

DESENVOLVIMENTO DO DETECTOR SEMICONDUTOR DE IODETO DE CHUMBO

Icimone Braga de Oliveira, Maria José A. Armelin e Margarida Mizue Hamada
ibolivei@net.ipen.br marmelin@net.ipen.br mmhamada@net.ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05508-900, São Paulo, Brasil

RESUMO

O cristal de PbI_2 é citado como um dos detectores semicondutores mais adequado para ser utilizado à temperatura ambiente. É um semicondutor com banda de energia proibida relativamente larga e alto número atômico. A obtenção deste cristal consiste inicialmente da purificação do sal por meio de refinamento zonal, preparado em ampolas de quartzo, e do crescimento do cristal pelo método de Bridgman. O domínio da metodologia adequada para obter cristais de alta pureza, contendo baixo número de defeitos e sua caracterização físico-química são pré-requisitos essenciais para a produção de detectores de radiação de boa qualidade.

O presente trabalho descreve os métodos de purificação e crescimento de monocristais de iodeto de chumbo para obtê-los com características adequadas para sua aplicação como detectores de radiação.

I. INTRODUÇÃO

Os cristais com propriedades semicondutoras são estudados como sensores de radiação desde 1945^[1]. A partir das excelentes características espectrométricas de radiação encontradas nos detectores semicondutores de Si e Ge de alta pureza, o desenvolvimento de cristais semicondutores para utilização como detectores de radiação vem sendo estimulado^[1,2]. No entanto, devido a necessidade destes detectores operarem sobre refrigeração, dificultam sua minituarização e introdução nas configurações eletrônicas modernas^[3]. Nas literaturas recentes, observa-se o crescente interesse no desenvolvimento de cristais semicondutores com desempenho semelhante ao Si e Ge mas operando à temperatura ambiente.

Os semicondutores adequados para operarem à temperatura ambiente são aqueles que possuem a energia de banda proibida larga (1,35 a 2,55 eV)^[4-10]. Outros fatores como as dificuldades em crescimento do cristal, manuseio e custo também deve ser levado em conta na escolha do semicondutor.

O cristal de iodeto de chumbo é um semicondutor com alto número atômico ($Z_{\text{Pb}}=82$ e $Z_{\text{I}}=53$) e banda de energia proibida larga (2,55 eV)^[4-12]. Esta última

característica implica na redução da corrente de fuga gerada termalmente e assim, baixo ruído eletrônico no detector^[11]. Cristaliza em uma estrutura hexagonal (tipo MX_2), em camadas de Pb e I na direção perpendicular ao eixo cristalográfico c ^[7], com uma densidade de massa de 6,2 g/cm³^[9]. Apresenta alta resistividade ($10^{13} \Omega\text{cm}$), boa estabilidade e transporte de cargas^[10]. Devido a estas propriedades o PbI_2 é considerado como um dos semicondutores mais promissores para serem utilizados como detector de radiação X e gama de baixa energia, com alta resolução energética, à temperatura ambiente^[4,5,10,12].

PbI_2 vem sendo comparado ao detector semicondutor do estado sólido mais bem conhecido, HgI_2 . Entretanto, o PbI_2 apresenta duas importantes vantagens que o tornam mais atrativo: tem uma baixa pressão de vapor (10^{-1} Torr em seu ponto de fusão) e por consequência melhor estabilidade como detector^[4], não sofre transição de fase estrutural entre seu ponto de fusão e à temperatura ambiente^[11] e técnicas mais simples para crescimento do cristal, do que o HgI_2 .

Para fabricação do detector a partir do sal de iodeto de chumbo é essencial dominar a metodologia dos processos de purificação e crescimento destes cristais^[4]. Para avaliar a eficiência de purificação, pela redução de impurezas presentes nos sais e cristais de PbI_2 , uma das

técnicas utilizadas é a análise por ativação neutrônica. Esta técnica por ativação neutrônica é amplamente conhecida como um método de alta sensibilidade para a detecção e determinação de elementos presentes em quantidade traços^[13,14]. Este método consiste basicamente na produção de radionuclídeos artificiais a partir de elementos estáveis, por meio da irradiação com feixe de nêutrons, para análise qualitativa e quantitativa, pela medida das radiações emitidas pelos radionuclídeos formados⁽¹³⁾.

