

# PURIFICAÇÃO POR REFINAMENTO ZONAL PARA PREPARAÇÃO DOS DETECTORES SEMICONDUTORES DE PbI<sub>2</sub> E TlBr

Icimone Braga Oliveira, Maria José A. Armelin e Margarida Mizue Hamada

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Av. Lineu Prestes 2.242  
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil  
*ibolivei@net.ipen.br*

## RESUMO

Os cristais de iodeto de chumbo (PbI<sub>2</sub>) e brometo de tálio (TlBr) são semicondutores compostos de elementos com alto número atômico e energias de banda proibida larga. Eles vêm sendo pesquisados como detectores de radiação X e gama, tendo alta resolução energética, operando à temperatura ambiente. O desempenho desses detectores de radiação é fortemente dependente da pureza do cristal. Este trabalho descreve uma metodologia para purificação dos sais de PbI<sub>2</sub> e TlBr utilizando a técnica de refinamento zonal. A eficiência da purificação dos materiais pelo método de refinamento zonal foi avaliada pela análise de ativação neutrônica, após diferentes números de passos de purificação. Uma diminuição significativa da concentração de impurezas foi observada em função do número de passos de purificação.

Keywords: zone refining, lead iodide, thallium bromide, crystals, radiation detectors.

## I. INTRODUÇÃO

A grande maioria dos detectores semicondutores de radiação, disponíveis comercialmente, são fabricados a partir de cristais de silício ou germânio[1]. Devido às excelentes características espectrométricas dos semicondutores é observado um considerável interesse no estudo e desenvolvimento de outros materiais que apresentem a vantagem de não necessitar de refrigeração para utilização como detectores de radiação. Os materiais que apresentam essas características, tais como GaAs, HgI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, CdZnTe e TlBr vêm sendo pesquisados para muitas aplicações devido a compacidade e ao desempenho relativamente alto [2-9].

O denominador comum dos materiais semicondutores, que operam à temperatura ambiente, é a dificuldade de crescer cristais com alta perfeição cristalográfica tendo boa pureza química e estequiometria. Esses requisitos básicos devem ser satisfeitos em vários estágios na fabricação do detector [2,3].

Os compostos semicondutores com alto número atômico ( $Z$ ) e bandas de energia proibida ( $E_g$ ) largas, como o iodeto de chumbo e brometo de tálio, vêm sendo pesquisados como detectores de radiação X e gama, alcançando boas resoluções em energia, à temperatura ambiente. Eles encontram-se em diferentes estágios de desenvolvimento, inclusive para aplicação como fotodetectores acoplados aos cintiladores.

A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades físicas desses semicondutores. O cristal de PbI<sub>2</sub> cristaliza em uma estrutura hexagonal e o de TlBr, em uma estrutura cúbica. Ambos materiais não sofrem transição de fase estrutural entre seus pontos de fusão e à temperatura ambiente [10], permitindo a purificação e o crescimento dos cristais por técnicas de fusão. Apresentam ainda alta resistividade, estabilidade e transporte de cargas [11], características imprescindíveis para utilização como detectores de radiação.

TABELA 1. Propriedades Físicas dos Semicondutores de PbI<sub>2</sub> e TlBr

|                      | <b>PbI<sub>2</sub></b> | <b>TlBr</b>           |
|----------------------|------------------------|-----------------------|
| <b>Z médio</b>       | 67,5                   | 58,0                  |
| <b>Densidade</b>     | 6,2 g/cm <sup>3</sup>  | 7,6 g/cm <sup>3</sup> |
| <b>Ponto Fusão</b>   | 408 °C                 | 480 °C                |
| <b>Resistividade</b> | 10 <sup>13</sup> Ωcm   | 10 <sup>10</sup> Ωcm  |
| <b>E<sub>g</sub></b> | 2,55 eV                | 2,68 eV               |

O desempenho e a utilização de compostos semicondutores para aplicação como detectores de radiação é geralmente limitado pela qualidade do material usado para a fabricação desses detectores [3].

Para fabricação do detector é essencial dominar a metodologia dos processos de purificação dos sais [4]. A alta concentração de níveis profundos de armadilhas dos portadores de carga é a causa mais freqüente da baixa eficiência em materiais semicondutores com energia de banda proibida larga. Dessa forma, a qualidade de um detector de radiação é extremamente dependente da pureza do cristal [2,3].

