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

PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE CRISTAIS DE PbI_2.

LUCIARA BENEDITA BARBOSA.

USP/IFSC/SBI
8-2-001271

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO CARLOS HERNANDES

SÃO CARLOS

1999

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 273-9777
E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCIARA BENEDITA BARBOSA, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 30/4/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *Antonio Carlos Hernandes (Orientador)* (IFSC-USP)

Prof. Dr. *Nelson Veissid* (INPE)

Prof. Dr. *Edson Roberto Leite* (UFSCar)

"Melhor que a criatura fez o criador criação.
A criatura é limitada, ao tempo, espaço, normas
e costumes. Erros e acertos a criação é ilimitada.
Excede o tempo e ao meio. Projeta-se no cosmo"

Cora Coralina.

A meus pais, Isidio e Noemi, pelo amor, oportunidades e sacrifícios. A minhas irmãs, meu irmão e meus sobrinhos pelo amor, incentivo e dedicação.

Agradecimentos

Este trabalho somente tornou-se uma realidade graças ao apoio e auxílio que recebi de algumas pessoas. Buscando um meio de homenageá-las deixo gravada aqui o nome de algumas delas.

Primeiramente agradeço ao prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes pela orientação e incentivo na realização deste trabalho.

Obrigada a Dra. Maria Cláudia e a Érika Regina pela valiosa colaboração no decorrer desta pesquisa. Ao prof. Dr. Walmir Guedes Machado da Universidade Federal de Goiás por todo apoio e incentivo desde minha formação acadêmica.

Ao prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães pela realização das medidas de fotoluminescência e a prof. Dra. Laura Fornaro da Universidade de Montevidéu pela realização dos testes dos nossos cristais como detetores. A aluna Cristina pela ajuda nas medidas de absorção óptica. Aos técnicos Edvaldo Cardoso da vidraria pela confecção e selagem das ampolas utilizadas neste trabalho e a Augusto pelas medidas de difração de raios-X.

Obrigada aos amigos do Grupo de Crescimento de Cristais André, Cássio, Diogenes, Érika, Frigo, Jesiel, Liana, Luiz, Marcelo, Míriam, Ronan e Silvânia pelos

momentos de descontração que fazem do nosso ambiente de trabalho algo bem mais agradável.

A meus amigos Arilson, Cristiane, Eduardo, Josmary (Mary) e Vanusa pelos momentos de descontração, estímulo e por todas as alegrias que compartilhamos.

A Nara por dividir comigo não só o espaço como também as horas de choro, incertezas, por compartilhar e fazer parte da alegrias.

A meus pais Isidio e Noemi a quem acima de tudo devo todos os meus ensinamentos, por todos os esforços e renuncias realizados visando sempre a minha formação. A minhas irmãs e irmão; Cida, Rita, Yara, Kelciara e Kleber, meus sobrinhos Alexandro e Eugênia, agradeço por todo amor, carinho, amizade, compreensão e apoio que nunca me faltaram.

Acima de tudo agradeço a Deus que sempre esteve presente e mostrou-me o caminho certo a seguir nos momentos de dúvidas e incertezas.

Ao CNPq pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTAS DE FIGURAS *i*

LISTAS DE TABELAS *iv*

RESUMO *v*

ABSTRACT *vi*

1 – Introdução 1

2 - Revisão bibliográfica. 6

2.1 - Purificação do iodeto de chumbo. 6

2.2 - Crescimento e caracterização dos cristais de iodeto de chumbo. 9

2.3 - Confecção dos detetores. 15

2.4 - Propriedades físicas do iodeto de chumbo. 22

3 - Materiais e Métodos Experimentais. 25

3.1- Técnica de Bridgman. 25

3.2 - O método de "Physical Vapour Transpot"- PVT. 26

3.3 - Difração de raios-X. 27

3.4 - Absorção óptica. 28

3.5 - Fotoluminescência. 31

3.6 - Características I(t) e I(V). 33

3.7 - Análise dos cristais como detetores. 38

4 - Resultados. 41

4.1 - Purificação e crescimento dos cristais de iodeto de chumbo. 41

4.1.1 - Limpeza da ampola. 41

4.1.2 - Crescimento dos cristais de PbI_2. 42

4.1.3 - Crescimento dos cristais de PbI_2 dopados com TlI. 47

4.2- Purificação e crescimento dos cristais de HgI_2. 49

4.2.1- Purificação do HgI_2. 49

4.2.2 - Crescimento do cristal de HgI_2. 50

4.3 - Difração de raios-X para os cristais de PbI_2 e PbI_2:TlI. 53

4.4 - Absorção óptica para os cristais de PbI_2 e PbI_2:TlI. 56

4.5 - Fotoluminescência para os cristais de PbI_2 e PbI_2:TlI. 58

4.5.1- Fotoluminescência nos cristais de PbI_2. 58

4.5.2- Fotoluminescência para os cristais de PbI_2:TlI 61

4.6 - Características I(t) e I(V) para os cristais de HgI_2, PbI_2 e PbI_2:TlI. 64

4.7 - Análise dos cristais de HgI_2 , PbI_2 e PbI_2:TlI como detetores. 74

5 - Conclusões. 78

6 - Referências. 81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama ilustrando a nucleação e o crescimento dos cristais de PbI_2 orientados em relação ao eixo da ampola. 12

Figura 2 - Modelo de nível de energia assumido por Micocci et al. [21] para analisar o decaimento da corrente com o tempo. 13

Figura 3 - Espectro da intensidade de pulsos com uma fonte de ^{60}Co apresentado por Roth e Willig em 1971[6]. 16

Figura 4 - Espectro com a amostra exposta a uma fonte de ^{241}Am apresentado por Manfredotti et al. 1977 [8]. 17

Figura 5 - Esquema do sistema de detecção utilizado por Lund et al. em 1989 [3]. 18

Figura 6 - Espectro da intensidade de pulsos com uma fonte de raios-X, à Temperatura ambiente, apresentado por Lund et al. em 1989 [3]. 19

Figura 7 - Estrutura cristalina do PbI_2 - (a) politipos 2H e 4H [28]. (b) politipos 2H e 4H em duas dimensões[2]. 23

Figura 8 - Dependência da pressão de vapor com a temperatura para do iodeto de chumbo [8]. 24

Figura 9 - Aspectos básicos da técnica de Bridgman [30]. 26

Figura 10 - Processo de absorção fundamental em semicondutores, [32]. 29

Figura 11 - Dependência do coeficiente de absorção com a energia [34]. 30

Figura 12 - Decaimento da corrente com o tempo, segundo Mellet e Friant [38]. 34

Figura 13 - log Jx $E^{1/2}$, para a determinação do tipo de contato segundo

Mellet e Friant [38]. 36

Figura 14 - Diagrama de blocos do equipamento utilizado nas medidas dos detetores. 38

Figura 15 - Esquema do equipamento para o crescimento de cristais pela técnica de Bridgman. 43

Figura 16 - Perfil de temperatura axial medido durante o crescimento do PbI_2. 44

Figura 17 - Cristal de PbI_2 (a) crescidos a partir do material fonte na forma de pó; (b) a partir de uma recristalização; (c) recristalizado por duas vezes. 46

Figura 18 - Plano de clivagem dos cristais de PbI_2 (A2) em relação ao eixo da ampola de crescimento. 46

Figura 19 - Cristais de iodeto de chumbo dopados com iodeto de tálio. 48

Figura 20 - Cristal de PbI_2 dopado com TlI; concentração nominal de 5000 ppm. 48

Figura 21 - Esquema do equipamento para o crescimento dos cristais pelo método PVT. 51

Figura 22 - Perfil de temperatura do forno de crescimento por PVT [2]. 51

Figura 23 - Cristal de α-HgI_2 crescido pelo método PVT. 52

Figura 24 - Difratogramas para as amostras de PbI_2 nominalmente puro. 54

Figura 25 - Difratograma de pó de um cristal crescido pelo método de Bridgman (a) e de um preparado por TMZ (b), segundo Deich e Roth [13]. 55

Figura 26 - Difratogama de pó do PbI_2 dopado com TlI. 56

Figura 27 - Espectro de transmissão de iodeto de chumbo nominalmente puro e dopado com iodeto de tálio. 57

Figura 28 - Espectro de fotolumonescência para quatro amostras diferentes de

PbI_2 nominalmente puro. 59

Figura 29 - Espectro de fotoluminescência da amostra A6 com mistura de dois Politipos. 60

Figura 30 - Espectro de fotoluminescência medido em amostras de PbI2 :TlI , D2 e D3 comparadas com PbI_2 nominalmente puro. 61

Figura 31 - Espectro de fotoluminescência da amostra D2 em dois pontos diferentes ao longo do comprimento cristalino. 62

Figura 32 - Espectro de fotoluminescência da amostra D1 comparada com a amostra de PbI_2 nominalmente pura. 63

Figura 33 - Contatos comum nas amostras de PbI_2 e HgI_2. 65

Figura 34 - Contato com anel de guarda para amostras de PbI_2. 66

Figura 35 - Decaimento da corrente com o tempo para cristais deHgI_2 e PbI_2. 68

Figura 36 - log Jx $E^{1/2}$, amostras de HgI_2 69

Figura 37 - (logJ x $E^{1/2}$) $(V/m)^{1/2}$ para cristais de PbI_2. 72

Figura 38 - Espectros da fonte ^{55}Fe utilizando a amostra X1. 75

Figura 39 - Espectros da fonte de ^{55}Fe utilizando a amostra X12. 76

Figura 40 - Espectro da fonte de ^{241}Am para amostra X12, correspondendo a radiação de fundo. 76

Figura 41- Espectro da amostra X2 usando uma fonte de ^{241}Am, correspondendo a radiação de fundo. 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Impurezas presentes no PbI_2 purificado após o processo A. 8

Tabela 2 - Impurezas presentes no PbI_2 após o refinamento por zona (concentração e ppm). 9

Tabela 3 -Produto mobilidade tempo de vida estimado por alguns autores. 22

Tabela.4 -Propriedades físicas de iodeto de chumbo [24]. 24

Tabela 5 - Cristais crescidos pelo método de Bridgman. 44

Tabela 6 - Cristais de HgI_2 crescidos pelo método de PVT. 52

Tabela 7 - Contatos comum e com anel de guarda. 67

Tabela 8 - Tabela de resultados com dos tempos de desarmadilhamento, níveis de armadilhas e o número dos contatos. 71

Tabela 9 - Características I(t) e I(V) para amostras de PbI_2. 73

Tabela 10 -Caracterísricas I(t) e I(V) para amostras de HgI_2. 73

RESUMO

Realizamos o crescimento de monocristais de PbI_2 e de PbI_2:TlI com a composição de TlI variando de 1000, 5000 e 10000ppm. Os cristais de PbI_2 puro e dopado com TlI foram crescidos pela técnica de Bridgman. As características dos cristais foram determinadas por difração de raios-X, absorção óptica, fotoluminescência e análise do decaimento da corrente elétrica com tempo. A largura da banda proibida determinada para os cristais de PbI_2 puro e dopado foi de 2,3 eV. Os espectros de fotoluminescência obtidos mostraram três linhas de emissão em 2,493 eV, 2,498 eV e 2,429 eV, os quais foram associados a recombinação de excitons ligados, recombinação de excitons livres e recombinação de níveis de defeitos, respectivamente. Nós determinamos quatro principais níveis de armadilhas com 0,66 eV, 0,68 eV, 0,72 eV e 0,76 eV, à temperatura ambiente, para ambos PbI_2 puro e dopado. Também determinamos a resistividade no escuro, à temperatura ambiente, e os valores foram de $10^{11}\Omega$.cm e $10^{12}\Omega$.cm para o PbI_2 puro e de $10^{9}\Omega$.cm e $10^{10}\Omega$.cm para o PbI_2:TlI. Os testes de detetores de radiação ionizante, os quais foram fabricados com nossos cristais de iodeto de chumbo não mostraram resposta espectrométrica, mesmo sendo estes transparente e de boa qualidade cristalina.

ABSTRACT

The Pure and TlI doped PbI_2 single crystals were grown by Bridgman technique. TheTlI nominal composition used was of 1000, 5000 and 10000ppm. The crystals characterization of was done by X-ray diffraction, optical absorption, photoluminescence and electrical current-time decay analysis. The gap energy of pure and doped PbI_2 crystals was determined as 2.3 eV. The photoluminescence spectra was obtained and it showed three emission lines at 2.493 eV, 2.498 eV and 2.429 eV, which were associated to a bound exciton recombination, a free exciton recombination and a defect level recombination, respectively. We have determined four main trapping levels at 0.66 eV, 0.68 eV, 0.72 eV and 0.76 eV eV, at room temperature for both pure and doped PbI_2. We have also determined the dark resistivity at room temperature, and the measured values were $10^{11}\Omega$.cm, $10^{12}\Omega$.cm for PbI_2 and 10^{9} Ω.cm ,10^{10} Ω.cm for PbI_2:TlI. Tests in radiation detectors, which were made with lead iodide crystals, were performed. The results didn't show any spectrometric response even when single and transparent crystals were used.

CAPÍTULO 1 - Introdução

A grande maioria dos detetores nucleares semicondutores em corrente uso são constituídos de matrizes germânio e silício. A principal característica destes materiais está relacionada à sua excelente propriedade de transporte de carga, o que permite o uso de grande cristais sem excessiva perda de portadores, devido ao armadilhamento ou as recombinações. Detetores de germânio e silício devem ser operados a baixas temperaturas para reduzir correntes de fuga gerada termicamente, principalmente em aplicações de baixo ruído, como espectroscopia de raios-X. Dependendo da aplicação, a refrigeração do dispositivo pode ser tecnicamente difícil, cara e limitante da resolução local. Para detetores isolantes, que são usados como cintiladores, o uso da fotomultiplicadora é um fator limitante. Ambos, os sistemas de refrigeração e a fotomultiplicadora, não permitem a miniaturização e a introdução destes dispositivos nas configurações eletrônicas modernas. No caso específico do uso destes detetores em satélites, a miniaturização é um fator essencial [1]. No entanto, é necessário que o sistema de detecção seja confiável.

Em princípio, materiais semicondutores com uma larga banda proibida (E_g maior do que 1.5 eV) reduziria a corrente de fuga, de modo que seu uso seria possível a temperatura ambiente. Em muitas aplicações, a utilidade da operação à temperatura ambiente deve superar as desvantagens de se ter um material com uma larga banda proibida, como por exemplo, uma maior energia para criar um par elétron-buraco [1].

Em espectroscopia de raios-gama, detetores com altos valores de número atômico (Z) são evidentemente melhores, devido a forte dependência da seção de choque e dos mecanismos de interação dos raios gama com a matéria com o número atômico do absorvedor. O germânio (Z = 32) tem número atômico maior do que o do silício (Z = 14). Uma grande atenção tem sido dada nas duas últimas décadas a outros materiais semicondutores, que incorporam no mínimo um elemento de alto número atômico. A maioria dos materiais semicondutores com um alto valor de Z e uma larga banda proibida infelizmente tende a ter uma baixa mobilidade de portadores de carga, principalmente de buracos, quando comparados com o germânio e o silício.

Dois compostos semicondutores promissores tem atraído a atenção por apresentarem potencialidade para confecção de detetores de raios-X e raios gama: o iodeto de mercúrio, α - HgI_2, e o iodeto de chumbo, PbI_2. O iodeto de mercúrio na sua fase α é um material fotocondutor que combina as duas características; um alto valor efetivo de Z e uma larga banda proibida (Z_I = 53 e Z_{Hg} = 80, E_g = 2,1 eV), tornando-se uma alternativa mais promissora para produção de detetores e espectrômetros de radiação ionizantes, no intervalo de 0.5 KeV a 1.0 MeV, e para sensores com respostas rápidas para pulsos de luz [1]. Os detetores de α-HgI_2 apresentam a vantagem de operar à temperatura ambiente livres de ruídos térmicos. Os monocristais de iodeto de mercúrio

são vermelhos quando crescidos na sua fase α e apresentam estrutura cristalina tetragonal. A estrutura consiste de camadas de Hg e I alternadamente, onde Hg-Hg e Hg-I formam ligações covalentes e I-I formam ligações do tipo de van der Waals [2].

O iodeto de chumbo, PbI_2 , ($Z_I = 53$ e $Z_{Pb} = 82$, $E_g = 2{,}3$ eV) tem características similares a do iodeto de mercúrio e, portanto, é um candidato a fabricação de detetores de raios-X e gama. O PbI_2 é um material semicondutor transparente de coloração amarela, que cristaliza em uma estrutura hexagonal, em camadas de Pb - I na direção do eixo cristalográfico *c* [3].

Duas características físicas importantes do PbI_2 tornam-o mais atrativo para o uso em detetores de raios-X e gama do que o iodeto de mercúrio: a sua baixa pressão de vapor e a sua estabilidade estrutural [3]. A pressão de vapor do PbI_2 próximo do seu ponto de fusão é igual a do HgI_2 a 110 ^{0}C, temperatura em que o HgI_2 é normalmente preparado por sublimação. Além disso, o iodeto de chumbo não sofre transição de fase estrutural entre o seu ponto de fusão e a temperatura ambiente, diferentemente do iodeto de mercúrio que sofre transição de fase a 127 ^{0} C (fase β (ortorrômbica), amarela, para a fase α (tetragonal), vermelha), e compromete a sua qualidade óptica. Desse modo, o crescimento dos cristais de PbI_2 pela técnica de fusão torna-se mais viável do que a partir da fase vapor. O PbI_2 apresenta um bom desempenho até temperaturas próximas de 100 ^{o}C, o que não ocorre com o iodeto de mercúrio devido a sua alta pressão de vapor. Tanto o iodeto de chumbo como o iodeto de mercúrio variam o valor de sua resistividade na presença de radiação ionizante

Para fabricação de detetores a partir destes compostos semicondutores é essencial dominar a metodologia dos processos de purificação e crescimento destes

cristais. A capacidade de crescer cristais de tamanho suficiente ($\geq 1 cm^3$) para a fabricação de detetores, mantendo-se a pureza adequada é, ainda, um desafio tecnológico. A densidade de impurezas armadilhadoras define o tempo de vida dos portadores de carga e, logo, afeta a sua eficiência no processo de coleta de portadores.

Atualmente, a literatura especializada tem mostrado o avanço no uso destes materiais na fabricação de detetores e, também, os diversos problemas tecnológicos existentes. Alguns desafios ainda devem ser superados para obtermos detetores de alto desempenho: crescimento de grandes cristais de alta qualidade óptica e estrutural e a identificação e eliminação de impurezas ativas do cristais.

Objetivos

Os objetivos dessa dissertação foram preparar cristais de iodeto de chumbo puro, caracterizá-los quanto as suas propriedades elétricas e ópticas e experimentá-los como detetores de radiação ionizante. Cristais de PbI_2 dopados com iodeto de tálio, TlI, também foram preparados para analisarmos o efeito dessa impureza nas propriedades físicas de interesse. Além disso, crescemos e caracterizamos cristais de α-HgI_2, que foram usados como material padrão em nossas medidas de propriedades elétricas e detetores. A escolha do iodeto de tálio como dopante para o PbI_2 foi baseada na procura de compostos em que tivessem átomos com grande número atômico (Z = 81, para o TlI).

Em trabalho realizado anteriormente no Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC / USP, o desenvolvimento das técnicas de crescimento para o PbI_2 e o HgI_2 foram

bem estabelecidas. Cristais de boa qualidade foram preparados, em especial HgI_2 puro [2]. Em virtude disto, achamos necessário dar prosseguimento a este trabalho com um pouco mais de atenção ao iodeto de chumbo. Além disso, o Grupo de Crescimento de Cristais reafirmou convênio de cooperação científica com a Dra. Laura Fornaro, do Laboratório de Radioquímica, Faculdade de Química, Universidade de Montevidéu, Uruguai, onde pude estar por um período de duas semanas testando os cristais de PbI_2 puro e dopados e o HgI_2 puro como detetor de radiação ionizante.

CAPÍTULO 2- Revisão bibliográfica

2.1 – Purificação do Iodeto de Chumbo

A grande diferença encontrada nos parâmetros, mobilidade dos potadores de carga e a resolução de energia, entre os detetores fabricados recentemente (Lund et al. [3, 4, 5]) a partir de cristais de iodeto de chumbo, e os estudados inicialmente por Roth e Willig [6] e Manfredotti et al. [7], é devido ao grau de purificação desses cristais. Verificou-se que o produto mobilidade por tempo de vida ($\mu\tau$) e, conseqüentemente, a resolução de energia são fortemente afetados por imperfeições na rede e por impurezas presentes nos cristais. Para reduzir a quantidade dessas impurezas tem sido utilizado a técnica de purificação de refino por zona (RZ) [8].

O refinamento por zona (RZ) foi desenvolvido por Pfann [8] e é amplamente usado para materiais que fundem congruentemente, (iodeto de chumbo funde a 402 ^{0}C). Neste caso, as impurezas com coeficiente de segregação efetivo menor do que um são

transportados em cada passo de purificação para a extremidade final do lingote cristalino, que é descartado[9].

Em 1983, Chaudhary e Trigunayt [10], obtiveram cristais de iodeto de chumbo purificados por refinamento zonal. Usando uma velocidade de 2 cm/h para o cadinho eles constataram que entre 6 e 8 passagens no RZ apareciam manchas negras na superfície do lingote de PbI_2. Após 10 passagens observaram o aparecimento de uma linha de demarcação na região inicial do cristal, com o lingote cristalino começando a ficar transparente, mas a extremidade final ainda era opaca. Com 20 passagens no RZ, conseguiram transportar as manchas negras para o final do lingote e, assim, obtiveram o restante do lingote transparente e brilhante.

Eckstein et al. [11] em 1992, realizaram um estudo comparando o grau de purificação do iodeto de chumbo utilizando materiais de partida diferentes. A síntese do PbI_2 foi preparada pela precipitação de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)$) e solução de iodeto de potássio (KI), que foi chamado de processo A. O processo B foi sintetizado a partir da precipitação do acetato de chumbo ((CH_3COO_2) Pb . $3H_2O$) com solução de iodeto de potássio (KI). No terceiro processo, C, não foi realizada nenhuma síntese do material de partida . Nos três casos foram feitas 50 a 70 passagens no RZ. Os materiais dos processos B e C apresentaram impurezas que causaram irregularidade na fusão, observadas por análise térmica diferencial, DTA, e os cristais obtidos apresentaram vários grãos. No processo A foi possível obter cristais de somente dois grãos. Ainda constataram que impurezas do tipo Pb(OH)I eram responsáveis pela aderência do cristal à parede da ampola. O problema foi resolvido fundindo o PbI_2 em uma atmosfera gasosa

de CH_2I_2 + C_2H_5I de modo a diminuir a concentração de OH. A análise de espectroscopia de massa do material obtido no processo A, após o seu refinamento é mostrada na tabela 1.

Tabela 1 – Impurezas presentes no PbI_2 purificado após o processo A, segundo Eckstein et al. [11].

Elementos	*Parte inicial purificada do cristal (ppm)*	*Parte opaca do cristal purificada (região final) (ppm)*	*Sujeira segregada na parte final (ppm)*
Ag	-	8	40
Ca	1.2	1.3	2.5
Cu	-	0.5	8
Fe	-	-	100
Mg	1.6	1.7	9
Si	10	17	120

Negli et al. [12] em 1996, obtiveram após 20 passagens RZ, com velocidade de 3 cm/h para o cadinho, um cristal de 9 cm de comprimento com impurezas no final do lingote. Realizaram medidas de condutividade elétrica ao longo do comprimento do cristal e verificaram a existência de um perfil de concentração axial de impurezas do tipo aceitadoras. A condutividade elétrica variou 3 ordens de grandeza entre os valores medidos nas amostras das extremidades finais as iniciais do lingote.

Deich e Roth [13] também em 1996, utilizando material de partida com grau de pureza nominal 2N (99%) realizaram de 25 a 250 passagens no refinamento por zona a uma velocidade de 3 cm/h para o cadinho e obtiveram cristais com diferentes

quantidades de impurezas, como revelado por análise química por absorção atômica, mostrado na tabela 2.

