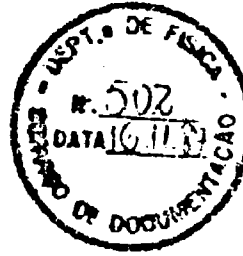


BR9228357

INIS-BR--2886 5



CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOCRIS
TAIS DO COMPOSTO SEMICONDUTOR HgI₂ PARA
UTILIZAÇÃO EM ESPECTROMETRIA X E GAMA.

Luiz Oliveira de Faria

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOCRISTAIS
DO COMPOSTO SEMICONDUTOR HgI, PARA UTILI
ZAÇÃO EM ESPECTROMETRIA X E GAMA

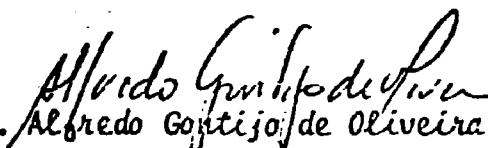
Luiz Oliveira de Faria


*Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial para obtenção do grau MESTRE EM FÍSICA.*


UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física


A presente tese, intitulada: "CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOCRISTAIS DO COMPOSTO IODETO DE MERCÚRIO (HgI_2) PARA UTILIZAÇÃO EM ESPECTROMETRIA DE RADIAÇÃO X E GAMA", de autoria de LUIZ OLIVEIRA DE FARIAS, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do GRAU DE MESTRE EM FÍSICA, em 24 de setembro de 1987.

Belo Horizonte, 24 de setembro de 1987


Prof. Alfredo Gontijo de Oliveira
- Orientador do Candidato
- Presidente da Comissão
Departamento de Física - UFMG


Prof. Oscar Nassif de Mesquita
Departamento de Física - UFMG


Prof. Marcus Bastos Lacerda Santos
Departamento de Física - UFMG


Prof. Hêlio Chacham
Departamento de Física - UFMG

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Iri e Martha.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Alfredo Gontijo, pela força e pela orientação neste trabalho
- À Vera, do laboratório de crescimento de cristais, pelo especial auxílio na parte experimental
- Ao Alexandre, do laboratório de raio-x, pelas fotos e análises.
- À NUCLEBRÁS, Capes, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro e institucional.

ABSTRACT

Mercury Iodide (HgI_2) platelets were grown from the vapor phase in the presence of polymers. These platelets are convenient to be used as room temperature operating semiconductor radiation detectors. Experiments demonstrate that the growth of platelets depends on a two-stage mass transport instead of depending on just one, as it has been thought. HgI_2 platelets 30 mm^2 large and $90 \text{ }\mu\text{m}$ thick were obtained in a sealed evacuated fused quartz tube and were characterized by etch pit density measurements.

INDICE

	pg.
CAPÍTULO 1 - Introdução	1
CAPÍTULO 2 - Detetores Semicondutores	
2.1 . Introdução	3
2.2 . Os Detetores	3
2.3 . Detetores Semicondutores Clássicos	5
2.4 . Compostos de Gap Largo	6
2.5 . Plaquetas de Iodeto de Mercúrio	7
CAPÍTULO 3 - Processos via Fase de Vapor	
3.1 . Introdução	9
3.2 . Descrição do Processo	9
3.3 . Constante de Equilíbrio e Actividade	11
3.4 . Equilíbrio Termodinâmico na Interface de Crescimento	15
3.5 . Pressões Parciais	18
3.6 . Estabilidade Termodinâmica	21
CAPÍTULO 4 - Crescimento de Plaquetas de HgI_2	
4.1 . Introdução	23
4.2 . Descrição do Método	23
4.3 . Procedimento Experimental	
a. Aparato Experimental	27
b. Confeccção e Preparação das Ampolas	29
c. Primeiros Experimentos	30
d. Estabilidade da Temperatura	40
e. Obtenção das Plaquetas	43
4.4 . Discussão	57

RESUMO

Plaquetas monocristalinas de iodeto de mercúrio (HgI_2) foram obtidas através do método de crescimento de cristais via fase de vapor em presença de polímeros. As plaquetas são convenientes para serem usadas em detectores semicondutores de radiação operantes à temperatura ambiente. Os experimentos efetuados indicam que o processo de crescimento é via dois estágios, com taxas de transporte de massa características, e não por apenas um, como tem sido normalmente admitido. Plaquetas com 30 mm^2 de área e $90 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura foram obtidas em ampolas seladas de quartzo fundido e caracterizadas por medidas de densidade de "etch pit".

	pg.
CAPÍTULO 5 - Conclusões	62
APÊNDICE A - O Iodeto de Mercúrio (HgI_2)	63
APÊNDICE B - Caracterização dos Monocristais	71
APÊNDICE C - Artigo (Journal of Cristal Growth)	76
BIBLIOGRAFIA	81

1 - INTRODUÇÃO

Os cristais de iodeto de mercúrio têm sido intensivamente inves
tigados desde 1972 devido à sua ampla utilização em espectrometria nuclear. Com o objetivo de situar dentro de um contexto atual a importância do cre
scimento de plaquetas de iodeto de mercúrio (HgI_2) via fase de vapor em pre
sença de polímeros, é apresentada inicialmente uma descrição sucinta de al
guns tipos de detetores semicondutores de radiação [cap. II]. Particularmente são comentados os compostos utilizados em detetores operantes à tempe
ratura ambiente, visto que esta seria a aplicabilidade do composto em ques
tao.

Em seguida procede-se a uma descrição física dos processos via fase de vapor [cap. III]. Partindo da definição de estados de equilíbrio ma
croscópico, chega-se à condição de equilíbrio termodinâmico nas interfaces de crescimento para obtenção de plaquetas monocristalinas. Em especial são desenvolvidas expressões relacionando taxas de transporte de massa e pres
soes parciais dentro de uma ampola de crescimento, chegando-se finalmente a uma expressão para a condição de estabilidade termodinâmica nas interfaces de crescimento.