Neste trabalho descreve-se a metodologia de purificação e crescimento dos cristais de PbI_2 pelas técnicas de refinamento zonal e Bridgman, a avaliação da eficiência de purificação do cristal por meio da análise por ativação de nêutrons e sua caracterização óptica e elétrica.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sucesso do crescimento de monocristais de iodeto de chumbo de alta qualidade, para sua aplicação como detectores de radiação ionizante, é fortemente dependente da qualidade de purificação do material de partida^[8-11].

Os parâmetros mais importantes envolvidos na purificação e crescimento são:

- 1) a limpeza dos materiais,
- 2) a configuração geométrica e o material do cadinho,
- 3) o perfil de temperatura dos fornos,
- 4) as velocidades de purificação e crescimento.

A matéria-prima utilizada foi o sal de PbI_2 proveniente da Aldrich, com graus de pureza 99,0% e 99,999%. Os cadinhos utilizados foram tubos de quartzo previamente submetidos a processos de limpeza química. Os tubos de 10mm de diâmetro interno e 300mm de comprimento foram preenchidos com sal, evacuados à uma pressão de 10^{-6} mbar e selados para subsequente purificação.

As experiências de purificação estão sendo realizadas em dois sistemas de fusão por zona: (1) o método de Bridgman “repetido”, proposto por Shoji^[5] e (2) refinamento zonal. Nestes processos a temperatura de fusão foi mantida em 550°C.

A purificação dos cristais de PbI_2 efetuada por Bridgman “repetido” consiste na fusão do sal para obtenção de um lingote utilizando um forno vertical de duas zonas (quente e fria). O tubo de quartzo, fixo a um motor de corrente contínua, é baixado a uma velocidade de 1 a 2mm/h através das zonas. Após eliminação da região final do lingote, que apresenta maior quantidade de impurezas segregadas, o lingote restante é fundido no aparato de Bridgman novamente. Este processo foi repetido até 3 vezes e, conseqüentemente, o material sofreu processo de fusão e cristalização 4 vezes para a obtenção do cristal.

Para a purificação pela técnica de refinamento zonal foi utilizado um forno de uma única zona acoplado a um sistema de suporte e translação, construído em nossos laboratórios, conforme Figura 1. O sistema desenvolvido

permite o deslocamento horizontal do forno durante a purificação do sal a uma velocidade controlada. A faixa de operação da velocidade do forno pode variar de 0,1cm/h à 3600cm/h. Neste trabalho a velocidade utilizada foi de 10cm/h.

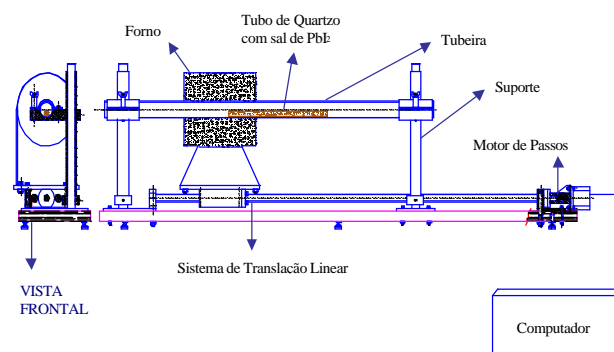


Figura 1. Esquema do Forno de Refinamento Zonal

Para o crescimento do monocristal é empregada a técnica de Bridgman. O tubo de quartzo (10mm de diâmetro interno e 150mm de comprimento) selado contendo a parte mais pura, do material purificado previamente, é posicionado na zona quente do forno, e fundido à temperatura de 550°C. Os parâmetros de velocidade e abaixamento do tubo são idênticos ao da purificação por Bridgman “repetido”, devido ser utilizado o mesmo forno para estes dois processos.