Tabela 2 – Impurezas presentes no PbI_2 após o RZ; concentração em ppm, segundo Deich e Roth, em 1996 [12].

Nº Pas.	*Ca*	*Zn*	*Fe*	*Ni*	*Cu*	*Mg*	*Al*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Na*	*K*
25	1100	267	109	<50	480	63	ND	ND	ND	<20	340	56
80	608	40	50	<50	6	40	ND	ND	ND	<20	325	50
150	160	9	41	<50	<5	37	ND	ND	ND	<20	257	<25
250	< 50	ND	<30	<50	<5	<10	ND	ND	ND	<20	<50	<25

ND – não detectado

2.2.- Crescimento e caracterização dos cristais de iodeto de chumbo

A falta de qualquer transição de fase no iodeto de chumbo permite que este seja crescido pelo método de fusão. Na literatura encontramos estudos do crescimento destes cristais também por outros métodos, tais como solução, gel, fase vapor, Czochralski e a técnica de Bridgman [8].

Em 1960 A.J. Forty [14], obteve cristais de PbI_2 a partir de solução alcoólica para observar a sua decomposição no ar. Ainda na década de 60, começaram também as investigações sobre a presença de politipos no PbI_2; arranjos diferentes de átomos na rede cristalina. Os cristais crescidos pelo método de gel somente foram utilizados para estudos cristalográficos[8]. Em particular, a técnica de gel tem duas grandes

IFSC

desvantagens: introduz impurezas e o cristal cresce muito lentamente. Por meio desta técnica, em 1970, Agrawal et al. [15] prepararam cristais de PbI_2 e reportaram a presença de politipos, 4H, 12R, 10H, 14H, e 20H, ainda que na maioria dos cristais predominassem o politipo 2H. Em 1975, Minagawa [16] observou que os cristais obtidos pelo método de gel, à temperatura ambiente, tinham politipo 2H e 4H e que após serem tratados termicamente, durante cinco dias a uma temperatura de 150 ^{0}C, sofreram alteração do 2H para 12R, e do 4H durante vinte e quatro horas a 300 ^{0}C para 12R. Minagawa [16], ainda em 1975, estudou a transformação dos politipos dos cristais crescidos por fase vapor e estes apresentaram politipos 12R e 4H, que após serem submetidos a tratamento térmico durante um mês e meio a 150 ^{0}C sofreram alteração para 2H. Já em 1993, Eckstein et al. [11], pela mesma técnica (gel) obtiveram monocristais de PbI_2, porém, à temperaturas acima do ponto de fusão, isto, devido a baixa pressão de vapor do iodeto de chumbo. Apesar de ser um método com potencial para o crescimento de cristais deste material, poucos trabalhos são encontrados na literatura.

O método de fusão, através da técnica de Bridgman, foi o mais utilizado para obtenção de cristais de PbI_2. Em 1974, Levy et al. [17], fizeram estudos de fotoluminescência em cristais de PbI_2 crescidos pelo método de fusão (técnica de Bridgman), com politipos 2H e 4H. Eles concluíram que as linhas mais intensas de absorção dos excitons, localizadas em 4973 Å (2.4925 eV), pertenciam ao politipo 2H e a 4953 Å (2.5025 eV) ao 4H. Também em 1974, Blonskii et al. [18] usando fotoluminescência investigaram cristais crescidos pelo método de Bridgman e

observaram a coexistência dos politipos 2H e 4H na mesma amostra, com predominância do 2H. Verificaram que a intensidade da linha de emissão dos excitons ligados não era constante nas medidas realizadas em diferentes partes da amostra. Ainda nos estudos de politipo, Chaudhary et al. [10] relataram que nos cristais crescidos pelo método de fusão, o politipo 2H é o mais estável à temperatura ambiente, enquanto o 12R é o mais estável a altas temperaturas. Segundo eles, as impurezas são responsáveis pela formação do politipo 4H e também influenciam a transformação estrutural dos politipos à temperatura ambiente.

Utilizando a técnica Czochralski e a de Bridgman para o crescimento de cristais de PbI_2 em 1992, Lund et al. [4], concluíram que devido a alta pressão de vapor do iodeto de chumbo no seu ponto de fusão a técnica Czochralski não é apropriada. Mas, por outro lado, obtiveram bons cristais pela técnica de Bridgman, com 22mm de diâmetro e orientados paralelamente ao eixo c de crescimento.

Em 1992, Zhang et al. [19] estudaram o efeito da forma da ampola na orientação e na qualidade dos cristais de iodeto de chumbo crescidos pelo método de Bridgman. Mantendo uma velocidade constante de 6mm/dia. As primeiras formas utilizadas foram as de ampolas cilíndricas com a superfície inferior plana e depois cônica; e como resultados obtiveram policristais. Em outras tentativas a ampola tinha forma cônica com um pescoço introduzido na sua extremidade inicial, o que resultou em um monocristal com plano de clivagem inclinado de 60^0 em relação ao eixo da ampola, como é mostrado na figura 2a. A partir desse resultado passaram a realizar o crescimento utilizando ampolas com a extremidade inicial, onde se encontra o pescoço da ampola, inclinado de

60^0 e o resultado obtido foi um monocristal com o eixo c orientado paralelamente ao eixo da ampola (figura 2b). Em outros experimentos mostraram que esta orientação poderia mudar se variassem a inclinação em ± 10^0. Usando microscópica de força atômica (AFM), George et al. [20] em 1994, analisaram a superfície clivada de cristais de PbI_2 e mostraram que a degradação de sua superfície é mais lenta do que o iodeto de mercúrio em condições ambientes.

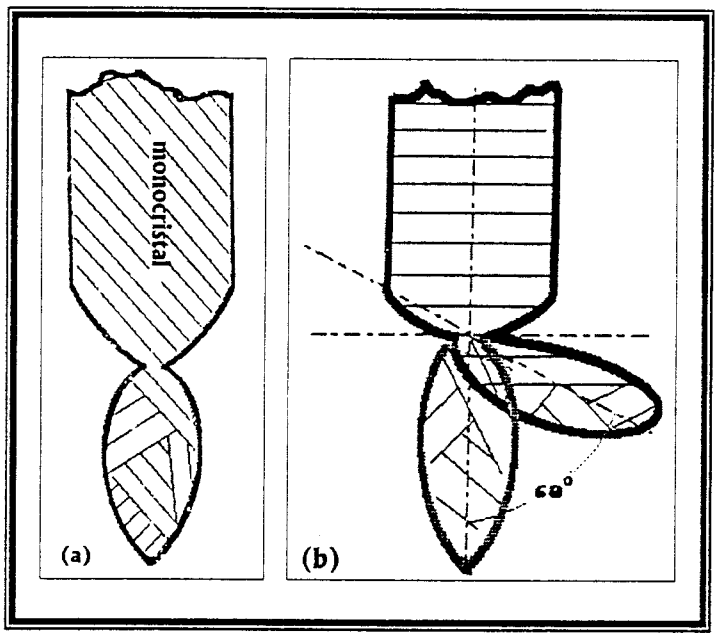

Figura 1 - Diagrama ilustrando a nucleação e o crescimento dos cristais de PbI_2 orientados em relação ao eixo da ampola. (a) orientação do eixo cristalográfico c inclinado de 60^0 em relação ao eixo da ampola e (b) perpendicularmente em relação ao eixo da ampola de crescimento [19].

Para tentar explicar o decaimento da corrente no tempo quando semicondutores do tipo em camadas são submetidos a um campo elétrico externo Micocci et al.[21], assumiram um esquema de nível de energia como mostrado na figura 1, onde E_t é um nível de armadilha e E_r um centro de recombinação. A transição 1 corresponde a

liberação térmica de elétrons pela armadilha E_t , a 2 o rearmadilhamento de elétrons pela armadilha E_t, enquanto 3 e 3' a recombinação de elétrons da banda de condução com buracos nos centros E_r e na banda de valência. Micocci et al. consideraram que a seção transversal de captura, σ_t, dos centros de armadilhas é muito menor do que a seção transversal de captura dos centros de recombinação, σ_r, ($\sigma_t << \sigma_r$), isto é, o rearmadilhamento de elétrons livres foi desprezado.

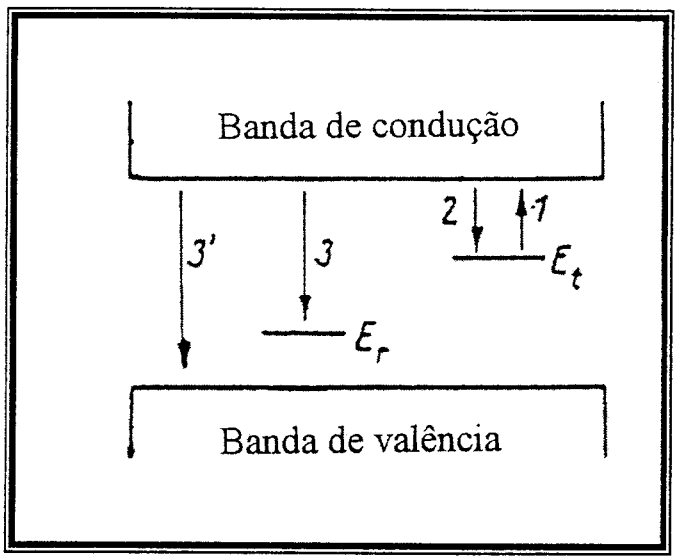

Figura 2 – Modelo de nível de energia assumido por Micocci et al. para analisar o decaimento da corrente com o tempo [21].

As equações diferenciais que governam o movimento de elétrons entre as armadilhas, o centro de recombinação, e a banda de condução, podem ser escritas, segundo Micocci et al. [21], como:

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t N_c \sigma_t v \exp\left(\frac{-E_t}{kT}\right), \qquad (2.1)$$

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} - \frac{dn_t}{dt} \qquad (2.2)$$

onde n_t é a densidade de elétrons nas armadilhas, Nc é a densidade de estados efetivos na banda de condução, v é a velocidade térmica dos elétrons, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, constante, n é a densidade de elétrons na banda de condução e τ é o tempo de vida.

Assumindo $n \ll n_t$ em (2.1) e (2.2), obtemos as seguintes expressões para o decaimento característicos I-t:

$$I(t) = \frac{q\mu\tau n_{to} SE}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \qquad (2.3)$$

e

$$\tau_d = \frac{1}{N_c \sigma_t v} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right), \qquad (2.4)$$

onde q é a carga do elétron, n_{to} é a densidade inicial de elétrons armadilhados, μ é a mobilidade dos elétrons, E é a intensidade do campo elétrico aplicado, S é a área através da qual há o fluxo de corrente, e τ_d é o tempo devido ao desarmadilhamento do portadores. A corrente diminui exponencialmente com o tempo.

A condutividade elétrica dos monocristais de PbI_2 crescidos pelo método de Bridgman foi medido por Veissid et al. em 1997 [22]. O ajuste da curva de

condutividade elétrica em função da temperatura permitiu que eles calculassem dois valores para a energia de ionização de impurezas, (189 ± 15) meV e (1.4 ± 0.5) eV. A condutividade do iodeto de chumbo a temperatura ambiente medida foi de $5 \times 10^{-11}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ [23].

2.3 - Confecção de detetores

Em 1971, Roth e Willig [6] confeccionaram detetores de radiação ionizante usando pequenos cristais, em forma de placas de iodeto de chumbo crescidos a partir do vapor. As amostras tinham 1cm de diâmetro e de 1.5 a 2×10^{-3} cm de espessura. Os contatos foram preparados com evaporação de ouro em uma das faces e tintura de prata na face oposta. Os espectros foram registrados com pré-amplificador sensível a carga e um analisador multicanal. As fontes de radiação usadas foram de ^{210}Po e ^{60}Co para as contagens de partículas α e γ, respectivamente, em uma região de temperaturas entre 130 e 200 °C. Para os detetores de partículas α (^{210}Po) o produto mobilidade x tempo de vida, ($\mu\tau$), foi estimado em $2 \times 10^{-8}\ Cm^2 V^{-1}$. Abaixo de – 0.2 V os pulsos anulam-se e para altas voltagens negativas surgem pulsos de polarização oposta devido á formação de barreiras nos semicondutores. Nos detetores em que foi utilizada a fonte de ^{60}Co (contagens de raios gama), a temperatura ambiente, observaram (espectro na figura 3) uma distribuição da intensidade de pontos ao invés de picos, isto devido a uma melhor predominância do espalhamento Compton sob a fotoabsorção e, devido a assimetria do armadilhamento de elétrons e buracos, os quais causam a dependência da intensidade

dos pulsos sobre a posição da absorção dos raios gama. Isto faz com que os elétrons secundários cessem o volume de contagem causando assim um déficit na intensidade de pulsos. Realizaram ainda, medidas da taxa de contagem em função da temperatura com uma tensão de 3V aplicada e observaram que acima de 100 ^{0}C a razão sinal/ruído aumenta rapidamente.

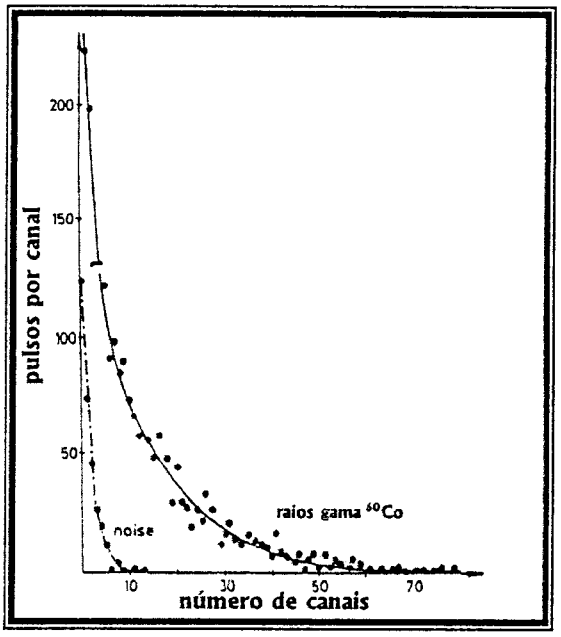

Figura 3 - Espectro da intensidade de pulsos com uma fonte de ^{60}Co apresentado por Roth e Willig em 1971[6].

Também foram fabricados detetores de PbI_2 partindo de amostras crescidas pelo método de fusão (Bridgman) e por fase vapor (transporte químico) em 1977, por Manfredotti et al. [8]. O produto $\mu\tau$ para elétrons e buracos nos cristais de PbI_2, crescidos pelas técnicas de Bridgman e fase vapor, apresentaram uma ordem de grandeza maior do que os determinados por Roth e Willig em 1971 [6]. A diferença foi atribuída a melhora das técnicas de crescimento e a boa qualidade cristalina das amostras estudadas.

Para a confecção dos detetores usaram amostras de 30 a 160 μm de espessura e área superficial de 0.5 cm^2. Os contatos foram preparados com evaporação de ouro nas duas faces da amostra. Os detetores operaram a temperatura ambiente com voltagem aplicada de 50 V e utilizaram uma fonte de ^{241}Am (5.4 MeV). Como resultado obtiveram um espectro (figura 4) com baixa resolução de energia (acima de 30 %) para amostra crescida pelo método de fusão. Ainda, destacaram que as maiores desvantagens dos cristais de PbI_2 como detetores de partículas nucleares são sua baixa mobilidade de portadores, efeito de picos múltiplos, que foi atribuído a densidade de armadilhas, e, defeitos estruturais, causados no cristal pelo processo de clivagem.

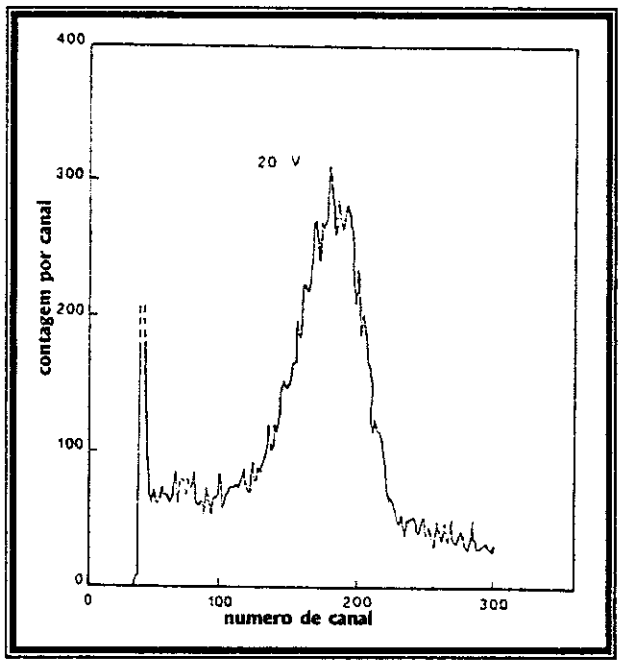

Figura 4 - Espectro com a amostra exposta a uma fonte de ^{241}Am apresentado por Manfredotti et al. 1977 [8].

Lund et al. em 1989 [3], confeccionaram detetores com cristais de PbI_2 crescidos por fusão. Em amostras clivadas com 0.1 mm de espessura, depositaram contatos de

forma circular com aproximadamente 2 mm de diâmetro, com dois tipos diferentes de eletrodos: carbono em suspensão e evaporação de ouro. Ambos apresentaram resultados similares. Espectro com as intensidades dos pulsos foram registrados usando um pré-amplificador sensível a carga acoplado ao detetor, um amplificador linear operando com um tempo diferencial e integral constante de 5μs e um analisador multicanal acoplado a um microcomputador (figura 5). Os detetores foram testados com fonte de ^{55}Fe (raios-X), à temperatura ambiente. A figura 6 mostra o resultado obtido por eles. Esses detetores permaneceram estáveis até um período de três meses. O produto μτ, para os elétrons, foi estimado como sendo de duas e uma ordem de grandeza maior do que os apresentados por Roth e Willig [6] e Manfredotti et al. [7] respectivamente, e a isto atribuíram a melhora nas propriedades de transporte de carga dos cristais crescidos por fusão.

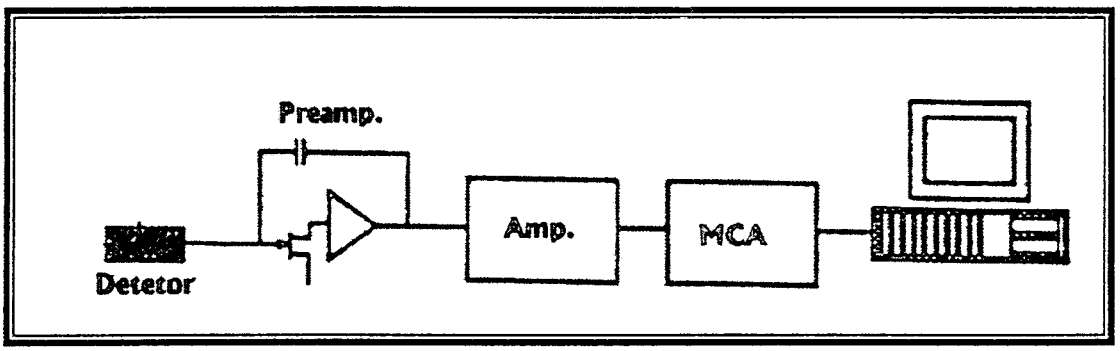

Figura 5 – Esquema do sistema de detecção utilizado por Lund et al. em 1989 [3].

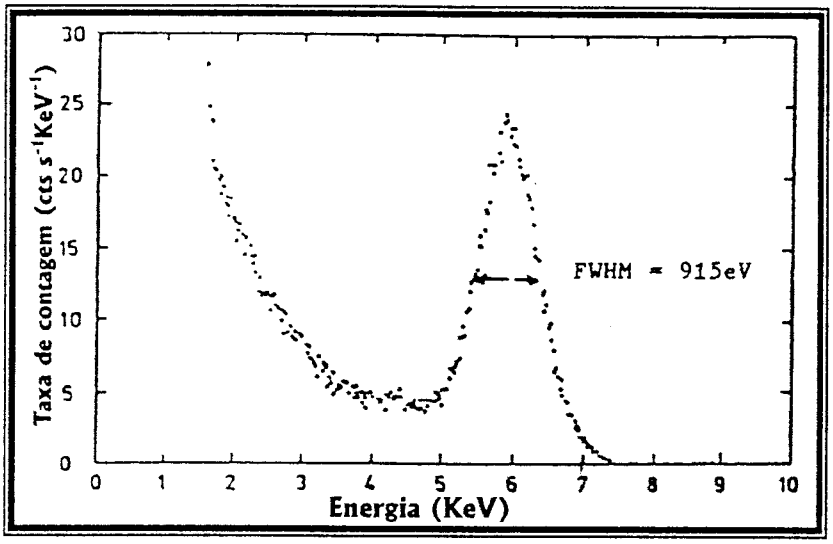

Figura 6 – Espectro da intensidade de pulsos com uma fonte de raios-X, à temperatura ambiente, apresentado por Lund et al. em 1989 [3].

Lund et al.[4], em 1992, fabricaram detetores com amostras de 0.1-1mm de espessura a partir de cristais crescidos pela técnica de Bridgman. Os contatos foram preparados por evaporação de metais (Au, Pd, e Al) e também através de pintura de carbono condutiva (aquaqdag). Estudos de caracterização elétrica dos diferentes tipos de materiais de contato, mostraram que não havia diferença significante entre eles. No entanto, a similaridade de comportamento da corrente elétrica versus a voltagem para os metais com alta e baixa eletronegatividade, Au e Al respectivamente, indicaram que o mecanismo de condução elétrica do dispositivo foi controlado pelos estados da superfície e não pela interface metal/PbI_2. No desempenho dos detetores, constataram que para uma área ativa de $3mm^2$, uma boa resolução de energia foi obtida para baixas energias de fótons. Para altas energias, a intensidade do pulso foi distorcida pelo efeito de coleta de carga, devido a diferença no produto mobilidade tempo de vida de elétrons e

buracos no cristal de PbI_2, tabela 3. Observaram ainda, um aumento no ruído produzidos pelos detetores de PbI_2 com uma área ativa de contato maior.

Em 1995 Shoji et al.[24], estudaram detetores fabricados com cristais crescidos por dois métodos diferentes: fusão zonal e Bridgman. Amostras clivadas com 2mm de comprimento e 0.5mm de espessura foram usadas. Os contatos foram a base de tinta de grafite. A corrente elétrica de fuga para estes detetores foi da ordem de 10^{-12} Ampères, para uma tensão aplicada de 100 V. Para os detetores fabricados com cristal crescido por fusão zonal, usando uma fonte de ^{241}Am com radiação ionizante, obtiveram um espectro com baixa resolução de energia. Associaram este resultado a ruídos eletrônicos e ao espalhamento Compton. O produto $\mu\tau$ para buracos foi estimado em 2×10^{-7} cm^2V^{-1} e a energia média para criar um par elétron-buraco em 8.4 eV. Os detetores fabricados a partir dos cristais crescidos pelo método de Bridgman não apresentaram resposta quando submetidos a uma fonte de ^{241}Am. Eles atribuíram a não detecção à captura dos portadores de carga nos níveis de armadilhas presentes no cristal de PbI_2.

Em 1996, Deich e Roth [13] com amostras preparadas por movimento horizontal da zona fundida (TMZ) e Bridgman, confeccionaram detetores de 0.04 a 0.4 mm de espessura. Os contatos foram preparados com solução a base de carbono (aquadag) e fios de platina. As fontes de radiação ionizante usadas foram de ^{55}Fe (5.9KeV) e ^{241}Am (59.6KeV). O produto $\mu\tau$ para elétrons e buracos foram de $8 \times 10^{-6} cm^2V^{-1}$ e $6.4 \times 10^{-7} cm^2V^{-1}$, respectivamente. Como espectrômetro de alta energia, maiores que 20 KeV, o resultado obtido por eles foi uma resolução de energia de 1.83 KeV para a

fonte de ^{241}Am. Concluíram que, quando o produto $(\mu\tau)_h$ é abaixo de $2x10^{-7}$ os detetores de PbI_2 não podem ser usados como espectrômetros de alta energia.

