resistência térmica, proporciona grande rendimento térmico, com consequente economia de energia elétrica e baixa inércia térmica.

(a)

(b)

(c)

Figura 4- (a) Forno vertical de crescimento Bridgman utilizado, (b) controlador de temperatura, (c) sistema de controle de velocidade do deslocamento de termopar e ampola.

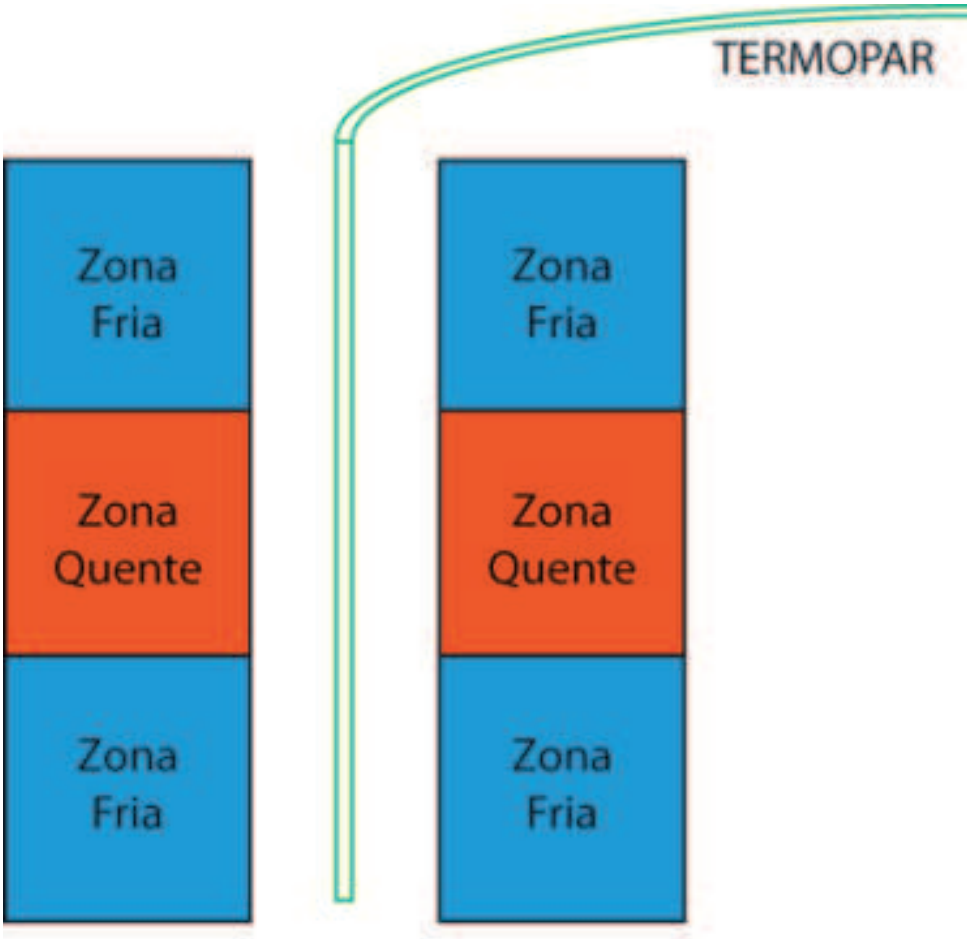


Figura 5 - Diagrama de regiões térmicas do forno de Bridgman.

O ponto de fusão do BiI_3 é de 408ºC e após diversos testes para definir a região de zona quente e a temperatura máxima necessária naquela região, a temperatura máxima ideal na zona quente foi determinada ser 530ºC. Cabe ressaltar que a necessidade de manter a simetria do gradiente conduziu a realização de exaustivos testes e ajustes com o forno, para atingir a simetria adequada e determinar o perfil térmico do forno para a purificação e crescimento do cristal[9].

O mapeamento térmico do forno de Bridgman para avaliar a gradiente de temperatura na região de cristalização foi realizado, fixando a temperatura máxima em 530ºC. O mapeamento foi feito varrendo-se verticalmente o forno com o termopar. A velocidade de deslocamento foi de 0,3mm/s, registrando sua temperatura a cada 2 minutos.

4.1.2 Preparo do molde para a purificação e crescimento do cristal.

O cadinho utilizado como molde para a purificação e crescimento do cristal foi uma ampola de vidro de borossilicato com fundo cônico para que a cristalização se iniciasse a partir de um ou poucos núcleos.

Inicialmente, foi necessário desenvolver-se as técnicas de construção de vidrarias para confecção das ampolas para purificação do sal de BiI_3. Para a preparação das ampolas, um tubo de vidro de borossilicato, de 14,4 mm de diâmetro interno, 1,8 mm de espessura de parede e 1,50 m de comprimento, com o auxílio de uma fita adesiva de fraca aderência se demarca cerca de 300 mm de comprimento do tubo com a finalidade de delimitar o comprimento da ampola e um sulco ao redor do tubo neste comprimento é feito com uma lima de ferro[9].

Em seguida, encostou-se a parte riscada do vidro em um tubo de vidro incandescente, que transferiu seu calor por condução para o tubo que, ao dilatar quebra no formato desejado. Com o tubo já cortado, sua extremidade foi submetida a uma chama composta de O_2, ar comprimido e GLP liberada por um maçarico, como pode ser visto na Figura 6. Em seguida o tubo foi fechado com o auxílio de uma pinça de aço e puxado o excesso de vidro.

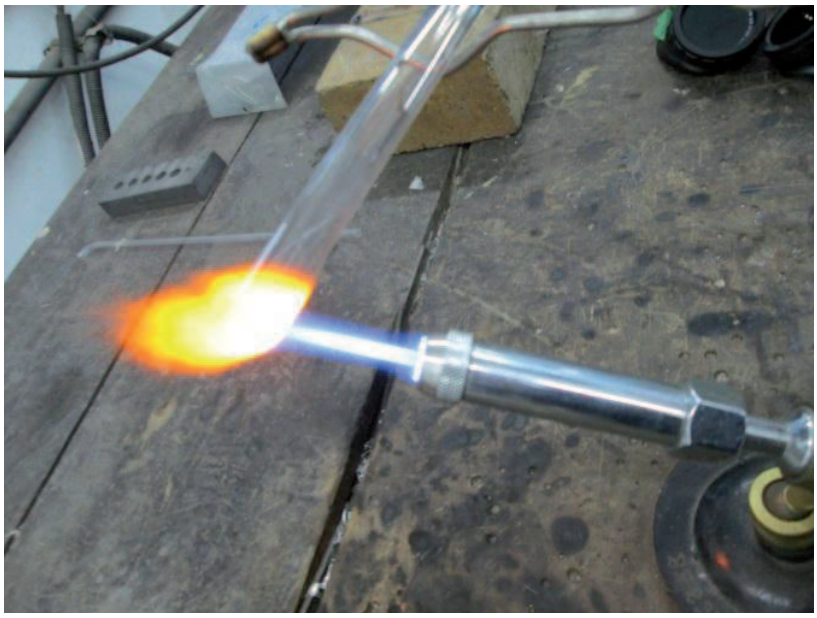


Figura 6 - Extremidade do tubo de borossilicato sendo aquecida com a chama de maçarico.

Para formar uma extremidade cônica, foi necessário deixar a extremidade incandescente novamente e, com uma piteira no outro lado do tubo, assoprar a fim de deixar o formato cônico. Para preparar o tubo para um selamento final após a purificação, um estrangulamento sem fechar totalmente o tubo foi feito, a uma distância de 20 cm da extremidade cônica, como esquematizado na Figura 7.

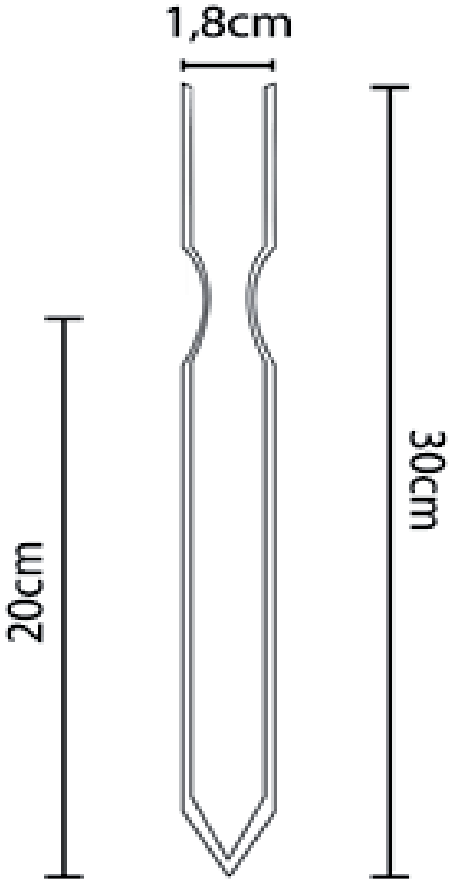


Figura 7 – Esquema da ampola de vidro de borosilicato (Pirex) utilizado como molde

Após a etapa de moldagem das ampolas, estas foram lavadas com água e detergente três vezes e em seguida mergulhadas em uma solução aquosade limpeza EXTRAM (1% v/v) para remoção de pó e possíveis gorduras. Na sequência, foram lavadas repetidas vezes com água destilada e subsequentemente submetidas à limpeza química (com solução aquosa de HNO_3 10%) com o intuito de retirar completamente as impurezas e/ou detergente adsorvidos nas paredes. Posteriormente, traços do ácido foram removidos por sucessivos enxagues com água deionizada e a seguir as ampolas foram colocadas em estufa para secagem durante 24horas.

Antes da adição do sal de BiI_3 nas ampolas, estas passaram por tratamento térmico para eliminar a umidade residual e minimizar o problema de aderência do material de partida nas suas paredes internas durante os processos de fusão. Este tratamento foi realizado acoplando as ampolas em um forno de aquecimento horizontal e mantendo-as no mínimo por um período de 2 h a uma temperatura de 150ºC e a pressão de 1,33 mPa alimentada com uma bomba de vácuo durante o procedimento, como mostrado na Figura 8.

Durante todo o processo um tubo de metal com curva em formato cônico foi conectado entre o tubo que sai do registro e o tubo de saída da bomba de vácuo, para evitar a passagem dos gases entre a bomba de vácuo e ampola

A seguir, calculou-se a quantidade adequada do sal de BiI_3 que deve ser adicionada na ampola, para ter o volume livre de 67% para a expansão gasosa do sal dentro da ampola, como também, para que as dimensões finais da ampola contendo o sal não ultrapassassem o comprimento da zona quente do forno. Desse modo, 15 g do sal de BiI_3 foi adicionado à ampola e submetido a uma temperatura de 150 °C a uma pressão de 1,33 mPa durante um período de 1 h para a desumidificação e retirada de gases residuais formados e presentes no material de partida.