O capítulo seguinte inicia-se com uma descrição dos métodos u
suais de crescimento de monocristais de HgI_2 e do método introduzido por Pa
ille et al. [1] utilizado neste trabalho. A seguir são indicados os proce
dimentos utilizados para a confecção e preparação das ampolas de cre
scimen

te e apresentado o aparato experimental necessário à execução dos experimentos. Procede-se então a uma detalhada narrativa das experiências realizadas. Obtêm-se nestas experiências várias plaquetas monocristalinas de iodeto de mercúrio as quais são caracterizadas por medidas de "etch pit" e comprovadas serem de boa qualidade. São também obtidas novas informações sobre o processo de crescimento através da observação de algumas evidências experimentais, chegando-se à conclusão de que o crescimento de plaquetas em presença de polímeros é na verdade constituído por dois estágios bem definidos e independentes.

Ao final do trabalho são anexados três apêndices. O primeiro relaciona algumas informações sobre o composto iodeto de mercúrio e também informações sobre o material utilizado nos experimentos. No segundo apêndice é descrito o procedimento e instrumentação utilizados na caracterização das plaquetas, seguindo um método introduzido por James e Milstein [2]. Finalmente, no terceiro apêndice é anexada uma cópia do artigo baseado neste trabalho, publicado recentemente no Journal of Crystal Growth.

DETETORES SEMICONDUTORES

2.1 - Introdução

Devido a sua ampla aplicabilidade, é cada vez maior a utilização de detetores de radiação em uma larga faixa de atividades humanas. Em indústrias, hospitais ou mesmo em programas espaciais, os detetores têm se tornado uma ferramenta de trabalho essencial no mundo tecnológico.

Como inevitável consequência, o desenvolvimento de novos tipos de detetores e o aperfeiçoamento dos já existentes constituem uma tarefa obrigatória das atividades de pesquisa atuais.

Dentre os vários tipos existentes de detetores semicondutores utilizados para detecção de radiação, surgiram os materiais de "gap largo" como uma nova opção para serem utilizados na detecção de Raios - X e γ . O iodeto de mercúrio (HgI_2) está entre esses novos materiais e o objetivo maior deste capítulo é o de situar a importância deste composto dentro de um contexto científico atual e justificar a escolha do crescimento de plaquetas via fase de vapor como tema de trabalho.

2.2 - Os Detetores

Inicialmente, podemos dividir os detetores de radiação em dois grandes grupos: detetores a gás e de estado sólido.

Os detetores a gás utilizam o método mais antigo de se detectar radiação ionizante conhecido pelo homem. É baseado nos efeitos produzidos quando uma partícula carregada passa através de um gás, qual seja, a ionização e a excitação das moléculas do gás que ocorrem ao longo da trajetória

da radiação. Ainda que as moléculas excitadas possam às vezes ser usadas para derivar um sinal apropriado (cintiladores e gás), a maioria dos detetores a gás normalmente utiliza a ionização direta criada pela radiação. Dentre eles estão as câmaras de ionização, os contadores proporcionais e os contadores Geiger.

Nos detetores de estado sólido pode-se ainda fazer uma subdivisão: cintiladores e semicondutores. Os cintiladores utilizam a luz cintilante (ou seja, visível) emitida por certos materiais quando da passagem de uma radiação ionizante para derivar um sinal elétrico através de um tubo fotomultiplicador. É uma técnica bastante antiga sendo, entretanto, muito utilizada até hoje.

Em muitos processos de detecção da radiação, o uso de um meio sólido é de grande vantagem. Para medidas de elétrons de alta energia ou de raios gama as dimensões dos detetores de estado sólido podem ser muito menores do que as dos detetores a gás visto que a densidade de um sólido é da ordem de 1000 vezes maior do que a de um gás. Os cintiladores, apesar de sólidos, possuem uma grande limitação no que se refere à sua resolução em energia. A energia requerida para produção de um fotoelétron é de 1000 eV. O número de portadores criados em uma típica interação de radiação como o cintililômetro não é maior que alguns milhares, de modo que a flutuação estatística no sinal a ser medido coloca uma forte limitação na resolução de energia.

Para reduzir o limite estatístico deve-se aumentar o número de portadores por pulso. É neste ponto que surgem os materiais semicondutores. O número de portadores para uma dada radiação incidente é substancialmente maior nestes materiais do que em qualquer outro tipo de detetor.

Em adição à melhor resolução de energia, os detetores semicondutores apresentam outras características desejáveis. Entre elas estão tempos de respostas relativamente rápidos e espessura efetiva variável de acordo com o tipo de medida a ser efetuada. Como principal limitação, pode ser citada a degradação do material detetor induzida pela própria radiação a ser detetada.

2.3 - DETETORES SEMICONDUTORES CLÁSSICOS

Dos materiais semicondutores disponíveis, o silício predomina nos detetores diodos usados inicialmente para espectroscopia de partículas carregadas e o germânio é mais largamente usado em medidas de raios gama. Estes dois materiais constituem a base para a grande maioria dos detetores semicondutores atualmente em uso. Esta ampla utilização é atribuída às excelentes propriedades de transporte de carga que permitem o uso de grandes cristais sem excessiva perda dos portadores de carga.

O princípio de funcionamento dos detetores semicondutores pode ser entendido tomando-se como base a estrutura de faixas em sólidos. Os portadores de carga são pares elétron-buraco gerados ao longo do caminho de uma partícula carregada, radiação primária ou partículas secundárias no volume do detetor. As cargas são coletadas em um eletrodo sob a aplicação de um campo elétrico externo e o sinal é então processado por um pré-amplificador.

A probabilidade por unidade de tempo de geração de um par elétron-buraco por energia térmica é dada por [3]

$$p(T) = CT^{3/2} \exp(-E_g/2KT) \quad (2.1)$$

onde:

T = Temperatura absoluta

E_g = Largura da faixa proibida (gap)

K = Constante de Boltzmann

C = Constante de proporcionalidade característica do material

Como refletido pelo termo exponencial de (2.1), a probabilidade de excitação térmica é fortemente dependente da razão entre a energia do gap e a temperatura absoluta. Esta dependência coloca uma forte limitação nas condições de operação do detetor à temperatura ambiente, uma vez que os portadores de carga gerados por excitação térmica mascaram o sinal da radiação a ser detetada.

O valor da energia do gap torna-se então um fator essencial. No silício, este é da ordem de 1,1 eV e no germânio é de 0,665 eV (à temperatura ambiente). Para estes valores de energia do "gap" a relação sinal-ruído é desfavorável e estes materiais são, no contexto da detecção da radiação, chamados materiais de "gap estreito" e necessitam ser operados a baixas temperaturas.

