INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DO CRISTAL SEMICONDUTOR DE IODETO DE
MERCÚRIO PARA APLICAÇÃO COMO DETECTOR DE RADIAÇÃO**

JOÃO FRANCISCO TRENCHER MARTINS

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

Orientadora:
Dra. Margarida Mizue Hamada

SÃO PAULO
2011

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Doutora Margarida Mizue Hamada por todo o tempo e empenho a mim dedicados.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN –SP) em especial ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) por ter disponibilizado as instalações necessárias ao desenvolvimento deste trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela bolsa concedida.

Aos amigos e colegas do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Doutor Fabio Eduardo da Costa por relevantes apontamentos e por análises eletrônicas de fundamental importância.

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

À Doutora Roseli F. Gennari em nome do Instituto de Física da Universidade de São Paulo; Ao Doutor Vinicius Freire Elias em nome da Escola Politecnica da Universidade de São Paulo; Ao Doutor Nelson Batista de Lima do CCTM e M.Sc. Célio Marina Napolitano do CTR em nome do Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, por terem gentilmente fornecido meios para realização de análises, sem as quais este trabalho não seria possível.

“Um cientista sem imaginação é
como um pássaro sem asas.”

Rubem Alves

DESENVOLVIMENTO DO CRISTAL SEMICONDUTOR DE IODETO DE MERCÚRIO PARA APLICAÇÃO COMO DETECTOR DE RADIAÇÃO

JOÃO FRANCISCO TRENCHER MARTINS

RESUMO

Neste trabalho descreve-se o estudo do estabelecimento de uma técnica para o crescimento e preparo de cristais de HgI_2 , com o intuito de utilizá-los como detectores semicondutores de radiação que operam a temperatura ambiente. Três métodos de crescimento de cristais foram estudados no desenvolvimento deste trabalho: (1) Transporte Físico de Vapor (Physical Vapor Transport – PVT), (2) Solução Saturada de HgI_2 empregando dois solventes distintos; Dimetil Sulfóxido (DMSO) (a) e acetona (b) e (3) método de Bridgman. A fim de avaliar os cristais de HgI_2 desenvolvidos pelos três métodos, medidas sistemáticas foram realizadas para determinar a estrutura, o plano de orientação, a estequiometria, a morfologia da superfície e as impurezas do cristal. A influência destas propriedades físico-químicas sobre os cristais desenvolvidos foi avaliada em termos de desempenho como detector de radiação. Os difratogramas indicaram que os cristais estão orientados preferencialmente planos (001) e (101) com estrutura tetragonal para todos os cristais desenvolvidos. No entanto, a morfologia com menor nível de deformação foi observada para o cristal obtido pela técnica de PVT. Uma uniformidade na camada de superfície do cristal de PVT foi observada, enquanto na superfície do cristal de DMSO podem ser nitidamente encontradas incrustações de elementos distintos ao cristal. A melhor resposta de radiação foi encontrada para os cristais crescidos pela PVT. Significativa melhora no desempenho do detector de radiação de HgI_2 foi encontrada, purificando o cristal por meio de dois crescimentos sucessivos, pela técnica de PVT.

DEVELOPMENT OF THE MERCURY IODIDE SEMICONDUCTOR CRYSTAL FOR APPLICATION AS A RADIATION DETECTOR

JOÃO FRANCISCO TRENCHER MARTINS

ABSTRACT

In this work, the establishment of a technique for HgI growth and preparation of crystals, for use as room temperature radiation semiconductor detectors is described. Three methods of crystal growth were studied while developing this work: (1) Physical Vapor Transport (PVT); (2) Saturated Solution of HgI_2 , using two different solvents; (a) dimethyl sulfoxide (DMSO) and (b) acetone, and (3) the Bridgman method. In order to evaluate the obtained crystals by the three methods, systematic measurements were carried out for determining the stoichiometry, structure, orientation, surface morphology and impurity of the crystal. The influence of these physical chemical properties on the crystals development was studied, evaluating their performance as radiation detectors. The X-ray diffractograms indicated that the crystals were, preferentially, oriented in the (001) e (101) directions with tetragonal structure for all crystals. Nevertheless, morphology with a smaller deformation level was observed for the crystal obtained by the PVT technique, comparing to other methods. Uniformity on the surface layer of the PVT crystal was detected, while clear incrustations of elements distinct from the crystal could be viewed on the DMSO crystal surface. The best results as to radiation response were found for the crystal grown by physical vapor transport. Significant improvement in the HgI_{22} radiation detector performance was achieved for purer crystals, growing the crystal twice by PVT technique.

SUMÁRIO

1. Introdução	8
2. Considerações teóricas	12
2.1. Detectores semicondutores	12
2.1.1. Teoria das bandas de energia	13
2.1.2. Detectores semicondutores que operam a temperatura ambiente	14
2.2. Iodeto de mercúrio (HgI_2)	16
2.3. Crescimento de cristais	18
2.3.1. Crescimento por fusão	18
2.3.2. Crescimento por epitaxia	18
2.3.3. Crescimento por solução saturada	19
2.4. Radiação ionizante	20
2.4.1. Interação da radiação gama ou x com a matéria	20
2.4.1.1. Efeito fotoelétrico	22
2.4.1.2. Efeito compton	22
2.4.1.3. Produção de pares	23
2.4.2. Interação das partículas radioativas carregadas com a matéria	24
3. Objetivos	26
4. Materiais e métodos	27
4.1. Crescimento de cristais	27
4.1.2 crescimento de cristais pelo método bridgman	27
4.1.3. Crescimento em solução saturada	28
4.1.4. Crescimento por transporte físico de vapor (pvt)	32
4.2. Caracterização físico química do cristal de HgI_2	34
4.2.1. Difração de raios-x	34
4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (mev)	34
4.2.3. Espectrometria de massas com plasma (icp-ms)	36
4.2.4. Determinação da energia de banda proibida	37
5. Avaliação da resposta do cristal como detector de radiação	39
5.1. Preparação dos contactos elétricos.	39
5.2 medidas da resistividade e da corrente de fuga do detector	39

5.3. Resposta do detector de radiação.....	40
5.3.1 resposta à radiação	40
6. Resultados e discussões.....	41
6.1 aspectos visuais dos cristais	41
6.2 difração de raios-x	44
6.3. Espectrometria de massas com plasma (icp-ms)	45
6.4 microscopia eletrônica de varredura (mev)	45
6.4.1 microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários (mev-se)	45
6.4.2 microscopia eletrônica de varredura com elétrons retro espalhados (mev-bse)	47
6.5. Valor da energia da banda proibida	54
6.6. Avaliação da resposta dos cristais de HgI ₂ como detectores de radiação.....	57
6.6.1. Medidas de corrente em função da tensão aplicada ao detector	57
6.6.2. Resposta à radiação.....	58
7. Conclusão.....	61
8. Apêndices.....	63
APÊNDICE A - roteiro experimental do crescimento de cristais de HgI ₂ por transporte físico de vapor – pvt.....	63
APÊNDICE B - roteiro experimental do crescimento de cristais de HgI ₂ por solução saturada de acetona e iodeto de potássio	67
APÊNDICE C - roteiro experimental do crescimento de cristais de HgI ₂ por solução saturada de dimetilsulfóxido (dmso).....	70
APÊNDICE D - roteiro experimental do crescimento de cristais de HgI ₂ pelo método de bridgman	72
referências bibliográficas	75

1. INTRODUÇÃO

Os cristais com propriedades semicondutoras são estudados como sensores de radiação desde a descoberta de Van Heerden em 1945⁽¹⁾, sobre as características condutivas do cristal de AgCl, quando exposto à radiação. Entretanto, o emprego dos detectores semicondutores foi limitado devido à pouca vantagem apresentada em relação aos cintiladores e às dificuldades na operação pelo armadilhamento dos portadores de carga. 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. Tais detectores oferecem consideráveis vantagens sobre detectores cintiladores e gasosos, especialmente em relação à sua alta resolução em energia, que pode diferenciar picos distintos com menos de 1 KeV de diferença. No entanto, o uso dos detectores semicondutores de Ge e Si tem sua aplicação limitada, devido a sua baixa resistividade à temperatura ambiente, assim, para apresentar alta capacidade de resolução necessitam operarem à temperatura criogênica (77 K)⁽²⁾. Apesar das excelentes características espectrográficas apresentada por estes detectores operando a esta temperatura, a sua refrigeração é tecnicamente de alto custo e difícil, principalmente quando experimentos não são realizados em laboratório⁽³⁾. Assim, desde a década de 1990, compostos semicondutores que operam à temperatura ambiente têm atraído considerável atenção como possíveis alternativas ao silício e germânio^(4,5).

Em princípio, um material semicondutor com energia de banda proibida larga (acima de 1,35 eV) apresenta corrente de fuga baixa, tornando possível o seu uso à temperatura ambiente⁽³⁾. As propriedades necessárias de um detector semicondutor para espectrometria de raios-X e gama operar nessa condição são: (a) número atômico elevado [Z], (b) energia de banda proibida [Eg] larga e (c) valor do produto da mobilidade por tempo de vida [$\mu\tau$] deve ser alto^(6,7).

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 eletromagnéticas (materiais com Z alto)^(2,8). A maioria dos materiais semicondutores com um valor de Z alto e uma banda proibida larga tendem a ter baixa mobilidade dos portadores de carga, principalmente lacunas, quando comparados ao germânio e silício⁽⁴⁾. Outros fatores, como as dificuldades em crescimento de cristais, manuseio e custo devem ser levados em conta na escolha.

O denominador comum dos materiais semicondutores que operam à temperatura ambiente é a dificuldade em crescer cristais com alta perfeição cristalográfica tendo alta pureza química e boa estequiometria. Estes requisitos básicos devem ser satisfeitos em vários 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) preparação da superfície, (d) deposição dos eletrodos, (e) montagem sobre um substrato rígido e (f) encapsulamento. Cada um desses estágios afeta a qualidade cristalina e pode introduzir defeitos e imperfeições, deteriorando a resposta do detector de radiação^(5,7,9).

Para fabricação de detectores 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-se a pureza adequada é, ainda, um desafio tecnológico. A densidade de impurezas armadilhadoras compromete o tempo de vida dos portadores de carga e, logo, afeta a sua eficiência no processo de coleta de portadores⁽³⁾.

Os compostos semicondutores com número atômico alto e energia de banda proibida larga, como CdTe, CdZnTe, HgI₂, PbI₂ e TlBr vêm sendo pesquisados como detectores de radiação, encontrando-se em diferentes estágios de desenvolvimento. Atualmente, apenas os detectores semicondutores convencionais que necessitam de resfriamento, Ge e Si, estão disponíveis comercialmente. Dentre os semicondutores que operam a temperatura ambiente, o único detector que pode ser encontrado no mercado é o CdTe, no entanto, com algumas limitações referente a sua estabilidade.

Dentre os materiais promissores para serem utilizados como detectores semicondutores de radiação para operarem à temperatura ambiente, o HgI_2 tem emergido como material particularmente interessante, em vista de seu valor largo de energia de banda proibida (2 vezes o valor do Si) e número atômico alto de seus átomos constituintes. Ele apresenta características superiores ou comparáveis aos outros semicondutores, demonstrando potencialidade para aplicação como detectores de radiação ionizante.

O HgI_2 pode ser encontrado naturalmente sob a forma de um mineral conhecido por Coccinite⁽¹⁰⁾. Sua síntese em laboratório iniciou-se com os estudos de Coleman et. al.⁽¹¹⁾ em 1970. A partir da década de 80 houve uma grande migração para o tema, no entanto, questões como o efeito da polarização e a conservação da proporção estequiométrica durante o crescimento ainda são alvo de estudo e pesquisas internacionais⁽¹²⁻⁶⁵⁾. A partir desta data, observam-se na literatura diversos trabalhos relacionados a detectores de cristais semicondutores de HgI_2 . Para ilustração desta retomada, é apresentada na FIG 1 o número de artigos publicados⁽¹²⁻¹¹⁷⁾ sobre o tema, nas principais revistas e congressos da área ao longo destes anos.

FIGURA 1: Número de publicações científicas sobre o tema ao longo dos anos (foram considerados artigos disponíveis em: Journal of Crystal Growth, Pubmed e Science Direct).

Trabalhos relevantes têm sido apresentados apontando novos enfoques no crescimento de cristais de HgI_2 , como o crescimento de cristais em ambiente de micro gravidade desenvolvido no *Spacelab 3* por van der Berg, 2001⁽¹²⁾, no qual foram obtidos cristais com grandes dimensões (14 x 12 x 10 mm). Entretanto, os resultados destes cristais como detectores de radiação ainda não são satisfatórios.

Em 2010, Ugucioni e col.⁽¹¹⁹⁾ avaliou a influência das diferentes condições de evaporação do solvente no crescimento de cristais de HgI_2 pela técnica de solução saturada. Segundo os autores os cristais fabricados no ambiente escuro apresentaram melhor estabilidade comparada àqueles crescidos sobre exposição de luz ou em microondas. São apresentados os resultados das medidas de corrente de fuga, excitando o cristal com raios-X, no entanto resultados espectrométricos utilizando radiação gama não são descritos.

Também no ano de 2010, Ariesanti e col.⁽¹²⁰⁾ produziram cristais de HgI_2 tetragonal pela técnica de transporte de vapor utilizando fornos horizontais na presença de pequenos aditivos orgânicos. Obtiveram resultados espectrométricos satisfatórios, entretanto, obtiveram cristais menores comparados com aqueles crescidos pela técnica convencional utilizando fornos verticais.

Os exemplos acima citados destacam a relevância e empenho no desenvolvimento dos detectores de HgI_2 , tanto no Brasil, quanto num panorama internacional.

No presente trabalho foram estudadas diferentes metodologias de crescimento e caracterização físico-químicas dos cristais de HgI_2 , para sua aplicação como detector semicondutor de radiação que opera a temperatura ambiente.

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1. Detectores Semicondutores

Os semicondutores vêm sendo pesquisados desde 1945 por conta de suas propriedades condutivas. Os detectores mais comuns, utilizando semicondutores, passaram a ser utilizados comercialmente a partir da década de 60, são os detectores de Silício (Si), de Germânio hiperpuro (HPGe) ou dopados com Gálio (Ga) e Lítio (Li)^(2,121).

Os detectores semicondutores funcionam a partir do princípio de excitação dos elétrons, que passam da banda de valência para a banda de condução, permitindo assim a coleção destes elétrons dando origem à detecção desejada^(2,3).

O interesse no uso dos detectores semicondutores pode ser atribuído a algumas das suas características superiores em relação aos detectores gasosos e cintiladores, a saber:

1. o número atômico alto aumenta a probabilidade de interação melhorando a resolução energética,
2. a quantidade de energia necessária para produzir um par elétron-lacuna é da ordem de 3,5 eV, quando comparada aos detectores gasosos (30 eV) e cintiladores (350 eV) de modo que, o número de portadores gerados em um meio semicondutor pela passagem e perda da energia da radiação incidente é muito maior, contribuindo para sua melhor resolução em energia,^(2,3).
3. como nos detectores semicondutores, o pulso de saída depende diretamente da quantidade de pares elétron-lacuna produzidos, o detector semicondutor

fornece um pulso proporcional a energia do fóton incidente permitindo identificar o fóton emissor ou energia da partícula incidente^(4,122).