A partir do sal de PbI_2 com graus de pureza de 99,0% e 99,999% e também dos lingotes purificados por refinamento zonal e Bridgman “repetido” foram realizadas análises para avaliação da eficiência de purificação, pela diminuição de impurezas presentes no material, e medidas preliminares para sua caracterização como detector.

Para identificação e determinação do teor de diversas impurezas presentes foi utilizada a técnica de análise por ativação neutrônica. Amostras, da ordem de 200mg, de cristais ou lingotes macerados na forma de pó foram irradiadas no Reator Nuclear IEA01 do IPEN. Dois tipos de irradiação foram feitas no reator, sob fluxo de nêutrons térmicos que variou de 10^{11} a 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹. Para quantificação dos elementos traços foram introduzidos, juntamente com as amostras, os padrões sintéticos com teor de massa conhecido dos elementos presentes nas amostras^[14].

As medidas das radiações gama foram realizadas utilizando um equipamento (modelo GX2020) acoplado a um detector de Ge hiperpuro (modelo 1510), com processador de sinal e sistema MCA 100, todos da Canberra.

Para a fabricação do detector, o procedimento consistiu na deposição de fios de platina em fatias do cristal, purificado pelo método de Bridgman “repetido” e clivado perpendicular ao eixo “c”. Foi utilizado contactos de baixa resistência para minimizar o ruído eletrônico^[4].

Em uma das fatias foi aplicado contactos de prata nos dois lados. O mesmo foi feito com contactos de grafite. Na terceira fatia foi aplicado contacto de prata de um lado e grafite no lado oposto. As características elétricas foram avaliadas pelas medidas de resistência, utilizando um multímetro digital (DM 25-Beckman Indl.) à temperatura ambiente.

O teste do cristal como detector de radiação ionizante foi realizado utilizando a eletrônica nuclear convencional. O pré-amplificador foi desenvolvido pelo grupo de Detectores de Radiação do IPEN/CNEN-SP, usando um amplificador operacional CS AMP-2 Soshin 9101 (Japão) com intuito de obter um pré-amplificador sensível à carga de baixo ruído. Para esta caracterização foi utilizado o cristal com contactos de prata e grafite, aplicados nos lados opostos do semiconductor. Este cristal foi testado a fim de produzir espectros de medidas de alturas de pulso, usando fontes de raios-X de energias variando de 5,9keV à 100keV.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra o aspecto do cristal de PbI_2 , a partir de um sal de 99,0%, que passou pelo método de purificação por Bridgman “repetido” três vezes (figuras a à c) e uma quarta (figura d) considerada como crescimento. Nas primeiras purificações, o lingote apresentou impurezas segregadas em sua extremidade final. Na quarta fusão, resultou em um cristal cuja parte inicial, mais transparente, foi utilizada para análise de absorção óptica e de caracterização como detector.

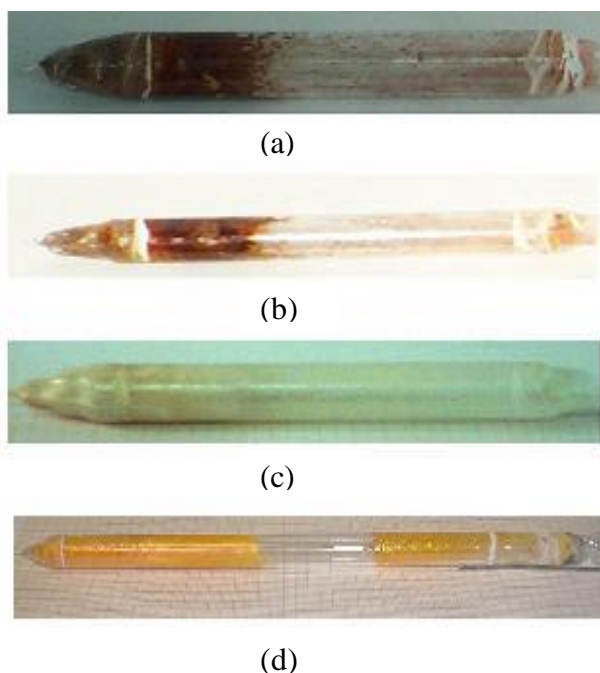


Figura 2. Lingotes de PbI_2 após Primeira (a), Segunda (b) e Terceira Purificações e o Cristal na 4ª Fusão (d)