2.4 - COMPOSTOS DE GAP LARGO

O processo de resfriamento dos detetores de gap estreito acarreta um custo alto e uma inconveniência operacional pois é necessário utilizar grandes reservatórios de nitrogênio líquido, comparados com o volume do detetor. Da expressão (2.1), conclui-se que a solução inevitável é aumentar o valor de E_g pela utilização de materiais convenientes com o objetivo de diminuir o número de portadores gerados termicamente.

TABELA 2.1 - PROPRIEDADES DE MATERIAIS SEMICONDUTORES

Material	Z	Largura da faixa proibida (eV)
Si (300K)	14	1,12
Ge (77K)	32	0,74
CdTe (300K)	48 - 52	1,74
HgI ₂ (300K)	80 - 53	2,13
GaAs (300K)	31 - 33	1,43

Desse modo consegue-se os materiais de gap largo dando origem aos detectores semicondutores operantes à temperatura ambiente.

Até o momento, três compostos semicondutores específicos têm recebido maior atenção como detectores operantes em temperatura ambiente: telureto de cádmio (CdTe), arseneto de gálio (GaAs) e iodeto de mercúrio (HgI_2). Os três compostos acima apresentam duas características essenciais em comum: um gap maior que do silício e germânio e contém, pelo menos, um elemento com um alto número atômico (ver tabela 2.1) [3]. Em espectrometria gama, materiais com alto Z são mais convenientes por apresentarem uma seção de choque fotoelétrico maior.

Dos três, o iodeto de mercúrio (HgI_2) possui o maior valor de energia do gap e o elemento Hg com o maior número atômico. Devido a esta última característica, raios gama de baixa energia têm uma probabilidade de interação 100 vezes maior que a do germânio. Além disto, 85% dos fótons na faixa de 100 keV. são absorvidos numa espessura de 1 mm o que implica em um volume muito pequeno para os detectores construídos com este material para detecção de radiação gama de baixa energia e raios X.

Foi por esta potencialidade que o HgI_2 começou a ser investigado intensivamente a partir de 1972 [4] como detector semiconductor operante em temperatura ambiente.

2.5 - PLAQUETAS DE IODETO DE MERCÚRIO

Inicialmente, os monocristais de iodeto de mercúrio foram produzidos por duas diferentes técnicas de crescimento: o método de oscilação de temperatura, conhecido como TOM [5], e o crescimento por fluxoforçado FFM [6].

Em 1980 Faile et al [1], introduziu uma nova técnica de crescimento de monocristais em forma de plaquetas (platelets) que veio trazer uma série de simplificações com relação a custos, tempo de crescimento e desempenho dos detectores relativos aos dois métodos citados anteriormente (TOM e FFM). Devido ao fato dos trabalhos mais recentes na área sugerirem a necessidade de uma maior investigação deste novo método no sentido de se melhorar o desempenho dos detectores de HgI_2 , ao largo campo de aplicação dos mesmos (tabela 2.2) [7] e a clara necessidade do país de dominar a tecnologia de

Construção destes detetores, o crescimento de plaquetas de iodeto de mercúrio pelo método citado acima foi escolhido como tema do presente trabalho.

Propusemo-nos então a crescer as plaquetas monocristalinas com características superiores às mencionadas na literatura. Para atingir esse objetivo será necessário nos envolvermos diretamente na tecnologia de crescimento de cristais e proceder à uma caracterização das amostras para nos orientar quanto às condições de crescimento.

TABELA 2.2 - APLICAÇÃO DOS DETETORES DE HgI_2

A - CONTADORES

Contadores portáteis de raios- γ
Detetores de Raios-X de alta fluência

B - ESPECTRÔMETROS

Raios-X: espectrometria, difração,
fluorescência, astronomia

Raios- γ : espectrômetros

Nêutrons: conversão n - γ

C - FOTODETETORES

Fotodetector de UV
Substitutos de tubos fotomultiplicadores

D - DISPOSITIVOS SENSITIVOS DE POSIÇÃO E FORMADORES DE IMAGEM

Medicina Nuclear
Astronomia
Radiografia (testes não destrutivos)

PROCESSOS VIA FASE DE VAPOR

3.1 - Introdução

O objetivo deste capítulo é o de proceder a uma descrição física dos processos via fase de vapor sem, entretanto, utilizar desta descrição para confirmação ou previsão de algum resultado experimental. Este comportamento é justificável pelo fato dos parâmetros necessários em tal descrição esbarrarem numa dificuldade experimental de obtenção dos mesmos, como será visto mais tarde.

Seguindo este raciocínio, chegaremos a uma expressão matemática de condição de estabilidade termodinâmica em processos via fase de vapor para o crescimento de monocristais de iodeto de mercúrio em forma de "platelets".

3.2 - Descrição do Processo

O processo de crescimento de cristais via fase de vapor consiste da transferência de moléculas do material na fase sólida policristalina (fonte) para uma fase sólida monocristalina (cristal). Neste processo, as moléculas passam da fase sólida inicial para uma fase de vapor e finalmente voltam à fase sólida de maneira ordenada.

Como veremos mais adiante neste trabalho, podem ocorrer durante o processo variações do tipo:

Sólido policristalino → vapor → sólido ordenado → vapor → sólido ordenado e desordenado

A força impulsora para a realização do processo é de natureza térmica. Um gradiente é imposto a todo o sistema, ou seja, fonte, vapor e cristais, que, por sua vez, estão contidos dentro de uma ampola selada (Fig. 3.1), normalmente de quartzo ou pirex.

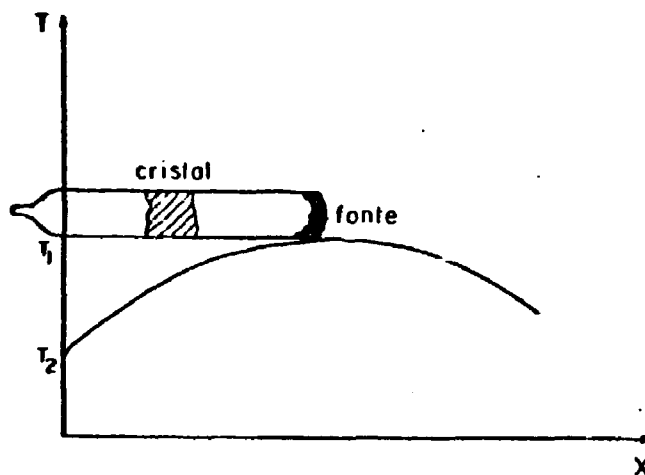


Fig. 3.1 - Sistema de crescimento de cristais via fase de vapor.