O comportamento dos semicondutores, basicamente, pode ser entendido a partir da teoria da banda de energia^(2,121,122).

2.1.1. Teoria das Bandas de Energia

A principal diferença entre os sólidos é a chamada *banda proibida*, isto é, a energia necessária para um elétron migrar da *banda de valência* para a *banda de condução*. Ela define se o material é isolante, condutor ou semiconductor. Os metais possuem uma banda proibida muito pequena em relação aos demais materiais. Quanto menor a banda proibida, mais fácil é a possibilidade de um elétron migrar de uma banda para a outra e, assim, aumentar a condução do material^(2,125). Já os 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, isto é, quanto maior a temperatura maior será a energia térmica dos elétrons e, com isso, mais elétrons serão transferidos à banda de condução, aumentando assim a condutividade do material. Na FIG 2 é mostrado o diagrama simplificado das bandas de energia em sólidos.

FIGURA2- Diagrama dos níveis de energia para materiais isolantes, condutores e semicondutores.

Para explicar os níveis de energia dos elétrons situados em materiais cristalinos (no caso semicondutores) usa-se a teoria das bandas de energia. Conforme esta teoria, existem duas bandas permitidas, chamadas de banda de valência e banda de condução, que são separadas pela banda proibida. Os semicondutores apresentam uma largura da banda proibida (E_g) de aproximadamente 1 a 2,5 eV^(3,121).

Na banda de valência estão localizados os elétrons das camadas mais externas, ligados aos átomos. Os elétrons desta banda de valência podem ser acelerados por um campo elétrico externo, ou receber energia por aquecimento e passar para a *banda de condução*. Quando um elétron passa para a banda de condução, no seu lugar fica uma ausência de elétron, que é chamada de lacuna, vacância ou buraco. Assim, surgem dois portadores de carga elétrica: o elétron que se desloca na banda de condução e a lacuna na banda de valência, pois o elétron vizinho pode ocupar a lacuna, deixando outra em seu lugar e assim sucessivamente^(3,123).

Ao lado da produção de pares elétron-lacuna por excitação térmica dos elétrons de valência, pode haver a recombinação dos pares, podendo, em certas condições, estabelecer-se o equilíbrio entre o processo térmico de formação de pares elétron-lacuna e o processo natural de recombinação. Isto corresponde a uma concentração de elétrons livres e lacunas, que permanentemente, persiste no material dotando-o sempre de uma condutividade elétrica intrínseca residual⁽¹²⁴⁾. Este processo de excitação térmica gera o que se chama de corrente de fuga do detector, isto é, quando os elétrons estão livres, eles podem gerar um sinal ou mesmo alterar o sinal gerado pela interação da radiação, deteriorando a resolução. A criação de um par elétron-lacuna não se dá somente por energia térmica, mas também por energia cedida pela radiação ionizante no semicondutor.

2.1.2. Detectores Semicondutores que Operam a Temperatura Ambiente

Os semicondutores adequados para serem utilizados como detectores de radiação devem apresentar:

1. número atômico alto, para elevar a probabilidade de interação da radiação com o detector;

2. banda proibida larga para apresentar corrente de fuga baixa e resistividade alta e
3. valor de mobilidade pelo tempo de vida dos portadores de carga (elétrons e lacunas) alto para serem coletados de forma eficiente, tanto de ponto de vista de eficiência de detecção, bem como da proporcionalidade entre energia da radiação incidente e o número de portadores de carga produzidos.

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).

Os compostos mais adequados para serem utilizados como detectores semicondutores, para operarem à temperatura ambiente, são aqueles que apresentam energias de banda proibida entre 1.35 e 2.55 eV. Adicionalmente, outros fatores, como as dificuldades em crescimento de cristais, manuseio, higroscopicidade e custo, devem ser levados em conta na escolha.

A TAB 1 ilustra os materiais semicondutores que estão recebendo maior atenção para aplicação como detectores semicondutores de radiação que operam a temperatura ambiente⁽¹⁾.

TABELA 1 - Propriedades de alguns semicondutores à temperatura ambiente

Material	Z Médio	Densidade (g/cm ³)	Energia Banda Proibida (eV)	Mobilidade de elétrons e lacunas (cm ² /V-s)	Resistividade (Ωcm)	Produto $\mu \cdot \tau$ (cm ² /V)
PbI ₂	67	6,2	2,3	e:8 l: 2	10 ¹²	e: 8x10 ⁻⁶ l: 9x10 ⁻⁷
HgI ₂	62	6,4	2,2	e:100 l: 4	10 ¹⁴	e:1x10 ⁻³ l: 8x10 ⁻⁵
CdTe	50	6,2	1,5	e:1050 l: 100	10 ⁹	e: 8x10 ⁻⁴ l: 2x10 ⁻⁴
Cd _{1-x} Zn _x Te	41-50	5,7 – 6,2	1,6 – 2,4	e:1120 l: 200	10 ¹¹	e: 1x10 ⁻⁵ l: 1x10 ⁻⁶
GaAs	32	5,3	1,4	e:8500 l: 400	10 ⁸	—
CdSe	41	5,8	1,7	e:720 l: 75	10 ¹²	e: 2x10 ⁻⁵ l: 1x10 ⁻⁶
TlBr	58	7,5	2,7	e: 6 l: ---	10 ¹²	e: 3x10 ⁻⁶ l: 2x10 ⁻⁶
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

2.2. Iodeto de Mercúrio (HgI₂)

O HgI₂ é um material semicondutor com alta resistividade (10¹⁴ Ω.cm) e densidade de 6,2 g/cm³(126). A energia de banda proibida larga da ordem de 2,13 eV e o número

atômico alto ($Z_{\text{Hg}}=80$ e $Z_{\text{I}}=53$)⁽¹¹⁾ são fatores importantes nas aplicações em que são desejados detectores compactos para detecção de raios- X e gama de baixa energia⁽¹⁾.

Devido às semelhanças na estrutura cristalina e composição química, o iodeto de mercúrio (HgI_2), vem sendo comparado aos cristais de iodeto de chumbo (PbI_2) e brometo de tálio (TlBr) como um promissor cristal para uso como detector de radiação que opera à temperatura ambiente. O HgI_2 apresenta a vantagem de possuir alta mobilidade dos portadores de carga, $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para elétrons e $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para lacunas comparado ao do PbI_2 ($8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para elétrons e $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) e TlBr ($6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para elétrons e $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). No entanto, o HgI_2 sofre transição de fase estrutural abaixo do seu ponto de fusão (259°C), o que torna o seu crescimento pela técnica de fusão^(127,128) mais difícil comparado ao de PbI_2 (405°C) e de TlBr (468°C). Outras técnicas, tais como a de “transporte de fase de vapor” ou “evaporação de solvente” são, também, utilizados para o crescimento de HgI_2 .

O HgI_2 pode apresentar três fases quando sólido, sendo diferenciadas por características estruturais. Uma das fases é conhecida como $\alpha\text{-HgI}_2$, que apresenta coloração vermelha, e é obtida abaixo da temperatura de transição, ao redor de 127°C . Sua estrutura é tetragonal e é a mais estável de todas as fases do HgI_2 ⁽¹²⁹⁾. Outra fase conhecida é a $\beta\text{-HgI}_2$, a qual apresenta estrutura ortorrômbica, coloração amarela e pode ser obtida de formas diferentes, que geram dois tipos distintos de polimorfismos característicos. Uma das formas mais conhecidas de obtenção é acima de temperatura de transição, ou seja, acima de 127°C , e esta é conhecida como $\text{yellow}^{\text{HT}}$ (HT - high temperature), para fase destrutiva de transição, que trata-se de uma transição de fase completa deste material, mas não totalmente estável. A outra forma é a metaestável, conhecida como yellow^{M} (M - metastable), que é obtida através de uma evaporação rápida de um solvente, que pode assim mesmo estar abaixo da temperatura de transição. A terceira fase conhecida deste material é a *orange* HgI_2 , somente tendo diferenças nas posições dos átomos de mercúrio entre os átomos de iodo.

2.3. Crescimento de Cristais

Todos os métodos de crescimento de cristais objetivam o aumento da organização estrutural de um material de partida, que de modo geral é amorfo para um material monocristalino orientado. O que diferencia os diversos métodos de crescimento de cristais é a forma como é dada essa organização estrutural. Podemos entender por organização estrutural a diminuição da entropia de um sistema. Para tanto há a necessidade de uma fonte de aquecimento, que fornece energia cinética para desprender os átomos do material amorfo e uma fonte de resfriamento que diminui a energia cinética, propiciando condições para a formação de cristais.

2.3.1. Crescimento por Fusão

Os métodos de crescimento de cristais baseados na fusão são os métodos mais utilizados no crescimento de cristais semicondutores. Entre os representantes desta prática, são destacados os métodos: Czochralski, Bridgman e Fusão Zonal .

Estas técnicas, no entanto, não se mostraram muito favoráveis ao crescimento de cristais de HgI_2 , posto que com o aumento da temperatura o HgI_2 muda sua estrutura de tetragonal para ortorrômbica, antes de atingir o ponto de fusão, isto danifica sua estrutura cristalina. Além desta dificuldade também se acrescenta o fato de o HgI_2 sublimar quando aquecido, o que pode aumentar a pressão no interior do forno. Estudos foram realizados por Cummings e col numa tentativa de crescer cristais de HgI_2 por fusão em pressão de 20 atm de argônio a fim de diminuir a sublimação, mas os resultados demonstraram que cristais crescidos por esta técnica não apresentavam características adequadas⁽¹³⁰⁾.

2.3.2. Crescimento por Epitaxia

O crescimento por epitaxia prevê que átomos ou moléculas na forma de vapor se depositam em uma superfície formando novas camadas e assim crescendo um cristal. Uma

das variáveis da epitaxia é o crescimento de cristais pelo transporte do vapor gerado no aquecimento do material e posterior deposição em uma região de menor temperatura. Por depender somente de condições físicas para que o vapor seja transportado de uma região para outra, este método foi denominado de Transporte Físico de Vapor, cuja sigla em inglês é PVT (*Physical Vapor Transport*).

O crescimento por PVT pode ser realizado em diferentes tipos de fornos, entretanto o conceito básico é bastante semelhante^(129,131). No interior de uma ampola evacuada ou preenchida com um gás inerte em baixa pressão é introduzido o sal de HgI_2 , onde uma fonte de aquecimento é utilizada para fornecer calor em uma posição da ampola e assim sublimar o sal. Uma fonte de resfriamento é colocada em posição oposta da ampola para o reagrupamento do vapor em uma estrutura sólida.

Em 1982, van den Berg utilizou a técnica de PVT, pela primeira vez, para crescer cristais de HgI_2 . Os detectores produzidos com estes cristais tinham uma resolução bastante pobre e também foram apontadas nesse trabalho as dificuldades de se confeccionar os detectores, uma vez que a clivagem e os contatos elétricos podem introduzir defeitos nos detectores⁽¹¹⁸⁾. Mais recentemente, Saleno & van den Berg e col.⁽⁴⁰⁾ aprimoraram esta técnica de crescimento, obtendo cristais de HgI_2 de dimensões de $18 \times 18 \text{ mm}^2$ de área e espessuras por volta de 6 a 10 mm de espessura. Resultados satisfatórios de espectrometria foram encontrados, pela pixelização da superfície do cristal, para energia de 662 keV de ^{137}Cs .

2.3.3. Crescimento por Solução Saturada

O método de crescimento de cristais em soluções saturadas é conhecido e utilizado desde os mais remotos relatos das práticas químicas e mesmo alquímicos, sendo seu princípio bastante simples. Podemos compreendê-lo lembrando do conceito de coeficiente de solubilidade, que segundo Atkins, é definido como a máxima quantidade de soluto que é possível dissolver de uma quantidade fixa de solvente, a uma determinada temperatura⁽¹³³⁾. Deste modo podemos imaginar que conforme o solvente evapora, seu volume diminui e

menos material pode ser dissolvido neste mesmo solvente, gerando assim um corpo de fundo. Se esta precipitação ocorrer em condições favoráveis o corpo de fundo é depositado, formando um retículo cristalino. Este é utilizado como base de orientação para o crescimento do cristal, à medida que ocorre um incremento na massa do corpo de fundo. Este primeiro retículo formado é conhecido como semente.

Os trabalhos mais relevantes que utilizam esta técnica no crescimento de cristais de HgI_2 são de autoria de Y. F. Nicolau⁽¹³⁴⁾, desenvolvidos desde a década de 1980. A maior dificuldade apresentada pelos estudos de Nicolau é o aprisionamento de solvente no interior do cristal crescido⁽¹³⁴⁾.

2.4. Radiação Ionizante

Radiação ionizante é um termo usado para designar radiações eletromagnéticas, como as radiações gama (γ) ou partículas carregadas emitidas por núcleos radiativos naturais ou artificiais e raios-X, produzidos no processo de freamento de elétrons de energia alta pela matéria^(135,136).

As radiações ionizantes possuem energia de valor superior à energia de excitação dos átomos e perdem a sua energia principalmente pela interação com os elétrons orbitais dos átomos localizados ao longo da sua trajetória, originando estados excitados ou ionizando moléculas, gerando íons ou radicais livres^(136,137).

2.4.1. Interação da Radiação Gama ou X com a Matéria

O princípio e modo de operação de qualquer detector depende basicamente da maneira como a radiação a ser detectada interage com o material do próprio detector. O entendimento da resposta de um tipo específico de detector está baseado, portanto, no grau de conhecimento dos mecanismos pelos quais a radiação interage e perde sua energia na matéria^(9,2,3).

Três processos presentes na interação dos fótons com a matéria e que conduzem à transferência parcial ou completa de energia dos fótons dos raios gama para os elétrons no material são verdadeiramente importantes nas medidas de radiação gama^(2,3), conforme FIG 3.

FIGURA 3 - Regiões de predominância dos efeitos de interação em função da energia do fóton incidente ($h\nu$) e do número atômico (Z) do material absorvedor. Figura adaptada de Knoll⁽²⁾.

A probabilidade da interação de fótons de raios-X ou gama com um material detector de número atômico Z é proporcional a Z^n ($4 < n < 5$) para interações fotoelétricas, Z para espalhamento Compton e Z^2 para produção de pares. Em geral, materiais com alto número atômico são significativamente mais sensíveis para fótons de raios-X e gama, sendo isto particularmente verdadeiro em intervalos de energia onde o efeito fotoelétrico é predominante^(138,3).

Devido ao elevado número atômico (Z) dos seus átomos constituintes, o HgI_2 tem um poder de frenamento muito alto para raios gama, sendo um material atrativo para construção de detector⁽³⁾.