A purificação por refinamento zonal reduz a concentração de impurezas [2-9] para crescimento posterior do material purificado, minimizando a concentração de defeitos na estrutura cristalina dos cristais de  $PbI_2$  e  $TlBr$  [7].

No presente trabalho, descreve-se a metodologia da preparação dos sais de  $PbI_2$  e  $TlBr$  para o crescimento dos cristais, visando sua aplicação como detector de radiação, que consiste:

1. purificação do material pela técnica de refinamento zonal;
2. avaliação da concentração de impurezas presentes nos materiais pela técnica de ativação neutrônica.

**Técnica de Refinamento Zonal.** O processo de Refinamento Zonal (RZ) foi inicialmente empregado em 1937, por ANDRADE E ROSCOE[12], como método de crescimento de cristais. Somente em 1952, PFANN [13] verificou a grande eficiência desse método para redução de concentrações de impurezas em materiais. Este método vem sendo estudado, em particular, como um meio de obter semicondutores com concentrações reduzidas de defeitos extrínsecos [3].

O método de refinamento zonal consiste em fundir parte do material e ao mesmo tempo, realizar uma translação da região fundida por toda sua extensão, segregando as impurezas para a extremidade final. Durante a solidificação de um lingote do material, as impurezas são rejeitadas pelo sólido em crescimento e acumuladas no líquido [2,3,12].

A Figura 1 ilustra esquematicamente um processo de refinamento zonal. O eixo  $x$  é a direção do deslocamento da zona e  $l$  é a largura da zona. A medida que a zona fundida avança, uma porção do lingote é resolidificada [3,12] e as impurezas, no caso do  $PbI_2$  e  $TlBr$ , tendem a acumular na região final.

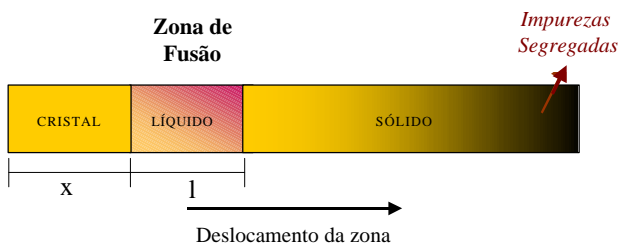


Figura 1. Representação esquemática do processo de refinamento zonal

PFANN [13] observou que, fundindo uma pequena porção do lingote de cada vez, a zona fundida pode ser

passada repetidamente pelo material, ocorrendo a rejeição de impurezas a cada passada. Nesse caso, as impurezas com coeficiente de segregação efetivo,  $K < 1$ , são transportadas em cada passo de purificação para a extremidade final do lingote cristalino, a qual é cortada e descartada [3,14]. Em sucessivos passos, a concentração de impurezas no início do lingote decrescerá continuamente com o acúmulo de impurezas na região final do mesmo.

A grande vantagem do processo de refinamento zonal está na sua eficiência de purificação, quando são executados múltiplos passos da zona fundida sobre o material de partida sem necessidade do manuseio deste [11].

**Análise por Ativação Neutrônica.** A eficiência da purificação da matéria-prima é avaliada pela redução das impurezas traços, em função do número de passos. Inicialmente, as impurezas presentes nos sais são identificadas e quantificadas utilizando técnicas analíticas.

A análise por ativação neutrônica (AAN) é uma técnica analítica sensível, usada para realizar análises qualitativas e quantitativas multielementares. Para muitos elementos e aplicações, AAN oferece sensibilidades superiores a outras técnicas, na ordem de ppb ou melhor e é geralmente reconhecida como referência de escolha quando novos procedimentos estão sendo desenvolvidos ou quando outras técnicas produzem resultados que não são de acordo [15].

## II. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados sais comerciais de  $PbI_2$  com graus de pureza de 99%, 99,999% e 99,9999% fabricados pela Aldrich e de  $TlBr$  com grau de pureza de 99% proveniente da Merck.

Para a purificação dos sais, foram utilizados tubos de quartzo com diâmetros e espessuras variáveis.