Existem, portanto, três fenômenos físicos a serem descritos neste processo, a saber, a transferência de matéria da fonte para o vapor, o transporte de massa via fase de vapor e, finalmente, a transferência das moléculas da fase vapor para a forma cristalina. Evidentemente, como salientado a pouco, podem ocorrer algumas variações mas os fenômenos a serem descritos continuam os mesmos.

Apesar da existência de gradientes de pressão, temperatura e densidade inerentes a processos com existência de fluxos de matéria, será utilizado um tratamento termodinâmico clássico desenvolvido a partir de um pressuposto estado de equilíbrio macroscópico do sistema.

Um estado de equilíbrio macroscópico pode ser definido como o estado atingido por um sistema homogêneo, sem interação com a vizinhança num intervalo de tempo suficientemente longo, para que todas as suas variáveis macroscópicas permaneçam invariantes.

Visto que fluxos de matérias entre fases condensadas e gasosas são fenômenos característicos de situações de não equilíbrio, a maneira usual de se aplicar um tratamento termodinâmico clássico para situações de equilíbrio a sistemas via fase de vapor é admitir duas condições básicas no sistema:

- Que a evolução temporal das variáveis macroscópicas seja lenta comparada com a cinética atômica.
- Que os gradientes que por ventura existam sejam moderados de modo que se possa considerar a hipótese de equilíbrio local [8].

Isto pode ser feito desde que, durante o processo de crescimento, a produção total de entropia permaneça pequena, satisfazendo as condições de equilíbrio estacionário [8].

3.3 - CONSTANTE DE EQUILÍBRIO E ACTIVIDADE

Admitindo que as condições citadas no item anterior sejam preenchidas, vamos inicialmente definir alguns parâmetros necessários à descrição física das condições de estabilidade para crescimento de cristais via fase de vapor.

Uma mistura de gás ideal é definida como uma mistura na qual o potencial químico de cada espécie i é dado por [9]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (3.1)$$

onde:

μ_i^0 - é o potencial químico da espécie i , dependente apenas da temperatura. Com boa aproximação, não é dependente da pressão aplicada para substâncias puras.

p_i - pressão parcial unitária da espécie i . (ref. 1 atm).

Em um sistema reativo, a condição de equilíbrio do sistema [9] é dada por

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (3.2)$$

onde os ν 's são os coeficientes estequiométricos das espécies presentes no composto (convencionalmente positivo para produtos e negativo para reagentes). Aplicando esta condição de equilíbrio à equação (3.1) é fácil ver que

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i}$$

pois
$$\sum_i \nu_i \ln p_i = \ln \prod_i p_i^{\nu_i}$$

ou
$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 = -RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} \quad (3.3)$$

onde podemos definir

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} \quad (3.4)$$

como a constante do equilíbrio do sistema, dependente apenas da temperatura, desde que μ_i^0 só dependa da temperatura.

De forma análoga, pode-se encontrar a expressão da constante de equilíbrio para substâncias em solução em um sólido ou líquido. Para este sistema, o potencial químico é dado por uma equação semelhante à (3.1) [9], ou seja:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.5)$$

onde μ_i^0 é uma função da temperatura mas virtualmente independente de pressão aplicada e a_i é definido como a "atividade" da espécie i na solução.

Em soluções ideais a_i é igual à fração molar x_i da espécie i na solução. Entretanto para a espécie "soluto" em soluções diluídas, a_i é proporcional a x_i , de forma que

$$a_i = q_i x_i \quad (3.6)$$

onde q_i é um "coeficiente de atividade". Para a espécie solvente, quando $x_i \rightarrow 1$, a_i tende para x_i .

A condição de equilíbrio análoga à equação (3.3) se torna

$$- RT \ln \prod_i a_i^{v_i} - RT \ln \prod_i p_i^{v_i} = \sum_i v_i \mu_i^0 \quad (3.7)$$

(fase sólida) (espécie vapor) (todas as espécies)

ou seja

$$\sum_i v_i \mu_i^0 = - RT \ln \prod_i a_i^{v_i} p_i^{v_i} \quad (3.8)$$

Novamente, definimos a constante de equilíbrio como sendo

$$K_p = \prod_{i,j} a_j^{v_j} p_i^{v_i} \quad (3.9)$$

onde v_j corresponde aos coeficientes estequiométricos da fase sólida e v_i aos coeficientes da fase gasosa. A mudança de índices é apenas para enfatizar a origem diferente dos coeficientes estequiométricos.

Como veremos mais adiante, a relação (3.9) é uma ferramenta de trabalho essencial para obtermos a condição de equilíbrio, pois está relacionada com a variação da "atividade" na interface de crescimento. Por esta razão vamos nos deter um pouco na constante de equilíbrio $K_p(T)$ e determinar a sua variação com a temperatura.

Na definição do potencial químico para uma mistura de gás ideal (Eq. 3.1), utilizamos μ_i^0 como o potencial químico das espécies i a uma pressão unitária. Entretanto, de considerações sobre a energia interna [9], conclui-se que μ_i é a energia livre de Gibbs molar da espécie i . Assim sendo, quando tomamos o somatório $\sum_i v_i \mu_i^0$ sobre todas as espécies i , estamos, na verdade, obtendo a variação "standard" da energia livre de Gibbs ΔG_T^0 da reação, à pressão unitária. Deste modo:

$$- RT \ln K_p = \Delta G_T^0 \quad (3.10)$$

ou

$$K_p = \exp \left(- \frac{\Delta G_T^0}{RT} \right)$$

Da 1ª e 2ª leis da termodinâmica temos que:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (3.11)$$

para um sistema à temperatura T, onde

ΔH_T^0 - entalpia de reação

ΔS_T^0 - entropia de reação

A interpretação da equação 3.11 é relativamente simples, ou seja, a energia livre da reação (ΔG_T^0) é a diferença entre o calor produzido pela reação (ΔH_T^0) e a quantidade de calor necessário ao acréscimo de entropia (ΔS_T^0), à pressão unitária.