A Figura 3 mostra o espectro de transmitância do cristal, obtido pelo método Bridgman após 3 purificações, em função do comprimento de onda. Observa-se uma queda na transmitância no comprimento de onda ao redor de 540nm, o qual está de acordo com a literatura^[6,7]. No entanto, nota-se a ocorrência de alguns picos em outras faixas de comprimento de onda, que pode ser ocasionado pela presença de impurezas no cristal.

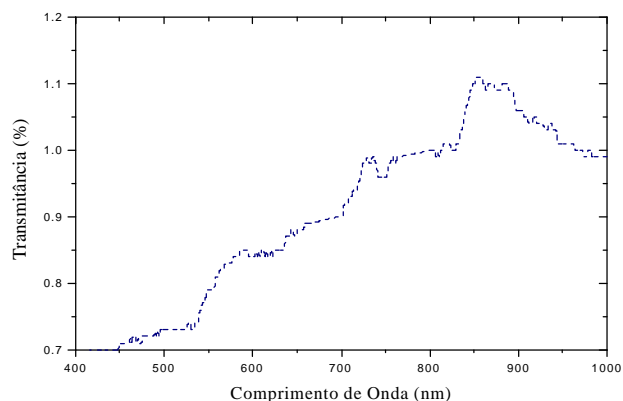


Figura 3. Espectro de Transmitância em Função do Comprimento de Onda para o Cristal de PbI_2

A eficiência do processo de purificação foi analisada com base nos resultados obtidos pela técnica de análise por ativação de nêutrons. Os resultados dos valores de concentração de elementos no sal com pureza de 99,0% e na amostra do lingote de PbI_2 purificado por refinamento zonal, com 305 passes a uma velocidade de 10cm/h, são apresentados na Tabela 1. A Tabela 2 apresenta a análise do cristal purificado 3 vezes por Bridgman “repetido”, a partir do sal com mesmo grau de pureza, antes do crescimento.

TABELA 1. Análise de Concentrações de Impurezas Metálicas (em ug/g) em Sais e no Lingote, utilizando Análise por Ativação Neutrônica, sendo RF1 Referente à Parte Inicial, RF2 à Parte Central e RF3 à Parte Final do Lingote Purificado com 305 passes por Refinamento Zonal.

Elemento	Sal 99,0%	RF1	RF2	RF3
Mn	1,20	0,076	0,095	0,22
Na	6,64	8,46	11,17	18,55
K	3905,4	1901,0	2946,0	5122,0
Br	NA	11,63	14,92	19,44
W	NA	<0,068	<0,068	<0,068
Au	NA	0,0012	0,004	0,0023

* NA: Não Analisado.

TABELA 2. Análise de Concentrações de Impurezas Metálicas (em ug/g) utilizando Análise por Ativação Neutrônica, em que 4B1 é Referente à Parte Inicial, 4B2 à Parte Central e 4B3 à Parte Final do Cristal Purificado Previamente por Bridgman “Repetido”.

Elemento	Sal 99,0%	4B1	4B2	4B3
Mn	1,20	0,101	ND	0,292
Na	664,00	619,01	585,5	587,8
K	3905,4	NA	NA	NA
Br	NA	5,28	4,55	4,33
W	NA	0,112	<0,093	<0,093
Au	NA	0,0025	0,001	0,002

* ND: Não Detectado.