### Tratamento Químico e Térmico dos Tubos de Quartzo.

Os tubos passaram por um tratamento químico com solução de HF a 5% para completa remoção de impurezas adsorvidas nas paredes e, em seguida, enxaguados com água deionizada. Posteriormente, passaram por um tratamento térmico para minimizar o problema de aderência dos materiais nas paredes dos tubos de quartzo utilizados no processo de fusão. Esse tratamento foi realizado acoplado um dos tubos num sistema de aquecimento e mantidos por aproximadamente 6 hs à 550 °C e a pressão de  $10^{-5}$  mmHg.

### Purificação dos Sais de $PbI_2$ e $TlBr$ por Refinamento Zonal.

O sucesso do crescimento de cristais com alta qualidade para aplicação como detectores de radiação ionizante é fortemente dependente da qualidade de purificação do material de partida [2,3,10]. As experiências de purificação foram realizadas utilizando a técnica de refinamento zonal [2,3-11].

A purificação por refinamento zonal baseia-se em percorrer o material na zona fundida, diversas vezes a uma velocidade controlada. O grau de pureza do material depende do número de passos do mesmo pela zona fundida. Os sais de  $\text{PbI}_2$  com graus de pureza de 99,999% e 99,9999% sofreram decomposição, quando fundidos a pressão de  $10^{-5}$  mmHg, durante o RZ, impossibilitando o uso desses materiais neste trabalho. Os resultados discutidos para o  $\text{PbI}_2$  referem-se aqueles obtidos para o sal de 99% de grau de pureza.

**Projeto e construção do forno de refinamento zonal.** Para a purificação dos sais, foi projetado e construído um forno de purificação acoplado a um sistema de translação automatizado. O forno foi construído utilizando fio KANTHAL “A” (Fe/Cr/Al), de 1mm de diâmetro como elemento resistivo, enrolado ao tubo de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 58 mm de diâmetro interno, com o mesmo espaçamento. O forno foi acoplado ao sistema de suporte e translação linear para permitir o deslocamento horizontal do forno durante a purificação do sal, a uma velocidade controlada. O sistema de movimentação do forno consiste de um motor de passos, com acionamento automático programável, controlado por um sistema computadorizado. No sistema desenvolvido, a faixa de operação da velocidade do forno pode variar de 0,1 cm/h à 3600 cm/h.

**Purificação dos sais de  $\text{PbI}_2$  e TlBr.** Para a purificação, uma ampola selada contendo o sal de  $\text{PbI}_2$  ou TlBr é colocada no interior de um tubo de quartzo, com diâmetro interno de 38 mm, utilizado como tubeira. Essa tubeira é fixada por dois suportes de aço no sistema de translação, atravessando o interior do forno, por onde se desloca. O processo de purificação por RZ consistiu no carregamento de ampolas de quartzo com os sais comerciais. Os tubos foram selados à vácuo e, para todo o processo de purificação, foi utilizada a temperatura de 500 °C para  $\text{PbI}_2$  e de 550 °C para o TlBr.

Um parâmetro experimental que pode ser alterado para a otimização do processo é a velocidade de deslocamento da zona de fusão. Neste trabalho, o forno foi movido com velocidades de 5 e 10 cm/h, ao longo do comprimento do lingote e, chegando ao final, retornou rapidamente ( $<3600$  cm/h) prevenindo a fusão do lingote, durante o movimento reverso. Esse processo foi repetido múltiplas vezes, a fim de se aumentar a eficiência de purificação para os padrões semicondutores. É conhecido que cristais desenvolvidos a partir das seções contendo as partes mais puras resultam em melhores detectores de radiação [3,11]. Foram realizados ensaios com 200, 300 e 500 passos de purificação para o sais de  $\text{PbI}_2$  (99%) com uma velocidade do forno de 10 cm/h. O sal de TlBr foi purificado com 50 passos numa velocidade de 5 cm/h.