Aparentemente, esta expressão de K_p em função da temperatura estaria em sua forma final. Entretanto se trabalharmos um pouco mais, conseguiremos uma expressão independente da variação da entropia (ΔS_T^0). Da termodinâmica [9], sabemos que, à pressão constante,

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

ou

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (3.12)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3.13)$$

Deste modo estamos decompondo ΔH_T^0 e ΔS_T^0 em dois termos, um

dependente da temperatura e outro independente. Se substituirmos 3.12 e 3.13 na expressão para K_p (eq. 3.10), obtemos:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H_{298}^0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \Delta C_p dT + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Quando tomamos a derivada com relação à temperatura, as derivadas das duas integrais se cancelam e obtemos:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_{298}^0}{RT^2} + \frac{1}{RT^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Utilizando-se novamente a expressão (3.12), obtemos

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (3.14)$$

3.4 - EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO NA INTERFACE DE CRESCIMENTO

Antes de prosseguir, visando uma expressão da atividade para uma condição de estabilidade, vamos impor a condição de equilíbrio termodinâmico nas interfaces sólido-vapor.

Segundo Faktor e Garret [9], esta condição é obtida, encontrando-se uma expressão para a atividade do sólido nas interfaces, ou seja $a(0)$ (interface cristal-vapor), $a(1)$ (interface fonte-vapor), e igualando-as à unidade.

Para o caso do sistema (HgI_2 + vapor), considerando apenas su

blimação molecular, temos

$$K(T_0) = \frac{P_{\text{HgI}_2}(T_0)}{a(o)}$$

$$K(T_0) = P_{\text{HgI}_2}(T_0) \quad (3.15)$$

Desta forma a condição de equilíbrio termodinâmico nas interfaces é que a pressão de vapor do HgI_2 seja igual a pressão de saturação à temperatura da interface.

A descrição termodinâmica de estabilidade na superfície de um cristal em crescimento via fase de vapor foi feita pela primeira vez por Reed, LaFleur e Strauss [10], que consideram uma substância de apenas um componente sendo cristalizada em presença de um gás inerte e o vapor de crescimento.

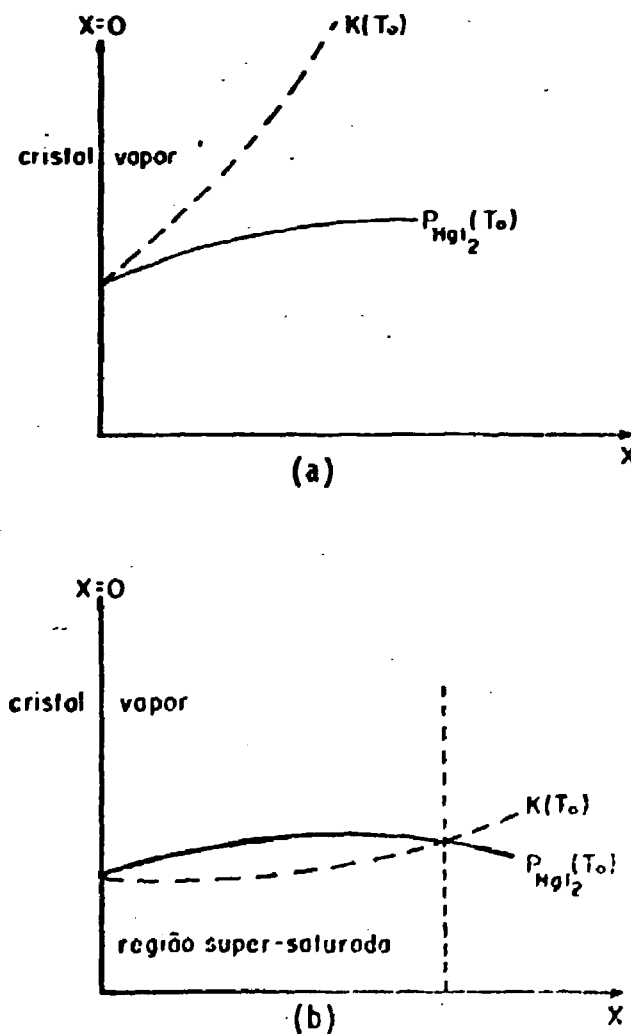


FIG. 3.2 - Situações possíveis para a pressão parcial com a variação do gradiente de tem

A pressão parcial da substância que está sendo solidificada nas vizinhanças da superfície do cristal é determinada por considerações sobre o transporte na fase vapor. Estas considerações são omitidas neste trabalho, entretanto podem ser encontradas na referencia [11]. A pressão parcial em um ponto genérico pode ser maior ou menor que a pressão de saturação que, por sua vez, depende apenas do gradiente de temperatura imposto ao sistema. Desde que a distribuição de temperatura tem pouco efeito na taxa de transporte ou na distribuição da pressão parcial (elas só dependem da diferença de temperatura fonte-cristal), podemos determinar se a pressão parcial será maior ou menor que a pressão de saturação através do gradiente imposto pelo forno. As situações possíveis estão ilustradas na Fig. 3.2.

Vale salientar que a relação entre a pressão parcial e a pressão de saturação é que vai determinar a forma pela qual o cristal será crescido, ou seja "whiskers", "platelets", cristais volumétricos, etc. Em outras palavras, tendo-se domínio sobre o gradiente imposto pelo forno, tem-se também domínio sobre a forma final do cristal.

Voltando à figura 3.2, observa-se que em $x = 0$ (superfície do cristal) a pressão parcial é igual à pressão de saturação, como requerido na condição de equilíbrio termodinâmico. Em 3.2 (a), em qualquer ponto obtém-se $P_{\text{HgI}_2}(T_0) < K(T_0)$ e temos então uma interface estável, obtida com a imposição de um gradiente de temperatura adequado.

Em 3.2 (b), encontramos uma situação decorrente de imposição de um gradiente suave. Existe então uma região à frente da superfície do cristal em que a pressão parcial é maior que a pressão de saturação. Esta região é chamada de região de supersaturação e, existindo alguma procluberância na superfície do cristal, esta pode crescer mais rapidamente do que a superfície, dando origem então a um crescimento dentrítico. Nesta região, serão obtidas "platelets" numa condição de extrema saturação.