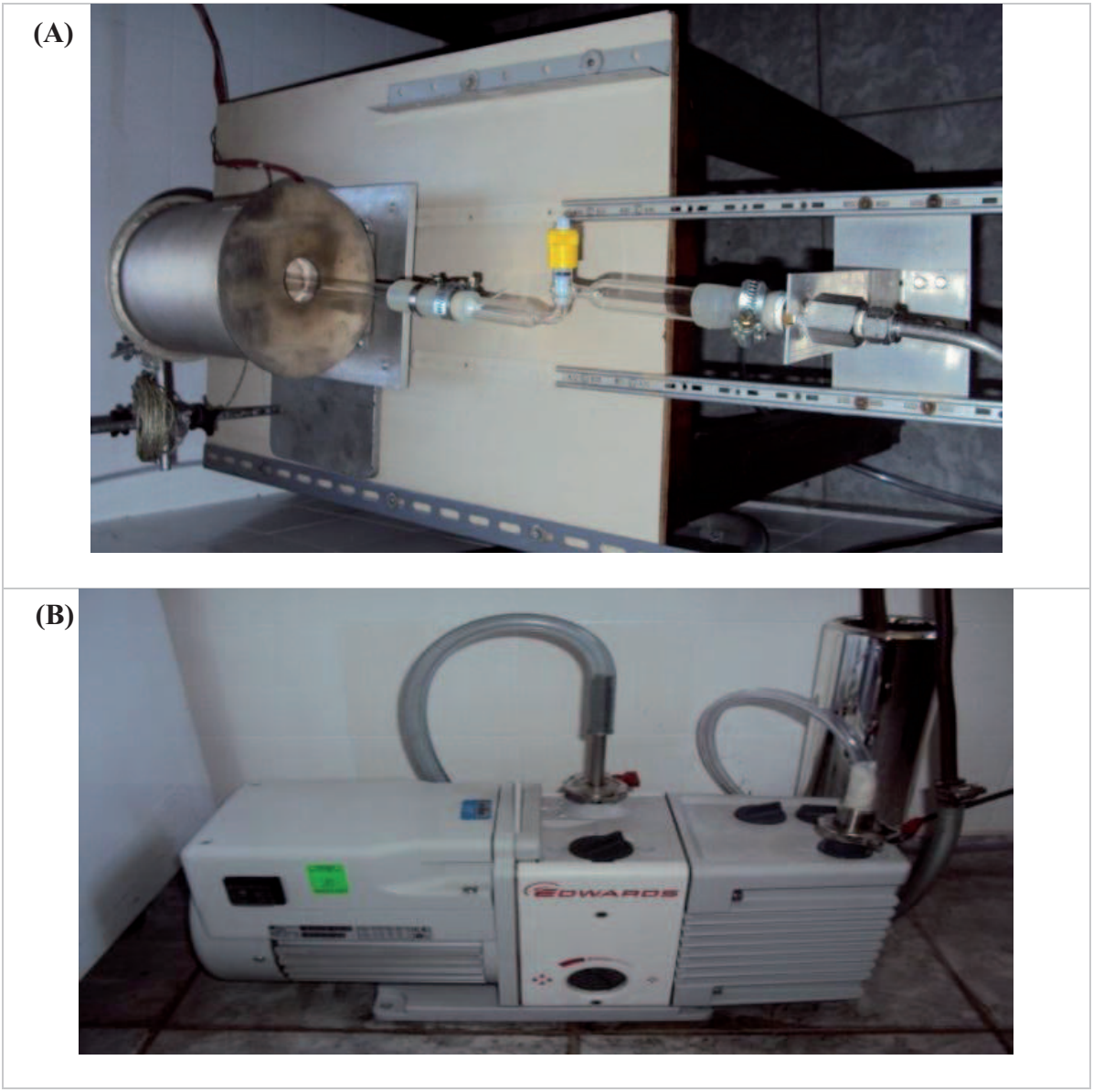


Figura 8- (A) Forno utilizado para tratamento térmico e (B) Sistema de vácuo.

Posteriormente a ampola contendo o sal de BiI_3 foi selada a vácuo na região de estrangulamento e utilizada para a purificação e crescimento do cristal, como mostrado na Figura 9.

Figura 9: Selamento do tubo de borosilicato a vácuo (a) e o tubo selado contendo o sal de BiI_3 (b).

4.1.3 Purificação e crescimento do cristal pelo método de Bridgman Vertical Repetido.

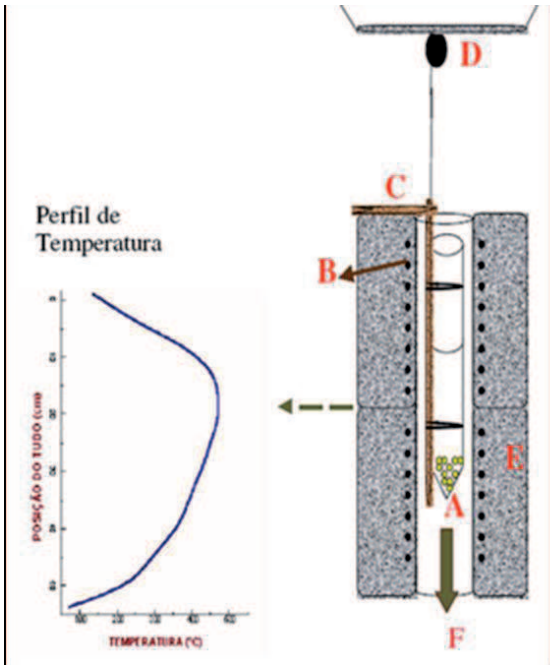
Para a obtenção de monocristais sem a utilização de semente, foi utilizado como mecanismo adicional um molde (ampola) de vidro de borosilicato cônico/afunilado em sua extremidade inferior onde se inicia o crescimento. Com isso, tem-se o preenchimento da secção reta da ampola com um pequeno monocristal, que servirá de semente para o crescimento completo do cristal [5,18,19], ocorrendo o processo de nucleação do cristal.

A gradiente de temperatura da região de crescimento deve ser alta o suficiente de modo que apenas um pequeno volume do material fundido seja resfriado. Já a gradiente de temperatura na região em que o material já está cristalizado deve ser baixa de modo que tensões térmicas no cristal não sejam introduzidas. A taxa de resfriamento do cristal é fundamental para sua qualidade de modo que não ocorram trincas e deformações.

A purificação do cristal de BiI_3 pode ser feita por repetições de processo de crescimento por método de Bridgman repetido[17]. A cada crescimento as impurezas tendem a migrar nas extremidades do cristal, dependendo do coeficiente de segregação k de cada impureza: (a) para k menor do que uma unidade, a região inicial do material solidificado será mais pura, porque o soluto será rejeitado pelo sólido e se acumulará no líquido, (b) para k maior do que a unidade, a região final do material solidificado será mais pura. Para k igual a um, a impureza será distribuída homogeneamente ao longo do cristal[15].

O processo de purificação e crescimento de cristais por Bridgman foi realizado utilizando um forno vertical de duas zonas, como mostrado nas Figuras 5 e 10, de acordo com a gradiente de temperatura estudado previamente. A ampola, contendo o sal de BiI_3 ou a parte mais pura do material purificado, foi posicionado na zona quente do forno, e fundido à temperatura máxima de 530ºC. Nessa região do forno todo o material foi fundido e o deslocamento em direção à zona fria do forno, permitiu que o crescimento do cristal fosse sempre da extremidade inferior à superior.

A ampola (14,4 mm de diâmetro interno e 300 mm de comprimento) fixa a um motor de corrente contínua, foi deslocada verticalmente para baixo, a uma velocidade de 1 a 2 mm/h através das zonas. Após o crescimento o forno foi resfriado vagarosamente, 20ºC/h, até a temperatura ambiente.



A: Sal de BiI_3
B: Aquecedores
C: Termopar
D: Sistema de abaixamento
E: Asbesto
F: Velocidade de abaixamento

Figura 10: Perfil térmico interno do forno vertical utilizado na técnica de Bridgman [4].

A cada crescimento, amostras da extremidade superior, mediana e inferior do cristal eram retiradas para análises, e o cristal remanescente com maior pureza foi submetido a um novo crescimento. Este procedimento foi realizado por três vezes. Cada procedimento equivale a uma purificação.

4.2 Caracterizações físicas e químicas das amostras e cristais.

4.2.1 Clivagem do cristal e separação de amostra para caracterizações.

Para cada purificação e crescimento um cristal era obtido, onde a ampola era aberta e o cristal clivado em três fatias, sendo a primeira da extremidade superior do cristal, a segunda do meio e a terceira da extremidade inferior. Os cristais foram fatiados utilizando uma serra de diamante lubrificada com água deionizada Figura 11.

Os cortes dos cristais foram realizados perpendiculares à direção de crescimento. Usualmente, o processo de corte dos cristais é tarefa tecnologicamente difícil porque durante o corte ocorre um grande número de defeitos distribuídos ao longo da profundidade das camadas, o que pode comprometer a estrutura cristalina. Para esse procedimento, a serra foi mantida a uma velocidade baixa e continuamente lubrificada com água a fim de reduzir aquecimento e mais danos mecânicos ao cristal. O processo foi realizado lentamente durante o intervalo de 40 min.

A partir dessas fatias, amostras eram preparadas para serem utilizados em diferentes análises. A primeira amostra denominada de “Top” corresponde àquela retirada da fatia da extremidade superior do cristal, a segunda amostra, “Middle”

da região central do cristal e a terceira amostra, “Bottom” corresponde aquela da extremidade inferior, como mostrado na Figura 12.

Após cada purificação, amostras das regiões iniciais, centrais e finais (Top, Middle e Bottom) foram utilizadas para análises por ativação neutrônica, Difração de raios-X.

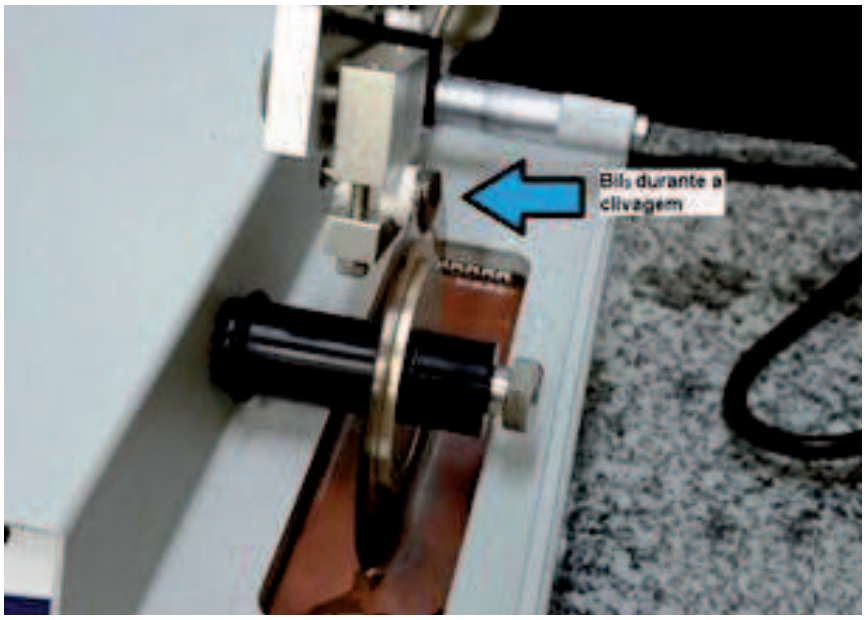


Figura 11- Corte do cristal de BiI3 com serra de diamante

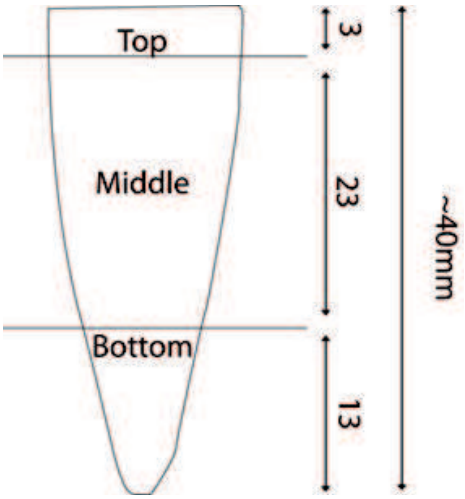


Figura 12 - Dimensão do cristal e proporção de clivagem.