* NA: Não Analisado.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos valores de concentração de elementos, por meio da análise por ativação de nêutrons, no sal com pureza de 99,999% e na amostra do lingote de PbI_2 purificado 2 vezes por Bridgman “repetido”.

TABELA 3. Análise de Concentrações de Impurezas Metálicas (em ug/g) utilizando Análise por Ativação Neutrônica, em que 2B1 é Referente à Parte Central e 2B2 à Parte Final do Lingote Purificado 2 Vezes por Bridgman “Repetido”.

Elemento	Sal 99,999%	2B1	2B2
Mn	0,054	0,045	0,042
Na	4,179	2,237	1,314
K	245,454	5,00	5,00
Br	NA	0,156	0,185
W	NA	0,182	1,041
Au	NA	0,0032	0,0062

* NA: Não Analisado.

Nestas Tabelas são verificadas a substancial diminuição de concentração de impurezas após a purificação. No caso da Tabela 1 é observado, que de um modo geral, há uma maior concentração de impurezas na amostra RF3, ou seja, as impurezas são acumuladas para a parte final do lingote cristalino. Esses resultados demonstram a eficiência da técnica de purificação, bem como viabilidade e sensibilidade da técnica para a avaliação da redução das impurezas do sal em função da purificação.

Nas Tabelas 2 e 3 é verificada uma das desvantagens da purificação pelo método de Bridgman “repetido”. Neste método é necessário o manuseio do material após cada etapa de purificação, o qual pode acarretar a introdução de impurezas na amostra. O aumento de algumas impurezas metálicas apresentadas nestas Tabelas podem ser ocasionado por este fator.

Para as medidas de resistência elétrica realizadas no cristal, purificado previamente por Bridgman, foi observado que o cristal apresenta propriedades detectoras e o valor obtido foi de $1,1M\Omega$. Neste cristal os contactos foram preparados pela aplicação de um grafite condutivo em uma das faces do cristal e prata no lado oposto. No entanto, para os cristais preparados com aplicações de prata nas duas faces ou apenas grafite, não foi observada a passagem de corrente no material. É observado que as propriedades elétricas dos semicondutores são fortemente influenciadas pelos contactos elétricos e pelas armadilhas existentes no material^[4].

Os primeiros testes realizados para caracterização do cristal de iodeto de chumbo como detector de radiação mostrou que a resposta do detector sofre alterações com o aumento da tensão aplicada. No entanto, não foi possível diferenciar o sinal do ruído. O baixo sinal na resposta do detector é atribuído à captura dos portadores de cargas nos níveis de armadilhas presentes no cristal de PbI_2 ^[4]. Portanto, o baixo sinal obtido no detector desenvolvido pode ser explicado pela presença de impurezas no cristal, uma vez que este sofreu apenas 4 fusões.

Neste trabalho foi validada a eficácia das técnicas de purificação do sal de PbI_2 , bem como a metodologia para avaliação da redução das impurezas traços no cristal. O estudo futuro é estabelecer o número de passes adequados para redução da concentração de impurezas para se obter um detector de radiação com qualidade. É de extrema importância a obtenção do cristal livre de impurezas, pois a eficiência da coleta de portadores de carga gerada no cristal é fortemente dependente dos níveis de armadilhas, assim, uma baixa eficiência pode ser provavelmente causada pelas impurezas presentes no material e/ou defeitos incorporados durante o crescimento do cristal e dos processos de fabricação do detector^[4,5,10].

IV. CONCLUSÕES

A redução das impurezas nos cristais em função do número das purificações é nítida, indicando a eficiência de purificações nas duas técnicas (Bridgman “repetido” e refinamento zonal) estabelecidas no trabalho. Existe a necessidade de maior número de purificações para obtenção de um cristal com pureza adequada para sua aplicação como detector de radiação.

A metodologia do crescimento do cristal de iodeto de chumbo e das caracterizações óptica e elétrica do cristal foram estabelecidas. Os resultados das propriedades do cristal necessitam ser melhorados, com o aumento do grau de pureza do cristal, para aplicação como detectores de radiação.