3.5 - PRESSÕES PARCIAIS

Como dissemos no item anterior, a pressão parcial da substância nas vizinhanças da superfície do cristal é determinada por considerações sobre o transporte na fase vapor. Com o objetivo de não prolongar muito a nossa descrição, omitiremos estas considerações, mesmo porque elas estão muito bem discutidas em [9] e [12].

Partimos então da equação diferencial [9] que descreve o comportamento das taxas de transporte no sistema que estamos considerando, ou seja,

$$\vec{J}_i = \frac{\vec{u} P_i}{RT} - \frac{D_i}{RT} \nabla (P_i) \quad (3.16)$$

Nesta equação \vec{J}_i é o fluxo total dentro da ampola do elemento i e engloba fluxos viscosos e difusivos. A velocidade de Stefan \vec{u} é dada por

$$\vec{u} = \frac{\vec{f}_i RT}{P} \quad (3.17)$$

onde \vec{f}_i é o fluxo molar do componente i e P é a pressão total. D_i é o coeficiente de difusão do vapor (espécie i) na atmosfera onde ocorre o processo de evaporação.

A equação (3.16) é uma boa descrição física de processos de crescimento de cristais via fase de vapor, desde que sejam preenchidas as condições necessárias para se desprezar a variação de pressão total da ampola. Para variações de 200 K entre as extremidades da ampola, gradientes de até 50 K/cm em pressões da ordem de 1 torr, esta equação permanece válida. Convém salientar que o crescimento de plaquetas de HgI_2 via fase vapor se processa dentro destes limites ($\Delta T = 150K$, $\nabla T \approx 20 K/cm$).

No sistema HgI_2 , a sublimação ocorre principalmente em sua forma molecular e pode ser representada pela reação generalizada:



Iremos supor que a fase de vapor presente na ampola é composta por uma espécie molecular, $AB^{(v)}$, que é transportada da fonte para o cristal, e uma atmosfera inerte por onde as moléculas $AB^{(v)}$ se difundem.

Escrevendo (3.16) para $AB^{(v)}$ na forma unidimensional, temos:

$$J_v = \frac{u P_v}{RT} - \frac{D}{RT} \frac{\partial P_v}{\partial x} \quad (3.19)$$

e para o gás inerte:

$$J_I = \frac{u P_I}{RT} - \frac{D}{RT} \frac{\partial P_I}{\partial x} \quad (3.20)$$

Nestas duas equações, não foi utilizado subscrito para o coeficiente D por este ser o coeficiente de interdifusão entre os dois gases, ou seja, o mesmo. Entretanto, Schäfer [13] sugere que ele pode ser expresso como

$$D = D' \frac{T^{1,8}}{P} \quad (3.21)$$

onde D' pode ser também expresso por

$$D' = \frac{D_0 P_0}{T_0^{1,8}} \quad (3.22)$$

Utilizando (3.21) em (3.19) e (3.20) e somando-se as duas equações obtém-se

$$J_v + J_I = \frac{u}{RT} P \quad (3.23)$$

Devido à inexistência de fontes e sumidouros para gás inerte, o fluxo J_I será nulo. A equação para fluxo de $AB^{(v)}$ será então:

$$J_v = \frac{J_v P_v}{P} - \frac{D' T^{0,8}}{RP} \frac{\partial P_v}{\partial x} \quad (3.24)$$

ou ainda

$$-\frac{J_V R}{D' T^{0,8}} dx = \frac{d P_V}{P - P_V} \quad (3.25)$$

Lembrando sempre que existe um gradiente de temperatura, podemos integrar a equação (3.25)

$$\frac{J_V R}{D'} \int_x^{\ell} \frac{dx}{T^{0,8}} = \ln \left(\frac{P - P_V(x)}{P - P_V(\ell)} \right) \quad (3.26)$$

e explicitar a pressão parcial para o vapor

$$P_V(x) = P - (P - P_V(\ell)) \exp \left(\frac{J_V R}{D'} \int_x^{\ell} \frac{dx}{T^{0,8}} \right) \quad (3.27)$$

e para o gás inerte

$$P_I(x) = P - P_V(\ell) \exp \left(\frac{J_V R}{D'} \int_x^{\ell} \frac{dx}{T^{0,8}} \right) \quad (3.28)$$

Nas equações acima, $P_V(\ell)$ é a pressão parcial do composto, no caso HgI_2 , à temperatura T_ℓ (em $x = \ell$), e pode ser calculada desde que se disponha dos dados termodinâmicos da reação. Entretanto, ainda desconhecemos o fluxo J_V que pode ser obtido aplicando-se a condição de equilíbrio em $x = 0$ (interface do cristal)

$$a_{AB}(0) = 1$$

o que nos daria

$$P_V(0) = K(T_0)$$

$$J_v = \frac{D'}{R \int_x^{\ell} \frac{dx}{T^{0,8}}} \ln \frac{P - P_v(0)}{P - P_v(\ell)} \quad (3.29)$$

Segundo Factor [9], a temperatura $T(x)$ na integral do denominador pode ser aproximada pela temperatura média na ampola, \bar{T} , desde que se tenha

$$\frac{\Delta T}{\bar{T}} \ll 1 \quad (3.30)$$

Para o sistema HgI_2 temos $\frac{\Delta T}{\bar{T}} \sim 0,2$. Desse modo

$$J_v \cong - \frac{D' \bar{T}^{0,8}}{R \ell} \ln \left(\frac{P - P_v(0)}{P - P_v(\ell)} \right) \quad (3.31)$$

3.6 - ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

Resumindo, temos para o sistema HgI_2 :

$$a(x) = \frac{P_v(x)}{K(T)} \quad (3.9)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{R T^2} \quad (3.14)$$

$$P_v(x) = P - (P - P_v(\ell)) \exp \frac{J_v R}{D'} \int_x^{\ell} \frac{dx}{T^{0,8}} \quad (3.27)$$

e

$$J_v = - \frac{D' \bar{T}^{0,8}}{R \ell} \ln \left(\frac{P - P_v(0)}{P - P_v(\ell)} \right) \quad (3.31)$$

A condição de estabilidade termodinâmica na interface para que o crescimento seja estável é

$$\left. \frac{d a_{AB}(x)}{dx} \right|_{x=0} \leq 0 \quad (3.32)$$

Substituindo (3.9), (3.14), (3.27) e (3.31) em (3.32), obtemos finalmente

$$\frac{P - P_V(0)}{P_V(0) \cdot l} \cdot \ln \left[\frac{P - P_V(0)}{P - P_V(1)} \right] - P_V(0)^2 \cdot \frac{\Delta H_{T_0}^0}{R \bar{T}^2} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} < 0 \quad (3.33)$$

que expressa a condição de estabilidade termodinâmica na interface de crescimento ($x = 0$).