4.2.2 Análise qualitativa e quantitativa das impurezas presentes: Análise por Ativação de Neutrônica Instrumental (AANI).

A Análise por Ativação de Neutrônica Instrumental (AANI) [20] foi utilizada para identificação e determinação do teor de diversas impurezas presentes nas amostras dos três cristais de BiI_3 purificados uma, duas e três vezes pela técnica de Bridgman Repetida. Amostras, da ordem de miligramas, das regiões iniciais, centrais e finais de cada um dos cristais foram maceradas na forma de pó para irradiação. Alíquotas de BiI_3, variando de 40 a 120 mg foram transferidas em envelopes de polietileno.

Soluções padrões certificadas (Spex Certiprep) foram usadas para preparar os padrões. Alíquotas (50-100 µg) destas soluções foram transferidas para pequenas folhas de papel de filtro analíticas (Whatman nº 42). Após a secagem, estes papéis de filtro foram colocados em envelopes de polietileno para irradiação.

As irradiações foram realizadas no reator de pesquisa nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN / SP, com o fluxo de nêutrons térmicos variando de 0,1 a 1,2 x 10^{12} n cm^{-2} s^{-1}. Amostras e padrões foram irradiadas simultaneamente em um recipiente de alumínio por 7 horas. O equipamento utilizado para as medidas de raios gama produzidos na irradiação foi o detector de Ge hiperpuro modelo GX2020, acoplado a um Processador de Sinal integrado modelo 1510 e um Sistema Multicanal 100, da Canberra. As medidas de analise por ativação foram realizadas em colaboração como a Divisão de Radioquímica, do CRPQ do IPEN-CNEN/SP.

4.2.3 Análise da estrutura cristalina: difração de raios-X (DRX).

Para avaliação da estrutura cristalina e orientação cristalográfica foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX)[21]. O fenômeno de DRX por cristais resulta de um processo de espalhamento, em que raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos, sem nenhuma mudança no comprimento de onda.

Um feixe difratado é produzido por tais espalhamentos, somente quando certas condições geométricas são satisfeitas. Estas condições são expressas pela Lei de Bragg ou pelas equações de Laue.

O espectro de difração de um cristal é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas na sua identificação, como para apresentar e especificar sua estrutura cristalina[21].Esta análise foi realizada colocando a face clivada (superfície plana) do cristal de BiI_3 perpendicular ao feixe de raios-X, com radiação proveniente de um tubo CuKα (2θ variando de 10° a 80°), utilizando-se um difratômetro marca Siemens, mod. D5005, em colaboração com o Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP.

4.2.4 Análise morfológica e estequiométrica: microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Nesta técnica, quando um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra pode ocorrer uma interação, onde os seguintes fenômenos podem acontecer: (a) parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados (BSE); (b) parte do feixe emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários (ES) e (c) ocorre a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente[13].

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para verificar a morfologia e a composição química elementar dos cristais de BiI_3, bem como para investigação da qualidade das superfícies das amostras referentes às regiões *Top*, *Middle* e *Bottom* purificadas uma duas e três vezes, respectivamente. Este método permite observar a homogeneidade e qualidade estrutural em uma escala bem mais ampliada (10-20.000 X). Esta análise foi realizada, em colaboração com CCTM, utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca LX 30 da Philips.

5 Resultados e discussões

5.1 Levantamento do perfil térmico do forno utilizado no método de Bridgman.

A Figura 12 mostra a curva característica do perfil de temperatura do forno utilizado no método de Bridgman. Esse procedimento foi necessário para confirmar a simetria do gradiente de temperatura antes e depois da região de temperatura máxima do forno.

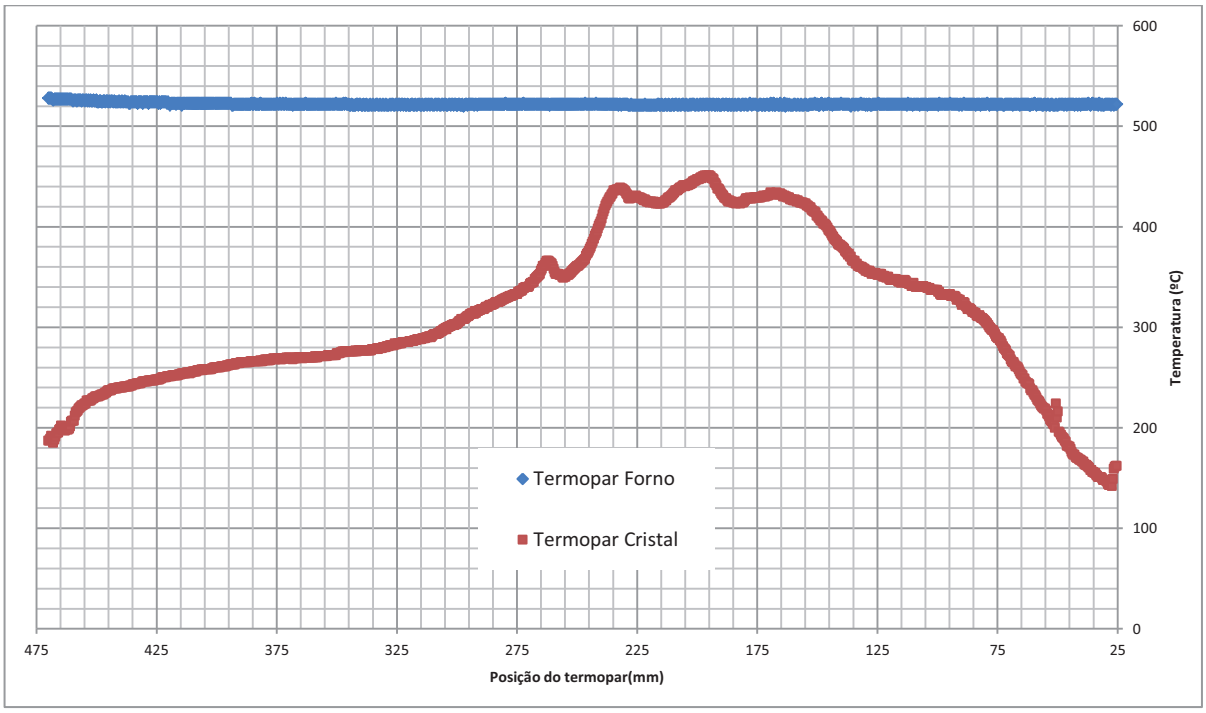


Figura 12 - Perfil térmico de temperatura: Linha azul temperatura do forno; Linha vermelha: temperatura marcada pelo termopar.

A curva característica de perfil de temperatura do forno (Figura12) apresentou simetria entre a rampa de subida e decréscimo da temperatura para valores entre 400ºC e 450ºC. A gradiente térmica na zona de cristalização foi de aproximadamente 20ºC/cm.

O termopar, bem como o cadinho contendo o sal de BiI_3, não pode se encostar nas paredes do interior do forno, pois pode comprometer a estrutura cristalina do cristal crescido, e devem ficar sempre centralizado, evitando gradientes de temperatura indesejadas ou eventuais impactos mecânicos. Mesmo pequenas oscilações do tubo podem comprometer os aspectos termodinâmicos característicos de todo o processo.

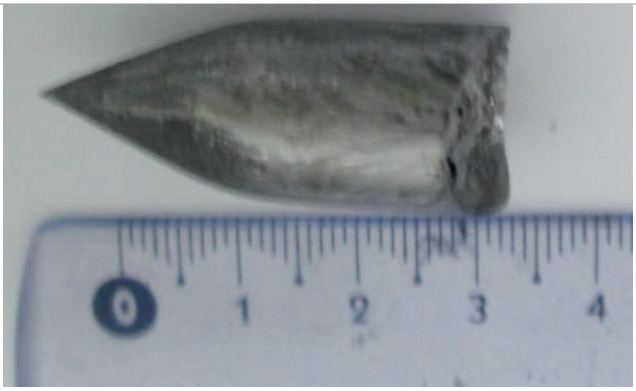
5.2 Aspecto Visual do Cristal

A Figura 13(a) apresenta um cristal de BiI_3 obtido pela técnica de Bridgman após a primeira purificação, enquanto a Figura 13(b) ilustra a região central do cristal de BiI_3 obtido com três purificações e a Figura 13(c) uma fatia do cristal de BiI_3 purificado três vezes.

Os cristais apresentaram uma coloração cinza enegrecida. Foi observada visualmente uma melhor qualidade cristalina nos cristais com maior pureza (com três purificações).

Estes cristais apresentaram menos imperfeições e maior translucidez e homogeneidade, comparado aquele purificado uma única vez (Figura 13).

(a)



(b)

(c)

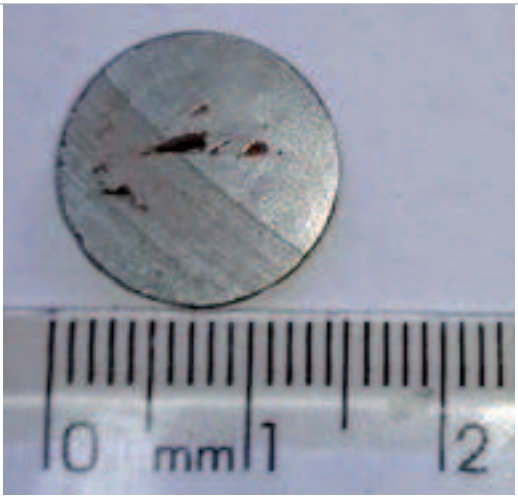


Figura 13. Cristal de BiI_3 (15mm ϕ x 390mm) obtido pela técnica de Bridgman após 1ª purificação (a), Região central do cristal de BiI_3 (15mm ϕ x 130 mm) após o crescimento (b) e fatia do cristal (15mm ϕ x 1 mm de espessura) após 3ª purificação (c).

5.3 Análise de impurezas por ativação neutrônica.

A Figura 14 apresenta as impurezas identificadas, assim como os perfis das concentrações, nas regiões *Bottom*, *Middle* e *Top* dos cristais avaliados pela análise de ativação neutrônica instrumental (AANI).

Como pode ser observada da Figura 14, as impurezas tendem a segregar para região superior do cristal (a última a ser resfriada), como consequência do crescimento do cristal pelo método de Bridgman Repetido.