2.4.1.1. Efeito Fotoelétrico

No efeito fotoelétrico um fóton de energia $h\nu$ interage com o átomo, transferindo toda sua energia a um dos elétrons orbitais e desaparece completamente. No seu lugar, um fotoelétron é ejetado de uma das camadas do átomo, geralmente da camada K, que sai da sua órbita com uma energia cinética (E_c) dada pela energia do fóton incidente ($h\nu$) menos a energia de ligação do elétron ao seu orbital (E_b), conforme equação 1^(2,139,3).

$$E_c \text{ (eV)} = h\nu - E_b \quad (1)$$

Este processo é seguido imediatamente pela recomposição das camadas eletrônicas do átomo com a emissão de Raios-X característicos ou elétrons Auger provenientes das lacunas criadas pela ejeção do fotoelétron. Esses são reabsorvidos devido as suas baixas energias gerando outros efeitos fotoelétricos^(2,3,140). Em um semicondutor o fotoelétron perde sua energia cinética originando muitos pares elétron-lacuna. O número de pares elétron-lacuna criados será proporcional à energia do fóton incidente⁽¹³⁸⁾.

O efeito fotoelétrico é predominante na interação de raios γ e X com energias baixas e em materiais de número atômico alto (elementos pesados)^(2,141).

2.4.1.2. Efeito Compton

O espalhamento Compton pode ser considerado como uma colisão entre um fóton incidente e um elétron orbital⁽¹³⁸⁾. O fóton incidente é então espalhado por elétrons do átomo, geralmente aqueles ligados ou menos livres. Esses elétrons são arrancados da estrutura atômica sem absorver totalmente a energia disponível $h\nu$. O fóton incidente é espalhado numa direção diferente da inicial, sendo que na colisão, o fóton transfere parte de sua energia para o elétron que se torna um elétron de recuo, segundo um ângulo θ ou com energia menor ($h\nu'$) segundo um ângulo θ' ^(2,139,140,141). A direção do fóton, assim como a energia, é alterada e alguma desta energia será perdida para o elétron com o qual

ele colidiu. Este elétron, então, perderá sua energia por meio da criação de pares elétron-lacuna.

Na interação Compton, um fóton não transfere toda sua energia a um elétron e o número de pares elétron-lacuna produzidos no detector varia significativamente entre diferentes eventos Compton^(3,138).

O cálculo da energia do fóton espalhado ($h\nu'$) pode ser previsto pela utilização da equação 2, a qual é derivada do princípio da conservação de energia e da quantidade de movimento, onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente, m_o é massa de repouso do elétron e c é a velocidade da luz (em energia $m_o c^2 = 0,511\text{MeV}$)^(2,140).

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \left(\frac{h\nu}{m_o \cdot c^2}\right) \cdot (1 - \cos[\theta])} \quad (2)$$

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^(2,142).

2.4.1.3. Produção de Pares

Quando a energia do fóton ou da partícula incidente for maior que duas vezes a energia da massa de repouso do elétron orbital ($1,02\text{MeV}$) o processo de interação de produção de pares torna-se possível^(2,144). Este processo consiste na conversão da energia de um fóton que, ao passar próximo do núcleo atômico sofre interação com o campo coulombiano, ocorrendo o processo de conversão energia-matéria, resultando na produção de um elétron e um pósitron^(3,139). Este processo de interação fica assim confinado, predominantemente, aos raios gama de alta energia, devido ao alto valor de energia envolvida neste processo de interação^(2,139,140,122).

A produção de pares inicia com a absorção da energia do fóton incidente pelo campo coulombiano do núcleo do átomo que posteriormente emite um par de elétron-pósitron, convertendo assim a energia incidente em matéria. O pósitron é aniquilado, interagindo com outro elétron, após transmitir sua energia cinética ao meio por colisões⁽³⁾.

No processo de aniquilação, a massa do par se transforma em energia eletromagnética originando, como produtos secundários dessa interação, dois fótons com energia de 0,511 MeV. Estes fótons são emitidos com energia cinética de valor igual a remanescente do processo de interação, contudo, existe uma aceleração do pósitron devido a sua carga positiva, fazendo com que este seja ejetado com uma energia cinética pouco maior que a do elétron^(2,122,139).

Os fótons que permanecem no meio absorvedor devido a suas energias sofrem novas interações com o meio de acordo com as já conhecidas: efeito Compton e efeito fotoelétrico⁽¹⁴²⁾.

2.4.2. Interação das Partículas Radioativas Carregadas com a Matéria

Partículas carregadas, como as partículas alfa (α), interagem com a matéria principalmente por meio de interações coulombianas decorrente de sua carga positiva e a carga negativa dos elétrons orbitais dos átomos do meio absorvedor^(2,141). Quando as partículas alfa atravessam a matéria perdem energia cinética nos processos de excitações e ionizações no meio. Devido à grande massa dessas partículas elas não sofrem desvios apreciáveis em sua trajetória ao interagirem com os elétrons atômicos. Por essa razão sua trajetória é linear e acaba abruptamente⁽¹³⁹⁾.

A energia que é transferida aos elétrons nas colisões é cedida pela partícula, fazendo com que a velocidade desta partícula sofra um decréscimo como resultado destas colisões. A máxima energia que uma partícula carregada de massa m , com energia cinética E , pode transferir para um elétron de massa m_0 em uma colisão simples é: $4E m_0/m$ ou aproximadamente 1/500 da energia da partícula por núcleon^(3,141).

Como a distância de penetração (alcance) para partículas carregadas é muito pequena, as interações ocorrem na superfície dos materiais absorvedores e esta característica da interação, principalmente em sólidos, é utilizada quando é necessário observar as interações em um volume pequeno do absorvedor^(2,141).

A perda de energia da partícula alfa antes de atingir o detector pode ocorrer em função da espessura de absorvedores posicionados entre a fonte e o detector ou devido a auto-absorção na própria fonte⁽¹³⁹⁾.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar diferentes procedimentos de crescimento dos cristais de HgI_2 , a fim de estabelecer uma metodologia para seu crescimento com características adequadas para utilizá-los como detectores de radiação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Crescimento de Cristais

Cristais de HgI_2 foram crescidos por três técnicas:

- (1) Crescimento em Solução Saturada,
- (2) Crescimento por Transporte Físico de Vapor (PVT)
- (3) Crescimento por Técnica Bridgman

Como matéria prima foram utilizados sais de HgI_2 da marca Alfa Aesar de 99,99% de pureza.

4.1.2 Crescimento de Cristais Pelo Método Bridgman

O processo de crescimento de cristais por Bridgman foi realizado utilizando um forno vertical de duas zonas e tubo de borosilicato como cadinho. Para o processo de crescimento, os tubos foram preparados com um fundo cônico em uma das extremidades, para que a cristalização se iniciasse a partir de um ou poucos núcleos. Previamente, os tubos preparados foram submetidos a tratamento químico e térmico. Após a etapa de moldagem dos tubos, eles foram mergulhados em solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro a 1%) para remoção de particulados e possíveis gorduras. Em seguida, os tubos foram lavados, repetidas vezes, com água destilada. Na sequência foram submetidos a tratamento químico (com solução de HF 5%) com o intuito de retirar as impurezas e/ou detergente adsorvido nas paredes. Posteriormente, traços do ácido foram removidos por sucessivos enxágües com água deionizada, e os cadinhos foram colocados em estufa para secagem. Antes da adição do sal de HgI_2 nos tubos, estes passaram por tratamento térmico

para minimizar o problema de aderência do material em suas paredes durante os processos de fusão. Este tratamento foi realizado acoplando-os em um sistema de aquecimento e mantendo-os no mínimo por um período de 4 hs à 250 °C e a pressão de 10^{-5} Torr.

A seguir, foi adicionado 25 g de sal de HgI_2 no tubo tratado, selado a vácuo e posicionado na zona quente do forno. O sal foi fundido à temperatura máxima de 270 °C e deslocado verticalmente em direção à zona fria do forno, a uma velocidade de 1 mm/h, até atingir a temperatura ambiente, em torno de 22 °C. Dessa forma, o crescimento do cristal ocorre da extremidade inferior para a superior. Tais condições permitem o crescimento de cristais com menores desordens estruturais e baixo “*stress*” térmico⁽¹⁴⁴⁾. A FIG 5 mostra o diagrama esquemático do forno de Bridgman e o perfil de temperatura típico do forno utilizado para crescimento de cristal de HgI_2 . O gradiente térmico na zona de cristalização é de aproximadamente 15 °C/cm.

FIGURA 5 – Esquema do forno de Bridgman para crescimento de cristais de HgI_2 (a) e perfil da temperatura(b).

4.1.3. Crescimento em Solução Saturada

O método de solução saturada é largamente utilizado no crescimento de cristais, entretanto, para obter bons resultados, o sal deve ser completamente solubilizado. O sal de HgI_2 é praticamente insolúvel em água e tem uma solubilidade baixa em solventes

orgânicos. Dois procedimentos foram utilizados para a formação de um complexo solúvel em solvente orgânico.

O primeiro foi a formação de um complexo com iodeto de potássio (KI) solúvel em solvente orgânico, seguindo a metodologia descrita por C. C. Coleman(1970)⁽¹¹⁾, com pequenas modificações. Um complexo solúvel pode ser formado com a adição de KI à uma solução de HgI_2 em acetona. Neste trabalho, foram adicionados 25 g de sal de HgI_2 e 5 g de KI em uma solução com 100 mL de acetona p.a., sob agitação, cuja seqüência de preparação pode ser vista na FIG 6.

Sal de HgI_2

Sal de KI

Solução de acetona com KI e HgI_2 sob agitação antes da formação do complexo

Solução sob agitação após formação do complexo

FIGURA 6 - Seqüência da preparação do complexo de HgI_2 solúvel em acetona

A solução formada foi então mantida em repouso coberta por papel de filtro com laterais seladas para tornar a evaporação do solvente bastante lenta, o que é de fundamental importância para a formação de um retículo cristalino de HgI_2 (FIG 7). À medida que o solvente se evapora, o sal de HgI_2 se aglutina no fundo do béquer devido à baixa solubilidade na acetona. Assim são formados pequenos cristais que posteriormente serão utilizados como sementes (FIG 8) para crescimento de cristais maiores em uma nova solução.

FIGURA 7 – Solução geradora de sementes

FIGURA 8 – Sementes

Esses pequenos cristais (FIG 9) foram selecionados visualmente de acordo com sua orientação, e aqueles que apresentaram uma boa orientação reticular foram re-submetidos a um novo crescimento.

(a)

(b)

FIGURA 9 – Seleção dos cristais para novo crescimento, (a) recusado por apresentar muitos planos cristalinos e incrustações, (b) utilizado em novo crescimento

Para evitar que o crescimento fosse restringido em uma das faces do cristal pelo contato com a parede do béquer, os cristais escolhidos foram suspensos por um fino fio de teflon (FIG 10a). O cristal crescido nas dimensões de 5x11x5mm (FIG 10b), foi clivado com facilidade, o que pode demonstrar sua orientação em planos cristalinos (FIG 10c). A sequência dos procedimentos é mostrada na FIG 10.

FIGURA 10 - Crescimento com a semente de HgI_2 suspensa (a); cristal crescido (b) e cristal clivado (c) apresentando a orientação em plano.

O segundo procedimento utilizado foi similar àquele descrito por Rama Rao e col.⁽¹²⁹⁾. Rao e col. propuseram, para contornar o problema da baixa solubilização do HgI_2 , substituir o solvente. Enquanto a grande maioria dos autores realizavam o crescimento dos cristais de HgI_2 em soluções com acetona, álcool propílico ou álcool metílico, Rao e col. utilizaram a solubilização de HgI_2 em Dimetil Sulfóxido (DMSO). A solubilidade do HgI_2 em DMSO é de 270 g por 100 mL do solvente, muito maior comparada aos 3-4 g solúveis em acetona, álcool propílico e álcool metílico, ou 25 g solúveis no complexo formado com KI ⁽²²⁾.

Neste trabalho, o sal de HgI_2 foi solubilizado em DMSO seguindo o procedimento descrito por Rao e col.⁽¹²⁹⁾, ou seja, em 100 mL de DMSO foram adicionados 270 g de sal de HgI_2 , agitados até completa solubilização e posteriormente, mantidos em repouso. A FIG 11 ilustra a solução de DMSO contendo HgI_2 para o seu crescimento.

FIGURA 11- Solução de DMSO contendo HgI_2 .

4.1.4. Crescimento por Transporte Físico de Vapor (PVT)

A técnica de Transporte Físico de Vapor para o crescimento do cristal de HgI_2 se valida de uma das suas propriedades que é a sublimação. Quando aquecido, ainda que abaixo de sua temperatura de ebulição ou mesmo de fusão, o HgI_2 passa para fase de vapor. Essa propriedade permite que seja utilizada a técnica de Transporte Físico de Vapor para crescimento de cristais, sem que para tanto sejam necessárias altas temperaturas ou pressão. Nessa técnica, uma fonte de calor homogênea aquece o sal até que este se torne vapor e possa se solidificar em outra região com temperatura mais baixa.

Para tanto, foram desenvolvidos em nossos laboratórios fornos que transferem calor ao sal contido no interior de uma ampola. O calor é transmitido de uma chapa resistiva por meio de um banho de óleo de silicone, envolto por um invólucro metálico a fim de diminuir a perda de calor para o meio, cujo esquema é apresentado nas FIG 12 e 13. Para crescimento, a ampola contendo o sal de HgI_2 deve ser selada a fim de evitar perda dos vapores de HgI_2 , além de diminuir a possibilidade de contaminantes.

FIGURA 12 - Esquematização do forno de crescimento de cristais por transporte de vapor: (a) fluxo de água para resfriamento; (b) região de troca de calor; (c) cristal; (d) óleo de silicone; e) ampola do cristal; f) sal e g) chapa de aquecimento

Neste trabalho, as ampolas de vidro borossilicato foram preenchidas com aproximadamente 5 g do sal de HgI_2 , evacuadas sob temperatura de 90°C por 15 min e

subseqüentemente seladas. Desta forma, o sal é desumidificado, como também, evita-se que o sal seja re-hidratado, o que eventualmente comprometeria o crescimento. As imagens abaixo ilustram o forno com o invólucro metálico (FIG 13a) e o cristal sendo depositado na região de troca de calor (FIG 13b). A FIG 14 apresenta uma das ampolas seladas, contendo o cristal de HgI_2 crescido na extremidade superior da ampola e a matéria prima na extremidade inferior. .

(a)

(b)

FIGURA 13 - Forno com cobertura metálica (a) e o cristal de HgI_2 depositado (b).

FIGURA 14 - Ampola selada com a semente de HgI_2 em uma das extremidades (A) e sal na outra extremidade (B)

A fim de purificar o cristal obtido na extremidade superior (FIG.14 A), este foi re-submetido a um segundo crescimento pela técnica de PVT.

4.2. Caracterização Físico Química do Cristal de HgI_2

4.2.1. Difração De Raios-X

Para avaliação da estrutura cristalina e orientação cristalográfica foi utilizada a técnica de difração de Raio-X (DRX). O fenômeno de DRX para os cristais resulta de um processo de espalhamento, em que raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos dos cristais, sem mudança no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por tais espalhamentos, somente quando certas condições geométricas são satisfeitas. Estas condições são expressas pela Lei de Bragg ou pelas equações de Laue. A figura de difração de um cristal é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas na sua identificação, como também para a elucidação de sua estrutura cristalina⁽¹⁴⁴⁾.