CRESCIMENTO DE PLAQUETAS DE HgI_2

4.1 - Introdução

Uma breve descrição dos métodos de crescimento de cristais de iodeto de mercúrio é apresentada no início apenas para efeito de comparação. A seguir é descrito detalhadamente o aparato experimental utilizado incluindo os procedimentos de confecção e preparação das ampolas utilizadas.

São então narrados os primeiros experimentos, detalhando-se algumas dificuldades encontradas e, em alguns casos, as soluções destas dificuldades. Uma atenção especial é dada à cronologia dos experimentos que levaram à obtenção das plaquetas de HgI_2 e a uma evidencia experimental surgida no decorrer das experiências.

Finalizando o capítulo é apresentada uma discussão dos resultados, chegando-se à conclusão de que o processo de crescimento de plaquetas de iodeto de mercúrio via fase de vapor em presença de polímeros é na verdade composto por dois estágios distintos e independentes de crescimento e não apenas um, como é normalmente admitido. O primeiro estágio é caracterizado por uma taxa de transporte de massa relativamente alta enquanto que o segundo é caracterizado por uma taxa menor e por uma maior efetividade na produção de plaquetas de HgI_2 . Os cristais obtidos são comparados com os reportados na literatura no que diz respeito a tamanho e medidas de corrosão (etch pit).

4.2 - DESCRIÇÃO DO MÉTODO

Como salientado no capítulo 2, um método mais simplificado

de crescimento de cristais de iodeto de mercúrio do que os normalmente utilizados até então foi introduzido por Samuel P. Faile [1] em 1980. A grosso modo, o método consiste em transportar uma certa quantidade de material impuro com a ajuda de polímeros, obtendo-se monocristais em forma de plaquetas. Antes de nos aprofundarmos no assunto, faremos uma breve descrição dos outros métodos utilizados para crescimento de HgI_2 , para termos parâmetros de comparação com o método utilizado neste trabalho.

Devido à mudança de fase destrutiva, que ocorre a $127^{\circ}C$, como observado no apêndice A, não é viável crescer cristais de iodeto de mercúrio a partir da fusão. Desenvolveram-se dois procedimentos de crescimento, sendo que um deles não será abordado aqui por não fornecer cristais com boas propriedades para uso em detetores (solução com sementes). A outra técnica utiliza o transporte de matéria via fase de vapor e envolve duas derivações: o método de fluxo forçado (F.F.M) e o método de oscilação de temperatura (TOM) [5,6].

O método do fluxo forçado é apresentado esquematicamente na figura 4.1 e envolve o uso de um forno de 3 zonas. A fonte de material é colocada dentro de um tubo de pirex selado, juntamente com uma semente. A fonte é colocada a uma temperatura mais alta do que a semente que, por sua vez, está a uma temperatura mais alta que a extremidade final do tubo que funciona como um "escoadouro". Dessa forma, as moléculas de HgI_2 são "obrigadas" a passar pela semente, dando origem ao cristal [7].

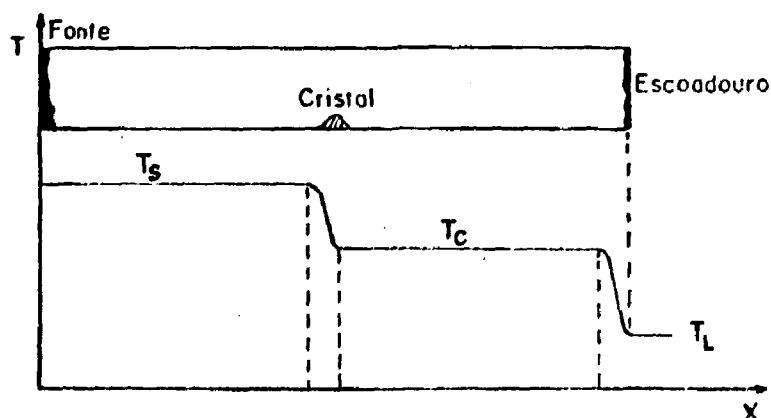


Fig 4.1 Representação esquemática do método de fluxo forçado

Entretanto, o método mais utilizado até hoje e que também fornece os melhores cristais para uso em detecção é o método de oscilação

de temperatura (TOM). É uma técnica de crescimento que, para a nucleação, utiliza um gradiente de temperatura axial periódico reverso causando crescimento ou vaporização de acordo com as condições $T_C < T_F$ ou $T_C > T_F$, onde T_C é a temperatura do cristal e T_F a temperatura da fonte [14].

Tanto o F.F.M. como o T.O.M. são métodos que necessitam de um material inicial altamente purificado e obtêm como produtos, cristais volumétricos de HgI_2 que necessitam ser cortados em blocos e fatiados para serem usados como detetores de radiação [7]. Os processos de purificação do material inicial são normalmente lentos (da ordem de semanas) e o processo de clivagem e fatiamento são caros e introduzem danos ao cristal, diminuindo a sua qualidade.

O método desenvolvido por Faile (1980) veio a sanar os problemas apresentados acima. O crescimento de plaquetas via fase de vapor, "polímero-assistido", consiste em colocar uma certa quantidade inicial de HgI_2 impuro (como encontrado no mercado) juntamente com 1% de polietileno (ou estireno) numa ampola selada com vácuo melhor que 10^{-3} Torr. Coloca-se a ampola em um gradiente térmico tal que a fonte de material esteja a uma temperatura de aproximadamente $230^{\circ}C$ (abaixo do ponto de fusão) e a outra extremidade da ampola esteja próxima à temperatura ambiente [15].