**Avaliação de Impurezas por AAN.** A eficiência da purificação foi avaliada pela análise de impurezas nos lingotes de  $\text{PbI}_2$  e TlBr, após os passos de purificação, utilizando a técnica de análise de ativação neutrônica. A análise por ativação de nêutrons é utilizada para

identificação e determinação do teor de impurezas presentes nos sais comerciais de  $\text{PbI}_2$  e TlBr e também dos lingotes purificados por RZ. Para a identificação dos elementos de meia-vida curta, as amostras foram irradiadas no Reator Nuclear IEA-R1, por aproximadamente 6 minutos, sob um fluxo de nêutrons de  $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , enquanto que, para identificação dos elementos de meia-vida longa, foram irradiadas durante 8 horas sob um fluxo de nêutrons de  $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Para quantificação dos elementos traços, foram introduzidos, juntamente com as amostras, os padrões sintéticos com o teor de massa conhecido dos elementos presentes nas amostras. As atividades das amostras e padrões foram mensuradas, utilizando um detector de Germânio hiperpuro (modelo GX2020), com processador de sinal e sistema MCA 100 Canberra.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 é apresentado o sistema de RZ construído em nossos laboratórios para purificação de semicondutores.



Figura 2. Vista Frontal do Sistema de Refinamento Zonal.

**$\text{PbI}_2$ .** A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de concentração de impurezas dos sais de  $\text{PbI}_2$  com diferentes graus de pureza. Como pode ser observado nessa Tabela, os teores dos elementos presentes diminuem, de acordo com a pureza do sal, comprovando a eficiência da AAN para a quantificação das impurezas nas amostras. A sensibilidade da AAN para os elementos identificados são de  $\sim 0.01$  ppb para Mn, Au, W;  $\sim 1$  ppb para Ag, Br, Co, Na e  $\sim 10$  ppb para K [15].

Na literatura, a concentração de impurezas no  $\text{PbI}_2$  é analisada por absorção atômica ou espectroscopia de emissão óptica [10,11]. Não haviam sido reportado ainda, por outros autores as avaliações de impurezas em semicondutores utilizando análise por ativação neutrônica. Neste trabalho, optou-se pela técnica de AAN, devido a conveniência do IPEN possuir um reator nuclear e um grupo que atua com essa análise, há mais de 20 anos com uma metodologia bem definida. Aliada a isso, AAN é uma nova alternativa para avaliação da eficácia de purificação de materiais semicondutores [15].

TABELA 2. Concentração de Impurezas dos Sais de  $PbI_2$  por Análise de Ativação Neutrônica

| Impurezas | Concentração (ppm)  |                     |                    |
|-----------|---------------------|---------------------|--------------------|
|           | 99,0%               | 99,999%             | 99,9999%           |
| Br        | $15,41 \pm 0,03$    | $4,10 \pm 0,40$     | $2,05 \pm 0,01$    |
| Co        | $0,29 \pm 0,007$    | $0,02 \pm 0,001$    | $0,03 \pm 0,003$   |
| Na        | $7,58 \pm 0,25$     | $4,18 \pm 0,13$     | $3,52 \pm 0,11$    |
| K         | $4038,00 \pm 65,00$ | $2454,00 \pm 39,26$ | $980,00 \pm 15,68$ |
| W         | $1,05 \pm 0,10$     | $0,19 \pm 0,01$     | $0,01 \pm 0,0015$  |
| Au        | $0,40 \pm 0,04$     | $0,06 \pm 0,006$    | $0,008 \pm 0,0001$ |
| Ag        | $4,02 \pm 0,04$     | $7,10 \pm 0,70$     | $1,28 \pm 0,10$    |
| Mn        | $1,20 \pm 0,01$     | $0,54 \pm 0,05$     | $0,06 \pm 0,009$   |

Os lingotes de  $PbI_2$  purificados com 200, 300 e 500 passos de RZ apresentaram diferentes colorações. As regiões finais mostraram uma coloração escura, seguida de amarelo-brilhante e amarelo opaco, para as regiões centrais e iniciais, respectivamente.

As Figuras 3, 4 e 5 ilustram o perfil da distribuição das impurezas encontradas nas regiões iniciais, centrais e finais dos lingotes de  $PbI_2$ , purificados com 200, 300 e 500 passos de RZ, respectivamente.