Recentemente, Shoji et al. [25],[26] em 1997 e 1998, testaram e compararam detetores fabricados com cristais crescidos por fusão zonal (ZM), TMZ e fase vapor epitaxial (VPE). Os autores concluíram que os detetores fabricados a partir dos cristais crescidos por ZM apresentaram características melhores do que os fabricados com os cristais crescidos pelo método VPE. Os resultados de espectroscopia de fotoéletrons de raios-X (XPS) e fotoluminescência (PL) mostraram que a resposta característica dos detetores foram mudadas pela ação dos átomos de iodo introduzidos no PbI_2 durante o crescimento por VPE. A energia de ligação dos átomos de iodo medidas por XPS para os cristais crescidos pelo método de ZM foi maior do que 3eV, e as medidas de fotoluminescência nos cristais de VPE apresentaram uma linha de emissão em 2.48eV que presumiram estar relacionada com átomos de iodo. Detetores fabricados com os cristais crescidos por ZM apresentaram bom desempenho quando testados com uma fonte de ^{241}Am. Com cristais crescidos por TMZ (1998) determinaram o produto $\mu\tau$ para elétrons e buracos em 1×10^{-6} cm^2V^{-1} e 6×10^{-7} cm^2V^{-1}, respectivamente, e a resistividade de 10^{12} Ωcm. A resolução de energia do detetor foi de 5 KeVpara o ^{241}Am (59,5 KeV). Observaram que a eficiência da coleta de carga gerada no cristal era fortemente dependente dos níveis de armadilhas, isto é, a densidade de níveis de armadilhas diminui o tempo de vida dos portadores de carga, diminuindo a eficiência do detetor.

Tabela 3 – Produto mobilidade tempo de vida estimado por alguns autores.

Autor/Ano	*Produto mobilidade pelo tempo de vida*	
	$(\mu\tau)_e$ $(cm^2.V^{-1})$	$(\mu\tau)_h$ $(cm^2.V^{-1})$
Roth e Willig (1971)	2×10^{-8}	-
Manfredotti et al. (1977)	3.6×10^{-7} 9.0×10^{-7}	1.3×10^{-7} (Bridgman) 9.0×10^{-7} (fase vapor)
Lund et al. (1989)	8×10^{-6}	-
Lund et al. (1992)	1×10^{-5}	3×10^{-7}
Shoji et al. (1995)	-	2×10^{-7}
Deich e Roth (1996)	8×10^{-6}	6.4×10^{-7}
Shoji et al. (1998)	1×10^{-6}	6×10^{-7}

2.4 – Propriedades físicas do iodeto de chumbo (PbI_2)

O iodeto de chumbo tem estrutura similar a do iodeto de cádmio (CdI_2), ou seja, cristaliza em uma estrutura hexagonal em camadas de I-Pb-I-I-Pb na direção perpendicular ao eixo *c*, incluindo a presença de politipos causados pela fácil geração de discordâncias nesta família de cristais. Os íons de Pb são coordenados octaedricamente. A ligação entre os átomos da cadeia são iônicas e entre as camadas do tipo Van der Walls. Deste modo, os cristais de iodeto de chumbo clivam facilmente em planos perpendiculares ao eixo *c* cristalográfico[8].

Cristais com estruturas em camadas podem facilmente gerar o aparecimento de politipismo - arranjos de diferentes átomos na rede cristalina - o que resulta em células unitárias idênticas nos eixos x e y, mas que são múltiplas da cela básica ao longo do eixo z [27]. Nos cristais de PbI_2 o politipo mais comum é o 2H (figura 7) , em que o número presente na nomenclatura é referente ao número de camadas de iodo e a letra identifica a estrutura, no caso hexagonal. Assim, no PbI_2, 2H temos uma camada completa de iodo, com a seqüência de átomos I-Pb-I-I-Pb-I. O politipo 4H (figura 7) com seqüências de átomos I-Pb-I I-Pb-I pode ocorrer na presença de impurezas e em altas temperaturas [2].

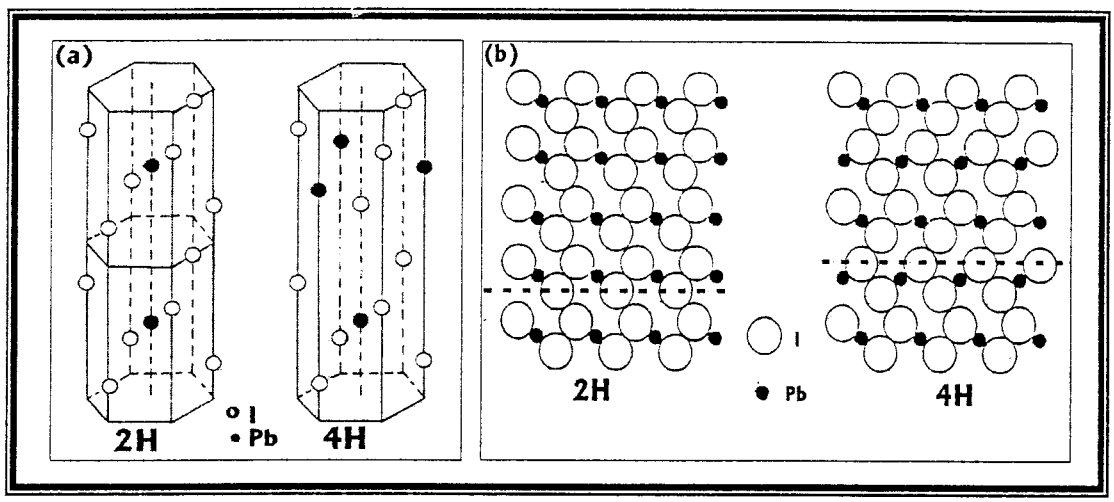

Figura 7 - Estrutura cristalina do PbI_2 - (a) politipos 2H e 4H [28]. (b) politipos 2H e 4H em duas dimensões[2].

O PbI_2 tem baixa pressão de vapor à temperatura ambiente e uma pressão de ~ 10^{-1} Torr em seu ponto de fusão (figura 8). Esta pressão de vapor relativamente alta no ponto de fusão é o que invibializa a sua preparação por técnicas de puxamento, como Czochralski. Na tabela 4, resumiremos as principais características físicas do iodeto de chumbo.

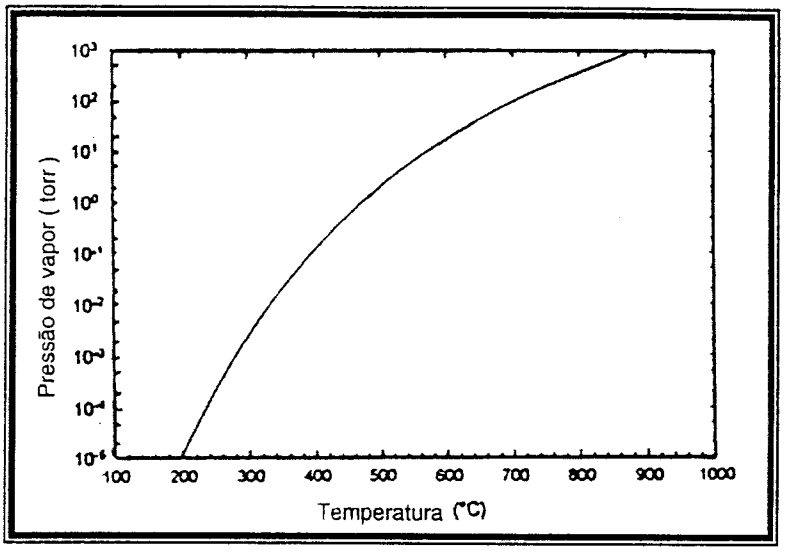

Figura 8 - Dependência da pressão de vapor com a temperatura para do iodeto de chumbo [8].

Tabela 4 – Propriedades físicas de iodeto de chumbo [29].

Estrutura cristalina	Hexagonal
Parâmetros de rede	a = b = 4.557Å e c = 6.979Å (2H) a = b = 4.557 Å e c = 13.958 (4H)
N° atômico	Pb = 82 e I = 53
Energia da banda proibida (E_g)	2.3 (eV)
Energia necessaria para criar um par elétron – buraco	7.68 (eV)
Densidade	6.16 (g/cm^3)
Ponto de fusão	402 °C
Dilatação térmica	$\alpha_c = 2.1 \times 10^{-5}$ K^{-1} $\alpha_a = 3 \times 10^{-5}$ K^{-1}
Constante dielétrica	$\varepsilon_{o//c} \approx 6.2$ $\varepsilon_{\infty//c} \approx 6.2$
Condutividade elétrica (300 K)	$\sim 10^{-12}$ (Ω.cm)$^{-1}$
Átomos por cela unitária	3
Mobilidade do elétron (300 K)	$\mu_{e//} = 8$ cm^2 (Vs)$^{-1}$
Mobilidade do buraco (300 K)	$\mu_{h//} = 2$ cm^2 (Vs)$^{-1}$

CAPÍTULO 3- Materiais e Métodos Experimentais

3.1- Técnica de Bridgman

A técnica utilizada para o crescimento dos cristais foi desenvolvida por P.W.Bridgman em 1925. Essencialmente o processo consiste de um resfriamento unidirecional de um material previamente fundido pelo movimento do mesmo através de um gradiente de temperatura. Uma representação esquemática do processo de crescimento pela técnica de Bridgman esta mostrada na figura 9 [30].

Esta técnica permite que o cadinho seja deslocado através do gradiente de temperatura ou o contrário, isto é, manter o cadinho estacionário e através da diminuição da temperatura movimentar o gradiente de temperatura ao longo do material fundido no interior do cadinho. Geralmente num forno estacionário, a parte superior (ver figura) é mantida entre 10 a 50 ^{0}C acima do ponto de fusão, com a cristalização ocorrendo na região intermediária. A região inferior produz um abaixamento suave da temperatura (figura 9), absorvendo o calor latente de solidificação e ajudando tratar termicamente o cristal formado [30].

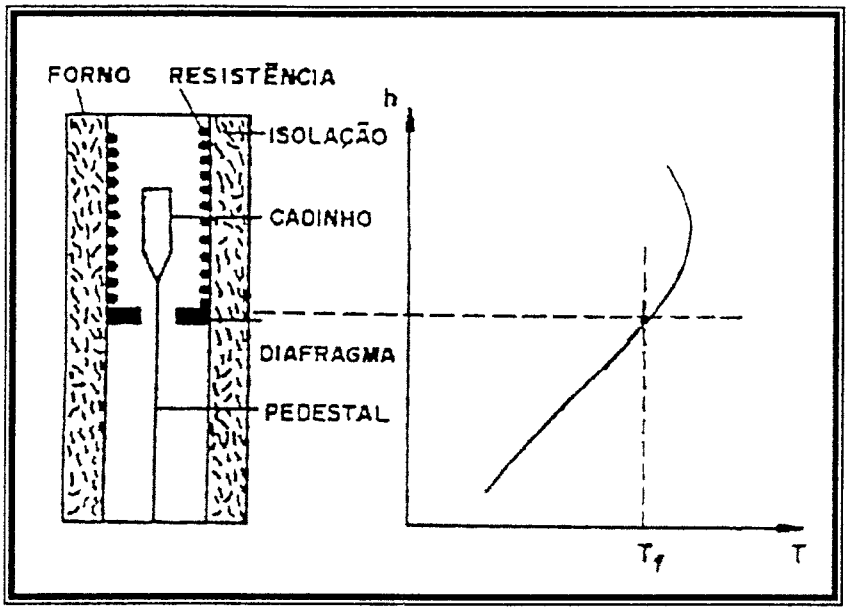

Figura 9 - Aspectos básicos da técnica de Bridgman [30].

3.2 - O método " Physical Vapour Transport " - PVT

O crescimento de monocristais volumétricos por fase vapor são geralmente realizados em sistemas fechados ou semi-fechados. Se a pressão de vapor do material na temperatura desejada de crescimento é maior ou igual a 10^{-2} Torr, esse material pode ser crescido de maneira eficiente pelo método de PVT. Este consiste de sublimar o material fonte e condensá-lo em uma região bem definida [2].

Este método de crescimento é geralmente utilizado para preparação de materiais que se decompõem antes de fundir ou que possuem transição de fase sólido-sólido em temperaturas abaixo da temperatura de fusão, como e o caso do iodeto de mercúrio. A

cristalização do material abaixo da temperatura de transição garante uma maior qualidade cristalina .

3.3- Difração de raios-X

A estrutura cristalina de uma substância define o seu padrão de difração de raios-X ou, mais especificamente, a forma e o tamanho da cela unitária determinam as posições angulares das linhas de difração e o arranjo dos átomos na cela determina as intensidade destas [31].

Das técnicas para se obter dados de difração de raios-X, a mais simples é o método do pó. Por pó, entende-se uma massa de diminutos cristais aleatoriamente orientados, de modo que alguns dos micros cristais irão satisfazer a relação de Bragg [31]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\,\mathrm{sen}\,\theta \qquad (3.1)$$

onde n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda do raios-X monocromático, d_{hkl} é o espaçamento interplanar do cristal, hkl são índices de Miller do plano cristalino e θ é o ângulo de difração de Bragg.

Em nossas análises de difração de raios-X usamos um difratômetro horizontal Rigaku Rotaflex 200B instalado no Grupo de Cristalografia do IFSC.

3.4 - Absorção óptica

Entende-se por absorção óptica o decréscimo da intensidade de radiação eletromagnética ao atravessar um meio material. Diversos fenômenos físicos ocorrem durante a interação da radiação com a matéria e, conseqüentemente, contribuem para esse decréscimo na intensidade da radiação. Alguns desses fenômenos físicos que podemos citar são: o efeito Compton, efeito fotoelétrico e a produção de pares. Além destes fenômenos existem outros inerentes ao meio, mais tipicamente relacionadas com as transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais que o material constituído possui, seja proveniente de impurezas ou meio hospedeiro [31].

Em um semicondutor ideal não há estados de energia dentro da banda proibida e, então, o semicondutor deve ser transparente para freqüências angulares menores do que um valor crítico ν, onde começa a ocorrer a absorção fundamental devido apenas a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução (figura 10). Esse valor crítico de frequência é dado por [32]:

$$h\nu = E_g \qquad (3.2)$$

h = constante de Plank e E_g = é a energia da banda proibida (energia do gap).

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 impurezas estejam ionizados, a absorção pelos portadores terá a mesma ordem de grandeza da absorção fundamental e, então, a relação anterior também será válida [32].

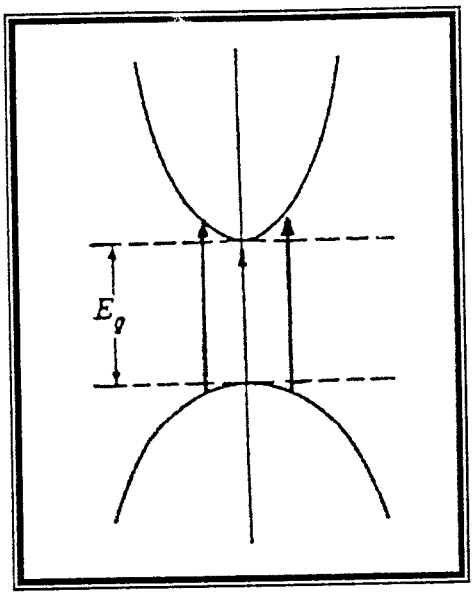

Figura 10 – Processo de absorção fundamental em semicondutores, segundo Seeger [32].

O coeficiente de absorção óptico pode ser obtido através de seu espectro de transmitância, uma vez conhecendo-se o seu índice de refração. A transmitância pode ser escrita, considerando reflexões múltiplas no material, como:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha x}}{1-R^2 e^{-2\alpha x}} \qquad (3.3)$$

e α é coeficiente de absorção; x a espessura da amostra e R a reflectância dada por

$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$, onde e n o índice de refração.

Para transições diretas entre a banda de valência e a de condução, o coeficiente de absorção pode ser escrito como (Blatt 1968) [33]:

$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$, onde A é uma constante, $h\nu$ é a energia em eV e E_g é a largura da banda proibida.

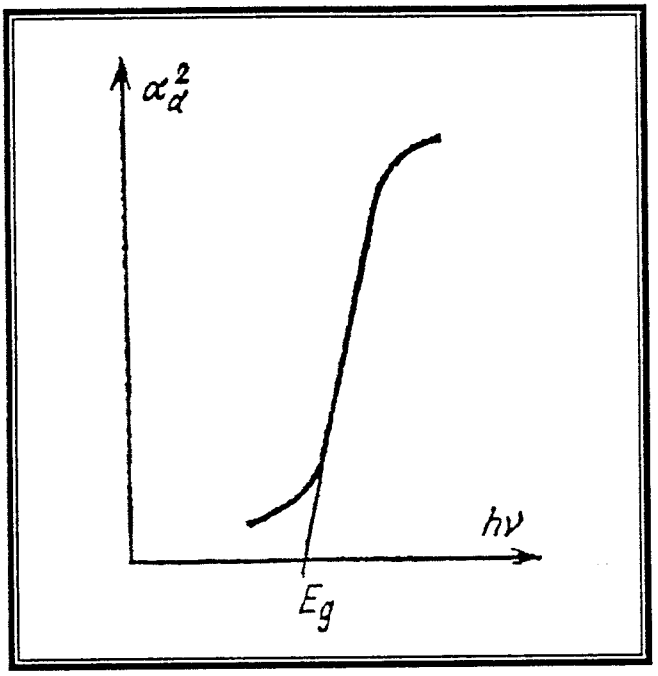

Figura 11 – Dependência do quadrado do coeficiente de absorção com a energia [34].

A figura 11 mostra o comportamento característico de α x E. Extrapolando a região linear, podemos extrair o valor da largura da banda proibida, E_g, [34].

As medidas de absorção óptica foram realizadas em um espectrofotômetro Cary-17 de duplo feixe no intervalo espectral de 190 a 2500 nm, instalado no Laboratório Multiusuário do IFSC.

3.5 – Fotoluminescência

A luminescência é a emissão de radiação óptica resultante de uma excitação de níveis de energia de átomos e ou moléculas. Podemos classificar o fenômeno de luminescência de acordo com o modo de excitação [35].

Absorção de luz	foto*luminescência*
Partículas de alta energia	radio*luminescência*
Raios catódicos e feixe de elétrons	catodo*luminescência*
Campo elétrico	eletro*luminescência*
Recombinação de íons e ativação térmica	termo*luminescência*
Reação química de oxidação	quimio*luminescência*
Processos biológicos e enzimáticos	bio*luminescência*
Fricção e forças estáticas	tribo*luminescência*

O fenômeno de fotoluminescência (conhecido como PL, de photoluminescence) é um processo de emissão de luz originado pela recombinação radiativa dos elétrons ou buracos de seus estados excitados até seus respectivos níveis fundamentais [35].

Um dos processos físicos que caracterizam a fotoluminescência é a absorção óptica. Os fótons incidentes na superfície do material podem ter energia maior ou menor do que a energia da banda proibida, E_g, do semicondutor. Quando esta energia é maior do que E_g, ela é suficiente para excitar os portadores da banda de valência a de condução e gera uma densidade excedente de elétrons e buracos. Se a energia for menor do que E_g a transmissão de fótons através do material ocorre sem absorção. Outros processos físicos importantes são os de recombinação, isto é, interação de elétrons e buracos do

material com emissão radiativa para retorno ao estado inicial. As recombinações mais importantes são:

i - Recombinação banda-banda, quando elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência recombinam-se diretamente. Em tal processo de recombinação o elétron deve ter energia da ordem da energia da banda proibida. Esta energia pode ser emitida na forma de luz ou na forma de calor, esse processo ocorre em altas temperaturas ou em semicondutores altamente dopados.

ii - Recombinação por centro de impurezas; imperfeições dentro do semicondutor podem perturbar a perfeita periodicidade da rede cristalina, e o resultado pode ser a introdução de níveis de energia na banda proibida. Esses níveis de energia agem como um trampolim na transição de elétrons e buracos entre a banda de condução e valência. A recombinação agora é um processo com dois ou mais estágios.

iii - Recombinação por excitons; recombinação na qual um exciton é envolvido (exciton é o nome dado ao sistema de elétrons e buracos ligados um ao outro por uma atração coulombiana mútua). Este procedimento excitônico é importante em fotoluminescência porque é um indicador da qualidade da amostra. Se o semicondutor é puro, a atração coulombiana gerada entre o elétron e buraco podem se ligar e este estado formado é chamado de exciton livre. A emissão da radiação é na forma de uma fina linha espectral. Quando, no semicondutor, há a presença de impurezas, nós obtemos os excitons ligados. Quando eles se recombinam, essa emissão é caracterizada por um espectro de linha mais fina e com menor energia que os excitons livres. Ambos, excitons livres e ligados, ocorrem simultaneamente no mesmo material, no qual cada caso pode ser identificado pela energia e a largura da banda [2].

As medidas de PL realizadas em monocristais permite-nos avaliar a sua qualidade estrutural e sua pureza, uma vez que as bandas de PL com energia abaixo da energia da banda proibida são devido a defeitos na rede e a presença de impurezas, e as existentes logo abaixo da banda proibida são devido a excitons livres e ligados.

Nossas medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando-se um equipamento instalado no Grupo de Semicondutores do IFSC. A montagem consiste de um criostato de hélio de circuito fechado, um monocromador de 0.5m, com resolução de 0.01 nm, e uma fotomultiplicadora acoplada a um lock-in.

3.6 – Características I(t) e I(V)

As propriedades elétricas dos semicondutores são fortemente influenciadas pelos contatos elétricos e pelas armadilhas existentes no material. As armadilhas surgem a partir de impurezas e imperfeições na rede cristalina. É conveniente dividir as armadilhas em duas categorias: rasas e profundas. Portadores nas armadilhas rasas estão em equilíbrio dinâmico com a banda de condução. Desta maneira cada portador passa uma certa fração de sua vida preso numa armadilha e o resto se deslocando livremente na banda de condução. O equilíbrio mantém-se pela agitação térmica e a troca de energia entre portadores e átomos do material. Por outro lado, em armadilhas profundas os portadores estão fora de equilíbrio com a banda de condução. Não há uma troca de portadores entre armadilhas profundas e banda de condução. Portanto, a corrente que existe se deve ao pequeno número de portadores livres no material. Assim teremos um comportamento ôhmico até que haja suficientes portadores injetados para encher todas

as armadilhas. Qualquer aumento adicional da tensão aplicada injeta mais portadores, mas não há mais lugares nas armadilhas. Assim, todos os portadores novos estarão livres, prontos a contribuírem para a corrente elétrica [36].

A partir do modelo de Micocci et al. [21], descrito no capítulo 2, podemos determinar o tempo de decaimento e os níveis de armadilhas presentes nas amostras de PbI_2 e HgI_2. Através das medidas de decaimento da corrente com o tempo pudemos obter o valor da resistividade no escuro de nossas amostras, através da equação:

$$\rho = \frac{VA}{I_d l} \qquad (3.4)$$

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

A resistividade no escuro dos cristais de iodeto de chumbo e iodeto de mercúrio são de algumas ordens de magnitude maior do que as dos outros materiais semicondutores como: silício, germânio, e compostos semicondutores dos grupos III-V e II-VI [8]:

Além disso, quando aplicamos uma tensão numa amostra desta família de semicondutores em camadas, a corrente elétrica no escuro diminui lentamente com o tempo, como mostrado na figura 12. Este decréscimo pode ser associado a liberação de portadores armadilhados. Na curva da figura 12, cada constante de tempo refere-se a um tempo de desarmadilhamento de um nível particular.