Também, é encontrado que o total de impurezas é menor na região central, *Middle*, do cristal, indicando que o coeficiente de segregação (k) de alguns elementos é menor que 1 ($k<1$) e de alguns outros maiores que 1 ($k>1$) de BiI_3. Portanto estas impurezas segregam na parte superior e inferior para solidificar [2,3].

A segregação da maioria das impurezas para as extremidades do cristal encontrada nos resultados das medidas de análise por ativação neutrônica indica que o método de purificação estabelecido neste trabalho foi efetivo.

Avaliando a Figura 14, as maiorias das impurezas migraram para a região *Top* do cristal, indicando que os coeficientes de segregação (k) destes elementos têm valores de $k>1$.

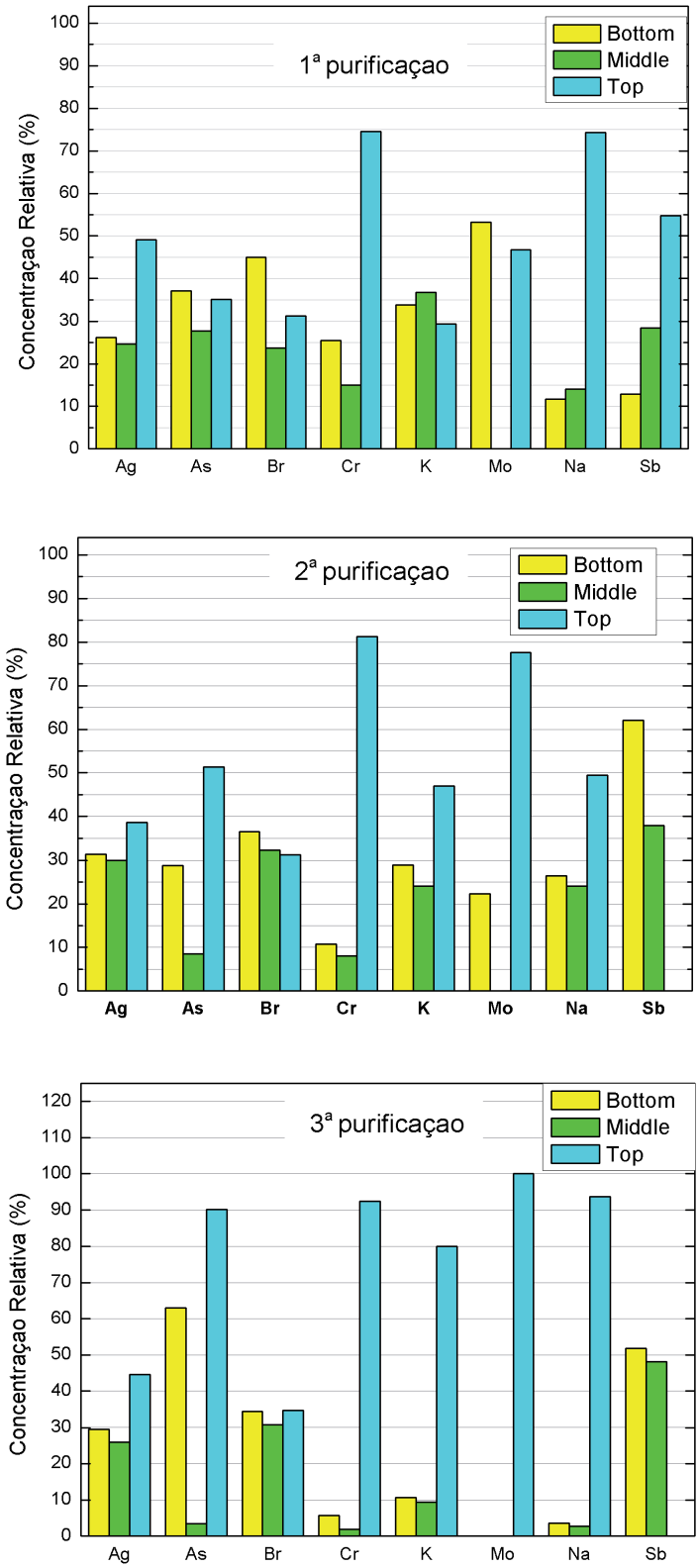


Figura 14- Concentração de impurezas nas regiões *Bottom, Middle* e *Top* de cristais de BiI_3 purificados; Número de purificações: 1 (a), 2 (b) e 3 (c).

As Figuras 15 e 16 apresentam, respectivamente, os resultados comparativos e a tendência da diminuição de concentração de impurezas em função do número de purificação pela técnica de Bridgman Vertical, na região central do cristal de BiI_3. Como pode ser observado, houve uma significante redução na maioria das impurezas de acordo com o número de purificações realizadas, com exceção do Br.

O decréscimo das impurezas depende do cada elemento, considerando que possuem coeficientes de segregação (*k*) diferentes, quanto mais distante de *k*=1, o método de Bridgman Repetido é mais eficiente em remover as impurezas para as extremidades do cristal.

O elemento Molibdênio (Mo) foi removido completamente após a primeira purificação enquanto as impurezas As Cr e Sb diminuíram significativamente apenas após a terceira purificação.

Em geral todas as impurezas diminuíram, com exceção do Bromo (Br) o qual a quantidade aumentou após cada repetição nas purificações. Provavelmente o coeficiente de segregação é menor que 1 (*k*=1), ou alguma contaminação pode ter ocorrido durante os procedimentos experimentais. Mais estudos devem ser realizados para elucidar esse resultado.

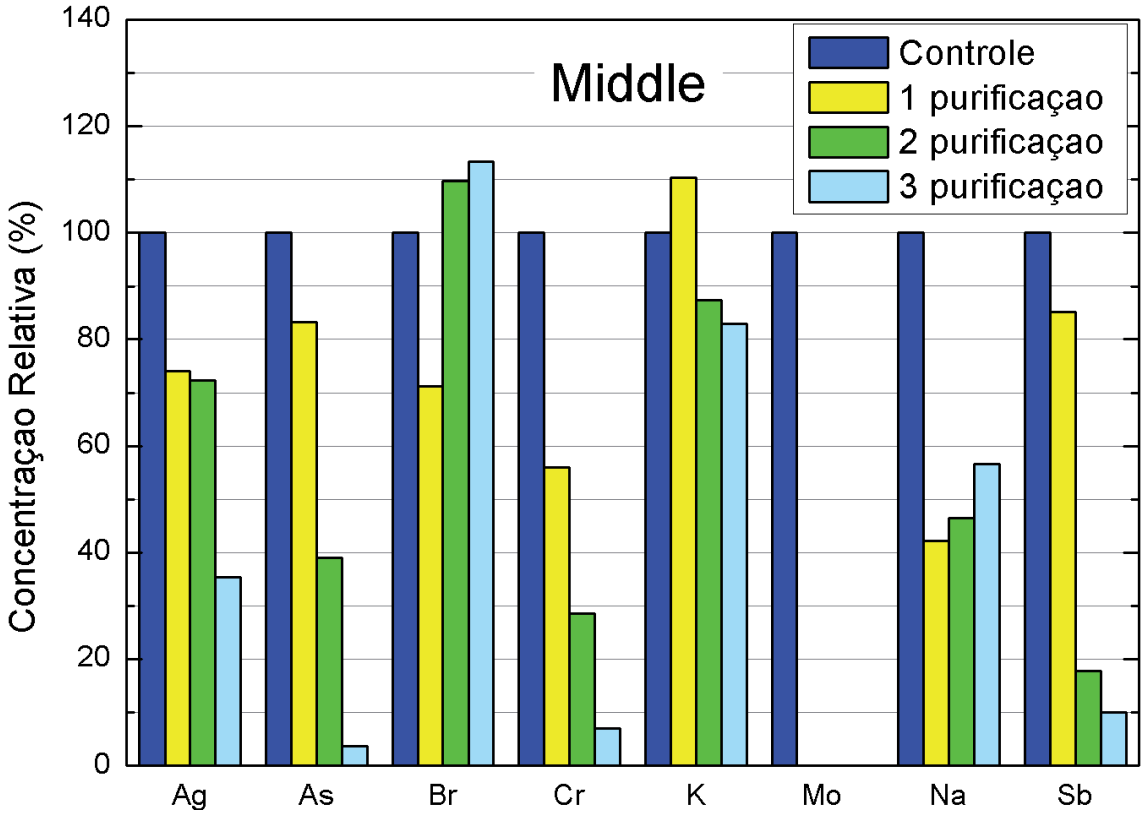


Figura 15– Análise comparativa das concentrações de impurezas na região central do cristal de BiI_3 após 1ª, 2ª e 3ª purificação pelo método Bridgman.

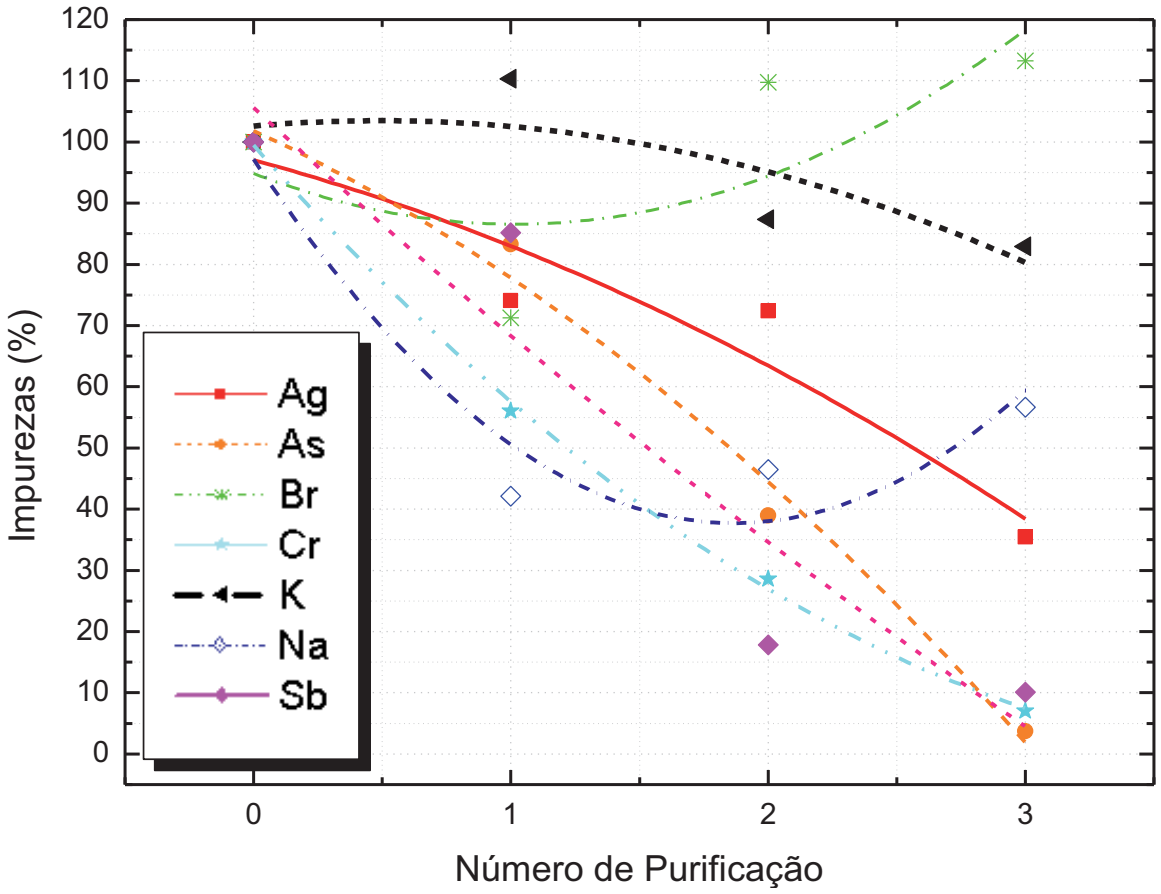


Figura 16 - Tendência de redução da concentração de impurezas em função do número de purificação (para uma, duas e três purificações). As linhas coloridas são um guia para a visão, evidenciando esta tendência.