Esta análise foi feita posicionando a face clivada (superfície plana) do cristal de HgI_2 perpendicular ao feixe de raios-X, utilizando-se um difratômetro marca Siemens, mod. D5005, com radiação proveniente de um tubo de $\text{CuK}\alpha$ (2θ variando de 5° a 70°). As medidas foram realizadas no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP.

4.2.2. 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⁽¹⁴⁵⁾.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para avaliar a qualidade das superfícies das fatias cristalinas, bem como para verificar a morfologia e uma leitura semi-quantitativa da composição química elementar dos cristais de HgI_2 . Este método permite observar a homogeneidade e qualidade estrutural em uma escala ampliada de 10 a 20.000 vezes. Esta análise foi gentilmente realizada, em colaboração com o Dr. Vinicius Freire Elias da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, utilizando microscópio eletrônico de varredura marca Philips, modelo LX 30, apresentado na FIG 15.

FIGURA 15 – Foto do microscópio eletrônico de varredura utilizado.

Para a análise por MEV as amostras foram preparadas em três etapas:

(a) submeter o cristal a um vácuo 10^{-6} mmHg a uma temperatura de 90°C , durante 15 minutos, a fim de previamente remover toda água e voláteis da superfície, que poderiam comprometer os resultados, pois as medidas de MEV são realizados sob vácuo.

(b) preparar a amostra utilizando fita condutiva de carbono (Modelo: Double Sided Carbon Tape da Eletron Microscopy Sciences) para montagem adequada da fatia do cristal de HgI_2 no porta-amostra e

(c) evaporar o filamento de carbono na superfície, para tornar o cristal condutivo, utilizando a evaporadora da marca Balzers Union, modelo SCD 040 (FIG. 16)

FIGURA 16- Evaporadora utilizada.

4.2.3. Espectrometria de Massas com Plasma (ICP-MS)

A técnica de ICP foi utilizada para identificação das impurezas presentes nos cristais de HgI_2 . O ICP é utilizado como uma fonte de ionização dos átomos. Por alcançar baixíssimo limite de detecção (da ordem de $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ – ou menos) e não apresentar limitações quanto o tipo de amostra analisada, é ideal na análise de elementos em concentrações menores que $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1(3)}$.

Para as medidas de ICP, amostras dos cristais de HgI_2 pesadas em alíquotas de 50 mg foram adicionadas em ampolas de polipropileno com 50 mL de ácido nítrico, 2 mL de peróxido de hidrogênio e 3 mL de ácido clorídrico. Para a solubilização do HgI_2 nesta

solução, as ampolas foram aquecidas por 40 minutos em um forno digestor com microondas da marca Provecto Analítica modelo DGT 100 plus.

A seguir, as impurezas presentes nas amostras foram analisadas no espectrômetro de massas com plasma (ICP-MS) Elan 6100 da Perkin Elmer. No presente trabalho, foi realizado, somente, a análise semi-quantitativa com o intuito de identificar as impurezas presentes no material de partida, ou seja, do sal HgI_2 .

As análises de ICP-MS foram, gentilmente, realizadas em colaboração com a Dra. Roseli Gennari do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes e Datação do IF/USP.

4.2.4. Determinação da energia de banda proibida

A largura da banda proibida dos cristais crescidos foram calculadas por inferência das medidas de transmitância das amostras de HgI_2 em função do comprimento de onda da radiação. A medida de transmitância em amostra clivada do cristal foi realizada, utilizando um espectrofotômetro UV-vísivel Mod. 1601- PC da marca Shimadzu, disponível no CTR/IPEN. A região espectral de abrangência é de 300 a 900 nm e o comprimento do caminho óptico é de 1 cm.

Em um semicondutor ideal não há estados de energia dentro da banda proibida e, então, o material deve ser transparente para frequências menores que um valor crítico, ν , onde começa a ocorrer a absorção fundamental, devida apenas à transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esse valor crítico de frequência é dado por^(4,146):

$$h\nu = E_g \quad (3)$$

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

No caso dos semicondutores não ideais, se a densidade de portadores não for alta a ponto de haver condução metálica e a temperatura for tal que os níveis de energia de

impureza estejam ionizados, a absorção pelos portadores terá a mesma ordem de grandeza da absorção fundamental e, então, a relação anterior também será válida^(4,146):

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

$$T = \frac{(1-R^2)e^{-\alpha x}}{1-R^2e^{-2\alpha x}} \quad (4)$$

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

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (5)$$

onde n é o índice de refração. O índice de refração do HgI₂ é de $1.575 \pm 0.043 \mu\text{m}$ ⁽¹³¹⁾.

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

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

onde A é uma constante, $h\nu$ é a energia em eV e E_g é a largura da banda proibida. A unidade de α é cm^{-1} ^(4,146).

A partir da região linear da curva, obtida de α^2 x E, foi possível extrair o valor da energia da largura da banda proibida do cristal.

5. AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DO CRISTAL COMO DETECTOR DE RADIAÇÃO.

5.1. Preparação dos Contactos Elétricos.

Os detectores foram obtidos com a colocação de contactos elétricos nas fatias clivadas do cristal de HgI_2 , para tornar possível mensurar os portadores de carga produzidos pela radiação. Foram aplicados contactos em lados opostos das fatias de HgI_2 , clivadas, utilizando pintura de grafite condutivo, Viatronix. As dimensões finais das fatias dos cristais foram de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.

5.2 Medidas da Resistividade e da Corrente de Fuga do Detector

Essas medidas permitiram avaliar a corrente de fuga e resistividade dos detectores desenvolvidos neste trabalho. Para evitar choques mecânicos e evitar a incidência de luz, os cristais preparados como detector foram acondicionados em uma caixa de alumínio. As correntes de fuga foram avaliadas aplicando um potencial sobre o semicondutor utilizando uma fonte de tensão ajustável, modelo 556 da marca Ortec e a corrente foi obtida com o auxílio de um amperímetro, modelo 619 da marca Keithley

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

$$\rho = \frac{V A}{I_d l} \quad (7)$$

Na qual, ρ resistividade no escuro, V tensão aplicada em volts, A área do contacto em cm^2 , I_d corrente no escuro em Ampére e l espessura da amostra em $\text{cm}^{(2)}$.

5.3. Resposta do Detector de Radiação.

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

5.3.1 Resposta à Radiação

No estudo da resposta do cristal de HgI_2 como detector de radiação, os detectores foram acoplados a módulos eletrônicos conforme a FIG 17. Para medidas de radiação gama foi utilizada a fonte selada de 59 keV de ^{241}Am com atividade ao redor de 398 kBq (10uCi)

FIGURA 17 - Esquema dos equipamentos utilizados para detecção da radiação

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Aspectos Visuais dos Cristais

Na FIG 18 são mostrados os cristais de HgI_2 crescidos pelas técnicas de PVT (FIG 18a) em solução saturada de acetona (FIG 18b), de DMSO (FIG 18c) e Bridgman (FIG 18d). Como pode ser observado nesta figura, o cristal crescido pela técnica de PVT apresentou uma coloração avermelhada mais escura e brilhante, sendo mais acentuada na região externa. O cristal crescido a partir do complexo DMSO apresentou um cristal na forma quadrada, nas dimensões de 1cm^2 de área superficial e 0,5 cm de espessura, visualmente mais uniforme e transparente, enquanto aquele obtido em solução saturada de acetona apresentou formato piramidal, pouco translúcido em dimensões pequenas, da ordem de 5x11x5 mm. O cristal obtido pelo método Bridgman apresentou uma superfície porosa com coloração vermelha e opaca ao longo de todo o comprimento do cristal.

FIGURA 18 – Cristal de HgI_2 crescido pela técnica de PVT (a); solução saturada de acetona (b) ; dimetilsulfoxido (c) e Bridgman (d).

Os cristais obtidos pela técnica de PVT e solução saturada em DMSO foram selecionados para um re-crescimento, com o intuito de purificar os cristais, pois é esperada a redução das impurezas a cada crescimento. Estes foram escolhidos por apresentarem melhores aspectos visuais e maiores dimensões. A obtenção de cristais de dimensões muito pequenas obtidas pela técnica de solução saturada em acetona, pode ser atribuída a baixa solubilidade do sal de HgI_2 na acetona. No cristal obtido pela técnica de Bridgman foi observada uma porosidade, que inviabiliza a sua preparação com detector de radiação, devido a migração da tinta condutiva pelo interior do cristal. Esta porosidade pode ser

ocasionada devido a transição de fase do HgI_2 ser abaixo da temperatura de fusão o que pode acarretar tensão na rede e má formação cristalina.

Na FIG 19 encontra-se os cristais de HgI_2 purificados, por dois crescimentos sucessivos, pelo método PVT, sendo como obtido no crescimento, com 1,5 cm de diâmetro e 2,0 cm de altura (FIG 19a); após clivagem (FIG 19b) e ampliada 50 vezes com microscópio ótico (FIG 19c), onde pode se notar uma coloração vermelha intensa e superfície brilhante,. A FIG 20 apresenta o cristal crescido em solução saturada de DMSO; deste método resultaram cristais com angulações retas e dimensões de 1 cm² de área superficial, além de visualmente ser mais uniforme e transparente comparado aquele do crescimento em solução saturada de acetona, como pode ser observado nessa figura.

FIGURA 19- Cristal de HgI_2 , na forma original, crescido por PVT (a), após a clivagem (b) e ampliação em microscópio ótico 50X (c)

FIGURA 20- Cristal de HgI_2 , na forma original, crescido por solução em DMSO (a), após a clivagem (b) ampliação em microscópio ótico 50X (c)

6.2 Difração de Raios-X

As FIG 21 e 22 ilustram os espectros de resposta da análise de difração de raios-X, obtidos das superfícies clivadas dos cristais de HgI_2 crescidos pela técnica de PVT e solução saturada de DMSO, respectivamente. O espectro obtido para a técnica de solução saturada foi similar ao obtido para o cristal obtido pela PVT. Não foram observadas diferenças significativas nas estruturas dos cristais obtidos por ambas as técnicas. Os difratogramas indicam que os cristais estão orientados preferencialmente nos planos (001) e (101) com estrutura tetragonal. Resultados de orientação similares foram encontrados por Ariesanti e col⁽¹²⁰⁾ A intensidade de picos baixos observados no difratograma obtidos para o cristal crescido por solução saturada em DMSO é, provavelmente, devido à maior opacidade do cristal comparado àquele obtido por PVT, como mostrados nas FIG 19 e 20.

FIGURA 21 – Difratoograma típico do cristal de HgI_2 crescido pela técnica de PVT .

FIGURA 22 – Difratoograma típico do cristal de HgI_2 crescido pela técnica de solução saturada em DMSO.

6.3. Espectrometria de Massas com Plasma (ICP-MS)

As impurezas presentes nos sais de HgI_2 foram identificadas pela técnica de ICP-MS. Realizou-se uma varredura de forma qualitativa em toda faixa do espectro para identificar os elementos traços presente na amostra. As impurezas identificadas no sal de HgI_2 estudado foram: Na, Al, Si, S, Cl, K, V, Fe, As, Br e Zn. Esses resultados demonstraram a viabilidade de utilizar a técnica de ICP-MS para identificar os elementos-traços presentes no cristal de HgI_2 . Deve ser ressaltado, que há poucas publicações na literatura citando as impurezas presentes no material de partida (sal) de HgI_2 para o crescimento do cristal, e mesmo dentre estas poucas referências não existe consenso entre os elementos encontrados^(97,76,58,63).

O conhecimento desses dados será muito importante para os trabalhos futuros, pois uma vez conhecidos os elementos traços presentes na amostra como impurezas, pode-se acompanhar a redução da concentração destes elementos após submetidos a processos de purificação. Dessa forma, pode-se estudar a influência das impurezas no desempenho do cristal de HgI_2 como detector de radiação, correlacionando a performance do cristal detector em função da concentração das impurezas no cristal.

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

6.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Elétrons Secundários (MEV-SE)

A FIG 23 apresenta as micrografias realizadas com MEV-SE em fatias clivadas dos cristais obtidos pela solução saturada em DMSO e PVT, para avaliar a qualidade da superfície das fatias clivadas de HgI_2 .

FIGURA 23 - Micrografia das fatias dos cristais obtidos pela solução saturada de DMSO ampliadas 65 vezes (a) e 350 vezes (b) e pela PVT ampliadas 200 vezes (c) e 650 vezes (d).

Como pode ser observado na FIG 23a, o cristal de DMSO ampliado 65 vezes apresenta rugosidade na superfície que pode ser devido à presença de impurezas, defeitos na superfície, enquanto o PVT apresenta uma superfície mais homogênea (FIG 23c ampliação: 200 vezes). Ampliando esta imagem 650 vezes pode se observar uma estrutura com camadas uniformes (FIG 23d), indicando uma boa orientação na estrutura cristalina. Por outro lado, o cristal crescido com DMSO ampliada 350 vezes (FIG 23b) tem níveis sobrepostos de camadas. As granulações observadas na sua superfície podem ser atribuídas aos resíduos de impurezas do solvente.

6.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Elétrons Retro Espalhados (MEV-BSE)

A FIG 24 apresenta a micrografia das fatias dos cristais obtidos pelas técnicas de solução saturada em DMSO e PVT, avaliada pela microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados. As imagens confirmam os resultados obtidos com a MEV-SE (FIG 21), existe uma uniformidade na camada de superfície do cristal de PVT (FIG 24a), enquanto na superfície do cristal de DMSO podem ser observadas, nitidamente, as incrustações de elementos distintos ao cristal (FIG 24b).

FIGURA 24 - Micrografia das fatias dos cristais obtidos pela PVT (ampliada 5000 vezes) e solução saturada em DMSO (ampliado 120 vezes).

Adicionalmente, esta técnica fornece uma varredura semi-quantitativa dos elementos presentes na superfície do cristal, bem como a estequiometria do HgI_2 . A composição elementar da superfície dos cristais obtidos pela PVT é mostrada nas FIG 25, 26 e 27 e TAB 2, 3 e 4. Devido à microscopia ter um feixe pontual, as amostras para análise foram extraídas de três pontos diferentes da superfície dos cristais. Como podem ser observadas dessas Figuras e Tabelas, uma estequiometria adequada foi encontrada nos três pontos extraídos, indicando a homogeneidade em toda a superfície dos cristais. Por exemplo, da TAB 2, pode se inferir que a porcentagem atômica de Hg foi 29,51 e de I_2 foi de 55,68, ao passo que os outros elementos foram observados em forma de traços, os quais atuam como

impurezas no cristal. A porcentagem atômica de $14,60 \pm 2,49$ encontrada no O_2 pode ser atribuída à exposição da superfície na atmosfera. É importante salientar que os resultados obtidos nas três regiões da superfície foram similares, comprovando a uniformidade da superfície, como apresentados nas FIG 25, 26 e 27 e TAB 2, 3 e 4.