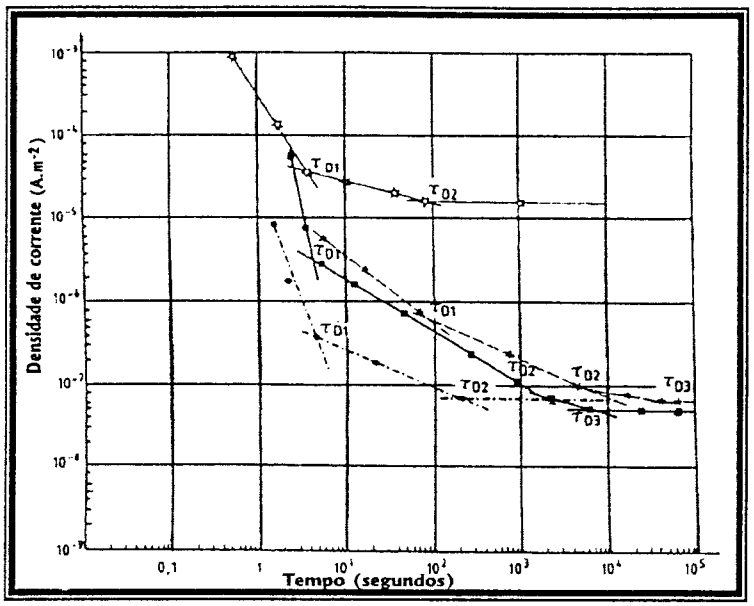

Figura 12 – Decaimento da corrente com o tempo, segundo Mellet e Friant [37].

Os contatos elétricos podem se comportar como injetores (ôhmicos) e/ou bloqueantes. A definição provém das relações entre as bandas de energia metal-semicondutor. Contatos injetores ou ôhmicos são aqueles que podem fornecer mais portadores do que o semicondutor pode transportar, e contatos bloqueantes apresentam o caso oposto, podendo o semicondutor transportar mais portadores do que ele pode fornecer. Os contatos bloqueantes permitem estabelecer altos campos elétricos e são instrumentos essenciais à investigação da matéria em altos campos. Uma propriedade comum deste tipo de contatos é a dependência da corrente com o tempo, como conseqüência da polarização [36].

Podemos determinar o tipo de contato na amostra graficando o logaritmo da densidade de corrente versus a raiz quadrada do campo elétrico aplicado (log J x $E^{1/2}$),

de acordo com Mellet e Friant [37]. Podemos distinguir três regiões importantes para o funcionamento dos detetores, figura 13:

- AB região que segue a lei de Ohm;
- BC onde ocorre a polarização (a inclinação da curva decresce);
- CD parte na qual normalmente os detetores são utilizados.

Na parte CD determinanos o valor de γ, o número que caracteriza o eletrodo: se $\gamma < 1$ os contatos são injetores e se $\gamma > 1$ são bloqueantes, que pode ser determinado a partir da inclinação da curva log J x $E^{1/2}$ (figura 13):

$$\gamma = \left(inclinaçãox\frac{kT}{a} \right)^{2} \qquad (3.5)$$

onde k é a constante de Boltzman, T temperatura absoluta e a constante específica do material, dada por:

$$a = \frac{q^{3/2}}{(4\pi\varepsilon_o\varepsilon_r)^{1/2}} = 2.2x10^{-24} \quad \text{(para o } HgI_2\text{)} \qquad (3.6)$$

onde q é a carga do elétron, ε_0 é constante dielétrica do vácuo e ε_r é a constante dielétrica relativa do HgI_2 e é igual a 7,7.

Os níveis de armadilhamento afetam o funcionamento dos detetores de várias maneiras importantes. Primeiro, se o portador permanecer armadilhado por um tempo maior do que o tempo de coleta de carga do sistema eletrônico do detetor, isto resultará em uma coleta de carga incompleta. Segundo, se os portadores armadilhados são liberados dentro do tempo de coleta de carga e, portanto coletado, a mobilidade efetiva é reduzida devido ao movimento controlado para as armadilhas. Isto leva a um aumento no tempo de trânsito, o qual por sua vez significa que tempos maiores de coleta de carga

são requeridos para se obter uma coleta de carga completa. Terceiro, portadores armadilhados modificam o campo elétrico dos dispositivos, o que pode causar efeitos de polarização. Os efeitos de polarização são tipicamente observados com a mudança de eficiência, resolução de energia, ou com a eficiência de coleta de carga com o tempo e, por último as armadilha próximas a interface metal-semicondutor pode alterar as características do eletrodo e o transporte de carga através da interface metal-semicondutor [8].

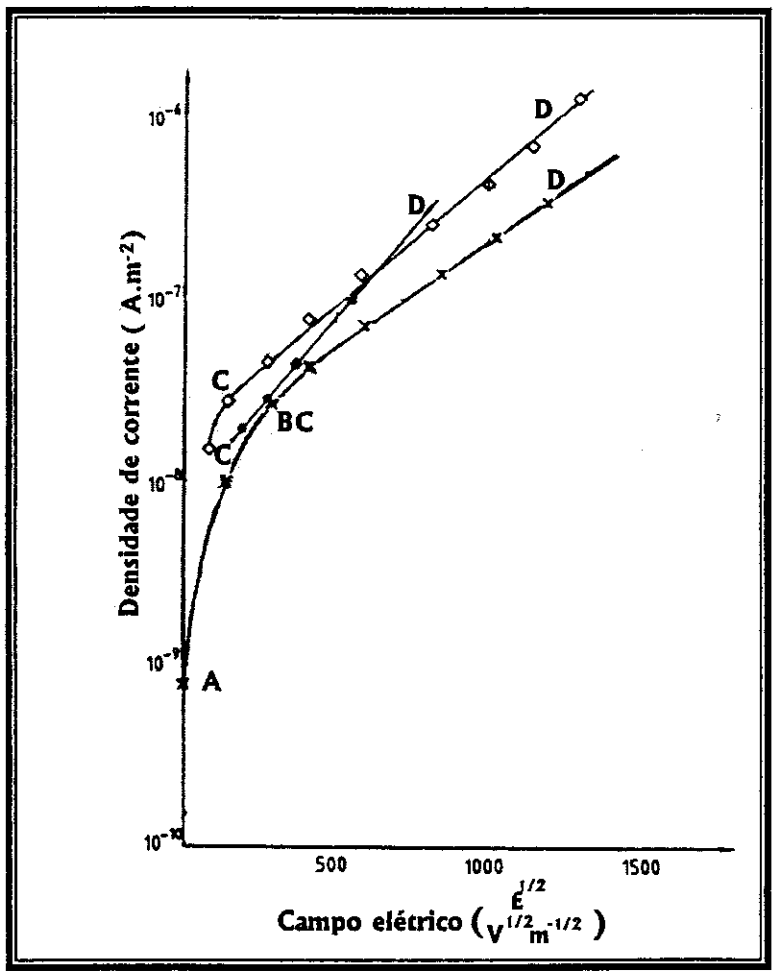

Figura 13 - log Jx $E^{1/2}$, para a determinação do tipo de contato segundo, Mellet e Friant [37].

O armadilhamento e desarmadilhamento mudam a distribuição de cargas espacial no detetor e, deste modo, modificam o perfil do campo elétrico. A eficiência da coleta de carga será alterada correspondentemente através do movimento efetivo de cargas próximo ao centro de recombinação da superfície. As mudanças estruturais do detetor podem causar grandes efeitos nos espectros de raios-X. Esses espectros podem melhorar ou degradar com o tempo, variando de segundos a anos. Essas diferenças podem surgir de defeitos estruturais nos detetores, os quais podem estar relacionados ao processo de crescimento do cristal, impurezas, material de contato e por processos distintos na confecção de detetores[8].

As medidas do decaimento da corrente com o tempo foram realizadas utilizando-se uma montagem com uma fonte Keithey, modelo 182 e um eletrômetro-610C, todos acoplados a um microcomputador para a aquisição dos dados, montados no Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC.

3.7 – Análise dos cristais como detetores

O modo de operação de qualquer detetor depende basicamente da maneira como a radiação a ser detectada interage com o material do próprio detetor. O entendimento da resposta de um tipo específico de detetor está baseado, portanto, no grau de conhecimento dos mecanismos pelos quais a radiação interage e perde sua energia na matéria. Podemos dividir a radiação em duas categorias: radiação de partículas eletricamente carregadas e elétrons rápidos (partículas alfa, prótons e dêuterons) e

radiação de partículas eletricamente neutras, nêutrons, raios-X e gama. Neste trabalho estamos interessados na última categoria [1].

Partículas eletricamente neutras não interagem através de potencial coulombiano, mas devem sofrer uma interação que altere as propriedades da radiação incidente em uma única colisão. Na maioria das aplicações práticas, as interações resultam numa transferência completa ou parcial de energia da radiação incidente para os elétrons ou núcleos dos átomos constituintes, ou para partículas carregadas produtos de reações nucleares. Se a interação não ocorrer dentro do volume do detetor, elas podem atravessá-lo completamente sem deixar vestígios de sua passagem [1].

Os testes dos nossos cristais como detetores de radiação ionizantes foram realizados no Laboratório de Radioquímica da Faculdade de Química , Universidade de Montevidéu, Uruguai, pela Dra. Laura Fornaro. A montagem básica para este tipo de teste está mostrado no diagrama de blocos, figura 14.

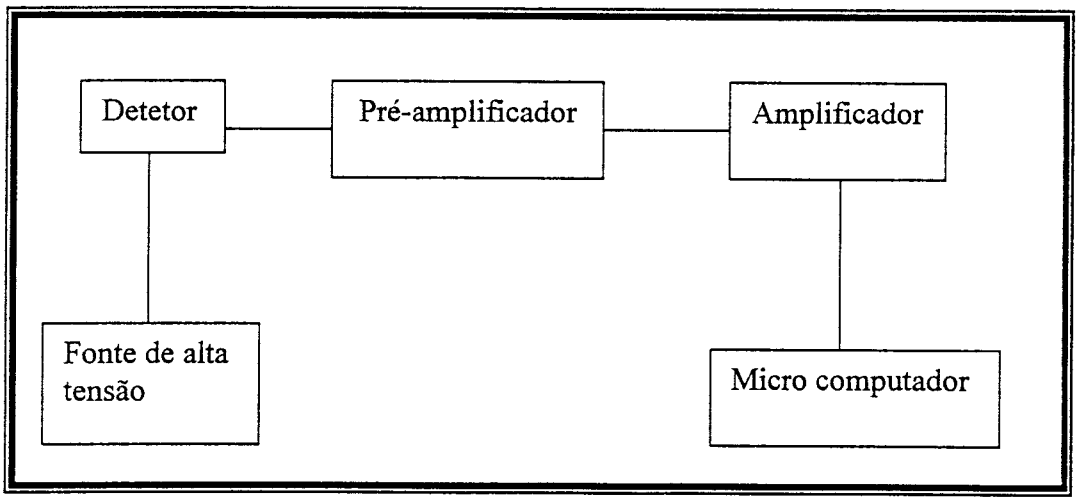

Figura 14 – Diagrama de blocos do equipamento utilizado nas medidas dos detetores.

É importante salientar que o sinal, ou pulso, produzido pelo detetor é, em geral, muito pequeno. Assim sendo, necessita-se de uma amplificação, a fim de que se possa ser diferenciado do ruído. Geralmente, os pré-amplificadores utilizados nas medidas de detetores de cristais de PbI_2 e HgI_2 são do tipo sensível a carga, isto é, na saída têm-se um pulso de tensão cuja amplitude é proporcional a carga injetada na sua entrada. Para minimizar ruídos e evitar uma carga capacitiva sobre o detetor, o pré-amplificador (PA) geralmente deve estar localizado o mais próximo possível do detetor, tal que o cabo que conecta este último ao PA deve ser o menor possível. Para evitar distorção e atenuação do pulso, a impedância de entrada do PA deve ser casada eletricamente com a alta impedância do detetor de radiação, enquanto sua impedância de saída deve ser casada eletricamente com a baixa impedância do cabo coaxial que o conecta ao amplificador principal [30].

Cada pulso particular que deixa o detetor leva consigo informações importantes sobre a interação radioativa que o gerou no volume ativo do cristal. Se examinarmos um grande número de tais pulsos, verificaremos que suas amplitudes não são iguais. Variações podem ser devidas a diferença na radiação incidente ou a flutuações na resposta inerente do detetor a uma radiação monoenergética. A distribuição das amplitudes de pulsos é, portanto, uma propriedade fundamental da saída do detetor que pode ser utilizada para deduzir informações sobre a radiação incidente ou sobre o próprio detetor [30].

CAPÍTULO 4 – Resultados

4.1- Purificação e crescimento dos cristais de iodeto de chumbo

4.1.1- Limpeza das ampolas

Inicialmente as ampolas de quartzo foram submetidas ao seguinte processo de limpeza: desengraxe com solução de alconox (detergente de limpeza científica INLAB), lavagem com água destilada, limpeza química com solução de HF e HNO_3, na razão 1:1 em volume, por um tempo de 15 minutos, e, finalmente novamente enxagüada com água destilada. Após esta etapa, as ampolas foram submetidas a um tratamento em alto vácuo, com um aquecimento simultâneo até atingir a temperatura de 800^0C, permanecendo com este tratamento térmico durante um período de aproximadamente 6 horas, para eliminar possíveis resíduos do processo de limpeza anterior e impurezas absorvidas na parede da ampola.

4.1.2-Crescimento dos cristais de PbI_2

Para a purificação e o crescimento dos cristais de PbI_2 puros e dopados com iodeto de tálio (TlI) pela técnica de Bridgman, o material foi selado em uma ampola de quartzo, que passou pelo processo de limpeza descrito anteriormente, de diâmetro externo de 10mm e interno 8mm e 150mm de comprimento. O equipamento usado para o crescimento dos cristais consistiu de dois fornos resistivos independentes, de 236mm de comprimento cada um, montados verticalmente. Este sistema foi desenvolvido por M.C.C.Custódio [39] em sua tese de doutoramento, nos laboratórios do GCC, IFSC, USP. Uma representação esquemática do equipamento está mostrada na Figura 15.

O processo de purificação (recristalização) e crescimento foi realizado mantendo-se a temperatura do forno superior a aproximadamente 60^0C acima do ponto de fusão do PbI_2. A temperatura nominal do forno inferior foi mantida constante em 70^0C. Na parte superior todo o material é fundido e, com o posterior abaixamento do cadinho, inicia-se o processo de nucleação, que pode gerar vários cristais minúsculos, e o crescimento do cristal propriamente dito. Utilizamos um cadinho com extremidade cônica para diminuir o número de pequenos cristais gerados no processo de nucleação. Se um único cristal estiver adequadamente orientado, ele poderá dominar a interface sólido-líquido e originar um monocristal volumétrico. Em nosso caso os cristais apresentaram mais de um grão. No entanto, em alguns experimentos um monocristal foi obtido.

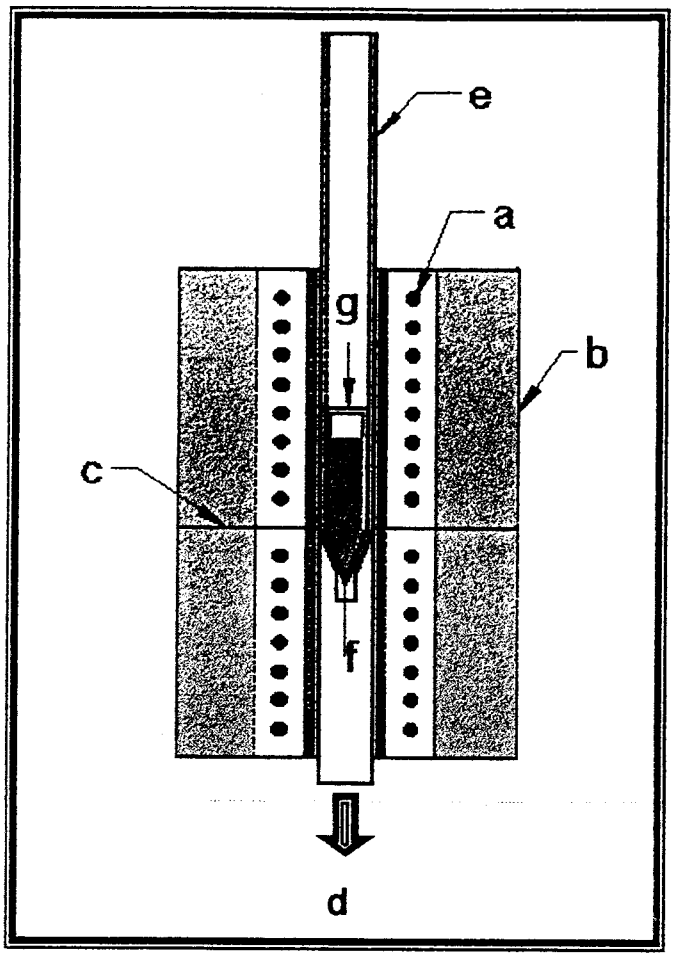

Figura 15 – Esquema do equipamento para o crescimento de cristais pela técnica de Bridgman: (a) elemento de aquecimento, (b) isolação térmica, (c) separação dos fornos,(d) sistema de abaixamento, (e) suporte do cadinho (haste de quartzo), (f) interface sólido-líquido, (g) cadinho.

Uma haste de quartzo, contendo a ampola, fixada a um motor de corrente contínua controlada, foi baixada a uma velocidade de 2mm/hora através dos fornos. Este procedimento foi realizado no processo de recristalização, tabela 5, sempre eliminando a extremidade final da lingote. O gradiente de temperatura axial determinado na região da interface de crescimento foi da ordem de 47 ^{0}C/cm (figura 16).

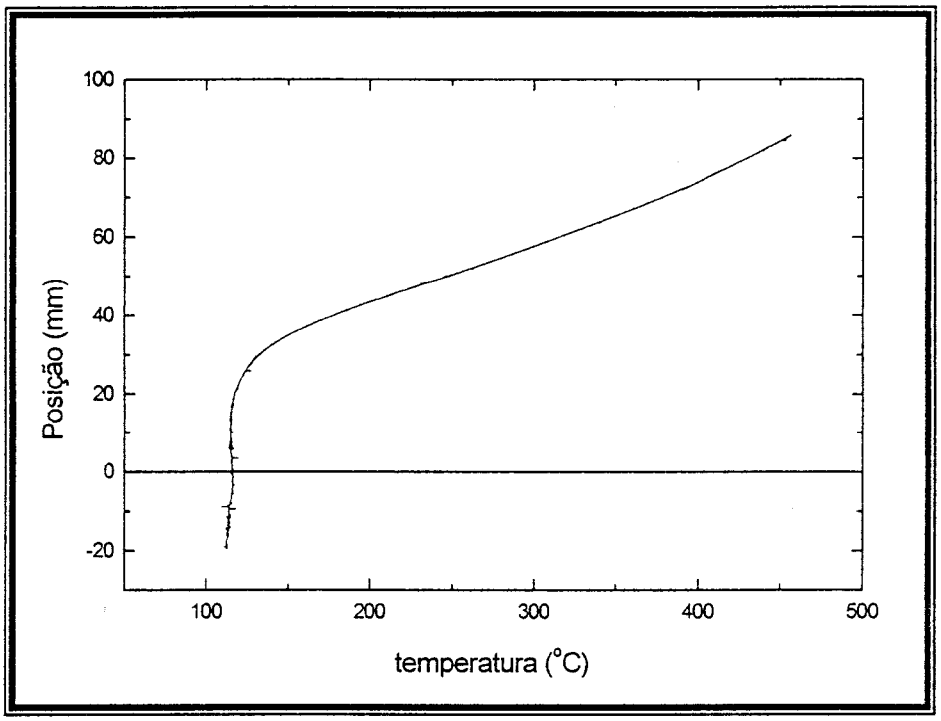

Figura 16 – Perfil de temperatura axial medido durante o crescimento do PbI_2. A posição zero refere-se a separação dos fornos.

Tabela 5 – Cristais crescidos pelo método de Bridgman.

PbI_2 (puro)	***Purificação (Bridgman)***
A_1	1 recristalização
A_2	fusão sem movimento
A_3	2 recristalizações
A_4	fusão sem movimento
A_5	fusão sem movimento
A_6	4 recristalizações
PbI_2 - dopado com TlI	
D_1 (0.1%wt TlI)	1 recristalização (dopagem)
D_2 (0.5%wt TlI)	1 recristalização (dopagem)
D_3 (1.0%wt TlI)	1 recristalização (dopagem)

Os resultados dos experimentos de crescimento cristal com material de partida na forma de pó, com grau de pureza nominal 5N, mostraram que os cristais apresentavam, inicialmente, uma grande quantidade de impurezas segregadas (resíduos negros) na sua extremidade final. Nos outros experimentos, a medida que aumentamos o número de vezes em que o material foi recristalizado, gradualmente diminuiam estas impurezas visiveis (figura 17).

Todos os cristais de PbI_2 preparados apresentaram bolhas na superfície externa e não houve adesão dos cristais na ampola, o que indica a possibilidade de não termos impurezas do tipo OH^- , citados na literatura [11], que são responsáveis por este efeito. Os cristais apresentaram plano de clivagem levemente inclinado em relação ao eixo da ampola de quartzo, e alguns destes cristais como o A2 da figura 18 clivaram dentro da ampola. Nossos cristais foram clivados, utilizando fita adesiva, para a determinação de sua qualidade óptica, elétrica e testes como detetores de radiação ionizante.

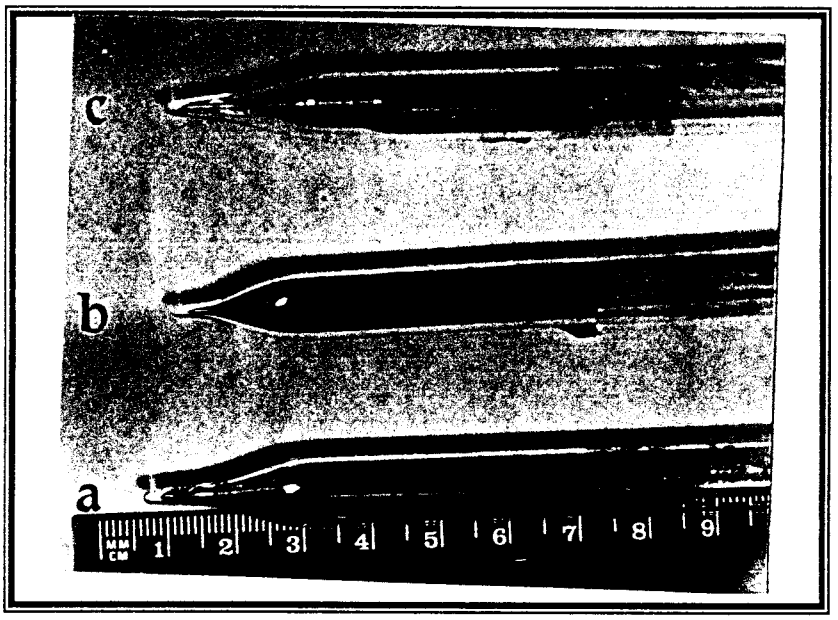

Figura 17 - Cristal de PbI_2 (a) crescidos a partir do material fonte na forma de pó; (b) a partir de uma recristalização; (c) recristalizado por duas vezes.

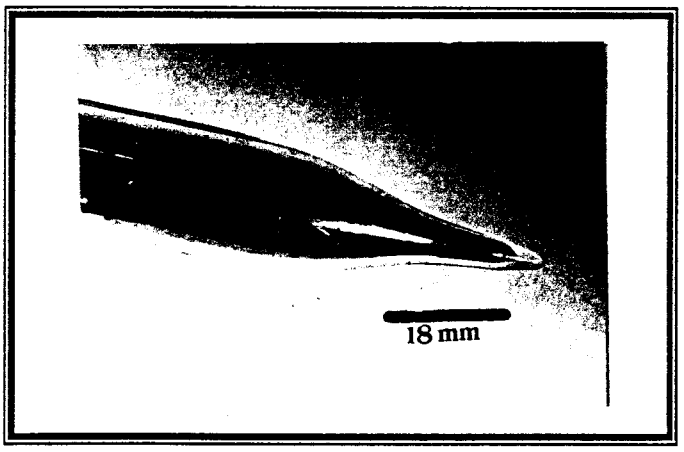

Figura 18 – Plano de clivagem dos cristais de PbI_2 (A2) em relação ao eixo da ampola de crescimento.