5.4 Análise estrutural: Difração de raios-X.

Os difratogramas do sal BiI_3, utilizado como material de partida, e as amostras dos cristais de BiI_3 purificados apenas uma vez são apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente. Como pode ser visto nessas figuras ambas amostras apresentaram não somente picos relativos aos cristais de BiI_3, como também, picos de intensidade pertencentes ao Óxido de Iodeto de Bismuto (BiOI).

Nas Figuras 19 e 20 são apresentados os difratogramas das amostras das regiões *Top, Middle* e *Bottom*, dos cristais purificados duas e três vezes, respectivamente. Como pode ser observados nas figuras 19 e 20, os cristais purificados duas e três vezes apresentam uma estrutura similar ao do padrão cristalino romboédrico do cristal de BiI_3[6,7]. Neste não foram observados picos relativos ao de BiOI como encontrados aos cristais com uma purificação e sal de partida.

A intensidade da radiação de fundo, a qual aparece nos ângulos, provavelmente é devido a algumas impurezas traço ainda presentes no cristal. Contudo, as impurezas traços não afetam, significativamente, a estrutura cristalina, sugestionando que elas não entraram na estrutura cristalina durante o crescimento. Os resultados sugerem que não há outra fase cristalina durante o crescimento após dois procedimentos de purificação, desde que todos os picos identificados são pertencentes ao BiI_3.

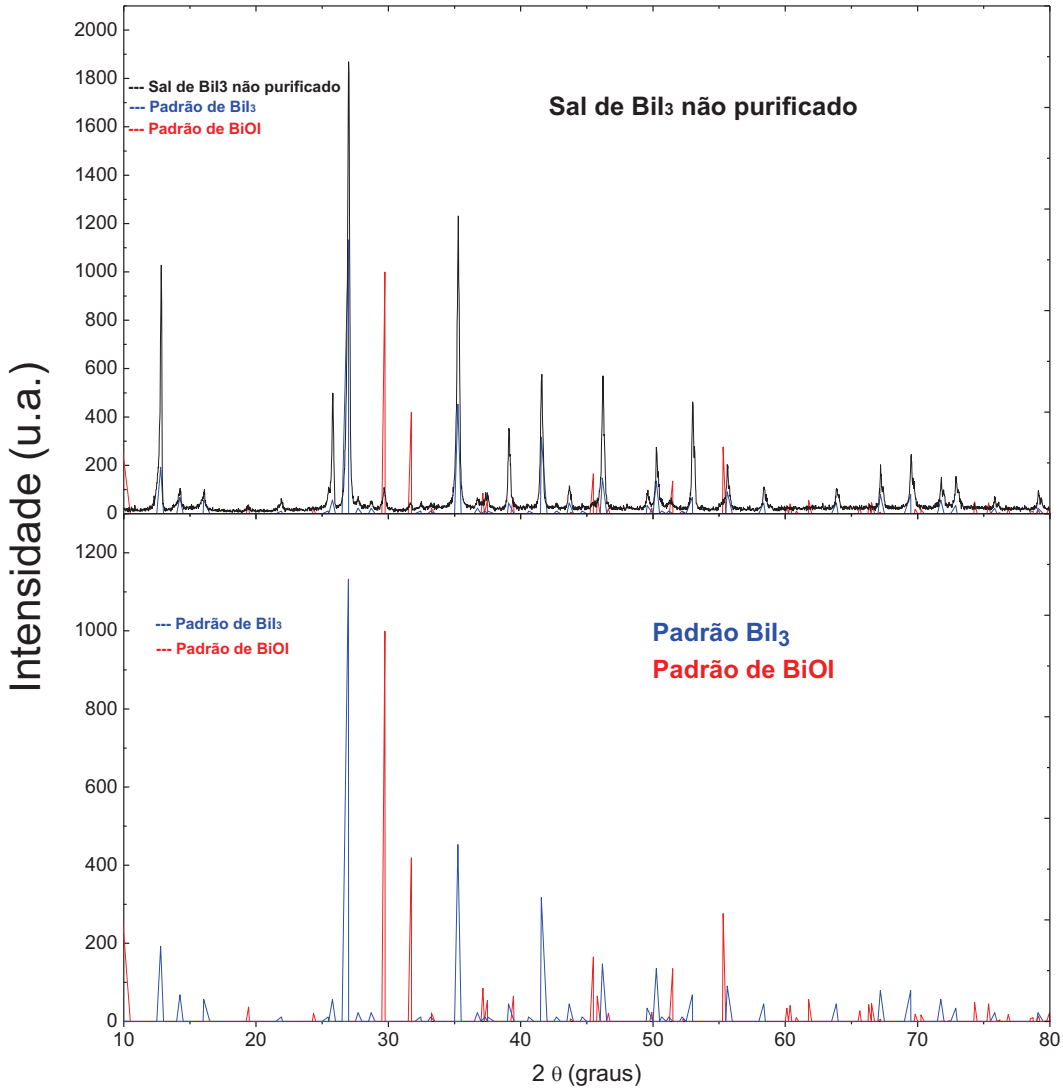


Figura 17 – Difração de raios-X do sal de partida BiI_3. Difração de raios-X padrão de BiI_3 e de BiOI (Card Information PDF Number: 48-1795).

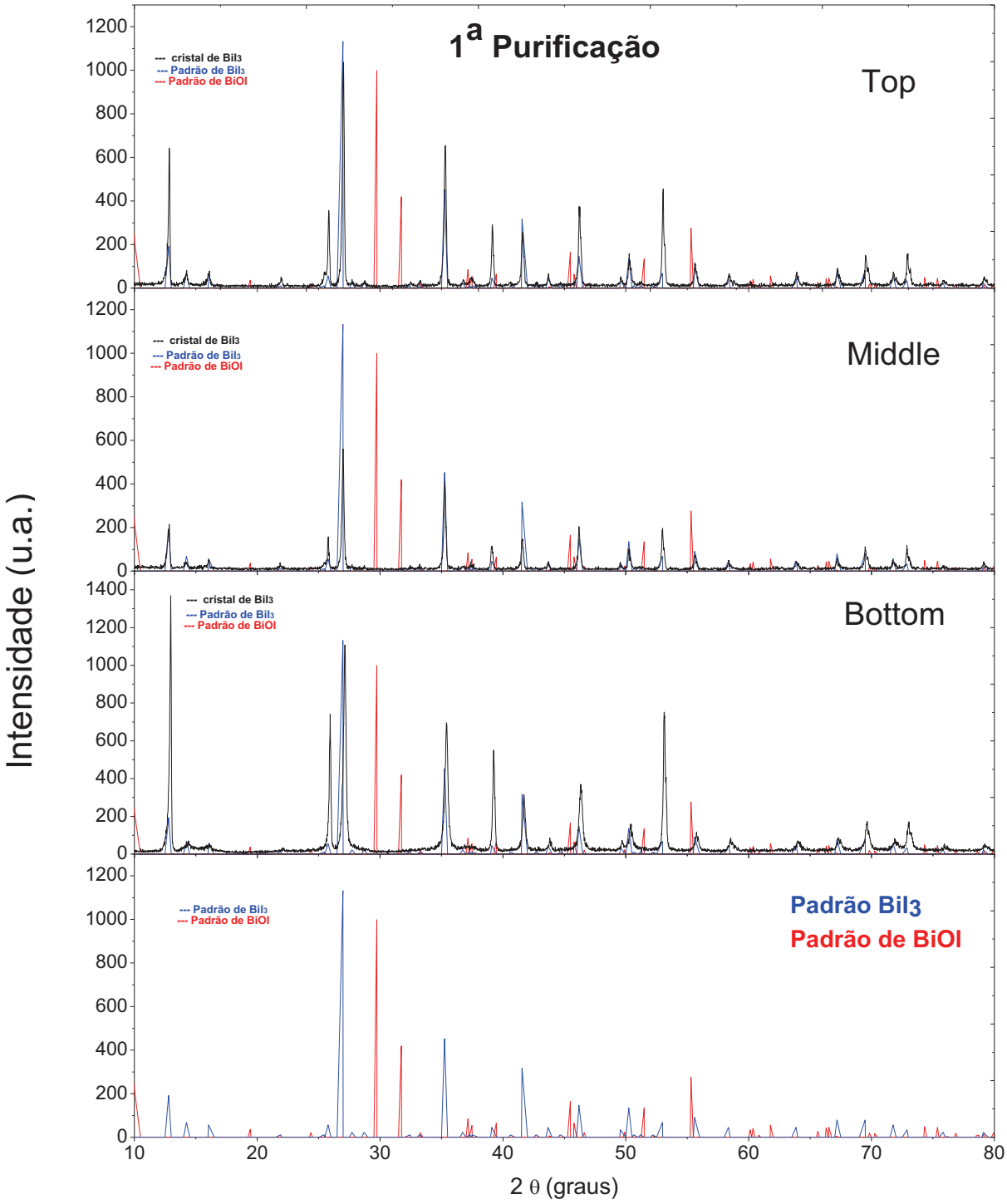


Figura 19 – Difração de raios-X de amostras *Top, Middle* e *Bottom* do cristal de BiI_3 após uma purificação. Difração de raios-X padrão de BiI_3 e de BiOI (Card Information PDF Number: 48-1795).