FIGURA 25 – Espectro da composição elementar da superfície dos cristais obtidos por PVT

TABELA 2- Composição elementar da superfície dos cristais obtidos por PVT

Elemento	% de massa	% atômica	Erro %
O	1,50	12,47	11,90
Al	0,10	0,49	141,02
Si	0,26	1,22	48,97
Hg	44,65	29,51	1,63
K	0,18	0,62	58,85
I	53,30	55,68	1,59

FIGURA 26 - Espectro da composição elementar da superfície dos cristais obtidos por PVT

TABELA 3 - Composição elementar da superfície dos cristais obtidos por PVT

Elemento	% de massa	% atômica	Erro %
O	2,20	17,34	8,75
Al	0,00	0,00	0,00
Si	0,29	1,32	40,60
Hg	44,83	28,17	1,53
K	0,39	1,27	25,91
I	52,28	51,91	1,53

FIGURA 27 - Espectro da composição elemental da superfície dos cristais obtidos por PVT

TABELA 4 - Composição elemental da superfície dos cristais obtidos por PVT

Elemento	% de massa	% atômica	Erro %
O	1,72	13,99	11,10
Al	0,00	0,00	0,00
Si	0,28	1,29	46,99
Hg	43,66	28,53	1,65
K	0,26	0,86	42,04
I	54,09	55,52	1,57

Nas FIG 28 e 29 e TAB 5 e 6 são apresentados os resultados obtidos para os cristais crescidos pela solução saturada em DMSO. Neste experimento foram colhidas as amostras em dois pontos distintos da superfície dos cristais. Apesar da estequiometria adequada de HgI_2 (% atômico Hg = 28,46 e I_2 = 54,45), foi identificada uma quantidade significativa de

Si. Adicionalmente, a quantidade de Si diferiu de uma região da superfície para a outra, tendo em um ponto, a porcentagem atômica de 17,09% no outro de 59,76%. Um estudo mais detalhado deve ser realizado para explicar a presença do Si, em níveis significativos no cristal crescido pela solução saturada de DMSO. Devido à intensidade do pico de Si ser muito alta, não foi possível identificar os picos dos outros elementos traços presentes como impurezas neste cristal.

FIGURA 28 - Espectro da composição elementar da superfície dos cristais obtido em solução de DMSO

TABELA 5 - Composição elementar da superfície dos cristais obtidos em solução de DMSO

Elemento	% de massa	% atômica	Erro %
Si	3,67	17,09	4,71
Hg	43,58	28,46	1,63
I	52,76	54,45	1,56

FIGURA 29 - Espectro da composição elemental da superfície dos cristais obtidos em solução de DMSO

TABELA 6 - Composição elemental da superfície dos cristais obtidos em solução de DMSO

Elemento	% de massa	% atômica	Erro %
Si	21,52	59,76	1,43
Hg	35,43	13,78	2,09
I	43,06	26,46	1,88

Na FIG 30 e TAB 7 são apresentados os resultados da análise da composição elemental dos resíduos remanescentes do sal, na extremidade inferior da ampola, utilizada no processo de crescimento de HgI_2 pela técnica de PVT (FIG 13). Esta análise foi realizada com o intuito de verificar a eficiência da purificação do HgI_2 durante o crescimento. Para tanto, foi coletada uma camada da amostra dos resíduos remanescentes do sal, avaliados pela técnica de MEV-BSE e comparados com aqueles obtidos para os cristais crescidos na extremidade superior da ampola (TAB 2, 3 e 4). Como apresentado na FIG 30 e TAB 7,

observou-se a presença de quantidades significativas de impurezas, a saber, O, Na, Mg, Al, Si, K, nas amostras coletadas, principalmente de potássio, K, (21,41%) e oxigênio, O, (53,28%), que foram superiores aos de Hg (4,35%) e I (4,54%). A estequiometria de HgI_2 não foram obedecidas nesta amostra, contrária aquela encontrada no cristal obtido. Este resultado comprova a eficácia desta técnica para purificar a matéria de partida.

FIGURA 30 - Composição elemental dos resíduos remanescentes do sal de HgI_2 utilizados no crescimento de cristal pela técnica de PVT.

TABELA 7 - Composição elemental dos resíduos remanescentes do sal de HgI_2 utilizados no crescimento de cristal pela técnica de PVT.

Elemento	% de massa	% atômica	Erro %
O	23,92	53,28	16,61
Na	2,11	3,27	1,44
Mg	1,94	2,84	1,52
Al	5,18	6,84	3,84
Si	2,73	3,47	2,02
Hg	24,46	4,35	6,54
K	23,49	21,41	19,99
I	16,17	4,54	3,65

A Fig. 31 apresenta a superfície da camada da amostra remanescente do sal da extremidade inferior da ampola. Como pode ser observado dessa figura, a imagem apresentou uma estrutura amorfa, como esperado, uma vez que o cristal deve se formar na parte superior da ampola

FIGURA 31 - Micrografia da superfície da amostra dos resíduos remanescentes do sal de HgI_2 , ampliada 200 vezes (a) e ampliada 5 000 vezes (b).

6.5. Valor da energia da banda proibida

As medidas de transmitância óptica foram realizadas em duas fatias clivadas com espessuras ao redor de 1 e 2 mm dos cristais obtidos. O objetivo principal desta análise foi determinar o valor da energia da banda proibida dos cristais a serem utilizados como um detector.

Na FIG 32 e 33 são mostradas os espectros de transmitância óptica da fatia do cristal de HgI_2 de 1 mm e 2 mm, respectivamente. O valor da energia de banda proibida (E_g) pode ser determinado por inferência aos resultados da análise de transmitância óptica do cristal, utilizando as equações 3 a 6. Na FIG 34 e 35 são apresentada as curvas característica da dependência do coeficiente de absorção (α^2) de um cristal estudado em função do valor de energia de banda proibida.

FIGURA 32 – Espectro de transmitância óptica da fatia do cristal de HgI_2 de 1 mm.

FIGURA 33– Espectro de transmitância óptica da fatia do cristal de HgI_2 de 2 mm.

FIGURA 34 – Dependência de coeficiente de absorção em função do valor da energia da largura da banda proibida para amostra de cristal de HgI_2 de 1 mm de espessura.

FIGURA 35– Dependência de coeficiente de absorção em função do valor da energia da largura da banda proibida para amostra de cristal de HgI_2 de 2 mm de espessura.

Os valores determinados de E_g foram de $2,10 \text{ eV} \pm 0,3$ para cristal de 1 mm de espessura e $2,09 \text{ eV} \pm 0,2$ para cristal de 2 mm. Ambos valores obtidos estão próximos ao valor teórico de $2,13 \text{ eV}$ descrito na literatura^(1,131). O valor da largura da E_g é um dos parâmetros importante na seleção de um material semicondutor que opera a temperatura ambiente. Ele determina parâmetros que influenciam no desempenho do detector, tais como mobilidade dos portadores de carga que varia inversamente com a largura da banda proibida e a resistividade que aumenta com E_g ^(4,146). Desta forma, os valores encontrados de E_g , próximo ao teórico demonstram a sua potencialidade como detectores semicondutores de radiação à temperatura ambiente.

6.6. Avaliação da Resposta dos Cristais de HgI_2 como Detectores de Radiação

6.6.1. Medidas de Corrente em Função da Tensão Aplicada ao Detector

Medidas de corrente de fuga nos detectores preparados, utilizando cristais obtidos por diferentes técnicas, foram realizadas para determinação da resistividade. A FIG 36 ilustra os resultados de corrente de fuga como uma função da tensão aplicada. Como pode ser observado nesta figura, a corrente de fuga do cristal crescido pela técnica de PVT purificado, permitiu aplicar uma tensão mais alta para o detector apesar do valor de resistividade do cristal de HgI_2 purificado, ou seja, crescido duas vezes pela técnica de PVT, ser mais baixo ($8,5 \times 10^7 \Omega\text{cm}$) comparado àqueles valores dos cristais crescidos pelo PVT uma vez (não purificado) ($4,4 \times 10^8 \Omega\text{cm}$) e pela solução saturada de DMSO ($6,4 \times 10^8 \Omega\text{cm}$),. A aplicação de uma tensão mais alta no cristal purificado permitiu que os portadores de carga produzidos pela radiação possam ser coletados mais facilmente, obtendo detectores com melhor eficiência.

FIGURA 36 - Curvas I x V para detectores provenientes dos cristais PVT com purificação, sem purificação e DMSO.

Outro ponto relevante na FIG 36 é que o cristal crescido por PVT purificado apresenta correspondência entre corrente e polarização até 140 V enquanto os outros param de responder abaixo de 60 V, é importante que cristais possam operar em tensões mais elevadas pois isto acelera os portadores de carga e facilita sua coleta.

6.6.2. Resposta à Radiação

No estudo dos cristais de HgI_2 preparados como detectores de radiação estes apresentaram diferentes desempenhos na resposta à radiação. Os resultados de resolução variaram muito para cada detector, sendo que alguns não apresentaram resolução espectral.

A TAB 8 mostra a resposta à radiação dos detectores produzidos por diferentes procedimentos. O detector preparado a partir do cristal purificado, submetido a dois crescimentos pelo PVT, foi sensível a radiação alfa e gama e muito a luz, enquanto a aquele proveniente do cristal crescido não purificado, submetido a um crescimento, apresentou menos sensibilidade a luz, provavelmente devido à presença de impurezas presente em concentrações maiores. O detector preparado com o cristal crescido pela

técnica de solução saturada de DMSO apresentou sensibilidade a somente a radiação alfa e luz. A baixa sensibilidade do detector oriundo do cristal obtido pelo DMSO pode ser devido às impurezas presentes na sua superfície, aliada a superfície rugosa e não uniforme como apresentados nas FIG 23 e 24 e TAB 2.

TABELA 8 - Resposta à radiação dos detectores produzidos por diferentes procedimentos

	HgI ₂	HgI ₂	HgI ₂
Técnica de crescimento	PVT purificado (dois crescimentos)	PVT (um crescimento)	DMSO
Sensível	α , γ e muito a luz	α , γ e luz	α , luz
Resistividade	$8,5 \times 10^7 \Omega \text{cm}$	$4,4 \times 10^8 \Omega \text{cm}$	$5,9 \times 10^8 \Omega \text{cm}$

A FIG 37 apresenta o espectro de altura de pulso do cristal, purificado pela técnica de PVT, excitado com uma fonte de radiação gama de 59,5 keV do ²⁴¹Am. A tensão utilizada foi de 200 V e o tempo de contagem foi de 3000 segundos. No entanto, o cristal crescido pelo PVT sem previa purificação não apresentou espectro, sendo seu fotopico sobreposto pelo ruído, provavelmente devido a sua baixa eficiência de coleta de carga. Para os cristais crescidos pela técnica de solução saturada de DMSO, foi possível observar a resposta da radiação somente no modo corrente. Os pulsos não foram observados devido à baixa resposta a radiação e baixa relação sinal/ruído.

FIGURA 37 - Espectro de altura de pulso do detector cristal obtido pela técnica de PVT purificado.

O melhor desempenho obtido para o cristal obtido pela técnica de PVT purificado comparado com aquele sem purificação, apesar da sua resistividade ser menor, pode ser atribuído a sua melhor pureza, o qual permite aplicar tensão mais alta. Assim, os portadores de carga produzidos pela radiação podem ser coletados mais facilmente, obtendo detector com melhor eficiência.

Para obter informações mais precisa sobre o desempenho do detector de radiação de HgI_2 em função das impurezas traços presentes no cristal é necessário mais estudos, avaliando a resposta do detector a cada processo de purificação. É esperado que detectores com resolução melhor possam ser obtidos utilizando cristais com pureza mais alta e, conseqüentemente, aumentando a coleta de carga.

7. CONCLUSÃO

Os resultados indicam que os cristais obtidos pela técnica de crescimento PVT apresentaram melhor desempenho como detectores de radiação, quando comparados aos cristais crescidos em solução saturada de DMSO, solução saturada de acetona e Bridgman.

Estruturas semelhantes ao modelo tetragonal cristalino do HgI_2 foram encontradas para os cristais desenvolvidos. O nível de impureza presente nos cristais estudados não interferiu nas suas estruturas cristalinas. Os difratogramas apresentados indicam que os cristais foram, preferencialmente, orientados nos sentidos (001) e (101).

Uma boa morfologia com uniformidades nas camadas da superfície indicando uma boa orientação na estrutura cristalina foi encontrada no cristal crescido pela técnica de PVT, enquanto o cristal de DMSO apresentou níveis sobrepostos de camadas na superfície, sugerindo a não uniformidade na sua orientação cristalina e incrustações de elementos distintos ao cristal.

As impurezas traços identificados pela técnica de ICP-MS no material de partida de HgI_2 foram Na, Al, Si, S, Cl, K, V, Fe, As, Br e Zn.

Pela análise de MEV-BSE foi comprovada estequiometria adequada de HgI_2 nos cristais desenvolvidos. Para os cristais obtidos pela PVT foram encontrados elementos traços de impurezas, enquanto para os crescidos com DMSO foi encontrada alta porcentagem de Si.

Os valores de energia de banda proibida de $2,10 \pm 0,3$ eV e de $2,09 \pm 0,3$ eV encontrados nos cristais desenvolvidos, estão próximos do valor teórico de 2,13 eV.

Para o cristal de HgI_2 purificado pela técnica de PVT foi observado fotopico nos seus espectros de altura de pulso. No entanto, para o cristal de HgI_2 crescido pela PVT sem prévia purificação e pela solução saturada de DMSO foi possível observar a resposta da radiação apenas no modo de corrente. Para esses detectores, o modo de pulso não foi observado devido a uma baixa resposta de radiação e um sinal de ruído elevado. Uma melhor resolução pode ser esperada com a obtenção de cristais com maior pureza.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A - Roteiro experimental do crescimento de cristais de HgI_2 por transporte físico de vapor – PVT

No crescimento de cristais de HgI_2 por transporte físico de vapor as seguintes etapas foram adotadas:

- 1) Confecção das ampolas de crescimento em borosilicato
- 2) Limpeza das ampolas
- 3) Desumidificação do sal
- 4) Selagem das ampolas
- 5) Crescimento nos fornos
- 6) Clivagem dos cristais

1- Confecção das ampolas de crescimento em borosilicato

As ampolas em borosilicato utilizadas foram confeccionadas conforme FIG.1, o estrangulamento na base da ampola facilita o selamento a vácuo e permite que o sal seja adicionado após a limpeza das ampolas. Na extremidade oposta ao estrangulamento um tubo de borosilicato com diâmetro interno de 6 mm é unido à ampola, por este tubo passará um fluxo de água que resfriará o cristal.

Figura 1 – Ilustração da secção de uma ampola em borosilicato utilizada no crescimento por PVT com paredes de 1,8 mm e dimensões apresentadas

2- Limpeza das ampolas

A limpeza das ampolas é um ponto de grande importância, posto que nesta etapa impurezas podem ser introduzidas no material de crescimento.