4.1.3 - Crescimento dos cristais de PbI_2 dopado com TlI

No crescimento dos cristais de PbI_2 : TlI foi utilizada o mesmo equipamento e a mesma metodologia do PbI_2 puro, descrito anteriormente. Antes de adicionarmos o dopante ao iodeto de chumbo, o material de partida passou por um processo de purificação por recristalização no forno de Bridgman. O iodeto de tálio foi adicionado na forma de pó.

Foram crescidos cristais de PbI_2:TlI em três concentrações nominais diferentes, 1000 ppm, 5000 ppm, 10000 ppm. Foi observado nos experimentos com 10000 ppm de TlI a presença de um depósito na extremidade final da ampola de crescimento com coloração amarela, figura 19. Acreditamos que este depósito de material evaporado pode ser, principalmente, de TlI, uma vez que não encontramos depósito de resíduos nos experimentos com concentrações mais baixas, figura 19. Em nenhum dos nossos experimentos observamos segregação de fases macroscópicas.

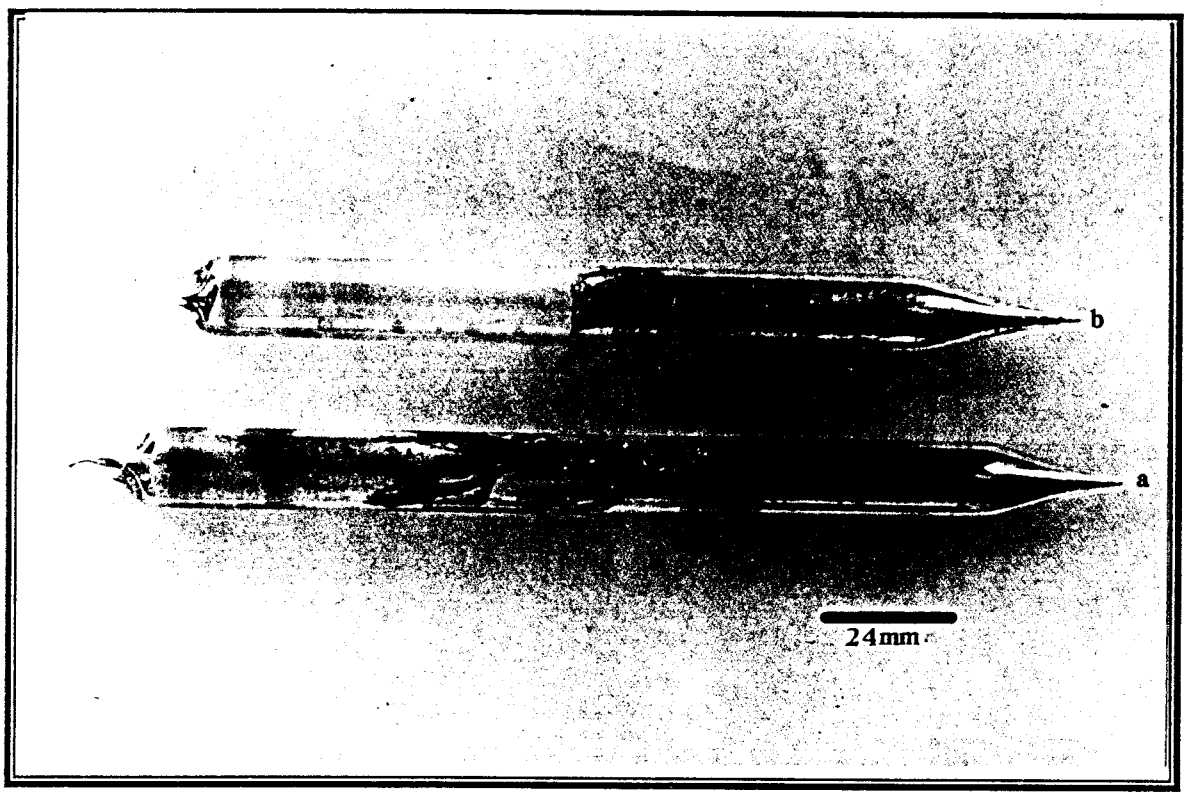

Figura 19 – Cristais de PbI_2 dopado com TlI. Concentrações nominais (a) 10000 ppm e (b) 1000 ppm.

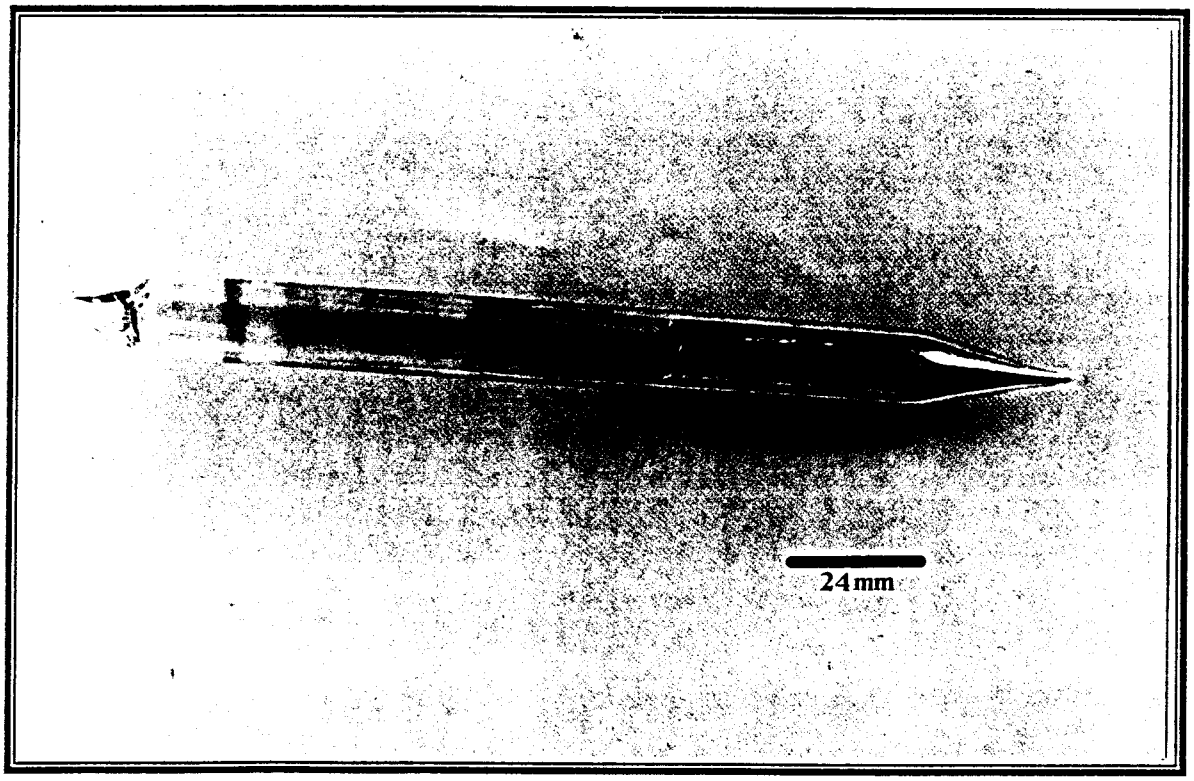

Figura 20 – Cristal de PbI_2 dopado com TlI; concentração nominal de 5000 ppm.

4.2 – Purificação e crescimento e de HgI_2

4.2.1- Purificação do iodeto de mercúrio

O processo empregado para purificar o iodeto de mercúrio seguiu a metodologia descrita por E.R. Manoel em sua dissertação de mestrado [2].

Inicialmente uma ampola de vidro foi submetida a um processo de limpeza como o descrito anteriormente. Após a limpeza a ampola sofreu um tratamento térmico em vácuo dinâmico a temperatura de 250 a 300 °C por um período de 6 horas. Concluída esta parte, ela foi carregada e o material submetido a um tratamento em vácuo com aquecimento periódico até a temperatura de 130 °C, para eliminar vapores de água e gases absorvidos no material de partida. Em seguida a ampola foi selada e submetida a uma grande diferença de temperatura para a realização do processo de sublimação, com parte do seu comprimento dentro de forno resistivo e o restante a temperatura ambiente. Depois que o iodeto de mercúrio foi todo transportado (após um período médio de 70 horas) para a região da ampola a temperatura ambiente, separou-se um resíduo negro do material. A cada ciclo de sublimação a quantidade deste diminui até não ser mais observado macroscopicamente. Após este procedimento, o HgI_2 purificado é colocado em uma ampola de geometria específica para o crescimento.

4.2.2 -Crescimento do α-HgI_2

Devido a sua alta pressão de vapor (0.1 Torr a temperatura de 120 °C) a técnica de crescimento mais conveniente para os cristais de HgI_2 é a "Physical Vapor Transpot" - PVT. Além disso, o iodeto de mercúrio sofre transição de fase estrutural a 129.7 °C, o que compromete a sua qualidade cristalina no crescimento por fusão.

O equipamento utilizado para o crescimento dos cristais de HgI_2 consiste de um forno transparente com aquecimento resistivo e temperatura controlado em duas regiões distintas. A isolação térmica usada foi o vácuo. Todo equipamento foi desenvolvido nos laboratórios do Grupo de Crescimento de Cristais (GCC) por É.R. Manoel [2] em sua dissertação de Mestrado. Um esquema do equipamento esta representado na figura 21.

Um sistema para a troca de calor (dedo-frio), com a temperatura controlada por um banho térmico, foi levado em contato com a ampola de crescimento. O gradiente de temperatura estabelecido nessa região é o responsável pela nucleação e pelo crescimento do cristal. A ampola de crescimento foi posicionada numa região do forno em que a temperatura foi superior a do dedo-frio, de modo a garantir uma supersturação apenas na parte destinada a nucleação [2], figura 22.

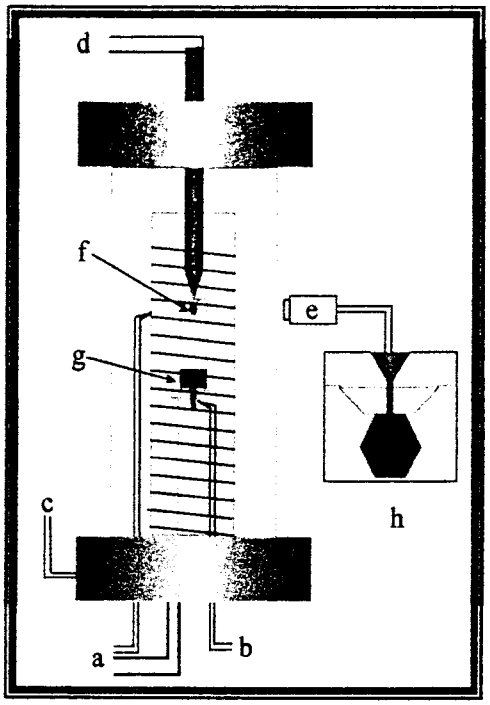

Figura 21 - Esquema do equipamento para o crescimento dos cristais pelo método PVT.(a) saída para o controlador de temperatura 1; (b) saída para o termopar para monitoramento da temperatura do material fonte; (c) sistema de vácuo; (d) controlador de temperatura 2; (e) CCD; (f) monocristal; (g) material fonte; (h) monitor de vídeo [2].

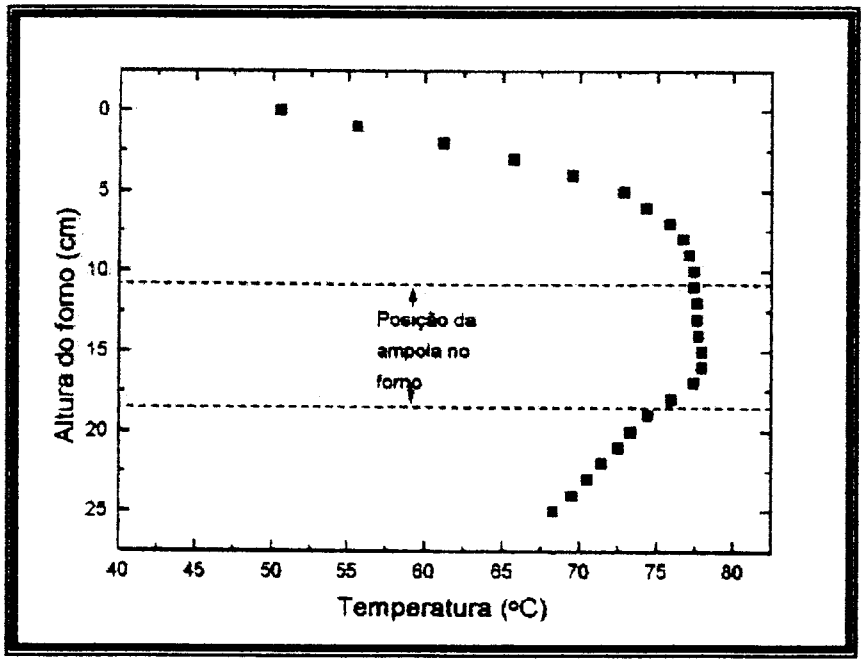

Figura 22 - Perfil de temperatura do forno de crescimento por PVT [2].

Os cristais obtidos (tabela 6) apresentaram mais de um grão cristalino (figura 23), dificultando assim sua clivagem para caracterização. No entanto, mesmo com pequenas amostras conseguimos realizar medidas de decaimento da corrente com o tempo, I(t), corrente por tensão aplicada, I(V), e realizar testes com detetores de radiação ionizante.

Tabela 6 – Cristais de HgI_2 crescidos pelo método de PVT.

Amostra	*Purificação(sublimação)*
X1	4 ciclos
X2	5 ciclos

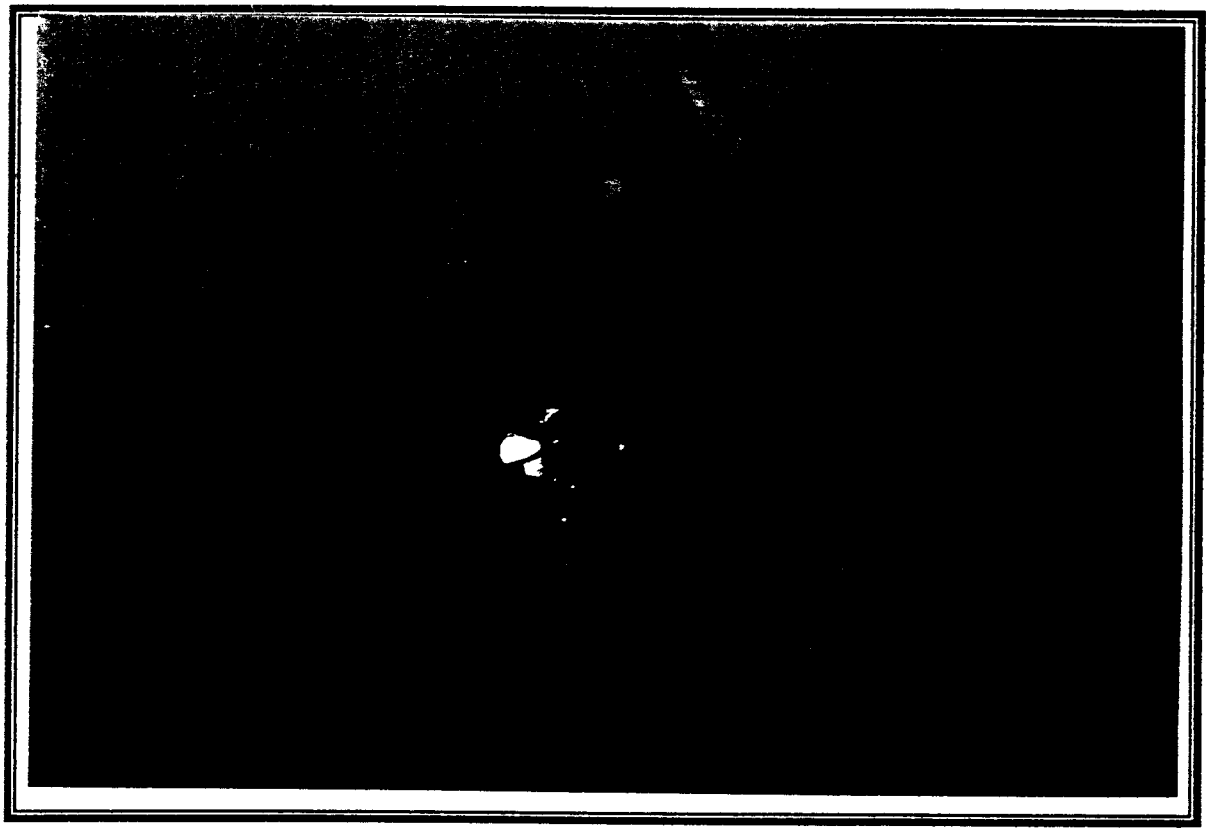

Figura 23 - Cristal de α-HgI_2 crescido pelo método PVT.

4.3 – Difração de raios-X para cristais de PbI_2 e PbI_2:TlI

As medidas de difração de raios-X pelo método do pó foram realizadas utilizando um difratômetro horizontal Rigaku Rotaflex, modelo 200B (50 KV e 100 mA). Os difratogramas foram obtidos usando uma fonte de radiação de Cu Kα (λ = 1,546 Å), no modo de varredura por passo, com passo de 0,02 graus e tempo de aquisição 2 segundos, na região de 2θ de 5^0 a 65^0 à temperatura ambiente. Como podemos observar nos difratogramas das amostras A1, A3, A4 e A6, figura 24, não tivemos a presença de outras fases cristalinas, o que esta de acordo com a literatura padrão JCPDS 7-235.

Analisando mais detalhadamente os difratogramas na região de 2θ de 20^0-35^0 verificamos que a razão entre as intensidades relativas dos planos cristalinos (100) e (002) para as amostras A4 e A1 são menores do que para as A3 e A6, que foram submetidas a um maior número de recristalizações, figura 24.

Comparando nossos difratogramas com os de Deich e Roth (1996) [13], figura 25 para amostras preparadas pela técnica de Bridgman e TMZ, vimos que nossos cristais apresentaram uma melhor cristalinidade. Os cristais preparados por eles não apresentaram qualquer resposta espectrométrica. Nos seus difratogramas muitas reflexões foram perdidas apesar das amostras serem monocristalina e transparentes. Eles encontraram correspondência entre as ausências parciais de reflexões e a resposta fraca dos detetores nucleares, mas não conseguiram relacionar este fenômeno com o crescimento de cristais de baixa pureza por fusão. É interessante mencionar ainda que o

material de partida usado por Deich e Roth [13] para o crescimento dos cristais de PbI_2 por Bridgman foram submetidos a 20 ciclos de refino zonal e o material foi classificado como de baixa pureza. Nós não usamos refino zonal em nenhuma das nossos experimentos, mas efetuamos recristalizações no próprio equipamento Bridgman. Os cristais preparados por Deich e Roth pela técnica de TMZ (Travelling Method Zone), por outro lado, apresentaram uma boa qualidade e foram submetidos a 150 ciclos de refino zonal.

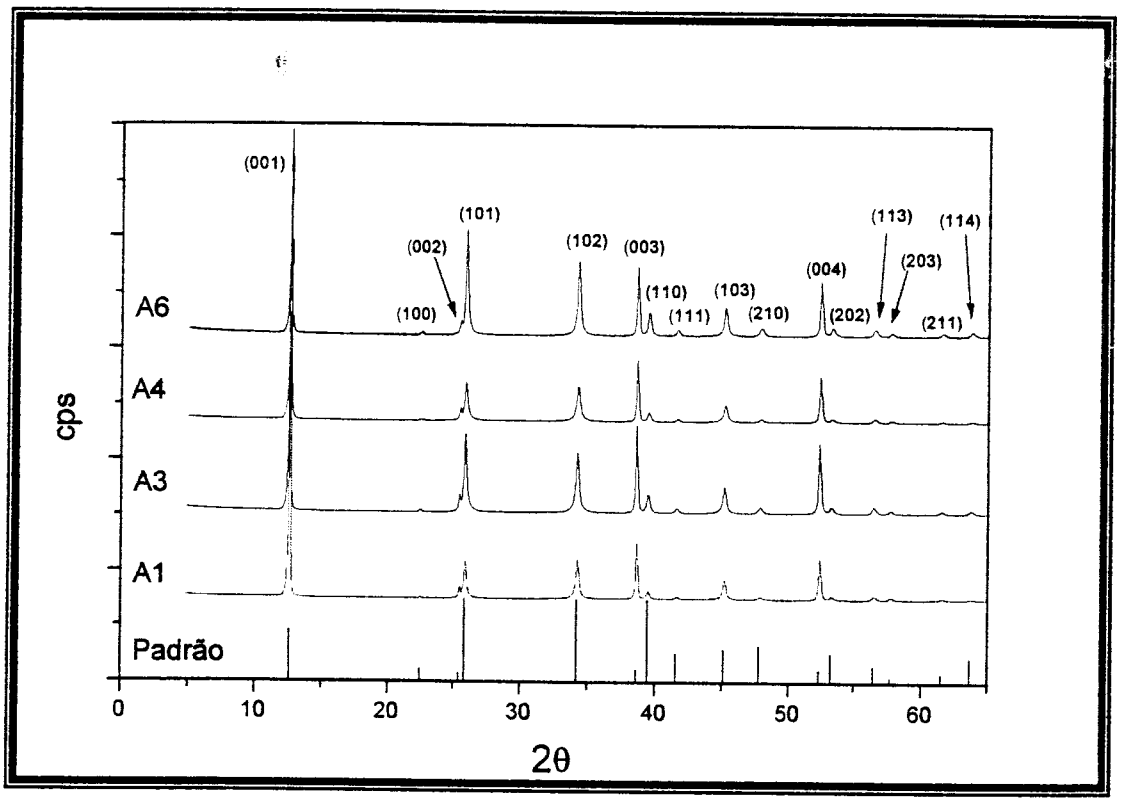

Figura 24 –Difratogramas para as amostras de PbI_2 nominalmente puro: A1, A3, A4 e A6. Padrão cristalino referente ao PbI_2 (JCPDS 7-235).

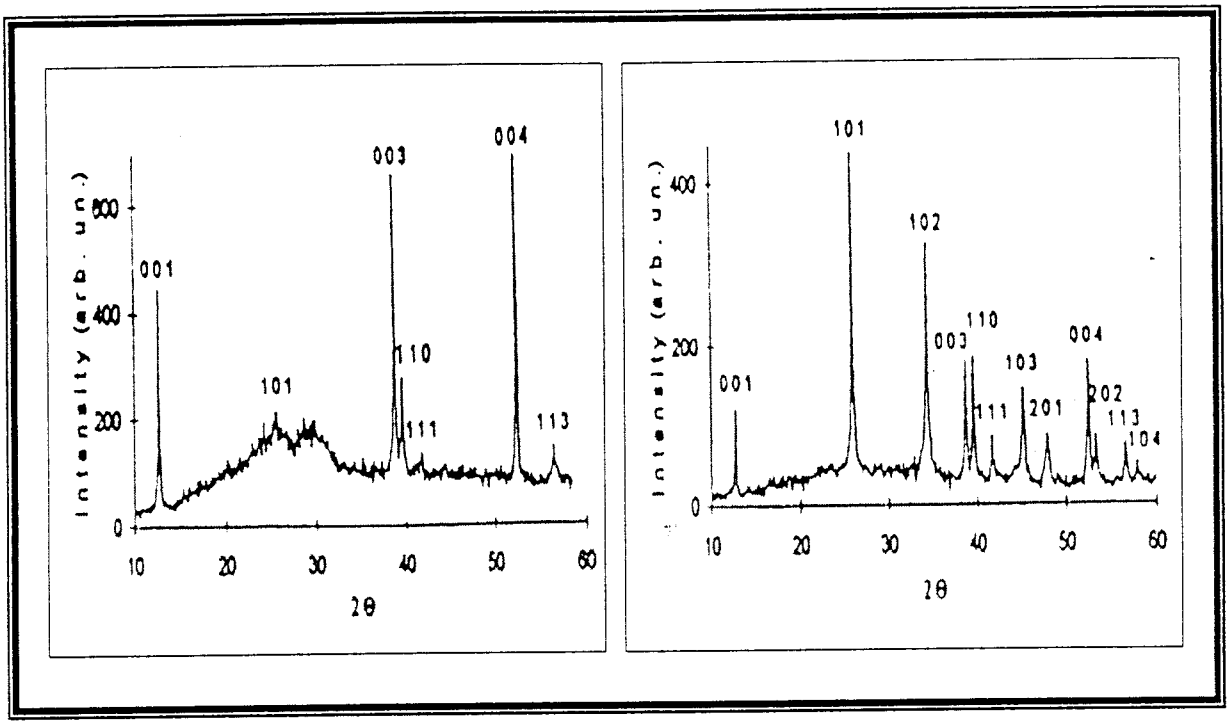

Figura 25 – Difratograma de pó de um cristal crescido pelo método de Bridgman (a) e de um preparado por TMZ (b), segundo Deich e Roth [13].