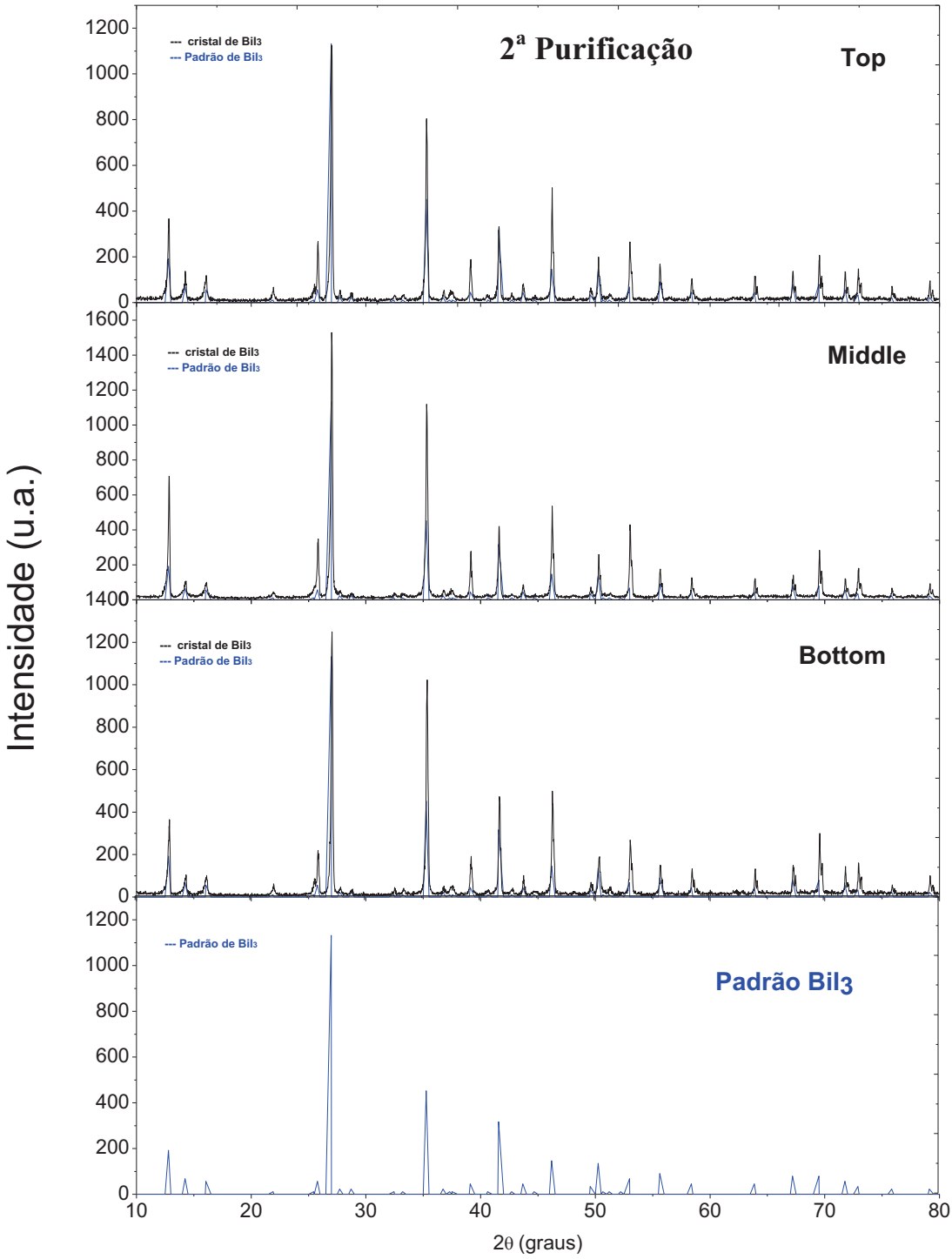


Figura 18 – Difração de raios-X de amostras *Top, Middle e Bottom* do cristal de BiI_3 após duas purificações. Difração de raios-X padrão de BiI_3 (Card Information PDF Number: 48-1795).

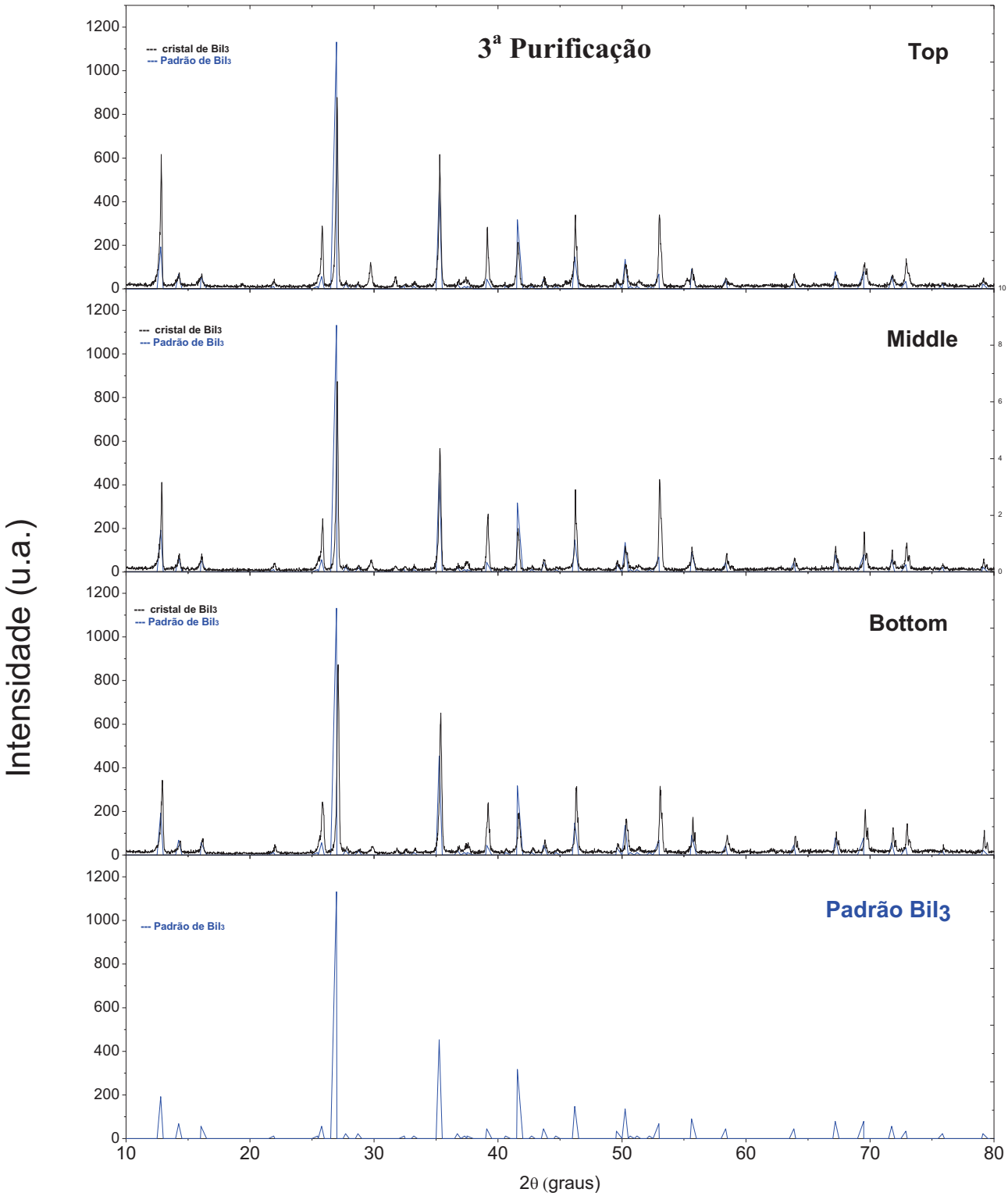


Figura 17 – Difração de raios-X de amostras Top, Middle e Bottom para o cristal de BiI_3 após três purificações. Difração de raios-X padrão de BiI_3 (Card Information PDF Number: 48-1795).

5.5 Análise estequiométrica: microscopia eletrônica de varredura por energia dispersiva (MEV-EDS)

Uma varredura semi quantitativa dos elementos presentes na superfície do cristal, para avaliar a estequiometria atômica do BiI_3, foi realizada utilizando-se da técnica de MEV-BSE.

A composição elementar da superfície dos sais de partida e das amostras de cada região (*Top, Middle e Bottom*), obtidos por diferentes números purificações, é mostrada na Tabela 2.

A relação estequiométrica molar do cristal é de praticamente 3 átomos de Iodo para1 átomo de Bi, ou seja, 25% do composto será de Bi e 75% de Iodo.

Como pode ser observado na Tabela 2, uma estequiometria atômica adequada foi encontrada no sal de partida, num valor muito próximo de 3:1 (2,98:1). No entanto, na primeira purificação obteve-se uma relação menor comparada a encontrada no sal de partida, sendo 2,59 : 1 para a região *Middle* de 72,07% de átomos de I para 27.93% de átomos de Bi, e para as regiões Top e Botton de 2,01 : 1 e 2,36 : 1. Estes resultados sugerem que as impurezas presentes nos sais utilizados como matéria prima podem interferir na estequiometria do cristal durante o seu crescimento.

Por outro lado, observou-se uma melhoria na relação estequiométrica a cada número de purificação, ou seja, a estequiometria melhora em função da redução das impurezas no cristal.

Na 3ª purificação a relação estequiométrica atingiu o valor muito próximo de 3:1, sendo 3,1:1 na região *Middle* e 2,94:1 na região *Bottom*, sugerindo que as impurezas migravam para a extremidade superior do cristal formado (final do crescimento), indicando que a maioria das elementos traços presentes como impureza tem o $k>1$.

Essa suposição pode ser reforçada, pelo fato do valor estequiométrico das extremidades (*Top e Bottom*) se afastarem da relação de 3:1, como apresentada na Tabela 2, onde a região *Top* após a 3ª purificação possui uma relação de 1,56:1 e as impurezas da região *Bottom* após a 2ª purificação diminuiu para 2,21:1 comparada ao 2,94:1 da 3ª purificação.

Foi, também, observado nessa Tabela que após a 3ª purificação a região *Bottom* possui um valor próximo a 3:1, sugerindo que algumas impurezas podem estrar migrando com uma velocidade menor que as outras.

Tabela 2: Composição elementar da superfície do cristal obtido por três repetições do processo de crescimento dos cristais obtidos com sal.

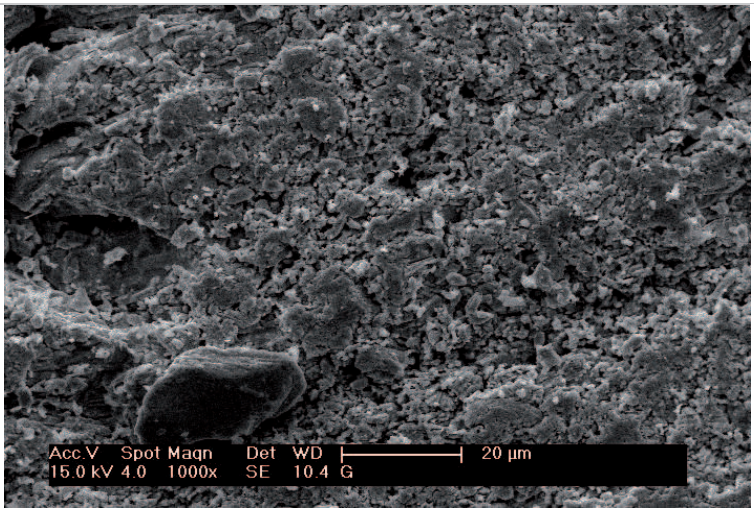
Matéria Prima (sal de BiI_3)				
	Elemento	**% Atômica**	**% Erro**	**I/Bi**
Sal	I	74.57	3.78	2,98
1ª Purificação				
	Elemento	**% Atômica**	**% Erro**	**I/Bi**
Bottom	I	70.22	4.06	2,36
	Bi	29.78	8.12	
Middle	I	72.07	3.98	2,59
	Bi	27.93	7.88	
Top	I	66.82	4.23	2,01
	Bi	33,24	6.54	
2ª Purificação				
Bottom	I	68.83	4.13	2,21
	Bi	31.17	7.30	
Middle	I	72.67	3.87	2,66
	Bi	27.33	8.62	
Top	I	66.34	4.60	1,97
	Bi	33.66	7.58	
3ª Purificação				
Bottom	I	74.81	3.67	2,94
	Bi	25.19	9.57	
Middle	I	75.85	3.62	3,1
	Bi	24.15	8.57	
Top	I	61.06	4.98	1,56
	Bi	38.94	5.73	