A limpeza foi realizada com solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro a 1%) para remoção de particulados e possíveis gorduras. Em seguida, os tubos foram lavados, repetidas vezes, com água destilada. Na sequência foram submetidos a tratamento químico (com solução de HF 5%) com o intuito de retirar as impurezas e/ou detergente adsorvido nas paredes. Posteriormente, traços do ácido foram removidos por sucessivos enxágües com água deionizada, e as ampolas foram colocadas em estufa para secagem por 4 horas à 60°C.

3- Desumidificação do sal

Antes da adição do sal de HgI_2 nas ampolas, estas devem ser submetidas à um tratamento térmico para assegurar a remoção de resíduos de água, e assim, minimizar a aderência do material em suas paredes durante os processos de crescimento. Este tratamento foi realizado acoplando as ampolas em um sistema de aquecimento e mantendo-as no mínimo por um período de 4 hs à 250 °C e a pressão de 10^{-5} Torr. Após este pré tratamento 5 g do sal foi adicionado na ampola e novamente acoplada ao sistema de aquecimento e mantida por um período de 25 min à 110 °C e a pressão de 10^{-5} Torr , para a desumidificação do sal.

4- Selagem das ampolas

As ampolas contendo sal, previamente desumidificados, são rapidamente seladas em maçarico específico, a um vácuo de 10^{-5} Torr.

5- Crescimento nos fornos

A ampola contendo o sal é posicionada dentro de um banho de óleo de silicone. Dessa forma, o calor é transmitido de uma chapa resistiva por meio do banho de óleo de silicone, envolto por um invólucro metálico a fim de diminuir a perda de calor para o meio, cujo esquema é apresentado nas FIG 2, 3 e 4. As ampolas contendo o sal foram aquecidas à 135°C por aproximadamente 360 horas.

FIGURA 2 – Esquematização do forno de crescimento de cristais por transporte de vapor:
 (a) fluxo de água para resfriamento; (b) região de troca de calor; (c) cristal; (d) óleo de silicone; (e) ampola do cristal; (f) sal e (g) chapa de aquecimento

Figura 3- fluxo de água para resfriamento, na esquerda observa-se o tanque de troca térmica e os dutos que circulam a água, à direita o forno com ampola.

(a)

(b)

FIGURA 4 - Forno com cobertura metálica (a) e o cristal de HgI_2 depositado (b).

6- Clivagem dos cristais

Os cristais foram clivados com o auxílio de uma lamina fina e afiada de aço inox, cada lamina retirada dos cristais apresentavam aproximadamente 0,5 mm de espessura, nas FIG. 5 e 6 são apresentados os cristais antes e após clivagem. A clivagem só pode ser realizada retirando-se laminas paralelas ao plano 101.

Figura 5 – Cristais crescidos por PVT antes da clivagem

Figura 6 – Cristais crescidos por PVT clivados

APÊNDICE B - Roteiro experimental do crescimento de cristais de HgI_2 por solução saturada de acetona e iodeto de potássio

No crescimento de cristais de HgI_2 por solução saturada de acetona e iodeto de potássio as seguintes etapas foram adotadas:

- 7) Limpeza das vidrarias
- 8) Dissolução dos sais
- 9) Evaporação do solvente
- 10) Clivagem dos cristais

1- Limpeza das vidrarias

A limpeza da vidraria utilizada foi realizada com solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro a 1%) para remoção de particulados e possíveis gorduras. Em seguida, os béqueres foram lavados, repetidas vezes, com água destilada. Na sequência foram submetidos a tratamento químico (com solução de HNO_3 5%) com o intuito de retirar as impurezas e/ou detergente adsorvido nas paredes. Posteriormente, traços do ácido foram removidos por sucessivos enxágües com água deionizada, e os béqueres foram colocados em estufa para secagem por 24 horas à 50°C .

2- Dissolução dos sais

Em um béquer de 500 ml, contendo 250 ml de acetona foram acrescentados, primeiramente 5 g do sal de KI (FIG 1) e a seguir 25 g de HgI_2 (FIG 2), sob agitação constante. A solução foi mantida sob agitação, onde ocorre a formação de um complexo. Nas FIG 3 e 4 podem ser observadas a solução antes e após a formação do complexo.

Figura 1 - Sal de KI

Figura 2 - Sal de HgI_2

Figura 3 - Solução sob agitação antes da formação do complexo

Figura 4 - Solução sob agitação após formação do complexo

3- Evaporação do solvente

A solução formada foi mantida em repouso, coberta por papel de filtro e as laterais seladas, para tornar a evaporação do solvente bastante lenta, o que é de fundamental importância para a formação de um bom retículo cristalino FIG. 5. À medida que o solvente se evapora o sal de HgI_2 se aglutina no fundo do béquer por apresentar uma solubilidade menor, formando pequenos cristais, que posteriormente serão utilizados como sementes para crescimento de cristais maiores em uma nova solução.

Figura 5 - Béquer com solução do complexo de KI e HgI_2 em acetona

4- Clivagem dos cristais

Os cristais foram clivados com o auxílio de uma lamina fina e afiada de aço inox. Cada lamina retirada dos cristais apresentavam aproximadamente 0,5 mm de espessura, nas FIG. 6 e 7 são apresentados os cristais antes e após clivagem. A clivagem só pode ser realizada retirando-se laminas paralelas ao plano 101.

Figura 6 – Cristais crescidos por solução saturada de acetona e iodeto de potássio antes da clivagem

Figura 7 – Cristais crescidos por solução saturada de acetona e iodeto de potássio clivados

APÊNDICE C - Roteiro experimental do crescimento de cristais de HgI_2 por solução saturada de dimetilsulfóxido (DMSO)

No crescimento de cristais de HgI_2 por solução saturada de acetona e iodeto de potássio as seguintes etapas foram adotadas:

- 11) Limpeza das vidrarias
- 12) Dissolução dos sais
- 13) Evaporação do solvente
- 14) Clivagem dos cristais

5- Limpeza das vidrarias

A limpeza da vidraria utilizada foi realizada com solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro a 1%) para remoção de particulados e possíveis gorduras. Em seguida, os béqueres foram lavados, repetidas vezes, com água destilada. Na sequência foram submetidos a tratamento químico (com solução de HNO_3 5%) com o intuito de retirar as impurezas e/ou detergente adsorvido nas paredes. Posteriormente, traços do ácido foram removidos por sucessivos enxágües com água deionizada, e os béqueres foram colocados em estufa para secagem por 24 horas à 50°C.

6- Dissolução dos sais

Em um béquer de 500 ml, contendo 250 ml de dimetilsulfoxido (DMSO) foram acrescentados 25 g do sal de HgI_2 sob agitação constante, onde é formada uma solução incolor.

7- Evaporação do solvente

A solução formada foi então mantida em repouso coberta por papel de filtro. A evaporação do solvente deve ser bastante lenta, o que é de fundamental importância para a formação de um bom retículo cristalino. À medida que o solvente se evapora o sal de HgI_2 se aglutina no fundo do béquer por apresentar uma solubilidade menor, assim são formados os cristais.

8- Clivagem dos cristais

Os cristais foram clivados com o auxílio de uma lamina fina e afiada de aço inox, cada lamina retirada dos cristais apresentavam aproximadamente 0,5 mm de espessura, nas FIG. 1A e 1B são apresentados os cristais antes e após clivagem.

(A) (B)

Figura 1 – Cristais crescidos por solução saturada de DMSO antes da clivagem (A) e após a clivagem (B)

APÊNDICE D - Roteiro experimental do crescimento de cristais de HgI_2 pelo método de Bridgman

No crescimento de cristais de HgI_2 pelo método de Bridgman as seguintes etapas foram adotadas:

- 15) Confeção das ampolas de crescimento em borosilicato
- 16) Limpeza das ampolas
- 17) Desumidificação do sal
- 18) Selagem das ampolas
- 19) Crescimento no forno vertical
- 20) Fatiamento dos cristais

1 - Confeção das ampolas de crescimento em borosilicato

As ampolas em borosilicato utilizadas foram confeccionadas conforme FIG.1, o estrangulamento na base da ampola facilita o selamento a vácuo e permite que o sal seja adicionado após a limpeza das ampolas. Na extremidade oposta ao estrangulamento há um afunilamento, este afunilamento fornece um ponto para nucleação para a orientação do crescimento do cristal.

Figura 1 – Ilustração da secção de uma ampola em borosilicato utilizada no crescimento por Bridgman com paredes de 1,8 mm e dimensões apresentadas

2 - Limpeza das ampolas

A limpeza das ampolas é um ponto de grande importância, posto que nesta etapa impurezas podem ser introduzidas no material de crescimento.

A limpeza foi realizada com solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro a 1%) para remoção de particulados e possíveis gorduras. Em seguida, os tubos foram lavados, repetidas vezes, com água destilada. Na sequência foram submetidos a tratamento químico (com solução de HF 5%) com o intuito de retirar as impurezas e/ou detergente adsorvido nas paredes. Posteriormente, traços do ácido foram removidos por sucessivos enxágües com água deionizada, e as ampolas foram colocadas em estufa para secagem por 4 horas à 60°C.

3- Desumidificação do sal

Antes da adição do sal de HgI_2 nos tubos, estes passaram por tratamento térmico, a fim de assegurar a remoção de impurezas e resíduos de água, com intuito de minimizar a aderência do material em suas paredes durante os processos de crescimento. Este tratamento foi realizado acoplando-as em um sistema de aquecimento e mantendo-as no mínimo por um período de 4 hs à 250°C e a pressão de 10^{-5} Torr. Após este pré tratamento 25 g do sal foi adicionado na ampola e novamente acoplada ao sistema de aquecimento e mantida por um período de 25 min à 110°C e a pressão de 10^{-5} Torr.

4- Selagem das ampolas

As ampolas contendo sal, previamente desumidificados, são rapidamente seladas em maçarico específico para trabalho com borosilicato. Este processo deve ser realizado subsequente a desumidificação do sal, mantendo um vácuo de 10^{-5} Torr.

5- Crescimento no forno vertical

O sal foi fundido à temperatura máxima de 270°C e deslocado verticalmente em direção à zona fria do forno, a uma velocidade de 1 mm/h, até atingir a temperatura ambiente, em torno de 22°C . A FIG 2 mostra o diagrama esquemático do forno de Bridgman e o perfil de temperatura típico do forno utilizado para crescimento de cristal de HgI_2 . O gradiente térmico na zona de cristalização é de aproximadamente $15^\circ\text{C}/\text{cm}$.

FIGURA 2 – Esquema do forno de Bridgman para crescimento de cristais de HgI_2 (a) e perfil da temperatura(b).

6- Fatiamento dos cristais

Os cristais foram fatiados, em espessura de aproximadamente 0,5 mm com o auxílio de uma serra com disco de diamante. Na FIG. 3 é mostrada o processo de corte na serra e nas FIG. 4 e 5 são apresentados os cristais antes e após o fatiamento.

Figura 3 – Fatiamento do cristal de HgI_2 crescido pelo método de Bridgman

Figura 4 – Cristais crescidos por PVT antes da clivagem

Figura 5 – Cristais crescidos por PVT clivados

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MCGREGOR, D.S.; HERMON, H. Room-temperature compound semiconductor radiation detectors. **Nucl. Instr and Meth. Phys. Res.**, v.A395, p.101, 1997.
2. KNOLL, G.F.; **Radiation Detection and Measurement**. 2nd. Edition. New York, N.Y.: John Wiley, 1989.
3. OLIVEIRA, I.B. *Desenvolvimento e caracterização do detector semiconductor de PbI_2* . São Paulo: 2001. 104p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
4. OLIVEIRA, I.B. **Desenvolvimento do cristal semiconductor de brometo de tálio para aplicações como detector de radiação e fotodetector**. São Paulo: 2005. 110p. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
5. HITOMI, K.; SHOJI, T.; et al. Radiation damage effects by 25MeV protons and thermal annealing effects on thallium bromide nuclear radiation detectors. **IEEE Trans. Nuc. Sci.**, v.46, p. 213-217, 1999.
6. HITOMI, K; MUROI, O.; et al. Room-temperature X- and gamma-ray detectors using thallium bromide crystals. **Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.**, v.A436, p.160-164, 1999.
7. SHAH, K.S.; OLSCHNER, F.; et al. Characterization of thallium bromide nuclear detectors. **Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.**, v.A299, p.57-59, 1990.
8. PANKOVE, J.I. **Optical Processes in Semiconductors**, New York, N.Y.: Dover, 1975.

9. BARBOSA, L.B.; **Preparação e propriedades elétricas e ópticas de cristais de PbI_2** . São Paulo, 1999. (Tese de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, USP).
10. ENGHAG, P. **Encyclopedia of the Elements: Technical Data, History, Processing, Applications**, wiley-vch,2004.
11. COLEMAN, C. C. **Growth of large HgI_2 single crystals**. Journal of Crystal Growth Volume 6, Issue 2, January-February 1970
12. VAN DEN BERG, Lodewijk; VIGIL, Ron D. **Fabrication of mercuric iodide radiation detectors**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 458, Issues 1-2, 1 February 2001, Pages 148-151
13. AYRES, F.; MACHADO, W. V. M.; JUSTO, J. F.; ASSALI, L. V. C. **Defects in mercuric iodide: an APW investigation**. Physica B: Condensed Matter, Volumes 340-342, 31 December 2003, Pages 918-922
14. ALEXIEV, D.; DYTLEWSKI, N.; REINHARD, M. I.; MO, L. **Characterisation of single-crystal mercuric iodide**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 517, Issues 1-3, 21 January 2004, Pages 226-229
15. PONPON, J.P.; AMANN, M. **Etching of mercuric iodide in cation iodide solutions**. Applied Surface Science, Volume 252, Issue 18, 15 July 2006, Pages 6313-6322
16. ZENTAI, G.; SCHIEBER, M.; PARTAIN, L.; PAVLYUCHKOVA, R.; PROANO, C. **Large area mercuric iodide and lead iodide X-ray detectors for medical and non-destructive industrial imaging**. Journal of Crystal Growth, Volume 275, Issues 1-2, 15 February 2005, Pages e1327-e1331