Nos cristais de PbI_2 dopados com TlI verificamos que nossos difratogramas, figura 26, são parecidos ao obtido por Deich e Roth [13] figura 25, uma vez aparecem bandas na região de 2θ comparada anteriormente. Assim a introdução de impurezas neste material degrada a sua qualidade cristalina.

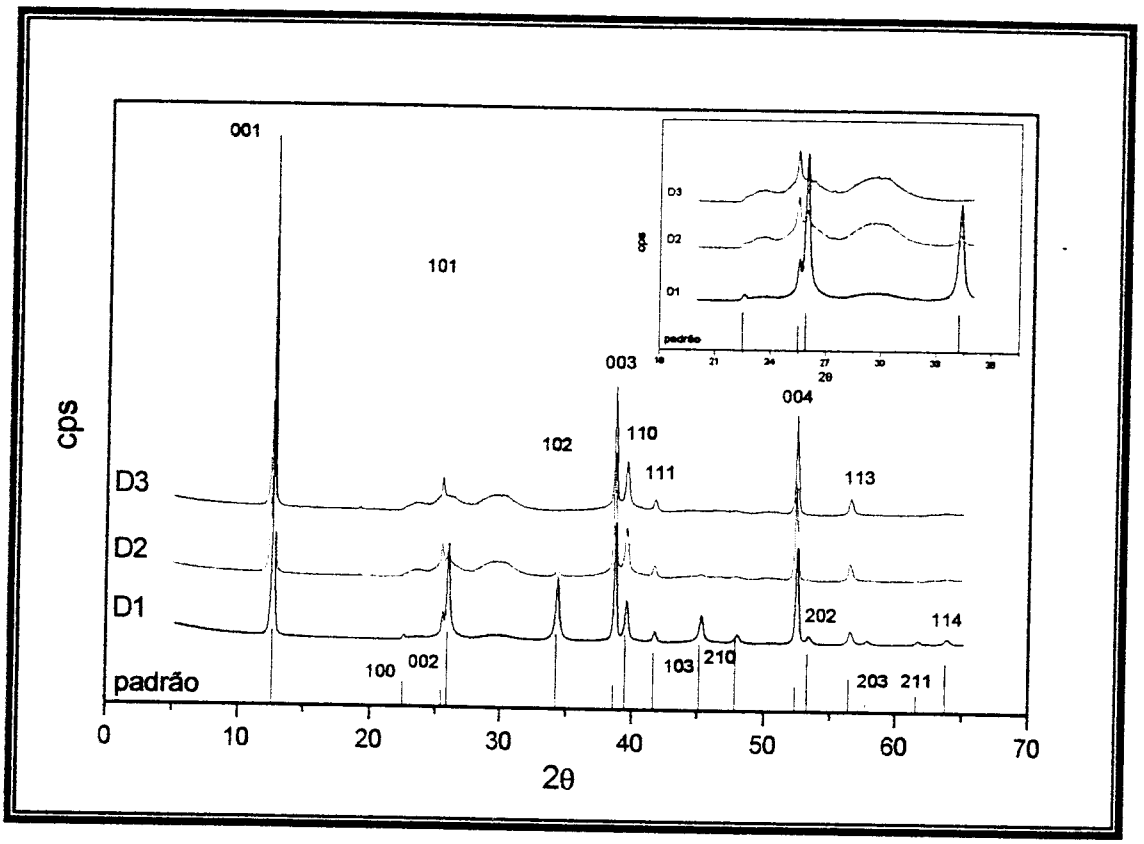

Figura 26 – Difratogama de pó do PbI_2 dopado com TlI. D1,D2 e D3 referem-se as concentrações nominais de 1000, 5000 e 10000 ppm respectivamente. Padrão cristalino referente ao PbI_2 nominalmente puro (JCPS 7-235). A região de 2θ de 20^0-35^0 pode ser melhor observada na parte superior da figura.

4.4 - Absorção óptica para os cristais de PbI_2 e PbI_2:TlI

As medidas de absorção óptica foram realizadas com o objetivo de auxiliar na caracterização dos cristais de PbI_2 nominalmente puros e dopados com TlI, crescidos pela técnica de Bridgman. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 17 de duplo feixe na região espectral de 400 a 1800 nm, à temperatura ambiente e a

referência utilizada nas medidas foi o ar. A espessura das amostras variou de 400 a 900 μm. O espectro de transmissão para duas amostras está mostrado na figura 27.

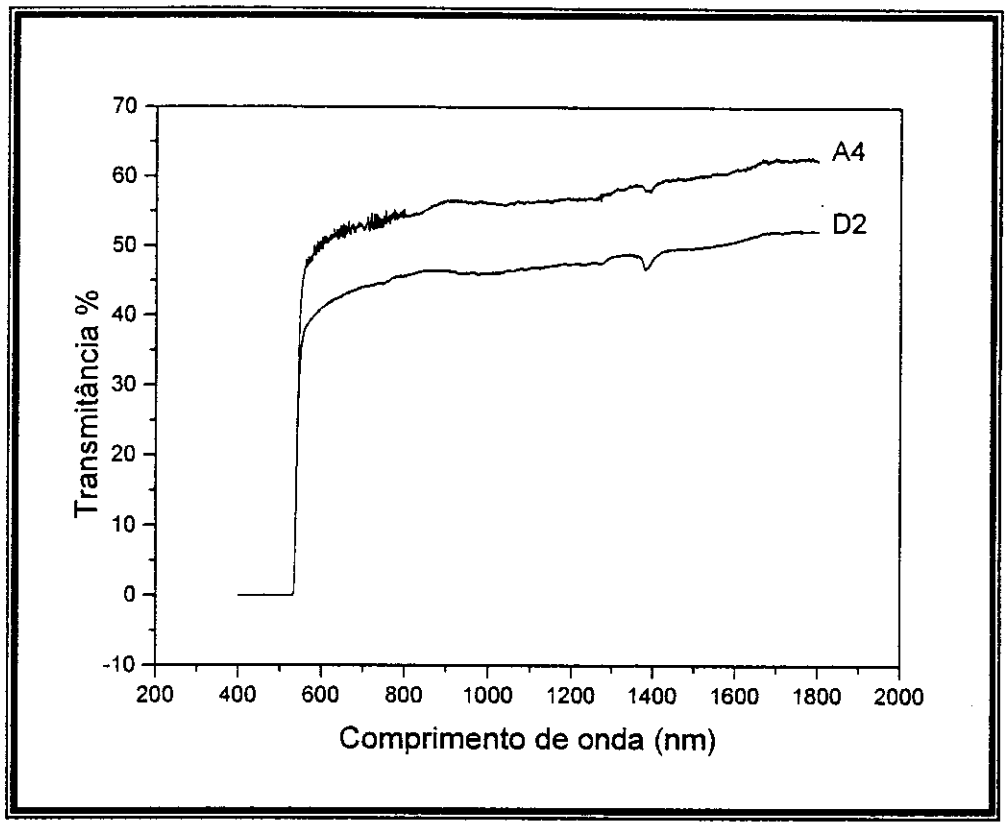

Figura 27 - Espectro de transmissão de iodeto de chumbo nominalmente puro e dopado com iodeto de tálio. Espessura das amostras A4 e D2 foram de 420μm e 600μm, respectivamente.

Determinamos a energia da banda proibida (E_g) para as amostras preparadas usando a equação 3.3, capítulo 3. Os valores obtidos foram: para o PbI_2 puro (A1, A3, A4 e A6) = (2.30 ± 0.02) eV e PbI_2 dopado (D1, D2 e D3) = (2.33 ± 0.02) eV. Os resultados obtidos estão próximos dos relatados na literatura [29].

4.5 - Fotoluminescência para os cristais de PbI_2 e PbI_2:TlI

4.5.1 – Fotoluminescência dos cristais de PbI_2

As medidas de fotoluminescência realizadas à temperatura de 15K nos cristais de PbI_2 nominalmente puros A1, A2, A4 e A5 podem ser vistas na figura 28. A linha de emissão mais intensa (banda 2) está localizada em 2,493 eV, é presente em todas as amostras e foi associada à recombinação de excitons ligados. A outra linha de emissão (banda 1) em 2,498 eV menos intensa, também presente em todas as amostras, é devido a recombinação dos excitons livres. Temos ainda uma terceira banda, em 2,439 eV, que é associada a níveis de defeitos que podem ser causados por impurezas. De acordo com Levy et al. [17], essas linhas de emissão são características do politipo 2H. Comparando os espectros das quatro amostras, A2, A5 e A4 (fusão sem movimento) e A1 (uma vez recristalizada), podemos destacar a superioridade cristalina da amostra A4 em relação as outras três, quando comparamos a intensidade do pico 3 da amostra A4 com as outras, observamos que este apresenta mais baixa intensidade. Sendo portanto esta escolhida como referência para as outras medidas realizadas.

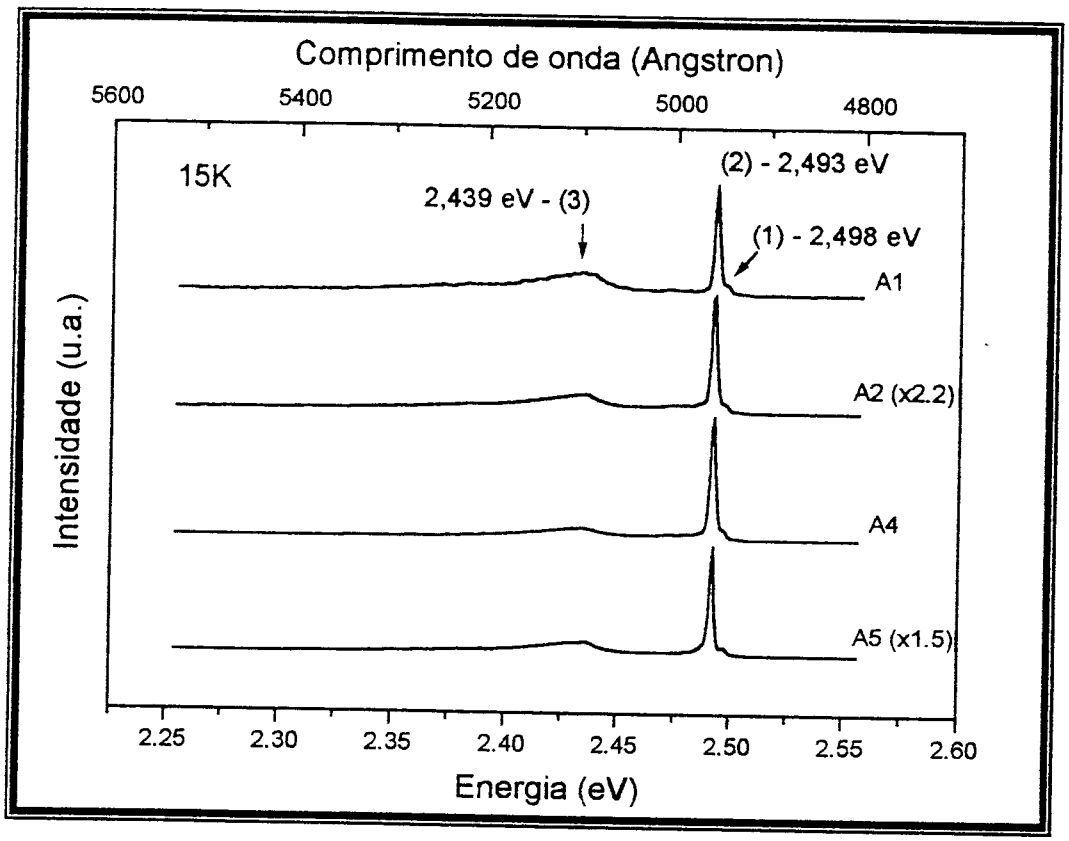

Figura 28 – Espectro de fotolumonescência para quatro amostras diferentes de PbI_2 nominalmente puro. O fator multiplicativo indica quantas vezes a intensidade teve que ser amplificada para ser comparado com a referência.

No espectro de fotoluminescência da figura 29, apresentamos uma comparação entre A6, quatro vezes recristalizada, e A4, que apesar de não ter passado pelo processo de recristalização obteve a melhor qualidade cristalina, de acordo com os resultados de fotoluminescência. O cristal A6 apresentou quatro picos de emissão. Os picos 1 e 2, localizados em 2,508 eV e 2,504 eV, são caracteríticas do politipo 4H e devido à recombinação de excitons livres (pico 1) e excitons ligados (pico 2) [17]. O pico 3, em 2,493 eV, corresponde à recombinação de excitons ligados e é característico do politipo 2H [2]. A banda correspondente ao quarto pico, em 2,437 eV corresponde à recombinação de defeitos, e se apresentou mais intensa que o obtido nas medidas

realizadas no cristal A4 [17]. A amostra obtida do cristal A6 apesar de submetida a 4 recristalizações, possui qualidade inferior ao cristal A4. De acordo com Deich e Roth [13], a técnica de Bridgman pode causar tensões internas nos cristais, devido a altos gradiente de temperaturas, e imperfeições na estrutura, que podem gerar a presença de mais de um politipo no mesmo cristal, mesmo quando o material de partida utilizado, possui alta pureza. Um cristal crescido a partir de um material menos purificado pode então apresentar uma rede com menos defeitos, desde que as condições de crescimento sejam favoráveis à formação de um só politipo. Também podemos dizer que para um número maior de recristalizações o cristal obtido no final pode ser não estequiométrico uma vez que o material de partida é varias vezes fundido.

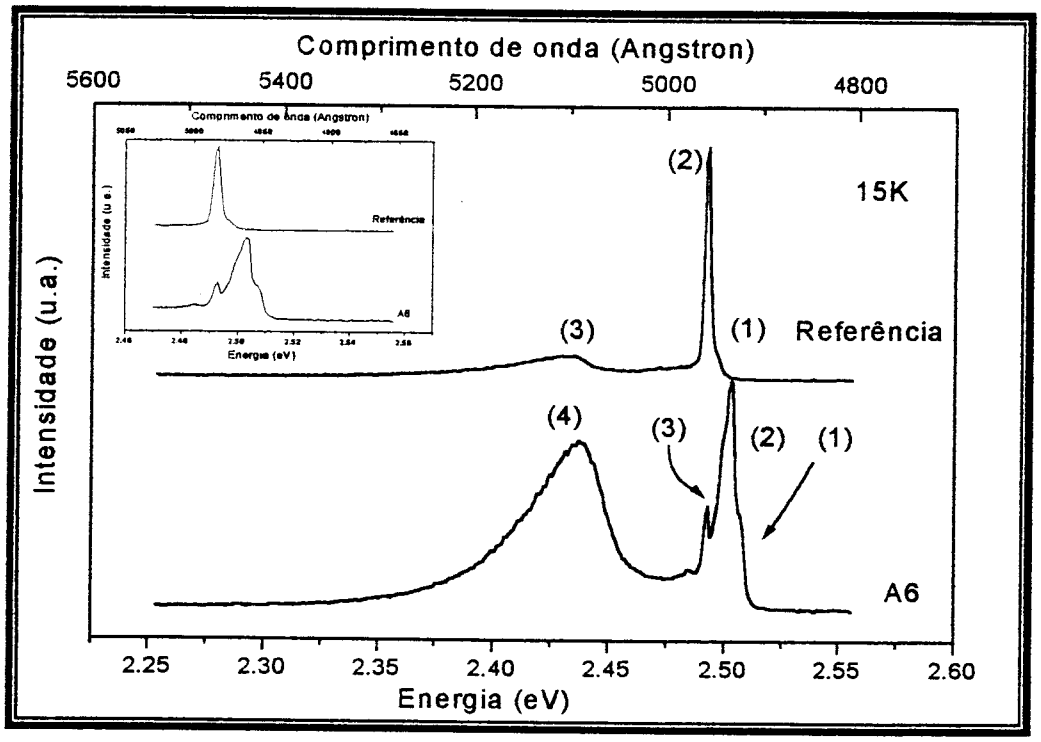

Figura 29 – Espectro de fotoluminescência da amostra A6 mostrando a presença dos politipos 2H e 4H. Na parte superior da figura podemos observar o deslocamento da posição do pico dos excitons ligados da amostra A6 na direção de maiores energias quando comparado com a referência (A4).

4.5.2- Fotoluminescência dos cristais de PbI_2:TlI

Medidas de fotoluminescência foram realizadas à temperatura de 15K nos cristais de PbI_2 dopados com iodeto de tálio D1, D2 e D3 nas concentrações nominais de 1000 ppm, 5000 ppm e 10000 ppm respectivamente. Os espectros de fotoluminescência das amostras D2 e D3 figura 30, apresentaram uma mudança na banda de excitons em direção a valores mais altos de energia, quando comparados com uma amostra de PbI_2 nominalmente pura.

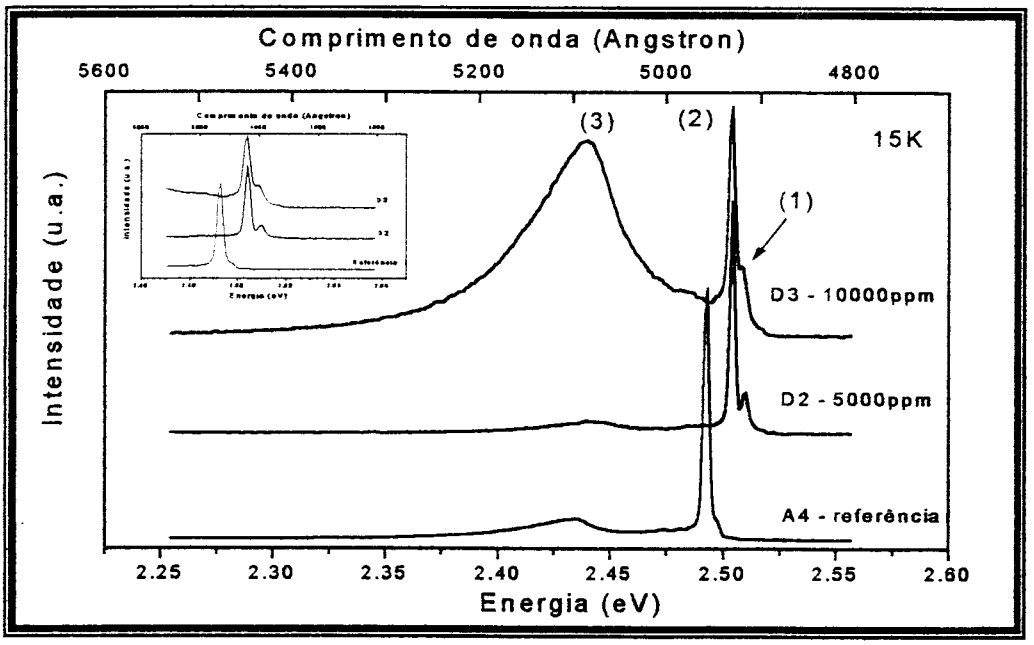

Figura 30 - Espectro de fotoluminescência medido em amostras de PbI2 :TlI , D2 e D3 comparadas com PbI_2 nominalmente puro. O deslocamento da posição do pico dos excitons na direção de maiores energias quando comparados com a amostra A4, pode mellhor ser observado na parte superior da figura.

A linha mais intensa observada no PbI_2 puro (recombinação de excitons ligados) localizada em 2,493 eV. Ela é característica do politipo 2H e a linha de emissão mais forte observada nos cristais dopados em 2,504 eV é características de politipo 4H do

iodeto de chumbo [18], isto indica que adição do iodeto de tálio como dopante na rede do iodeto de chumbo provoca uma transição do politipo 2H para o 4H na estrutura do PbI_2, o que está de acordo com o resultados apresentados por Chaudhary [10]. Ele afirmou que a presença de impurezas são resposáveis pela formação do politipo 4H à temperatura ambiente. A redução da intensidade da linha de emissão dos excitons comparada com alta intensidade da banda de impurezas localizada em 2,437 eV indica a deteorização da qualidade cristalina da amostra de PbI_2:TlI o que pode ser melhor observada na figura 31, em que temos o espectro de PL em duas posições diferentes da amostra D2 e também podemos dizer que os resultados dependem da posição onde se faz as medidas (início, meio ou final do cristal). Isso pode ser devido a uma possível segregação de tálio na extremidade final da amostra.

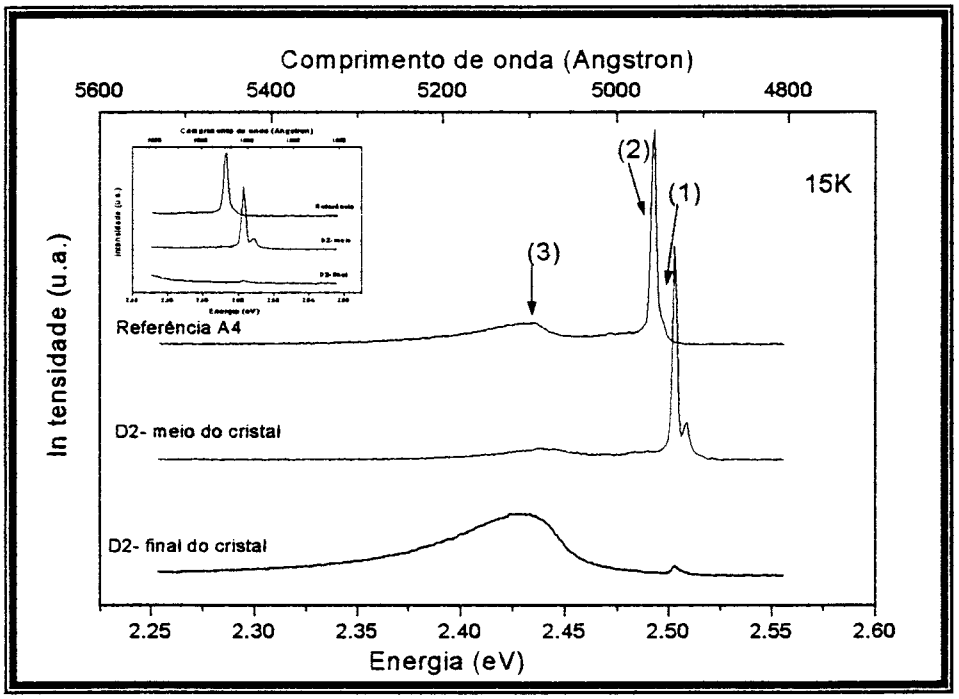

Figura 31 – Espectro de fotoluminescência da amostra D2 em dois pontos diferentes ao longo do comprimento cristalino comparada com a amostra de PbI_2 nominalmente pura. Na parte superior da figura temos o deslocamento da posição do pico dos excitons na direção de maiores energias.

Podemos observar na figura 32 que na concentração de 1000 ppm de TlI não ocorreu essa mudança na energia dos excitons. O que podemos dizer é que a transição do politipo 2H para o 4H nos cristais de iodeto de chumbo dopados com iodeto de tálio ocorre para concentrações acima de 1000 ppm.