5.6 Análise morfológica: microscopia eletrônica de varredura com elétrons retro espalhados (MEV-BSE)

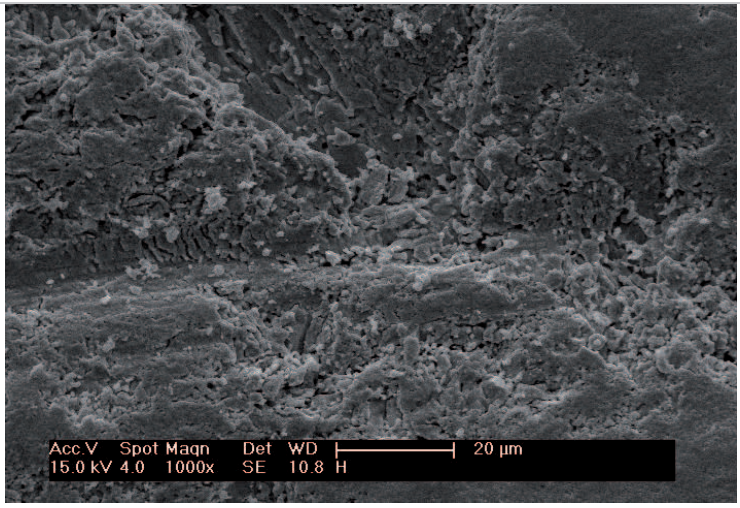
Na Figura 21 é apresentada as micrografias das regiões *Bottom Middle* e *Top* da superfície do cristal obtido após primeiro crescimento, enquanto a Figura 22 e Figura 23 mostram as micrografias das três regiões dos cristais obtidos após segunda e terceira purificações, respectivamente.

Como pode ser observada na Figura 21, a região *Top* apresenta estrutura poli-cristalina e uniforme, mas não pode ser considerada totalmente homogênea, pois apresenta pequenos grãos cristalinos, enquanto na região *Bottom pode* ser, também, observada estrutura policristalina com presença de cristais maiores, cujos contornos de grãos pode ser vista nitidamente. Na região *Middle* observa-se uma melhor uniformidade.

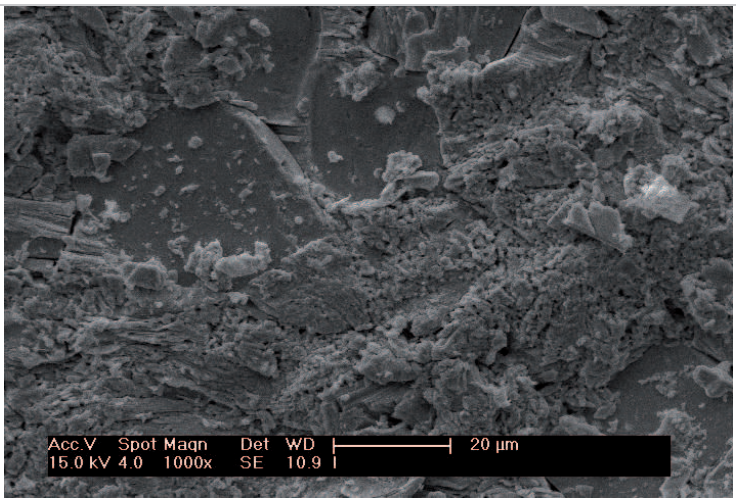
Na Figura 22, a região *Top* apresenta estrutura cristalina, porém com traços de impurezas, enquanto na região *Bottom* nota-se a presença de grãos cristalinos, sugerindo formação de estrutura policristalina. Na região *Middle* observa-se uma boa uniformidade, indicando uma estrutura monocristalina. Na Figura 23 as três regiões apresentam estrutura monocristais, com boa uniformidade na superfície. Os sulcos observados em linhas paralelas, provavelmente, devem ser devido às marcas de serra ocasionadas durante os cortes dos cristais.



Top

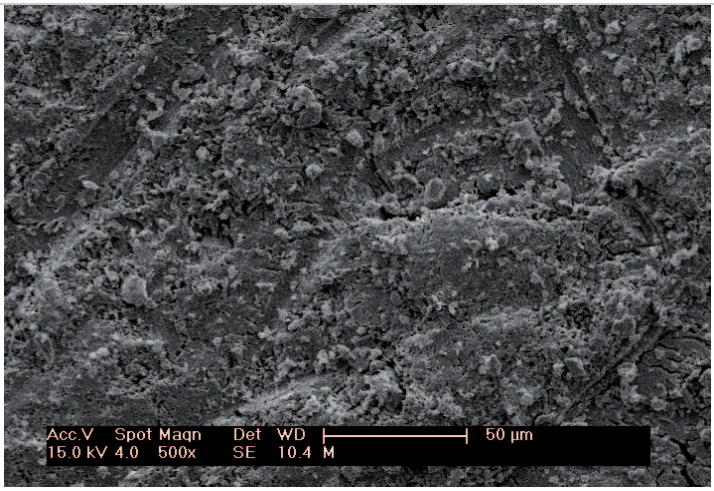


Middle

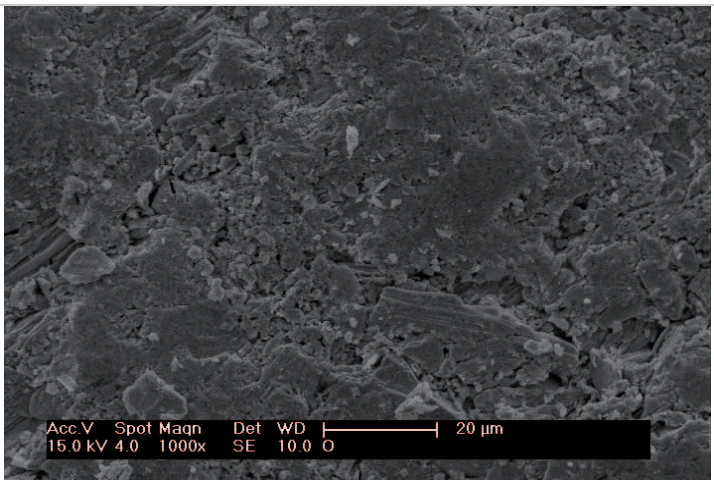


Bottom

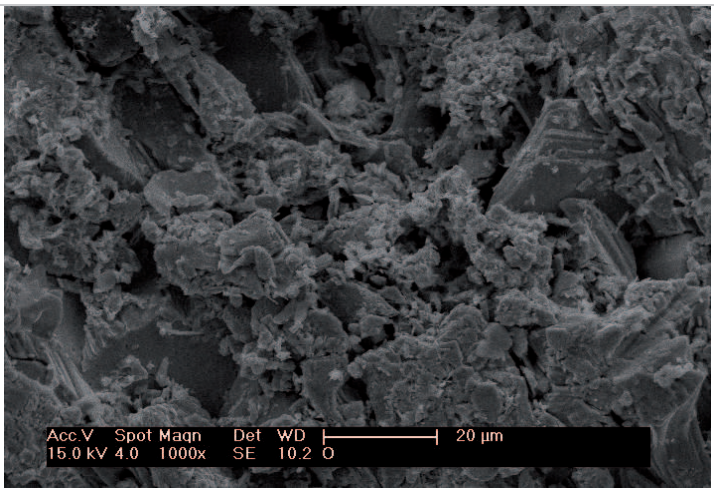
Figura 21: Micrografia das amostras obtidas da 1ª purificação: Bottom (a), Top (b) e Middle (c) (ampliada 1000 x).



Top

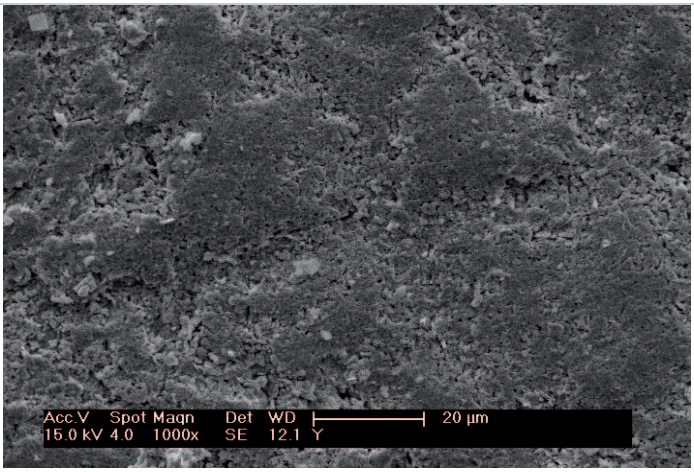


Middle

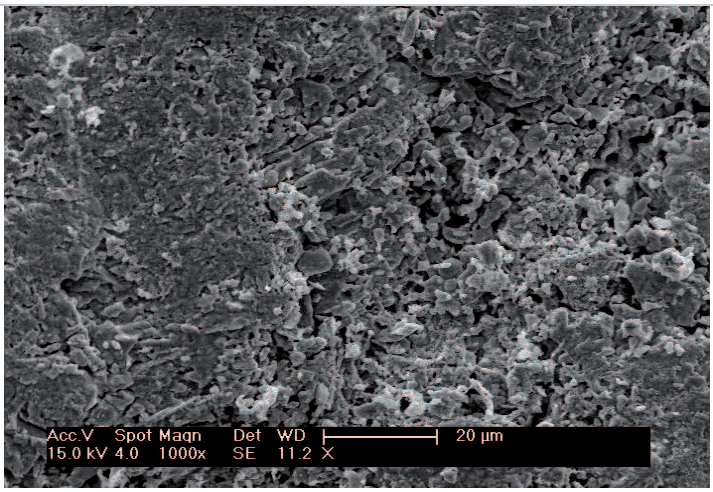


Bottom

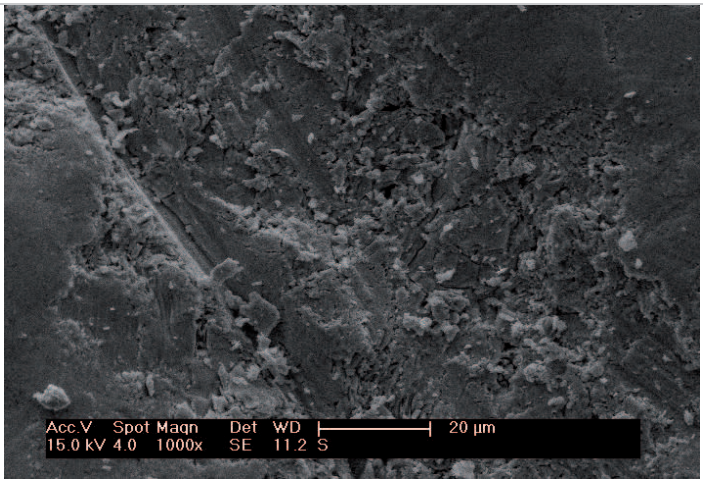
Figura 22: Micrografia das amostras obtidas da 2ª purifcação: Bottom (a), Top (b) e Middle (c) (ampliada 1000 x).