17. KARMAKAR, Sukanta; SHARMA, Surinder M. **High-pressure behavior of red mercuric iodide: in situ X-ray diffraction and optical absorption studies.** Solid State Communications, Volume 131, Issue 7, 1 August 2004, Pages 473-478
18. SCHIEBER, M.; HERMON, H.; ZUCK, A.; VILENSKY, A.; et. al. **Thick films of X-ray polycrystalline mercuric iodide detectors.** Journal of Crystal Growth, Volume 225, Issues 2-4, May 2001, Pages 118-123
19. SCHIEBER, M.; HERMON, H.; ZUCK, A.; VILENSKY, A.; MELEKHOV, L.; SHATUNOVSKY, R.; MEERSON, E.; SAADO, H. **Theoretical and experimental sensitivity to X-rays of single and polycrystalline HgI₂ compared with different single-crystal detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 458, Issues 1-2, 1 February 2001, Pages 41-46
20. OWENS, Alan; ANDERSSON, H.; BAVDAZ, M.; VAN DEN BERG, L.; PEACOCK, A.; PUIG, A. **The hard X-ray response of a large area HgI₂ detector.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 487, Issues 1-2, 11 July 2002, Pages 90-95
21. BERNARD, L.; AWITOR, K. O.; COUPAT, B.; FOURNIER, J. P.; BASTIE, P.; HAMELIN, B. **Growth of mercuric iodide single crystals by physical vapor transport: development of a new “monothermal” furnace : Non-destructive bulk characterization by a laboratory hard X-ray method.** Journal of Crystal Growth, Volume 225, Issue 1, May 2001, Pages 79-91
22. WEN, X. M.; XU, P.; OHNO, N. **The kinetics of exciton photoluminescence in mercuric iodide.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 63, Issue 11, November 2002, Pages 2107-2113
23. OWENS, Alan; BAVDAZ, M.; BRAMMERTZ, G.; KRUMREY, M.; MARTIN, D.; PEACOCK, A.; TRÖGER, L. **The hard X-ray response of HgI₂.** Nuclear

Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators,
Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 479, Issues 2-3, 1
March 2002, Pages 535-547

24. BACIAK, James E.; HE, Zhong **Comparison of 5 and 10 mm thick HgI₂ pixelated γ -ray spectrometers.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 505, Issues 1-2, 1 June 2003, Pages 191-194
25. KALDIS, E. **Mercuric Iodide Bulk Crystals, Growth of.** Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2008, Pages 5333-5337
26. AGUIAR, I.; KRÖGER, S.; FORNARO, L. **Bismuth tri-iodide polycrystalline films for X-ray direct and digital imagers.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 610, Issue 1, 21 October 2009, Pages 332-334
27. KHADILKAR, U.; MAMAZZA, R.; FERKIDES, C. S.; MOREL, D. L.; DeVITO, R.; SANDOVAL, J.; VAN DEN BERG, L. **Characterization of carrier generation and transport mechanisms in single-crystal and thin-film HgI₂.** Thin Solid Films, Volume 427, Issues 1-2, 3 March 2003, Pages 381-385
28. PÉREZ, M.; NOGUEROL, I.; FORNARO, L. **Properties of electrodes on HgI₂ polycrystalline films.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 610, Issue 1, 21 October 2009, Pages 328-331
29. SELLIN, Paul J. **Recent advances in compound semiconductor radiation detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 513, Issues 1-2, 1 November 2003, Pages 332-339

30. KASAP, S.O.; KABIR, M. ZAHANGIR; ROWLANDS, J.A. **Recent advances in X-ray photoconductors for direct conversion X-ray image detectors.** Current Applied Physics, Volume 6, Issue 3, June 2006, Pages 288-292
31. SCHIEBER, M.; ZUCK, A.; MAROM, G.; KHAKHAN, O.; ROTH, M.; ALFASSI, Z.B. **Composite polycrystalline semiconductor neutron detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 579, Issue 1, 21 August 2007, Pages 180-183
32. LEVIN, Craig. **Application-Specific Small Field-of-View Nuclear Emission Imagers in Medicine.** Emission Tomography (First Edition), 2004, Pages 293-334
33. AHORANTA, J.; UUNILA, M.; HUOVELIN, J.; ANDERSSON, H.; VAINIO, R.; VIRTANEN, A.; KETTUNEN H. **Radiation hardness studies of CdTe and HgI₂ for the SIXS particle detector on-board the BepiColombo spacecraft.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 605, Issue 3, 1 July 2009, Pages 344-349
34. HOFFMAN, Edward J.; TORNAL, Martin P.; JANECEK, Martin; PATT, Bradley E.; IWANCZYK, Jan S. **Intraoperative Probes and Imaging Probes.** Emission Tomography (First Edition), 2004, Pages 335-358
35. MORAES, Danielle; KAPLON, Jan; JARRON, Pierre. **Solid-state photo-detectors for both CT and PET applications.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 571, Issues 1-2, 1 February 2007, Pages 333-338
36. SKIDMORE, M.S.; AMBROSI, R.M.; SIMON, H. **Hybrid X-ray and γ -ray spectrometer for in-situ planetary science missions.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 604, Issue 3, 11 June 2009, Pages 592-603

37. NIU, Yunyin; SONG, Yinglin; HOU, Hongwei; ZHU, Yu. **The syntheses, crystal structures and optical limiting effects of HgI₂ adduct polymers bridged by bipyridyl-based ligands.** *Inorganica Chimica Acta*, Volume 355, 20 November 2003, Pages 151-156
38. CRAIG, Nathan; SPEAKMAN, Robert J.; POPELKA-FILCOFF, Rachel; et. al. **Comparison of XRF and PXRF for analysis of archaeological obsidian from southern Perú.** *Journal of Archaeological Science*, Volume 34, Issue 12, December 2007, Pages 2012-2024
39. HOSTETTLER, Marc; SCHWARZENBACH, Dieter. **Phase diagrams and structures of HgX₂ (X = I, Br, Cl, F).** *Comptes Rendus Chimie*, Volume 8, Issue 2, February 2005, Pages 147-156
40. SALENO, M.R.; VAN DEN BERG, L.; VIGIL, R.D. et. al. **Use of pixelated detectors for the identification of defects and charge collection effects in mercuric iodide (HgI₂) single crystal material.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, In Press, Corrected Proof, Available online 4 August 2010
41. UGUCCIONI, J.C.; NETTO, T. Ghilardi; MULATO, M. **Mercuric iodide crystals obtained by solvent evaporation using ethanol.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Volume 615, Issue 3, 11 April 2010, Pages 259-266
42. ARIESANTI, E.; KARGAR, A.; MCGREGOR, D.S. **Fabrication and spectroscopy results of mercuric iodide Frisch collar detectors.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Volume 624, Issue 3, 21 December 2010, Pages 656-661
43. UGUCCIONI, J.C.; NETTO, T. Ghilardi; MULATO, M. **Mercuric iodide composite films using polyamide, polycarbonate and polystyrene fabricated by casting.**

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 622, Issue 1, 1 October 2010, Pages 157-163

44. LINTEREUR, Azaree T.; QIU, Wei; NINO, Juan C.; BACIAK, James.

Characterization of bismuth tri-iodide single crystals for wide band-gap semiconductor radiation detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, In Press, Corrected Proof, Available online 15 December 2010

45. GANG, Xu; WANQI, Jie; GAOHONG, Li; XIAOYAN, Sun. **Heat Treating and Detectors Characterization of α -HgI₂.** Rare Metal Materials and Engineering, Volume 39, Issue 12, December 2010, Pages 2088-2090

46. XU, Gang; JIE, Wanqi; LI, Gaohong; ZHA, Gangqiang. **Study of trapping levels in α -HgI₂ crystals by UV and isothermal current measurements.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 613, Issue 2, 1 February 2010, Pages 277-279

47. HELLER, Sherman; ZANZONICO, Pat. **Nuclear Probes and Intraoperative Gamma Cameras Review Article.** Seminars in Nuclear Medicine, Volume 41, Issue 3, May 2011, Pages 166-181

48. KARGAR, A.; ARIESANTI, E.; JAMES, S. D.; MCGREGOR, S. **Charge collection efficiency characterization of a HgI₂ Frisch collar spectrometer with collimated high energy gamma rays.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, In Press, Corrected Proof, Available online 30 August 2010

49. MATUCHOVA, M.; ZDANSKY, K.; ZAVADIL, J.; et. al. **Influence of doping and non-stoichiometry on the quality of lead iodide for use in X-ray detection.** Journal of Crystal Growth, Volume 312, Issue 8, 1 April 2010, Pages 1233-1239

50. AHMED, G.; DASHORA, Alpa; SHARMA, M.; AHUJA, B.L. **Compton profiles and electronic structure of HgBr₂ and HgI₂**. Applied Radiation and Isotopes, Volume 68, Issue 2, February 2010, Pages 286-292

51. YANG, Weiguang; NIE, Lei; Li, DONGMEI; et. al. **Growth of oriented polycrystalline α -HgI₂ films by ultrasonic-wave-assisted physical vapor deposition**. Journal of Crystal Growth, Volume 324, Issue 1, 1 June 2011, Pages 149-153

52. KLINTENBERG, M. K.; WEBER, M. J.; DERENZO, D. E. **Luminescence and scintillation of PbI₂ and HgI₂**. Journal of Luminescence, Volumes 102-103, May 2003, Pages 287-290

53. LECOQ, P. **Spin-off from particle detectors in the field of medicine and biology**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 581, Issues 1-2, 21 October 2007, Pages 1-11

54. TALBOYS, D.L.; BARBER, S.; BRIDGES, J.C. et. al. **In situ radiometric dating on Mars: Investigation of the feasibility of K-Ar dating using flight-type mass and X-ray spectrometers**. Planetary and Space Science, Volume 57, Issue 11, September 2009, Pages 1237-1245

55. NACIRI, A. En; JOHANN, L.; BROCH, L.; SIESKIND, M.; AMANN, M. **Spectroscopic ellipsometry studies of HgI₂ surface roughness effects and optical properties of [KHgI₃, H₂O]**. Surface and Coatings Technology, Volumes 151-152, 1 March 2002, Pages 294-298

56. KOTZASSARLIDOU, M.; HATZIPAVLIDOU, B.; MAKRIDOU, A.; KOSTAKI, P.; SALEM, N. **Practical considerations in selecting and using intraoperative gamma probes**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 527, Issues 1-2, 11 July 2004, Pages 110-112

57. DERENZO, Stephen E.; WEBER, Marvin J.; KLINTENBERG, Mattias K.
Temperature dependence of the fast, near-band-edge scintillation from CuI, HgI₂, PbI₂, ZnO:Ga and CdS:In. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 486, Issues 1-2, 21 June 2002, Pages 214-219

58. GOSPODINOV, M.M.; PETROVA, D.; et. al. **Growth of single crystals of Hg(BrxI_{1-x})₂ and their detection capability.** Journal of Alloys and Compounds, Volume 400, Issues 1-2, 1 September 2005, Pages 249-251

59. SU, Ching-Hua; ZHU, Shen; RAMACHANDRAN, N. ; BURGER, A. **Beer law constants and vapor pressures of HgI₂ over HgI₂(s,l).** Journal of Crystal Growth, Volume 235, Issues 1-4, February 2002, Pages 313-319

60. MONTGOMERY, P. C.; BENATMANE, A.; FOGARASSY, E.; PONPON, J. P.
Large area, high resolution analysis of surface roughness of semiconductors using interference microscopy. Materials Science and Engineering B, Volumes 91-92, 30 April 2002, Pages 79-82

61. CASALI, Franco. **Chapter 2 X-ray and neutron digital radiography and computed tomography for cultural heritage.** Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage, Volume 1, 2006, Pages 41-123

62. KELLY, D. Aliaga; BOYES, W.H. **Nuclear instrumentation technology Instrumentation Reference Book** (Third Edition), 2003, Pages 517-546

63. LI, Linke; SONG, Yinglin; HOU, Hongwei; LIU, Zhishan; FAN, Yaoting; ZHU, Yu
Self-assembly and third-order optical properties of HgI₂ with linear and angular bipyridine ligands. Inorganica Chimica Acta, Volume 358, Issue 11, 1 July 2005, Pages 3259-3266

64. FAN, Jing; QIN, Yuxia; YE, Cunling; PENG, Pingan; WU, Chunlai **Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry.** Journal of Hazardous Materials, Volume 150, Issue 2, 31 January 2008, Pages 343-350
65. CHEN, J.M.; CHANG, S.C.; LIU, R.S.; LEE, J.M.; PARK, M. J.H. **Choy Hole states of X-Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ [X=I, HgI₂, and (Py-CH₃)₂HgI₄] probed by O K-edge X-ray absorption spectroscopy.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 67, Issues 1-3, January-March 2006, Pages 223-226
66. HERMON, H.; ROTH, M.; SCHIEBER, M.; SHAMIR, J. **Determination of micro amounts of mercury(I) iodide in mercury(II) iodide by Raman spectrometry.** Vibrational Spectroscopy, Volume 2, Issues 2-3, 8 November 1991, Pages 155-159
67. FELTER, T.E.; STULEN, R.H.; SCHNEPPLE, W.F.; ORTALE, C.; VAN DEN BERG, L. **Rutherford backscattering and Auger spectroscopy of mercuric iodide detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 283, Issue 2, 1 November 1989, Pages 195-198
68. WILLIG, W.R. **Mercury iodide as a gamma spectrometer.** Nuclear Instruments and Methods, Volume 96, Issue 4, 1 November 1971, Pages 615-616
69. YAO, S.Z. NIE, L.H. MO, Z.H. **Determination of picomolar concentrations of bromide with a piezoelectric detector by catalysis of the permanganate/iodide reaction.** Analytica Chimica Acta, Volume 217, 1989, Pages 327-334
70. PIECHOTKA, M.; KALDIS, E. **Vaporization study of mercury iodides HgI₂ and Hg₂I₂.** Journal of the Less Common Metals, Volume 115, Issue 2, 15 January 1986, Pages 315-324

71. GOSPODINOV, Marin; SVESHTAROV, Peter. **Growth of α -mercury iodide crystals and study of space charge relaxation in an applied electric field.** Journal of Crystal Growth, Volume 65, Issues 1-3, 2 December 1983, Pages 365-369
72. JAMES, R.B.; OTTESEN, D.K.; WONG, D. et. al. **Optical detection of impurities and defects in detector-grade mercuric iodide.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 283, Issue 2, 1 November 1989, Pages 188-194
73. BEYERLE, Albert G.; HULL, Kenneth L. **Neutron detection with mercuric iodide detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 256, Issue 2, 1 May 1987, Pages 377-380
74. BEYERLE, A.; GERRISH, V.; HULL, K. **Parallel pulse processing for mercuric iodide gamma-ray detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 242, Issue 3, 15 January 1986, Pages 443-449
75. VALLERGA, J.V.; VANDERSPEK, R.K.; RICKER, G.R. **A mercuric iodide detector system for X-ray astronomy: II. Results from flight tests of a balloon borne instrument.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Volume 213, Issue 1, 15 July 1983, Pages 145-154
76. RICKER, G.R.; VALLERGA, J.V.; WOOD, D.R. **A mercuric iodide detector system for X-ray astronomy: I. Design considerations and predictions of background and sensitivity.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Volume 213, Issue 1, 15 July 1983, Pages 133-144
77. SHALEV, S. **Gamma-ray spectrometry with mercuric iodide detectors with application to medical imaging.** Nuclear Instruments and Methods, Volume 150, Issue 1, 15 March 1978, Pages 79-82

78. PONPON, J. P.; STUCK, R.; SIFFERT, P.; SCHWAB, C. **Preliminary results on mercuric iodide nuclear radiation detectors.** Nuclear Instruments and Methods, Volume 119, July-August 1974, Pages 197-198
79. SCHIEBER, M.; BEINGLASS, I.; DISHON, G.; HOLZER, A.; YARON, G. **State-of-the-art of crystal growth and nuclear spectroscopic evaluation of mercuric iodide radiation detectors.** Nuclear Instruments and Methods, Volume 150, Issue 1, 15 March 1978, Pages 71-77
80. JAMES, R.B.; LATHROP, J.F.; HANEY, S.J.; BARRY, D.J.; CLARK, D.; HARRISON, T.R.; HARRIS, J.; STULEN, R.H. **Solid-state detection of energetic neutrons based on mercuric iodide crystals.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 294, Issues 1-2, 1 September 1990, Pages 229-233
81. BURGER, A.; MORGAN, S.; HE, C.; et. al. **A study of the homogeneity and deviations from stoichiometry in mercuric iodide.** Journal of Crystal Growth, Volume 99, Issues 1-4, Part 2, January 1990, Pages 988-993
82. PIECHOTKA, M.; KALDIS, E. **Evaporation studies and phase stability of mercuric iodide.** Journal of Crystal Growth, Volume 79, Issues 1-3, 2 December 1986, Pages 469-476
83. TOVE, P.A. **Review of semiconductor detectors for nuclear radiation.** Sensors and Actuators, Volume 5, Issue 2, February 1984, Pages 103-117
84. PIECHOTKA, M.; KALDIS, E. **Mercuric iodide materials research: Some recent developments and open problems.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 283, Issue 2, 1 November 1989, Pages 111-118
85. JAKEŠ, D.; ROSENKRANZ, J. **Phase transition of ionic salts and nuclear reactor radiation field.** International Journal of Radiation Applications and Instrumentation.