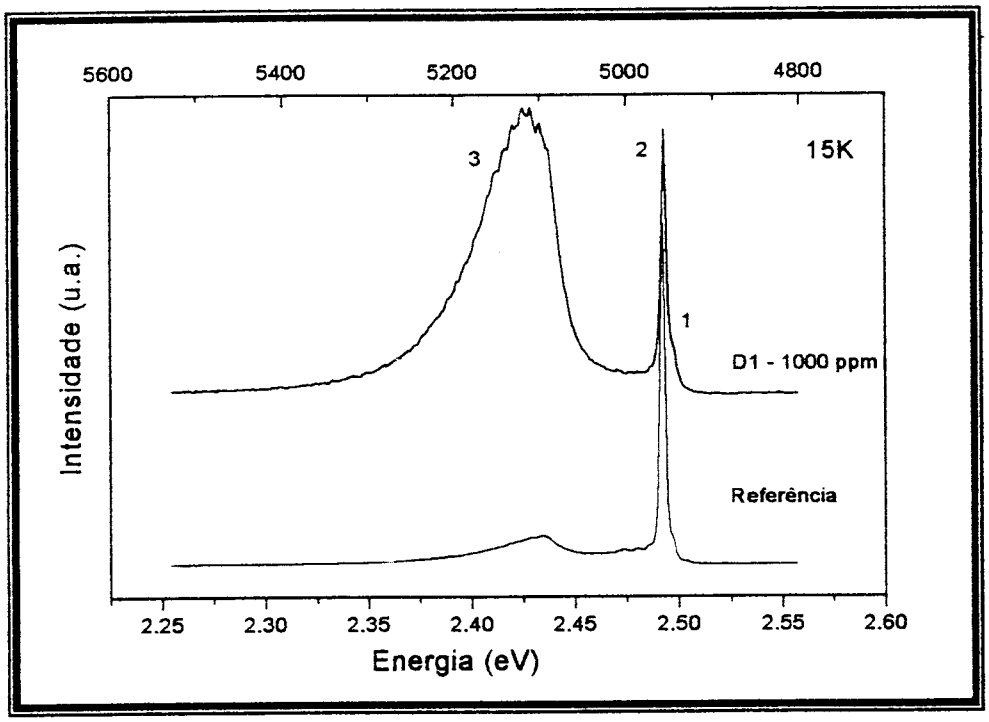

Figura 32 – Espectro de fotoluminescência da amostra D1 comparada com a amostra de PbI_2 nominalmente pura.

4.6 - Características I(t) e I(V) para cristais de HgI_2 e PbI_2 e PbI_2:TlI

Para a realização das medidas de decaimento da corrente no escuro com o tempo, os cristais de HgI_2 e PbI_2 foram clivados utilizando-se um bisturi e passaram por um processo de ataque químico, com solução de 1,25g de KI (HgI_2) e NaI (PbI_2) e 25ml de água destilada, para a redução de imperfeições introduzidas na superfície da amostra pelo processo de clivagem. Em seguida as amostras foram preparadas para a deposição dos contatos por evaporação térmica de paládio em ambas as faces da amostra. Os eletrodos foram preparados com fio de paládio de 25 μm de diâmetro e fixados com uma solução a base de carbono (aquadag) e protegidos com tintura acrílica (humiseal). Os diâmetros dos contatos variaram de 1 a 5 mm. Dois tipos diferentes de contatos foram utilizados nas amostras de PbI_2 comum e com anel de guarda (figura 33 e 34). Para os cristais de HgI_2 usamos somente o tipo de contato comum, devido a pequena dimensão da amostra.

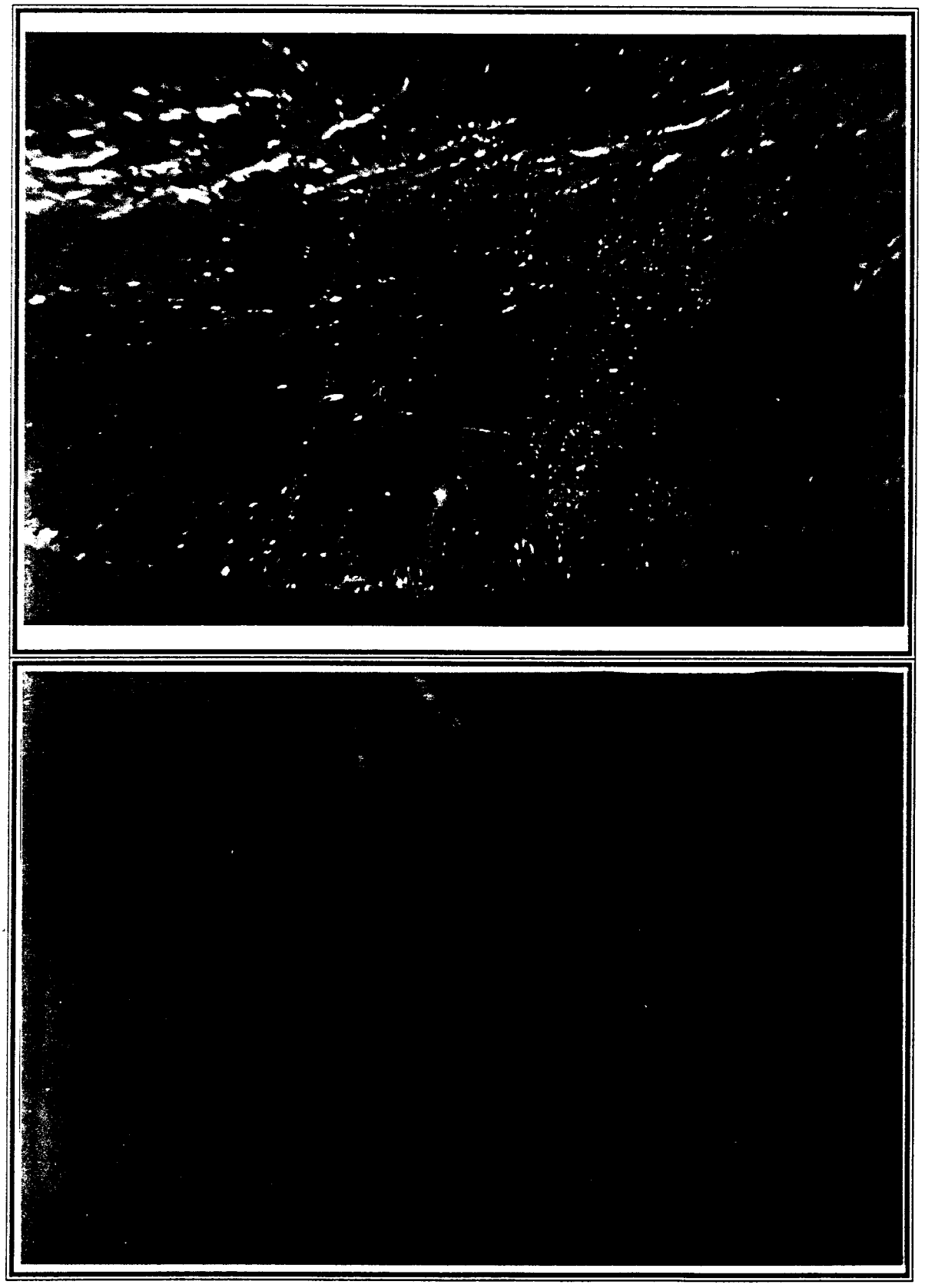

Figura 33 - Contatos comum nas amostras de (a) PbI_2, (b) HgI_2.

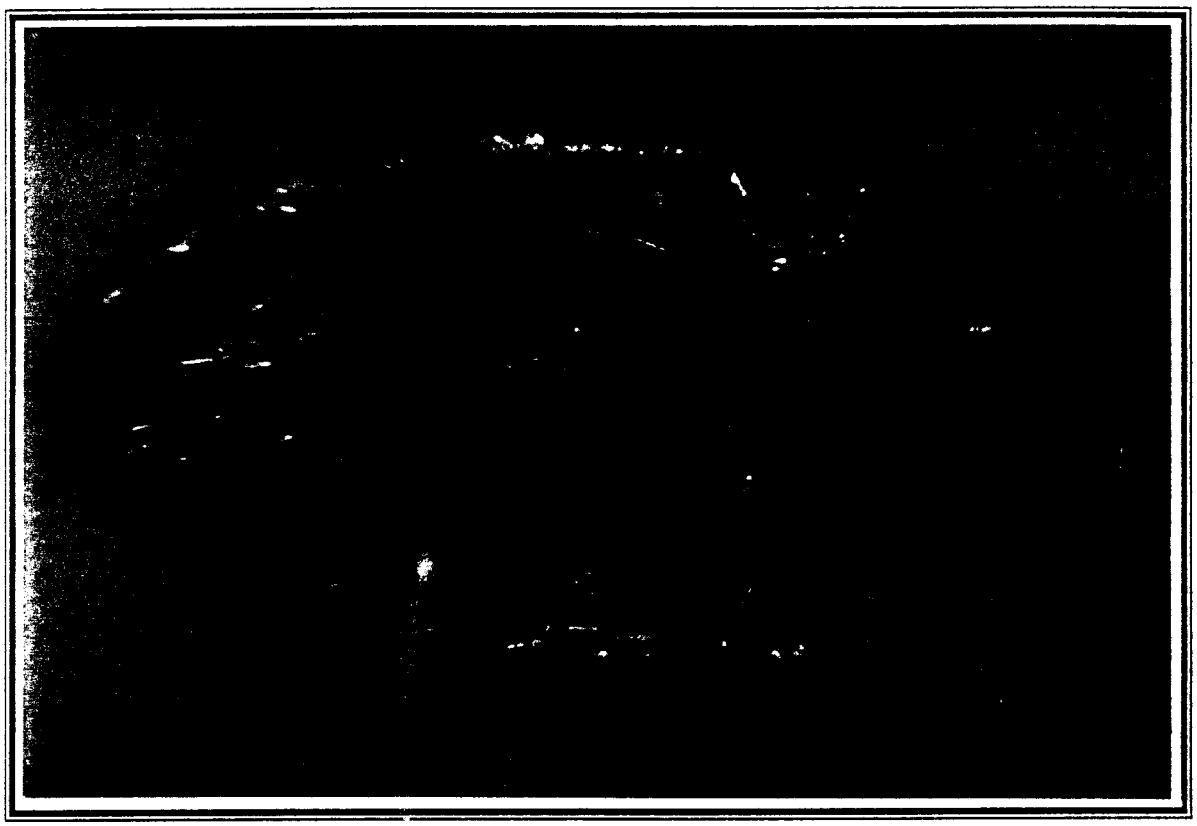

Figura 34 – Contato com anel de guarda para amostras de PbI_2.

As medidas de decaimento da corrente com o tempo foram realizadas utilizando uma fonte de tensão Keithey-182 e um eletrômetro Keithey – 610, como amperímetro. O tempo de aquisição para cada amostra foi de aproximadamente 200 minutos. Com uso do anel de guarda nas amostras de iodeto de chumbo conseguimos reduzir a corrente de fuga e o tempo de estabilização, como mostra a tabela 7.

Tabela 7 - Contatos comum e com anel de guarda.

Amostra A1 contato comum		
Tensão (V)	*Corrente (pA)*	*Tempo (minutos)*
5	4.2	66
20	26	36
Amostra A1 contato com anel de Guarda		
5	1.5	18
20	12	15

Assumindo o modelo de Micocci et al. [21], capítulo 2, determinamos o tempo de desarmadilhamento e os níveis de energia das armadilhas no iodeto de mercúrio. Uma tensão de 400V foi aplicada na amostra: A corrente no escuro medida em função do tempo está mostrada na figura 35 (a). O tempo de desarmadilhamento foi determinado pela mudança de inclinação da curva. Os níveis de energia das armadilhas, à temperatura ambiente, foram determinados como sendo de E_1 = 0,72 eV e E_2 = 0,80 eV, onde assumimos que $N_c = 6 \times 10^{24}$ m^{-3} e $\sigma_t = 2 \times 10^{-15}$ cm^2, dados por Mellet e Friant [37]. Os respectivos tempos de desarmadilhamento determinados foram de τ_d = 4.2 e τ_d = 110 segundos, figura 35. Estes valores de energia referem-se à ativação das armadilhas, que podem estar presentes no cristal devido a defeitos na estrutura e/ou a presença de impurezas.

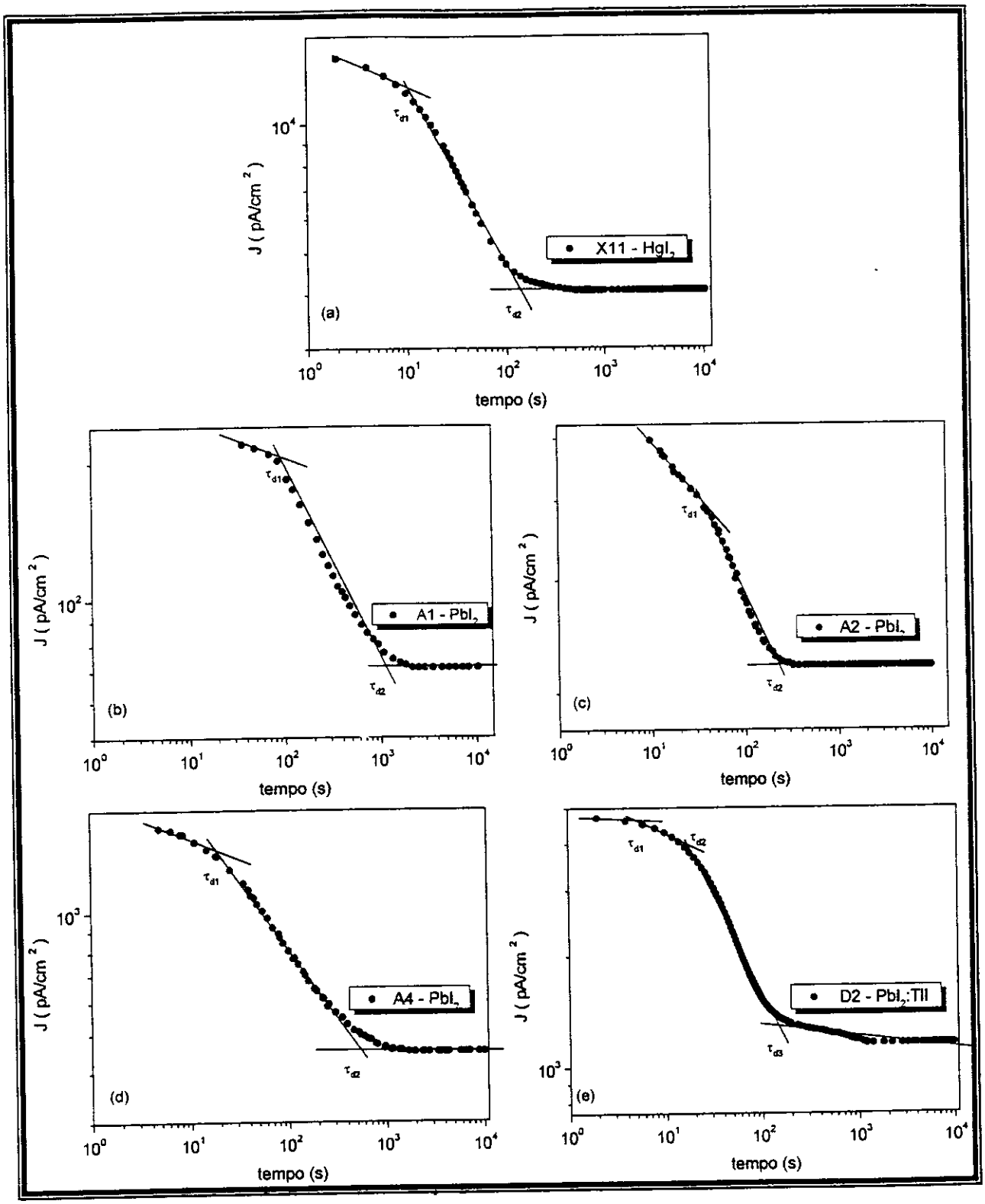

Figura 35 - Decaimento da corrente com o tempo para os cristais de HgI_2 (a), para os cristais de PbI_2 puro (A1, A2, A4) e dopado (D2).

O tipo de contato foi determinado como descrito no capítulo 3, graficando log J x $E^{1/2}$ e utilizando a equação 3.5 do capítulo 3. Observamos somente a região CD, figura 36, ou seja, a região na qual os detetores geralmente são utilizados. Nossas amostras apresentaram contatos de caráter bloqueante com $\gamma = 10$.

Nossos resultados para o cristal de HgI_2 estão de acordo com os de Mellet e Friant [37], ou seja, dois níveis de energia de armadilhamento, $E_1 = 0{,}72$ eV e $E_2 = 0{,}80$ eV, e tempos de desarmadilhamento de $\tau_{d1} = 40$ e $\tau_{d2} = 110$ segundos, respectivamente. Todas as amostras estudadas por estes autores apresentaram contatos bloqueantes.

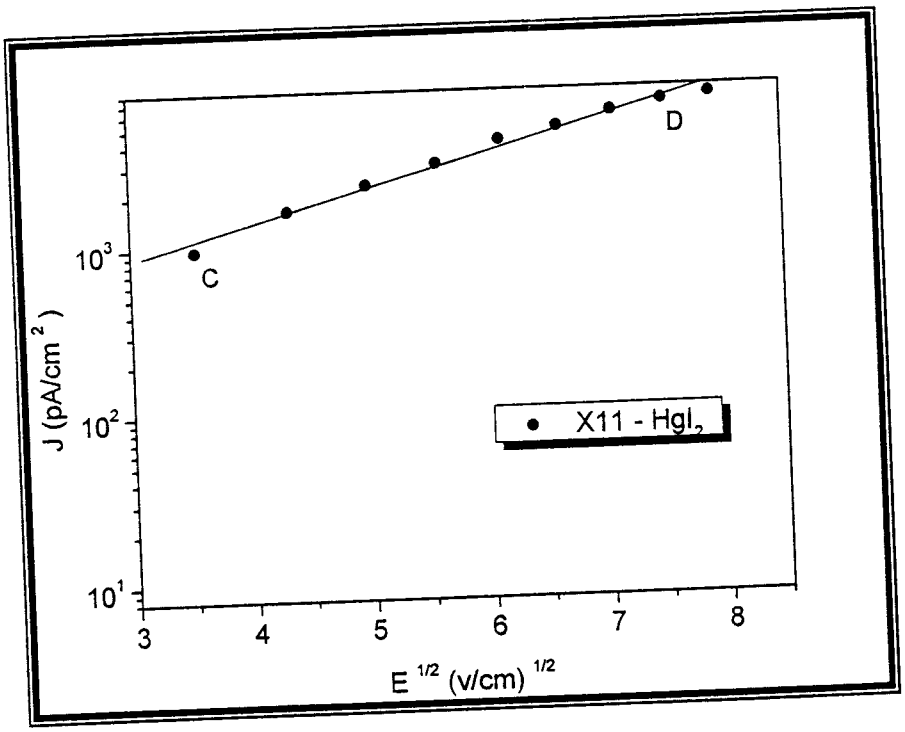

Figura 36 - logJ X $E^{1/2}$ para amostra do cristal HgI_2.

Na figura 35 (b, c, d e e) apresentamos também os resultados do decaimento da corrente elétrica no tempo. Usando a mesma metodologia do cristal de HgI_2, determinamos o tempo de desarmadilhamento e calculamos os níveis deenergia das

armadilhas presentes em nossos cristais de PbI_2 (tabela 8), assumindo Nc = 2.89 x 10^{25} m^{-3} e σ_t = 3 x 10^{-17} cm^2, dados por Blasi et al. [39]. Determinamos quatro níveis de energia armadilhamento, os quais são 0,66 eV, 0.68 eV, 0,72 eV e 0.76 eV. Podemos associar a presença destes níveis a defeitos estruturais na rede cristalina do PbI_2, que foram introduzidos durante o crescimento ou através do processo de clivagem, e à presença de impurezas presentes no material de partida.

Com relação as medidas I(V) (figura 37 e tabela 9) podemos dizer que todas as amostras apresentaram contatos de caráter bloqueante (tabela 8), seguindo ainda o modelo proposto por Mellet e Friant [37] . As amostras em que utilizamos o iodeto de tálio como dopante foram as que apresentaram as piores propriedades elétricas, ou seja, a tensão aplicada não pode exceder a 12V, devido a uma limitação de corrente do aparelho (100 pA para o pré-amplificador). Além disso, essas amostras apresentaram mais baixa resistividade aparente e alta densidade de corrente. Quanto ao iodeto de chumbo nominalmente puro os melhores resultados apresentados foram obtidos com as amostras A1, A2 e A4 (mais alta tensão aplicada, maior resistividade aparente e menor densidade de corrente).

Através das medidas de decaimento da corrente elétrica com o tempo (figuras 35 e 36), determinamos também os valores da resistividade no escuro para os cristais de HgI_2 e PbI_2 (tabelas 9 e 10).

Tabela 8 - Tabela de resultados com dos tempos de desarmadilhamento, níveis de armadilhas e o número que caracteriza o contato para as amostras de PbI_2 puro e dopado.

Amostra	τ_d *(segundos)*	E_t *(eV)*	γ *(número que carateriza o contato)*
A1	39 1790	0.68 0.78	107
A1b	70 927	0.69 0.76	114
A2	31 327	0.68 0.74	177
A3	132 664	0.72 0.76	110
A4	22 636	0.66 0.76	3.02
D2	6 21 139	0.62 0.66 0.72	100

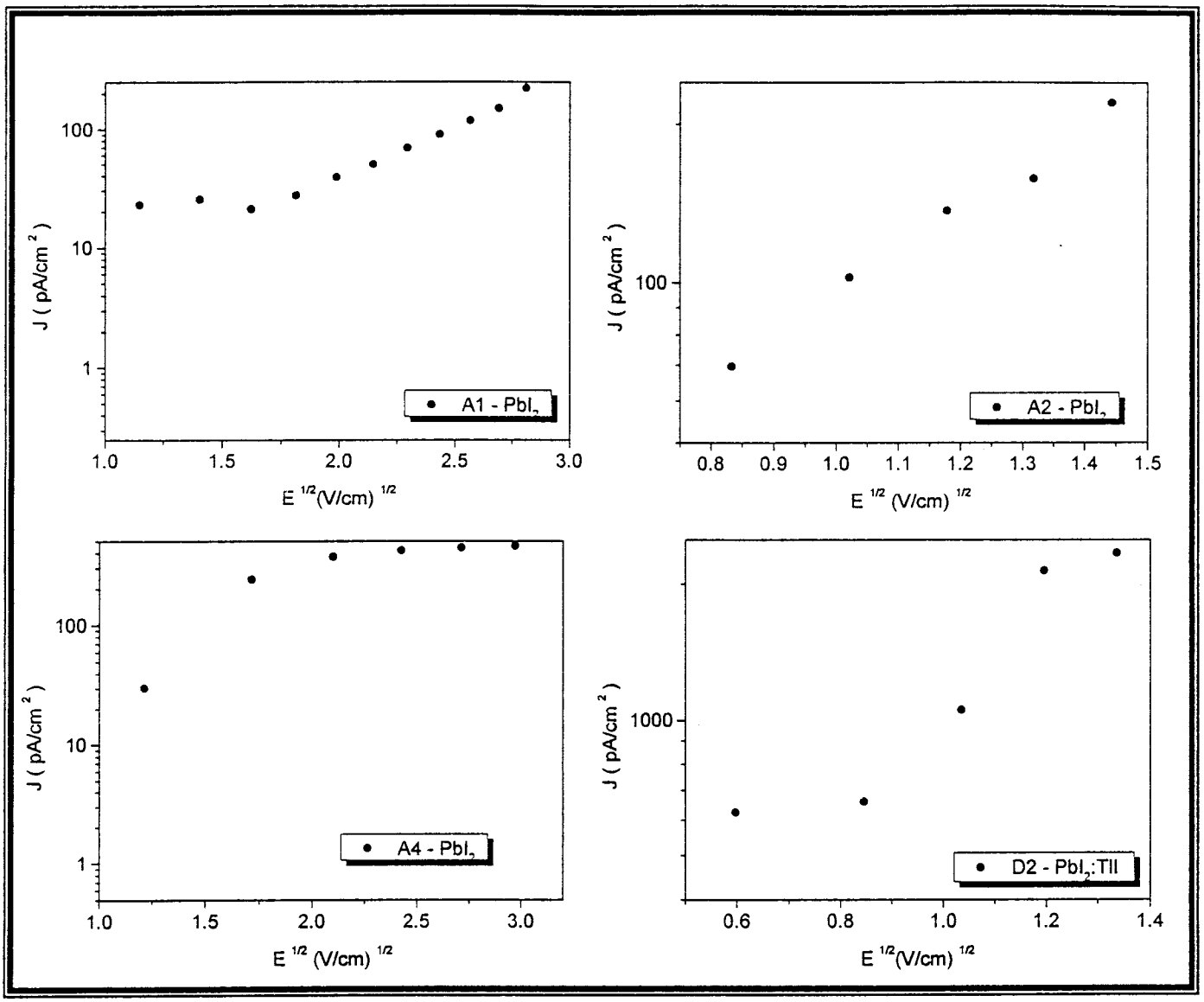

Figura 37 - logJ X $E^{1/2}$, para amostras de PbI_2 nominalmente puro e dopado usados para a determinação do tipo de contato.