Top



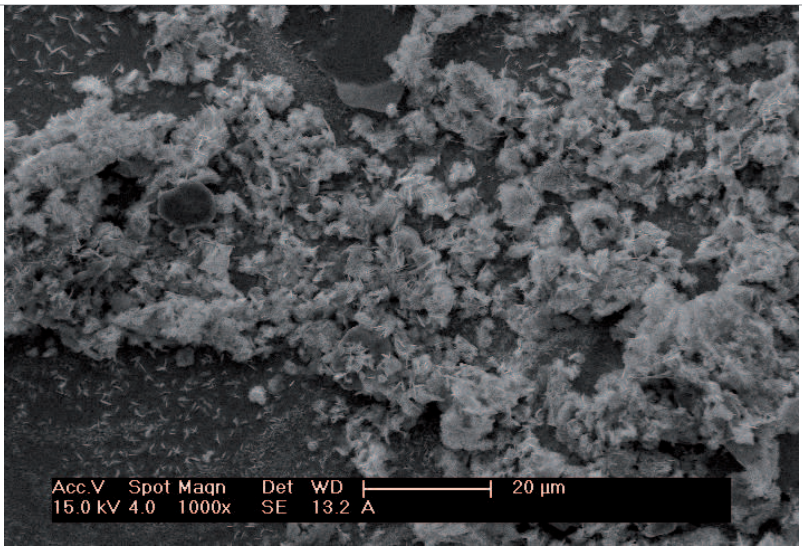
Middle



Bottom

Figura 23: Micrografia das amostras obtidas da 3ª purificação: Bottom (a), Top (b) e Middle (c) (ampliada 1000 x).

A Figura 24 (a) mostra a micrografia do cristal de BiI_3 não purificada, ampliada 1000 vezes. A seguir uma pequena região deste cristal foi ampliada 5000 vezes, cuja imagem pode ser vista na Figura 24 (b). Na Figura 24 (a), pequenos grãos com baixa cristalinidade podem ser observados, e ao ampliar 5000 vezes a região de um desses grãos formados podem-se perceber flanges mostrando que a estrutura apresenta porosidade, provavelmente ocasionado pelas inúmeras impurezas presentes no cristal



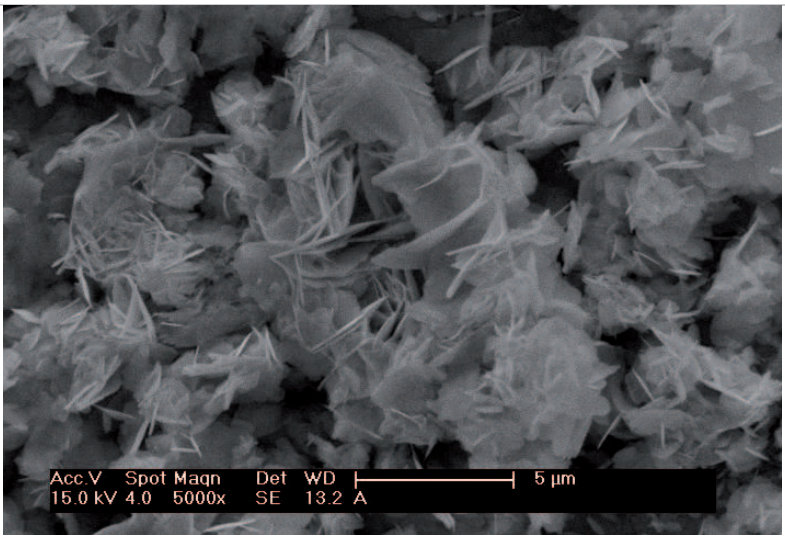


Figura 24 – Micrografia de cristal não purificado, ampliada 1000 vezes (a) e 5000 vezes (b)

Esses resultados mostram a influência das impurezas na qualidade morfológica dos cristais. Sugerem que as impurezas interferem na formação de espaços intersticiais ou induzem mais pontos de nucleação fazendo com que formem estruturas policristalina, como também, falta de uniformidade nos cristais. Assim, a redução de impurezas permite a obtenção de cristal mais homogênea, que é um parâmetro importante para o seu uso como detectores semicondutores de radiação.

6 Conclusões.

A análise feita por ativação neutrônica mostrou ser uma técnica adequada para identificação e quantificação das impurezas traços dos cristais de BiI_3. Foi comprovada ser uma ferramenta potente para avaliar a redução das impurezas nos cristais de BiI_3 a cada número de purificações.

As impurezas diminuíram significativamente em função do número de purificações. Após três purificações, as impurezas como Mo, As, Cr e Sb foram praticamente removidas, enquanto o nível de redução dos elementos Na, K e Ag foi mais lenta comparada ao do Mo, As, Cr e Sb.

O método de Bridgman Vertical Repetido mostrou-se eficiente para remoção de impurezas traços presentes no sal de BiI_3 comercial. A maioria das impurezas presentes no sal de BiI_3 segregaram para a extremidade superior do cadinho, ou seja na parte superior do cristal, equivalente ao final do crescimento.

Difratogramas de raios – X de todos os cristais apresentaram picos relativos as famílias de planos do BiI_3. No entanto, cristais com duas e três purificações apresentaram picos idênticos ao padrão típico de BiI_3. No entanto, o sal de BiI_3, utilizado como matéria prima, e o cristal crescido com uma única purificação apresentaram, além dos picos típicos de BiI_3, picos relativos ao de Oxi-Iodeto de Bismuto (BiOI). A partir da segunda purificação não foram observados os picos relativos ao de Oxi-Iodeto de Bismuto (BiOI) nos difratogramas.

Pela análise de MEV-EDS foi comprovada a estequiometria molar adequada dos cristais BiI_3 crescidos no presente trabalho. As amostras proveniente das regiões *Middle* e *Bottom* dos cristais purificados três vezes, apresentaram melhores resultados com valores muito próximos da relação 3 átomos de I para um átomo de Bi.

Os efeitos das impurezas na qualidade morfológica dos cristais de BiI_3 foi demonstrado pela análise de MEV-SEM; Cristais com uma e duas purificações apresentaram estruturas policristalinas e não homogênea nas regiões *Top* e *Bottom,* enquanto o cristal crescido com três purificações apresentaram uniformidade e estrutura monocristalina.

O Método de Bridgman Vertical Repetido, mostrou ser uma eficiente técnica para purificação de BiI_3, visando seu uso como material de partida para o crescimento de cristal, objetivando a sua aplicação como desenvolvimento de detectores semicondutores de radiação a temperatura ambiente.

7 Referências bibliográficas.

1. MCGREGOR, D.S.; HERMON, H. Room-temperature compound semiconductor radiation detectors. **Nucl. Instr and Meth. Phys. Res.**, v. A395, p.101-XX, 1997.

2. KNOLL, G.F. **Radiation Detection and Measurement**. 3º ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 2009.
3. OLIVEIRA, I.B. **Desenvolvimento e caracterização do detector semicondutor de PbI_2**. Dissertação (Mestrado) – IPEN –CNEN/SP em Tecnologia Nuclear, São Paulo, 104p, 2001.

4. MARTINS, J. F. T.; SANTOS, R. A.; DA COSTA, F. E.; DE MESQUITA, C. H.; HAMADA, M. M., **Purification of Hgl2 Crystals from Physical Vapor Transport for Application as Radiation Detectors. Advanced Materials Research** (Online), v. 586, p. 156-160, 2012.

5. OLIVEIRA, I.B.; CHUBACI, J. F. D.; HAMADA, M. M., **Purification and Preparation of TlBr Crystal for Room Temperature Radiation Detector Applications**. IEEE Transactions on Nuclear Science, v. 51(3), p. 1224-1228, 2004.

6. OLIVEIRA, I. B.; COSTA, F. E.; ARMELIN, M. J. A. HAMADA, M. M. **Purification and Growth of PbI_2 Crystals. Dependence of the Radiation Response on the PbI_2 Crystal Purity**. IEEE Transactions on Nuclear Science, v. 49(4), p. 1968-1973, 2002.

7. HITOMI, K. & MATSUMOTO, M. **Thallium bromide optical and radiation detectors for X-ray and gamma-ray spectroscopy**, IEEE Trans. Nucl. Sci, v. 49(5), p.2526-2529, 2002.

8. MATSUMOTO, M.; HITOMI, K.; SHOJI, T.; HIRATATE, Y. **Bismuth Tri-Iodide Crystal for Nuclear Radiation Detectors**, IEEE Transactions on Nuclear Science, v. 49(5), p. 2517 – 2519, 2002.

9. QIU, W. A "**Growth and Characterization of Bismuth Tri-iodide Single Crystals by Modified Vertical Bridgman Method**". 2010 Thesis (Ph.D.) – University of Florida, USA.

10. LINTEREUR, A. T.; QIU, W.; NINO, J.C. ; BACIAK, J.E**. Bismuth tri-iodide radiation detector development**. In: Proc. SPIE 7449, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XI, 74491M, San Diego, CA, US, 2009.

11. FORNARO,L.; SAUCEDO, E.; MUSSIO,L. GANCHAROV, A.; CU, A**. Bismuth tri-iodide polycrystalline films for digital X-ray radiography applications, IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 51(1), p. 96–100, 2004.

12. SASMIT, G. **Bismuth tri-iodide radiation detector development**. 2014 Thesis (Ph.D.) - University of Florida, USA. 140 pages.

13. GOKHALEA, S. S.; HANB, H.; BACIAKA, J. E.; NINOB, J. C.; JORDANA, K. A. **Growth, fabrication, and testing of bismuth tri-iodide semiconductor radiation detectors**. Radiation Measurements, V. 74, p. 47–52, 2015.

14. SILLEN, L.G.; SVEN, **K Tidskr**. vol. 53, p. 39, 1941

15. GARG, A.; TOMAR, T.; GUPTA, V. **Synthesis and Characterization of Thin Films of Bismuth Triiodide for Semiconductor Radiation Detectors**. In: Conference Papers in Science, v. 2014 3p., Hindawi Publishing Corporation, USA, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1155/2014/370436. Acesso em 28 julho 2015.

16. OKUNO, E; YOSHIMURA E. M. **Física das Radiações.** 1ª ed. 2010.

17. PFANN, W.G**. Zone melting**. John Wiley, New York, USA, 1958.

18. SANTOS, R.A. **Otimização da Metodologia de Preparação do Cristal de Brometo de Tálio para sua Aplicação como Detector de Radiação.** Dissertação (Mestrado) – IPEN –CNEN/SP em Tecnologia Nuclear, São Paulo, 83 p, 2012.

19. SANTOS, R. A.; SILVA, J.B.R.; GENNARI, R. F.; MARTINS, J. F. T.; FERRAZ, C. M.; HAMADA, M. M.; MESQUITA, C. H. **Multi-elemental segregation analysis of thallium bromide impurities purified by the repeated Bridgman technique**. Proceeding of Meeting in 2012 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record (NSS/MIC), v. 978. pp. 4118-4123, 2012.

20. ALFASSI, Z.B. **Chemical Analysis by Nuclear Methods,** John Wiley & Sons, Inc., 1994a. 556p.

21. KELLER, L.; NASON, D. **Powder Diffraction**, vol. 11, p.91, 1996.