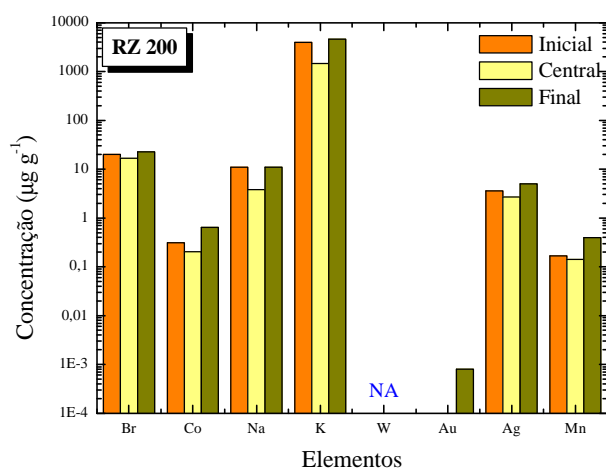


Figura 3. Análise de Concentrações de Impurezas Metálicas no Lingote Purificado com 200 Passos de RZ (NA= Não Analisado).

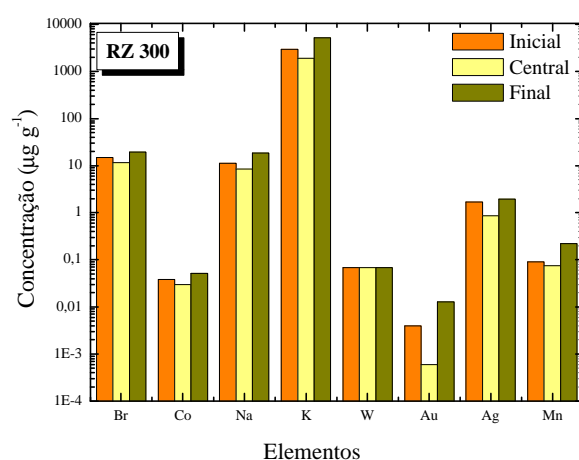


Figura 4. Análise de Concentrações de Impurezas Metálicas no Lingote Purificado com 300 Passos de RZ.

Nas Figuras, é verificado uma maior concentração de impurezas presentes nas regiões finais dos lingotes purificados pela técnica de RZ. A concentração menor de impurezas nas regiões centrais indica que o maior número de elementos possui um coeficiente de segregação maior ou menor que um. Comportamento similar tem sido obtido por outros autores [3,11]. Para o crescimento do cristal, é selecionada a região que apresenta maior grau de pureza.

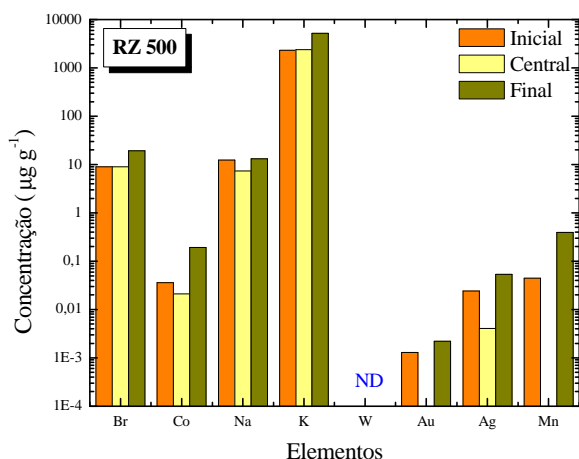


Figura 5. Análise de Concentrações de Impurezas Metálicas no Lingote Purificado com 500 Passos de RZ (ND = Não Detectado).

As Figura 6 e 7 mostram a tendência da diminuição da concentração de impurezas, em função do número de passos de purificação para o  $PbI_2$ , a partir do sal com 99% de grau de pureza. A região avaliada (central) foi a que apresentou maior pureza.

Como pode ser observado, houve uma significativa redução das impurezas, de acordo com os números de passos de purificação. Entretanto, essa diminuição depende de cada elemento, já que cada um deles possui um coeficiente de segregação próprio. Para coeficientes de segregação diferentes de um, o processo de RZ é mais eficiente para remoção das impurezas de uma das extremidades finais.