Part C. Radiation Physics and Chemistry, Volume 28, Issues 5-6, 1986, Pages 611-614

86. SKINNER, N.L.; ORTALE, C.; SCHIEBER, M.M.; VAN DEN BERG, L.
Preparation and evaluation of mercuric iodide for crystal growth. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 283, Issue 2, 1 November 1989, Pages 119-122
87. HERMON, H.; ROTH, M.; SCHIEBER, M. **Reduction of hydrocarbon impurities in mercuric iodide.** Journal of Crystal Growth, Volume 106, Issue 1, 1 November 1990, Pages 68-75
88. PIECHOTKA, M.; KALDIS, E. **Recent progress in material characterization of α -HgI₂ crystals for X- and γ -ray detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 253, Issue 3, 15 January 1987, Pages 423-426
89. TADJINE, A.; GOSSELIN, D.; KOEBEL, J.M.; SIFFERT, P. **Search for correlations between electrical characteristics and stoichiometry in mercuric iodide.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Volume 213, Issue 1, 15 July 1983, Pages 77-82
90. BEINGLASS, I.; DISHON, G.; HOLZER, A.; SCHIEBER, M. **Improved crystals of mercuric iodide grown in a horizontal furnace from the vapor phase using the Temperature Oscillation Method.** Journal of Crystal Growth, Volume 42, December 1977, Pages 166-170
91. HERMON, H.; ROTH, M.; NISSENBAUM, J.; SCHIEBER, M.; SHAMIR, J.
Stoichiometry and electrical charge transport in HgI₂ crystals. Journal of Crystal Growth, Volume 109, Issues 1-4, 2 February 1991, Pages 367-375

92. WILLIAMS-THORPE, Olwen; POTTS, Philip J.; WEBB, Peter C. **Field-Portable Non-Destructive Analysis of Lithic Archaeological Samples by X-Ray Fluorescence Instrumentation using a Mercury Iodide Detector: Comparison with Wavelength-Dispersive XRF and a Case Study in British Stone Axe Provenancing.** Journal of Archaeological Science, Volume 26, Issue 2, February 1999, Pages 215-237

93. NICOLAU, Y.F.; DUPUY, M.; KABSCH Z. **Differential scanning calorimetry and scanning cathodoluminescence microscopy study of doped α -HgI₂ crystals.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 283, Issue 2, 1 November 1989, Pages 149-166

94. PIECHOTKA, M.; ZHA, M.; KALDIS E. **A novel method for nucleation control of mercuric iodide from the vapour phase.** Journal of Crystal Growth, Volume 113, Issues 1-2, August 1991, Pages 251-253

95. HERMON, H.; SCHIEBER, M.; ROTH, M.; SHAMIR J. **Spectrophotometric microdetermination of excess of iodine in mercury(II) iodide crystals.** Analytica Chimica Acta, Volume 259, Issue 1, 5 April 1992, Pages 181-184

96. PIECHOTKA, M. **Mercuric iodide for room temperature radiation detectors. Synthesis, purification, crystal growth and defect formation.** Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 18, Issues 1-2, 1 February 1997, Pages 1-98

97. FORNARO, L.; LUCHINI, L.; KÖNCKE, M.; MUSSIO, L.; QUAGLIATA, E.; CHATTOPADHYAY, K.; BURGER A. **Growth of mercuric iodide platelets for X-ray room temperature detectors in the HgI₂-HI-H₂O system.** Journal of Crystal Growth, Volume 217, Issue 3, 1 August 2000, Pages 263-270

98. SCYOC, J. M. Van; JAMES, R. B.; BURGER, A.; SORIA, E.; PERRINO, C.; CROSS, E.; SCHIEBER, M.; NATARAJAN M. **Electrodrift purification of mercuric iodide for improved gamma-ray detector performance.** Nuclear

Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators,
Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 380, Issues 1-2, 1
October 1996, Pages 36-41

99. HERMON, H.; ROTH, M.; SCHIEBER, M.; SHAMIR, J. **On the phase diagram of mercuric iodide near the stoichiometric composition.** Materials Research Bulletin, Volume 28, Issue 3, March 1993, Pages 229-234
100. PONPON, J.; SIESKIND P. M. **Recent advances in γ - and X-ray spectrometry by means of mercuric iodide detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 380, Issues 1-2, 1 October 1996, Pages 173-178
101. MEDLIN, D. L.; SCYOC, J. M. Van; GILBERT, T. S. et. al. **Formation of PdHg by reaction of palladium thin film contacts deposited onto mercuric iodide (α -HgI₂) radiation detector crystals.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 380, Issues 1-2, 1 October 1996, Pages 241-244
102. JAMES, R.B.; BAO, X.J.; SCHLESINGER, T.E.; CHENG, A.Y.; ORTALE, C.; VAN DEN BERG, L. **Photoluminescence investigations of defects introduced during processing of mercuric iodide nuclear detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 322, Issue 3, 15 November 1992, Pages 435-441
103. BAO, X.J.; SCHLESINGER, T.E.; JAMES, R.B.; HARVEY, S.J.; CHENG, A.Y.; GERRISH, V.; ORTALE, C. **Correlations between mercuric iodide photoluminescence spectra and nuclear detector performance.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 317, Issues 1-2, 15 June 1992, Pages 194-201

104. HERMON, H.; ROTH, M.; SCHIEBER, M. **Electrical charge transport properties of HgI₂ intercalated with hydrocarbons and/or doped with excess mercury and iodine.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 322, Issue 3, 15 November 1992, Pages 442-448
105. SCHLESINGER, T.E.; BAO, X.J.; JAMES, R.B.; CHENG, A.Y.; ORTALE, C. ; VAN DEN BERG, L. **Carrier traps and transport in mercuric iodide.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 322, Issue 3, 15 November 1992, Pages 414-420
106. VAN DEN BERG, L. **Recent developments in mercuric iodide technology at EG&G Energy measurements, Inc., Santa Barbara Operations.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 322, Issue 3, 15 November 1992, Pages 453-456
107. NASON, D., BIAO, Y., BURGER, A. **Optical methods for measuring iodine vapor during mercuric iodide crystal growth by physical vapor transport.** Journal of Crystal Growth, Volume 146, Issues 1-4, 1 January 1995, Pages 23-28
108. IWANCZYK, J. S.; PATT, B. E.; WANG, Y. J.; KHUSAINOV, A. Kh. **Comparison of HgI₂, CdTe and Si (p-i-n) X-ray detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 380, Issues 1-2, 1 October 1996, Pages 186-192
109. PIECHOTKA, M.; KALDIS, E. **Progress in crystal growth and purification of α -HgI₂, a highly anisotropic detector crystal.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 322, Issue 3, 15 November 1992, Pages 387-389

110. HERMON, H.; SCHIEBER, M.; ROTH, M. **Study of trapping levels in doped HgI₂ radiation detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 380, Issues 1-2, 1 October 1996, Pages 10-13
111. IWANCZYK, J.S.; SCHNEPPLE, W.F.; MASTERSON, M.J. **The effect of charge trapping on the spectrometric performance of HgI₂ gamma-ray detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 322, Issue 3, 15 November 1992, Pages 421-426
112. LI, Zheng-Hui; LI, Wei-Tang; et. al. **Improved technique for HgI₂ purification.** Journal of Crystal Growth, Volume 156, Issues 1-2, 1 November 1995, Pages 86-90
113. PIECHOTKA, M.; WETZEL, G.; ROSSBERG, A.; SCHWER, H.J.; ZHA, M.; KALDIS, E. **Recent advances in bulk crystal growth from the vapour: the case of α -HgI₂.** Journal of Crystal Growth, Volume 128, Issues 1-4, Part 2, 1 March 1993, Pages 1040-1046
114. VAN DEN BERG, L.; SCHNEPPLE, W. F.; ORTALE, C.; SCHIEBER, M. **Vapor growth of doped mercuric iodide crystals by the Temperature Oscillation Method.** Journal of Crystal Growth, Volume 42, December 1977, Pages 160-165
115. GEORGESON, Gary; MILSTEIN, Frederick. **Theoretical study of the dislocation structure in HgI₂.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 285, Issue 3, 20 December 1989, Pages 488-499
116. TOUBEKTSIS, S. N.; POLYCHRONIADIS, E. K.; ECONOMOU, N. A. **Single crystal growth of α -HgI₂ from the melt through the intermediary growth of the α' -HgI₂ phase.** Journal of Crystal Growth, Volume 73, Issue 3, December 1985, Pages 589-598

117. ZHA, M.; PIECHOTKA, M.; KALDIS, E. **Vapour growth of bulk anisotropic crystals: case study of α -HgI₂**. Journal of Crystal Growth, Volume 115, Issues 1-4, 2 December 1991, Pages 43-51
118. L. VAN DEN BERG A. LEVI, A. BURGER and M. SCHIEBER et al. fabrication of HgI₂ nuclear radiation detectors by machine cleaving **Nucl. Instr and Meth. Phys. Res.** 1982.
119. UGUCIONI, J.C. NETTO T. GHILARDI, MULATO M. Mercuric iodide crystals obtained by solvent evaporation using ethanol **Nucl. Instr and Meth. Phys. Res.** 2010.
120. ARIESANTI E, KARGAR, A. MCGREGOR, D. S. Vapor Growth of Tetragonal Prismatic Mercuric Iodide Crystals **IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record.** 2010
121. MAFRA, O.Y. **Técnicas e Medidas Nucleares**. São Paulo, SP: Edgard Blucher, 1973.
122. HOFFER, P.B.; BECK, R.N.; GOTTSCHALK, A.; **Semiconductors Detectors in the future of nuclear medicine**. New York: Society of Nuclear Medicine, Inc., 1971.
123. SHIVE, J.N.; **A Física Eletrônica do Estado Sólido**; São Paulo: Edgard Blucher, 1972.
124. MAYER, J.W. **Semiconductors Detectors**. Eds. G. Bertolini and A. Coche. Wiley Interscience, 1968.
125. HALKIAS, C.C., **“Eletrônica: Dispositivos e Circuitos”**, McGraw-Hill do Brasil, 1981
126. SAKAI, E. Present status of room temperature semiconductor detectors. **Nucl. Instr and Meth.**, v.196, p.121, 1982.

127. FARRELL, R.; OLSCHNER, F.; et al. Advances in semiconductor photodetectors for scintillators. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, v.A387, p.194-198, 1997.
128. ZHOU, HAN-TANG; LEE, CHENG-HSU; ET AL. Growth of α -HgI₂ single crystals from physical vapor transport in an oil-bath furnace. science direct. September 2003.
129. RAO, M. Rama; Verma, J. K. D. **Solution grown mercuric iodide crystals as low-energy gamma-ray conduction type detectors**. Saha Institute of Nuclear Physics. October 1979
130. CUMMINGSA, T.; MARINB, C.; OSTROGORSKYA, A.G.; BURGERC, A.; BLISSD, M. **Tetragonal red and yellow HgI₂-CdI₂ crystals for X- and g-ray solidstate detectors directionally solidified under argon pressure of 20 atm**. Mechanical Engineering, Aeronautical Engineering and Mechanics and Materials Science and Engineering Department, Rensselaer Polytechnic Institute, 2006
131. LUND, J.C.; OLSCHNER, F.; BURGER, A. IN: T.E. Schlesinger, RB.James (Eds)., *Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications, Semiconductors and Semimetals*, vol.43, San Diego: Academic Press, 1995.
132. L.VAN DEN BERG and W.F. SCHNEPPLE J.L. MERZ and Z.L. WU low temperature photoluminescence of detector-grade hgl₂ **Nucl. Instr and Meth.**, v.196, 1983
133. ATKINS, P.; LORETTA, J. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 2ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.
134. NICOLAU, Y.F.; ROLLAND, G. *Deviation from stoichiometry in α -HgI₂* Materials Research Bulletin, Volume 16, Issue 6, June 1981, *Pages* 759-770
135. SWALLOW, A. J. *Radiation chemistry of organic compounds*. Cambridge: Pergamon Press, 1960.

136. VÉRTES, A.; NAGY, S.; KLENCZSÁR Z. (eds.) *Handbook of nuclear chemistry: chemical application of nuclear reactions and radiations*. Dordrecht: Kluwer Academic Pub, 2003
137. KAPLAN, Irving. **Nuclear Physics** Addison-Wesley. 1978
138. PEREIRA, M.C.C. *Desenvolvimento e caracterização do cristal cintilador de CsI(Tl) utilizado como detector de radiação*. São Paulo: 1997. 89p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
139. DELANEY, C.F.G.; FINCH, E.C. *Radiation detectors physical principles and applications*. New York: Oxford Science, 1992.
140. COSTA JÚNIOR, N. P. *Otimização do método de polimerização para produção de detectores plásticos cintiladores de grandes dimensões*. São Paulo: 1999. 95p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
141. BALDOCHI, S.L. *Síntese e crescimento de cristais de BaLiF₃ puros e dopados com Pb*. São Paulo: 1993. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
142. MADI FILHO, T. *Desenvolvimento de detector de nêutrons usando sensor tipo barreira de superfície com conversor (n,p) e conversor (n,a)*. São Paulo: 1999. 100p. Tese (Doutoramento) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP
143. KOUZNETSOV, M.S.; LISITSKY, I.S.; et al. Development of the technology for growing TlBr detector crystal. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.*, v.A531, p.174-180, 2004.
144. SHIEH, P.J. *Síntese e crescimento de monocristais de PrCl₃*. São Paulo:1984.80p. Dissertacao (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.

145. GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; et. al.. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. Springer. 2007.
146. SHALIMOVA, K. V. **Física de los Semicondutores**. Moscou. Mir. 1975.