Tabela 9 - Características I(t) e I(V) para as amostras de PbI_2 nominalmente puras e dopadas.

Amostra	Contato	Tensão aplicada (V)	Tempo de estabilização (min)	Densidade de Corrente J(pA/cm^2)	Resistividade ρ (Ω.cm)
A1b	Anel de guarda	30	48	1942	1×10^{11}
A1	Comum	20	70	65	1×10^{12}
A2b	Anel de guarda	10	50	223	3×10^{11}
A2	Anel de guarda	15	50	76	1×10^{12}
A3	Comum	20	60	260	4×10^{11}
A4	Anel de guarda	30	48	458	3×10^{11}
A4b	Anel de guarda	12	50	80	2×10^{12}
A5	Anel de guarda	10	50	6656	1.2×10^{10}
D1	Anel de guarda	2	50	1239	3.5×10^{9}
D2	Anel de guarda	12	60	1087	1×10^{10}
D2b	Anel de guarda	3.9	60	1372	5.1×10^{9}

Tabela 10 - Características I(t) e I(V) para amostras de HgI_2.

Amostra	Contato	t (estabilização) minutos.	Voltagem(V)	J (pA/cm^2)	ρ (Ω.cm)
X11	comum	10	400	384	2.1×10^{13}
X12	Comum	5	500	183	3.3×10^{13}
X2	Comum	20	400	626	1.1×10^{13}

X11 e X12 são amostras do mesmo cristal porém de diferentes grãos.

4.7 - Análise dos cristais de HgI_2 e PbI_2 e PbI_2:TlI como detetores

Os espectros das fontes radioativas obtidos com cristais de HgI_2 crescidos pelo método de PVT podem ser vistos nas figura 38 e 39. Temos os espectros das amostras X11 e X12, evidenciando o efeito de polarização do detetor. Após 8 e 6 minutos, para as amostras X11 e X12 respectivamente, os espectros obtidos com a fonte de ^{55}Fe desaparecem rapidamente na borda de Compton, isto indica a rápida polarização do detetor. Na amostra X2 não foi observado espectro com a fonte de ^{55}Fe. Com a fonte de ^{241}Am os espectros observados em nossas amostras corresponderam à radiação de fundo (figuras 40 e 41). Com relação às características I(V), I(t) e os espectros realizados para o HgI_2 podemos dizer que a amostra X12 tem melhores propriedades elétricas e espectrométricas do que X1 e X2, pois suporta maior tensão elétrica, tem menor densidade de corrente, maior resistividade aparente e permite observar o espectro da fonte de ^{55}Fe. Ainda assim, não apresentou qualidade cristalina necessária para operar como detetor de radiação.

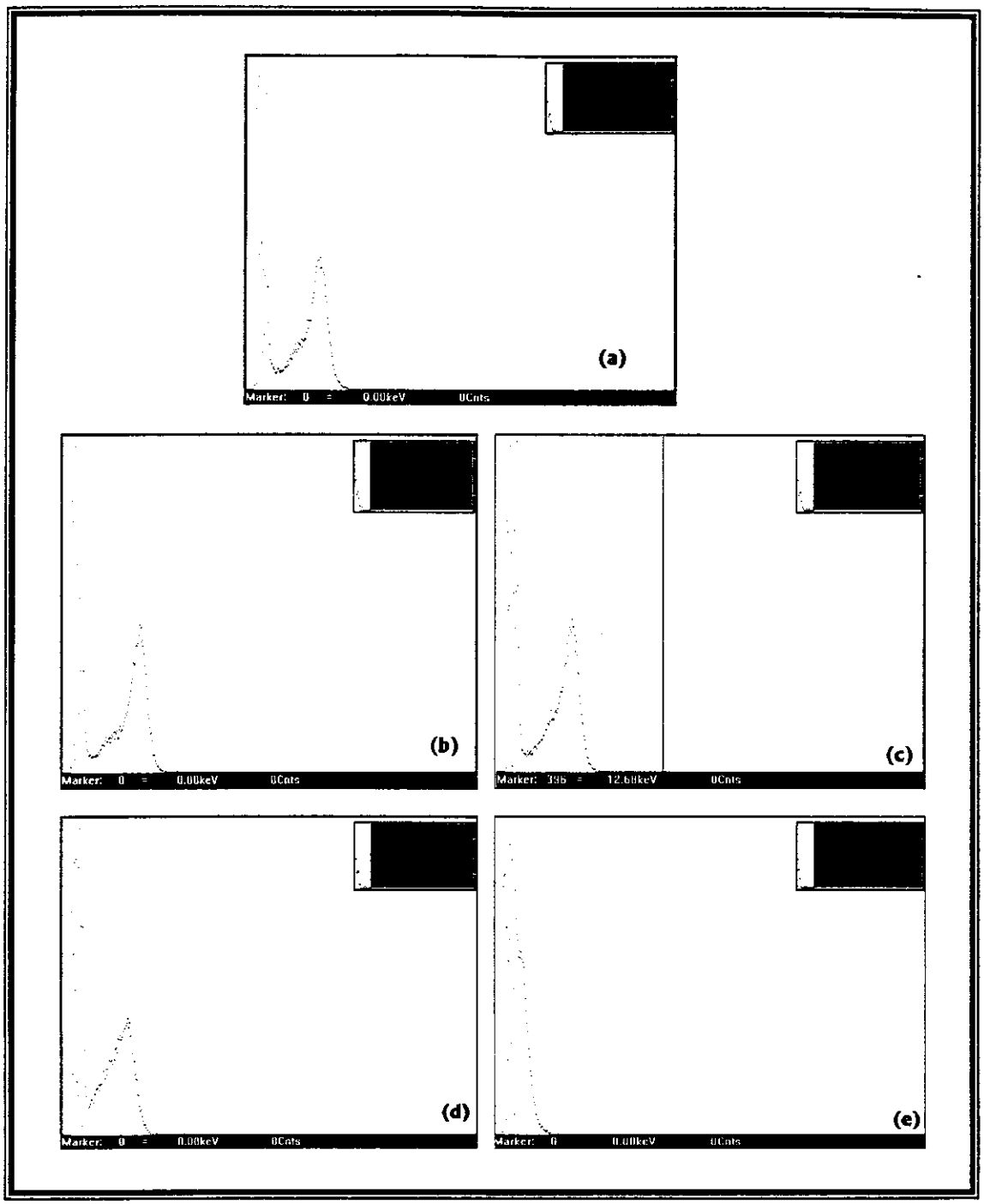

Figura 38 – Espectros da fonte ^{55}Fe utilizando a amostra X11 (HgI_2) mostrando a rápida polarização do detetor. (a) – espectro com o tempo inicial de zero minutos, (b) após 2 minutos, (c) 4 minutos, (d) 6 minutos, (e) 8 minutos.

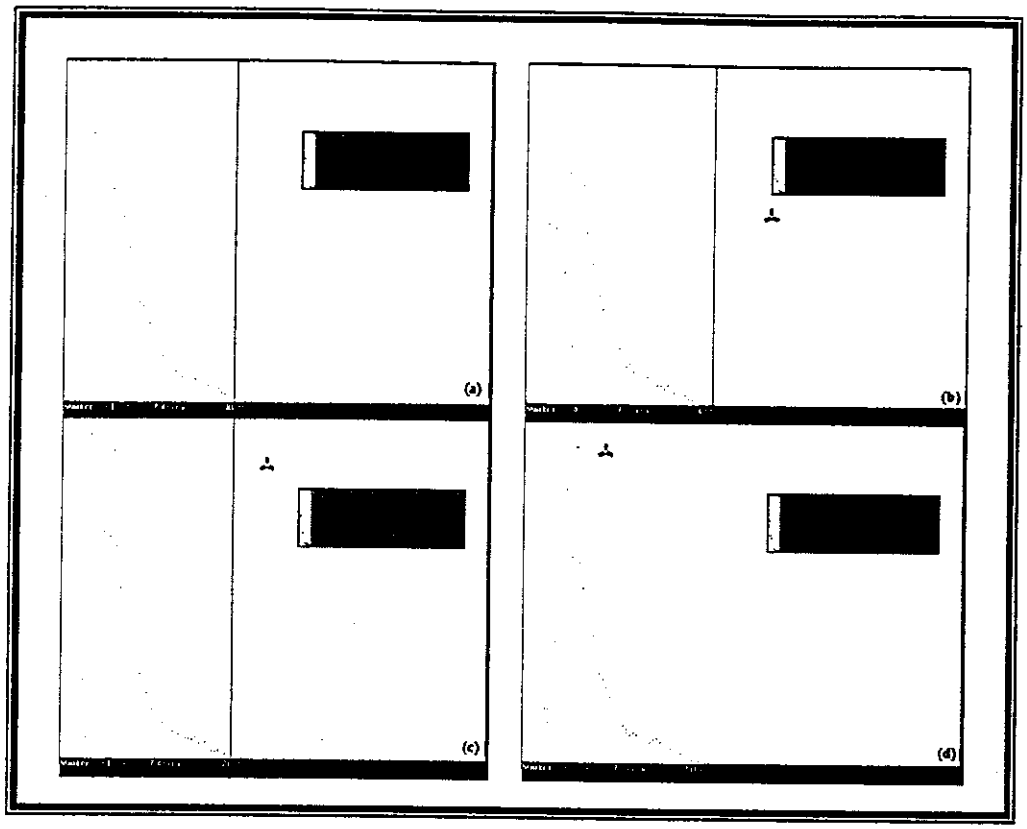

Figura 39 - Espectros da fonte de ^{55}Fe utilizando a amostra X12 (HgI_2) mostrando a polarização do detetor. (a) - espectro com o tempo de medida inicial de zero minutos, (b) - após 2 minutos, (c) - com 4 minutos e (d) - 6 minutos.

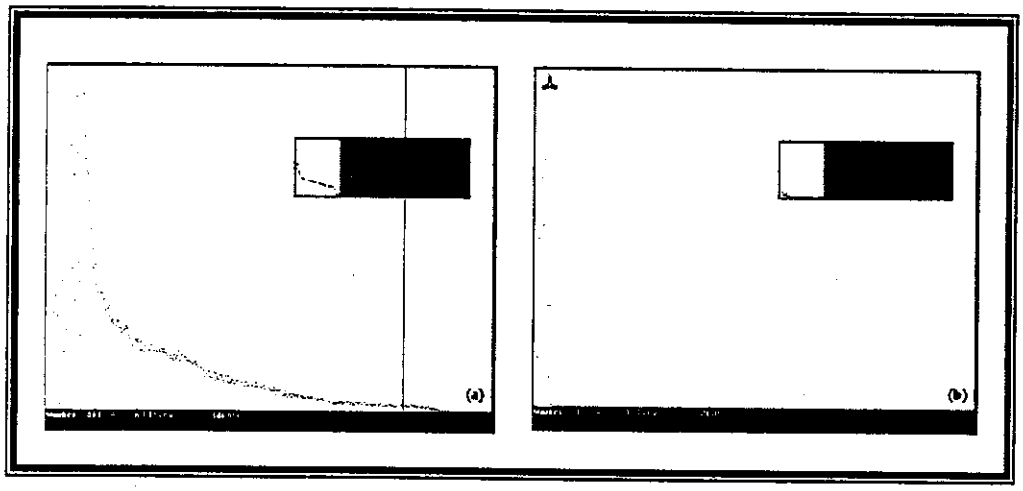

Figura 40 - Espectro da fonte de ^{241}Am para amostra X12 (HgI_2), mostrando a radiação de fundo.

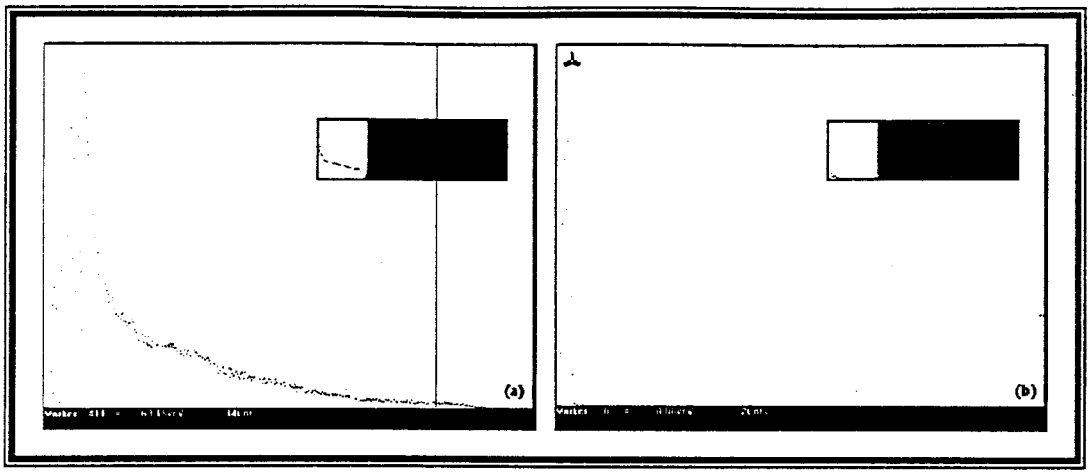

Figura 41 - Espectro da amostra X2 (HgI_2) usando uma fonte de ^{241}Am; radiação de fundo somente.

Com relação aos testes com cristais de iodeto de chumbo como detetores nenhum espectro foi obtido, ou seja, o material não apresentava pureza e qualidade cristalina adequada para operar como detetor de radiação ionizante, mesmo apresentando boa qualidade cristalina, comprovada pelas medidas de difração de raios-X e fotoluminescência.

CAPÍTULO 5 – Conclusões

Neste trabalho preparamos cristais de iodeto de chumbo nominalmente puros e dopados com iodeto de tálio nas concentrações nominais de 1000 ppm, 5000 ppm e 10000 ppm utilizando a técnica de Bridgman como método de purificação (recristalização) e crescimento. Realizamos o estudo de suas propriedades ópticas, elétricas e o testes destes cristais como detetores de radiação ionizante. O iodeto de mercúrio crescido pelo método *"Physical Vapour Transport"* (PVT) foi utilizado por nós como material padrão nas medidas de propriedade elétrica e detetores.

Os resultados de difração de raios-X para os cristais de PbI_2 puro mostraram difratogramas em concordância com o padrão cristalino apresentado pelo JCPDS. Os difratogramas dos cristais de PbI_2:TlI mostraram que a introdução de impurezas interferem na qualidade do cristal, de acordo com resultados apresentados na literatura. Os valores da largura da banda proibida dos materiais nominalmente puros (2.30 ± 0.02 eV) determinados por absorção óptica foram similares aos da literatura.

Os resultados de fotoluminescência do cristal de PbI_2 nominalmente puro, recristalizado por quatro vezes provocou, um rearranjo dos átomos na estrutura cristalina

do PbI_2, evidenciando a coexistência dos politipos 2H e 4H. Para os cristais de PbI_2:TlI observamos que a incorporação do iodeto de tálio nos cristais provocou a transição do politipo 2H para o 4H. Ainda observamos que a intensidade da banda de fotoluminescência associada a defeitos na rede em relação à banda de excitons revelou que várias recristalizações e a dopagem com TlI diminui a qualidade cristalina dos cristais.

A resistividade no escuro, à temperatura ambiente, para os nossos cristais foi de 10^{11} e 10^{12} Ω.cm para o PbI_2 puro e de 10^{13} Ω.cm para o HgI_2 nominalmente puro. Esses resultados estão de acordo com os apresentados na literatura. Ainda determinamos as energias de ativação das armadilhas presentes nos cristais de PbI_2 puros e dopados (0,66 eV, 0,68 eV, 0,72 eV e 076 eV) e para o HgI_2 (0.72 eV e 0.80 eV) que também estão de acordo com os melhores valores da literatura. Todas as amostras apresentaram contatos de caráter bloqueante. Os cristais de iodeto de chumbo puro e dopados com iodeto de tálio não apresentaram propriedades elétricas adequadas para ser usado como detetor.

Os cristais de iodeto de mercúrio quando testados como detetores radiação ionizante, para o ^{55}Fe, apresentaram espectros por pequenos intervalos de tempo, sendo rapidamente polarizado. Isto indica que o cristal não apresentava qualidade suficiente para uso em detetores. Já com os cristais de iodeto de chumbo não obtivemos nenhum espectro. Podemos associar a pureza dos cristal e a influência dos contatos elétricos (eletrodos) como os responsáveis pela não detecção de nossos cristais.

Sugestões para trabalhos futuros

Como uma forma de melhorar as propriedades elétricas de interesse destes cristais para a aplicação em detetores sugerimos uma melhor purificação do material de partida. Para se obter um cristal com plano de clivagem perpendicular ao eixo de crescimento poderia ser modificado o formato do cadinho, como sugerido por Zhang et al. [19]. A análise de concentração de impurezas presentes nos cristais de iodeto de chumbo é de grande importância, pois através destas medidas podemos fazer a correlação entre as impurezas e o funcionamento do detetor.

Referências

[1]. Knoll, G.F. - "Radiation Detection and Measuserement"- John Wiley & Sons, New York, 1979.

[2]. Manoel, E.R. – Dissertação de Mestrado – IFSC – USP, 1997.

[3]. Lund, J.C.; Shah, K.S.; Squillante, M.R.; Moy, L.P.; Sinclair, F.; Eentine, F. - Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research, vol. A283, pg. 299-302, 1989.

[4]. Lund, J.C.; Shah, K.S.; Olschner, F.; Zhang, J.; Moy, L.; Medrick, S.; Squillante, M.R. – Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research, vol.A380, pg. 165-167, 1992.

[5]. Shah, K.S.; Olschner,F.; Moy,L.P.; Bennett, P.; Misra, M.; Zhang, J.; Squillante, M.R.; Lund, J.C.– Nuclerar Instr. and Methods in Phys. Research, vol. A380, pg. 266-270,1996.

[6]. Roth, S.; Willig, W.R. – Applied Phys. Letters, vol. 18, n. 8, pg. 328-330, 1971.

[7]. Manfredotti, C.; Murri, R.; Quirini, A.; Vasanelli, L. – IEEE Trans. on Nuclear Sci.,vol. ns-24, n. 1, pg. 126-128, 1977.

[8]. Lund, J.C.; Olschner, F.; Burger, A. – Semiconductors and semimetals, vol.43, pg. 447, 1996.

[9]. Andreeta, J.P. – Crescimento de Cristais : Uma Abordagem Fenomenológica, pg. 109, 1996.

[10]. Chaudhary, S.K.; Trigunayat, G.C. – Journal of Crys. Growth, vol. 62, pg. 398-400, 1983.

[11]. Eckstein, J.; Erler, B.; Benz, K.w. – Mat. Res. Bull., vol. 27, pg. 537-544, 1992.

[12]. Negli, S,; Chadha, G.K.; Trigunayat, G.C. – Journal of Crys. Growth, vol.79, pg. 522-526, 1996.

[13]. Deich, V.; Roth, M. – Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research, vol. A380, pg. 169-172, 1996.

[14]. Forty, A. J. – Z. Krisstallogr., pg.787, 1960.

[15]. Agrawal, V.K.; Chadha, G.K.; Trigunayat, G.C. – Acta Cryst. vol. A26, pg. 140-145, 1970.

[16]. Minagawa, T. – Acta Cryst. vol. A31, pg. 823-824, 1975.

[17]. Levy, F.; Mercier, A.; Voitchovsky, P. – Solid State Communications, vol. 15, pg. 819-822, 1974.

[18]. Blonskii, I.V.; Gorban, I.S.; Gubanov, V.A.; Poperenko, L.V.; Strashnikova,M.I.– Sov. Phys. Solid State, vol. 15, n. 12, pg.2439-2441, 1974.

[19]. Zhang, J.; Shah, K.S.; Olschner, F.; Lund, J.C.; Moy, L.P.; Daley, K.; Cirignano, L.; Squillante, M.R. – Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research, vol A322, pg. 499-503, 1992.

[20]. George, M.A.; Azoulay, M.; Jayatirtha, H.N.; Biao, Y.; Burger, A.; Collins, W.E.; Silberman, E. – Journal of Crys. Growth, vol. 137, pg. 299-303, 1994.

[21]. Micocci, G.; Rizzo, A.; Zuanni, F. – Phys. Stat. Sol.(a), vol. 80, pg. 263-267, 1983.

[22].Veissid, N.; An, C. Y.; Silva, A. F.- Revista de Física Aplicada e Instrumentação, vol. 11, n. 4, dezembro, 1996.

[23]. Silva, A.F.; Veissid, N.; An, C.Y.; Souza, J.C.; Silva, A.V.B.; Faria, P.C.; Cruz, M.T.F. – J. Appl. Phys., vol. 78, pg. 5822, 1995.

[24]. Shoji, T.; Ohba, K.; Hiratate, Y. – IEEE Trans. on Nuclear Sci., vol. 42, n. 4, pg. 659-661, 1995.

[25]. Shoji, T.; Sakamoto, K.;Ohba, K.; Suehiro, T.; Hiratate, Y. – IEEE Trans. on Nuclear Sci., vol. 44, n. 3, pg. 451-453, 1997.

[26]. Shoji, T.; Hitomi, K.; Tiba, T.; Suehiro, T.; Hiratate, Y. – IEEE Trans. on Nuclear Sci., vol. 45, n. 3, pg. 581-584, 1998.

[27]. Palosz, B. – Phys. Stat. Sol.(a), vol. 80, pg. 11-41, 1983.

[28]. Doni, E.; Grosso, G.; Harbeke, G.; Meier, E.; Tosatti. – Phys. Stat. Sol.(b), vol. 68, pg. 569-574, 1975.

[29]. Minder, R.; Ottaviani, G.; Canali, C. – Journal Phys. Chem. Solids, vol. 37, pg. 417-424, 1976.

[30]. Lima, C.J. – Dissertação de Mestrado – IFQSC – USP, 1990.

[31]. Bagnato, V.S. – Métodos Experimentais, I – SCM – 707, 1996.

[32]. Seeger, K. – Semiconductor Physics – Springer – Velarg / Wien – 1973.

[33]. Blatt, F. J. – Physics of Eletronic Conduction in Solids – Mcgraw – Hill., cap. 8, pg 277, 1968.

[34]. Shalímova, K.V. – Fisica delos Semiconductores – Mir, cap. 10, pg 268, 1975.

[35]. Mielnz, K.D. - Optical Radiation Measurements vol. 3.; Measurement of Photoluminescencia, Academic Press, Inc., 1982.

[36]. Willians, R. – Física dos Isolantes, Departamento de Física, Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 1975.

[37]. Mellet, J.; Friant,A. – Nuclear Instr. and Methods in Phys. Research, vol. A283, Pg. 199-207, 1989.

[38]. Custódio, M.C.C. – Tese de Doutoramento – IF – USP, 1997.

[39]. Blasi, C.; Galassini, S.; Manfredotti, C.; Micocci,G.; Ruggiero, L.; Tepore, A. – Solid State Communications, vol. 25, pg. 149-153, 1978.