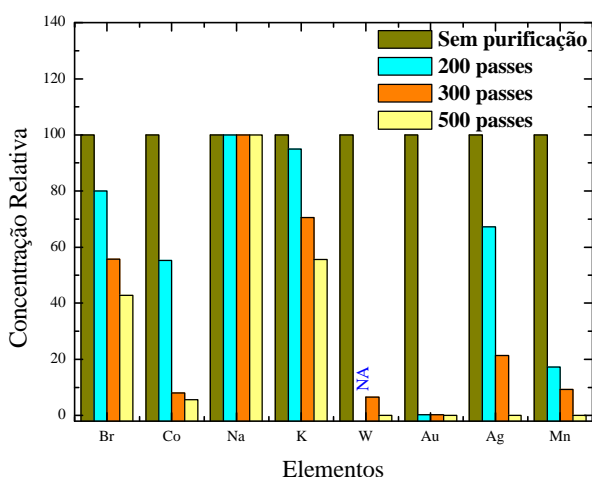


Figura 6. Redução de impurezas em função do número de passos de purificação. (NA = não analisado).

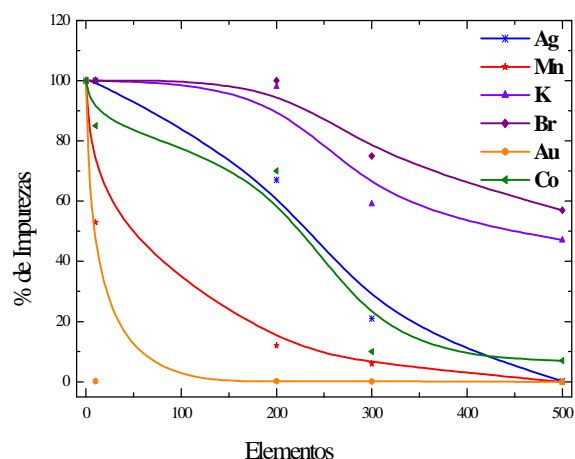


Figura 7. Tendência da diminuição da concentração de impurezas em função do número de passos de purificação.

**TIBr.** Os lingotes de TIBr apresentaram comportamento semelhante ao  $PbI_2$ , durante a purificação, com observação visual de maior concentração de impurezas na região final, devido a coloração mais escura. As outras regiões apresentaram coloração amarelo-brilhante e transparente.

Não há relatos na literatura sobre quaisquer análises realizadas para identificação e avaliação da redução das impurezas presentes nos sais de TIBr utilizados para sua preparação como detector de radiação. Neste trabalho, o sal e amostras dos lingotes purificados foram irradiados no reator nuclear para avaliação de suas impurezas pela técnica de análise por ativação neutrônica.

Os estudos iniciais indicam a viabilidade de identificar e quantificar alguns elementos presentes no TIBr. Resultados preliminares desse material pela AAN identificaram os elementos Co, Fe, Ag e Zn. No entanto, a presença do Br ativado ocasiona uma interferência muito alta nas medidas, devido a sua grande massa e alta seção de choque, requerendo um tempo de decaimento longo para as quantificações dos elementos presentes no TIBr em proporções bem menores que o Bromo.

A Figura 8 ilustra o perfil da distribuição das impurezas encontradas nas regiões inicial, central e final do lingote de TIBr, purificado com 50 passos de RZ.

Deve-se ressaltar que a presença desses elementos estão sendo relatados pela primeira vez neste trabalho. Estudos estão sendo realizados para o aprimoramento da metodologia de avaliação das impurezas no TIBr, visando estabelecer o número de passos adequados para a redução máxima da concentração de impurezas de forma a se obter detectores de radiação com qualidade.

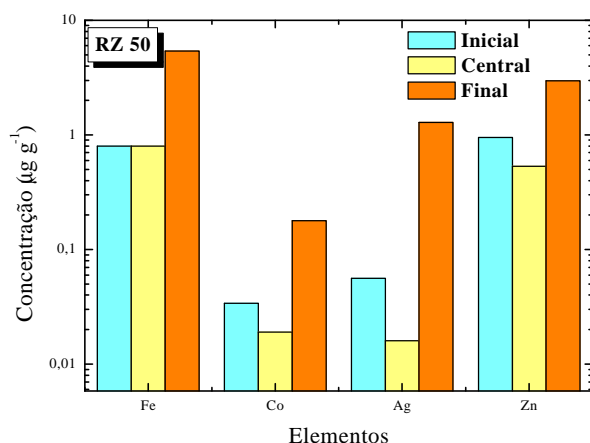


Figura 8. Análise de Concentrações de Impurezas no Lingote Purificado do TlBr.