AGRADECIMENTOS

Ao técnico João Carlos Gimenez pela ajuda na preparação e selamento dos tubos de quartzo.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] MCGREGOR, D.S.; HERMON, H. **Room-Temperature Compound Semiconductor Radiation Detectors**. Nucl. Instrum. Methods, v.A395, p.101-124, 1997.
- [2] SAKAI, E. **Presents Status of Room Temperature Semiconductor Detectors**. Nucl. Instrum. Methods, v.196, p.121-130, 1982.
- [3] HERNANDES, A.C.; **Estudo em Situ do Perfil de Concentração do Solute Durante o Processo de Crescimento e Dissolução de Monocristal de α -HgI₂**. São Paulo, 1993. (Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP).
- [4] LUND, J.C.; OLSCHNER, F.; BURGER, A. IN: T.E. Schlesinger, R.B. James (Eds.). **Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications, Semiconductors and Semimetals**, vol. 43, San Diego: Academic Press, 1995.
- [5] SHOJI, T.; OHBA, K.; SUEHIRO, T.; HIRATATE, Y. **Characterization of PbI₂ Radiation Detectors Using the Response of α -Rays**. IEEE Trans. Nucl. Sci., v.41, nº 4, p.694-697, 1994.
- [6] VEISSID, N.; AN, C.Y.; SILVA, A.F.; SOUZA, J.I.P. **Gap Energy Studied by Optical Transmittance in Lead Iodide Monocrystals Grown by Bridgman's Method**. Materials Research, v. 2, nº 4, p.279-281, 1999.
- [7] BARBOSA, L.B. **Preparação e Propriedades Elétricas e Ópticas de Cristais de PbI₂**. São Paulo, 1999. (Tese de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, USP).
- [8] MANOEL, E.R.; CUSTODIO, M.C.C.; GUIMARAES, F.E.G.; BIANCHI, R.F.; HERNANDES, A.C. **Growth and Characterization of HgI₂, PbI₂ and PbI₂:HgI₂ Layered Semiconductors**. Mat. Research, v.2, nº 2, p.75-79, 1999.
- [9] CHEN, K.T.; BURGER, A.; CHEN, H.; CHEN, Y.F.; et al. **Calorimetric and spectroscopic of zone refined and regrown lead iodide**. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., v. 487, p.369-372, 1998.
- [10] HERMON, H.; JAMES, R.B.; LUND, J.; CROSS, E.; et al. **Lead Iodide X-ray and gamma-ray spectrometers for room and high temperature operation**. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., v. 487, p.361-368, 1998.
- [11] DEICH, V.; ROTH, M. **Improved Performance Lead Iodide Nuclear Radiation Detectors**, Nucl. Instrum. Methods, v.A380, p.169-172, 1996.
- [12] SCHLESINGER, T.E.; JAMES, R.B.; et al. **Characterization of lead iodide for nuclear spectrometers**. Nucl. Instr and Meth. Phys. Res., v.A380, p. 193-197, 1996.
- [13] TÖLGYESSY, J.; KYRS, M. **Radioanalytical Chemistry II**. Chicester:Ellis Horwood Limites, 1989.
- [14] KEITH, L.H.; CRUMMET, W.; WENTLER, G.; et al. **Principles of Environmental Analysis**. Anal. Chem., vol.55, p.2210-2218, 1983.

ABSTRACT

Lead Iodide (PbI₂) crystal is one of the most promising semiconductor detectors to be operated at room temperature. It is a semiconductor with a wide band gap energy and high atomic numbers. The preparation of a detector crystal consists of the purification of starting material, in quartz ampoules, by zone refining technique and growth of crystals by Bridgman method. The ability to obtain high purity crystals containing a relatively low number of defects and the physical-chemistry characterization are necessary pre-requisites for the production of good quality radiation detectors.

This work reports the lead iodide monocrystal purification and growth methods to obtain those crystals with appropriate characteristics for their application as radiation detectors.