#### IV. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi validada a eficácia da técnica de purificação dos sais de  $PbI_2$  e TlBr por refinamento zonal, bem como a metodologia para avaliação da redução das impurezas traços nos cristais, principalmente, para o  $PbI_2$ . A análise por ativação neutrônica mostrou ser uma técnica eficiente para identificar e quantificar o teor das impurezas no  $PbI_2$  e TlBr e avaliar a redução das impurezas após a purificação.

#### AGRADECIMENTOS

Ao técnico João Carlos Gimenez pela ajuda na preparação e selamento dos tubos de quartzo.  
À FAPESP pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Knoll, G.F., **Radiation Detection and Measurement**. 2.ed. New York, John Wiley, 1989.
- [2] Oliveira, I.B; Armelin, M.J.A; Hamada, M.M., **Desenvolvimento do Detector Semicondutor de Iodeto de Chumbo**. In: V ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES. **Proceedings**. Rio de Janeiro, 2000.
- [3] 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.
- [4] Hitomi, K.; Shoji, T.; Suehiro, T.; Hiratate, Y., **Radiation Damage Effects by 25MeV Protons and Thermal Annealing Effects on Thallium Bromide Nuclear Radiation Detectors**. IEEE Trans. Nuc. Sci., v.46, p. 213-217, 1999.

[5] Hitomi, K; Murayama, T.; Shoji, T.; Suehiro, T.; Hiratate, Y., **Improved Spectrometric Characteristics of Thallium Bromide Nuclear Radiation Detectors**. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., v.A428, p.372-378, 1999.

[6] Hitomi, K; Muroi, O.; Shoji, T.; Suehiro, T.; Hiratate, Y., **Room-temperature X- and Gamma-Ray Detectors Using Thallium Bromide Crystals**. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., v.A436, p.160-164, 1999.

[7] Shah, K.S.; Lund, J.C.; Olschner, F.; Moy, L.; Squillante, M.R., **Thallium Bromide Radiation Detectors**. IEEE Trans. Nuc. Sci., v.36, p. 199-202, 1989.

[8] Mcgregor, D.S.; Hermon, H., **Room-Temperature Compound Semiconductor Radiation Detectors**. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., v.A395, p.101-124, 1997.

[9] Sakai, E., **Present Status of Room Temperature Semiconductor Detectors**. Nucl. Instr. and Meth., v.196, p.121-130, 1982.

[10] Deich, V.; Roth, M., **Improved Performance Lead Iodide Nuclear Radiation Detectors**, Nucl. Instrum. Methods, v.A380, p.169-172, 1996.

[11] Hermon, H.; James, R.B.; Lund, J.; Cross, E., **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.

[12] Andrade, E.N.C; Roscoe, R., **Glide in Metal Single Crystals**. Proc. Phys. Soc., v. 49, p.152, 1937.

[13] Pfann, W.G., **Zone Melting**. New York, N.Y.: John Wiley, 1958.

[14] Zhang, J.; Shah, K.S.; Olschner, F.; Lund, J.C.; Moy, L.P.; Daley, K.; Cirignano, L.; Squillante, M.R., **An Improvement in Growing Large, Oriented Lead Iodide Single Crystals for Detector Applications**. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., v. A322, p.499-503, 1992.

[15] Glascock, M.D. **An Overview of Neutron Activation Analysis**. [cited by March 2001]. Available from Internet <[http://web.missouri.edu/~glascock/naa\\_over.htm](http://web.missouri.edu/~glascock/naa_over.htm)>

#### ABSTRACT

$PbI_2$  and TlBr crystals are wide bandgap energy semiconductors composed of high atomic number elements, with high resistivity and density. They have been studied as X and gamma ray room temperature detectors. The performance of these radiation detectors is strongly dependent on the crystal purity. This paper describes a purification method for  $PbI_2$  and TlBr crystals using the zone refining technique. The effectiveness of the method was evaluated by neutron activation analysis. A significant decrease of some impurity concentration was observed in function of the passes number.