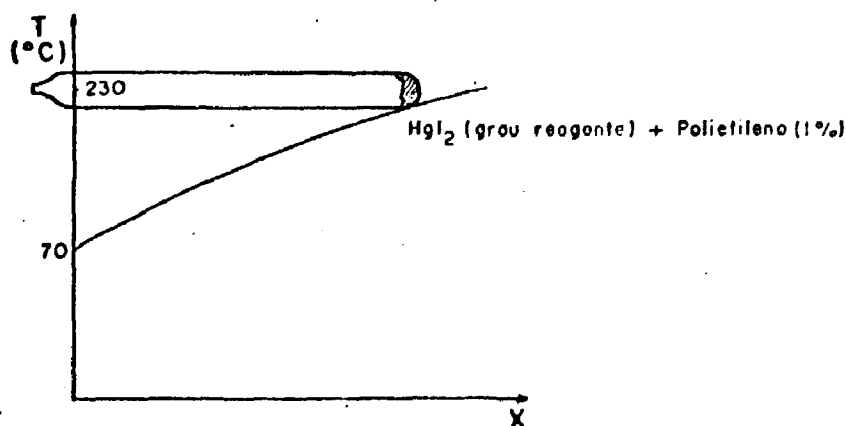


FIG. 4.2 - Configuração inicial de crescimento de plaquetas.

Em poucos dias, observa-se o aparecimento de plaquetas próximo à região de temperatura correspondente à mudança de fase ($T < 127^{\circ}\text{C}$). Na região com temperatura acima de 127°C , aparecem vários cristais na fase amarela e um aglomerado de matéria escura na extremidade onde originalmente estava a fonte de matéria. Devido a alta pressão de vapor do iodeto de mercúrio, suas moléculas sublimam e são transportadas para uma região de menor temperatura.

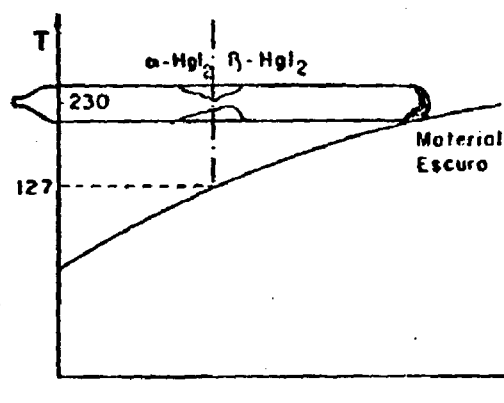


FIG. 4.3 - Configuração final do crescimento de plaquetas

Próximo à região de transição de fase ocorre a deposição das moléculas em forma ordenada dando origem aos cristais. A função do polietileno (ou estireno) no processo de crescimento de plaquetas é ainda motivo de algumas especulações. O que se sabe de fato é que os cristais obtidos com este material são melhores do que os obtidos sem ele, o que indica que uma das funções seria a purificação do material [16].

O processo de crescimento, em uma mesma ampola, pode ser repetido por um número indeterminado de vezes. Aparentemente, quanto maior o número de processos de crescimento efetuados com a mesma ampola, maior é o grau de purificação do cristal obtido.

Os cristais obtidos por este método são em forma de plaquetas, apresentando uma boa transparência ótica, áreas de até 100 mm^2 e espessura média de $100 \mu\text{m}$ [15].

4.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a) Aparato Experimental

O aparato experimental utilizado consiste basicamente de um forno de crescimento, uma bomba de alto vácuo e um laboratório para confecção de ampolas de quartzo ou pirex.

O forno de crescimento é cilíndrico, construído no próprio laboratório com as dimensões apresentadas na figura 4.4. Possui aberturas nas duas extremidades e, acoplado a ele, existe um dispositivo para movimento vertical em velocidades constantes. Para controle e estabilização da temperatura foi utilizado um controlador de temperatura Lindberg que permite uma precisão de 0,5%. Com o objetivo de minimizar flutuações de temperatura ambiente o forno foi colocado em uma grande caixa de madeira (dimensões 2 x 2 x 2,5 m) com uma janela de material transparente para observação.

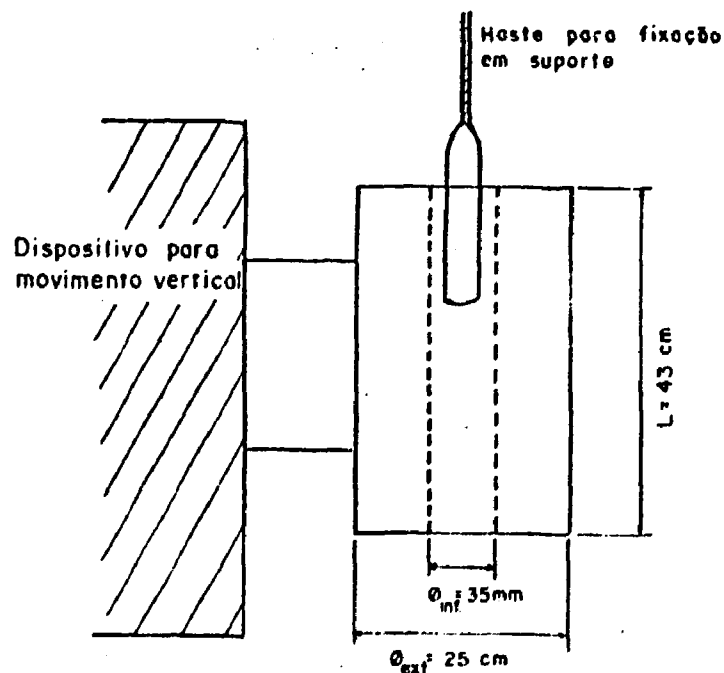


FIG. 4.4 - Corte esquemático do forno de crescimento

O elemento de aquecimento foi confeccionado enrolando-se um fio de Kanthal tipo A, diâmetro 0,8 mm, diretamente sobre um tubo de quartzo cilíndrico. A resistência total do elemento é de 26 ohms, sendo definidas duas zonas no forno com espaçamentos no enrolamento de 2 e 3 mm respectivamente. A câmara de aquecimento foi isolada termicamente com uma fibra de cerâmica isolante tipo Fiberfrax.

O equipamento de alto-vácuo utilizado é apresentado esquematicamente na figura 4.5 e consiste de uma bomba de vácuo mecânica associada a uma bomba difusora.

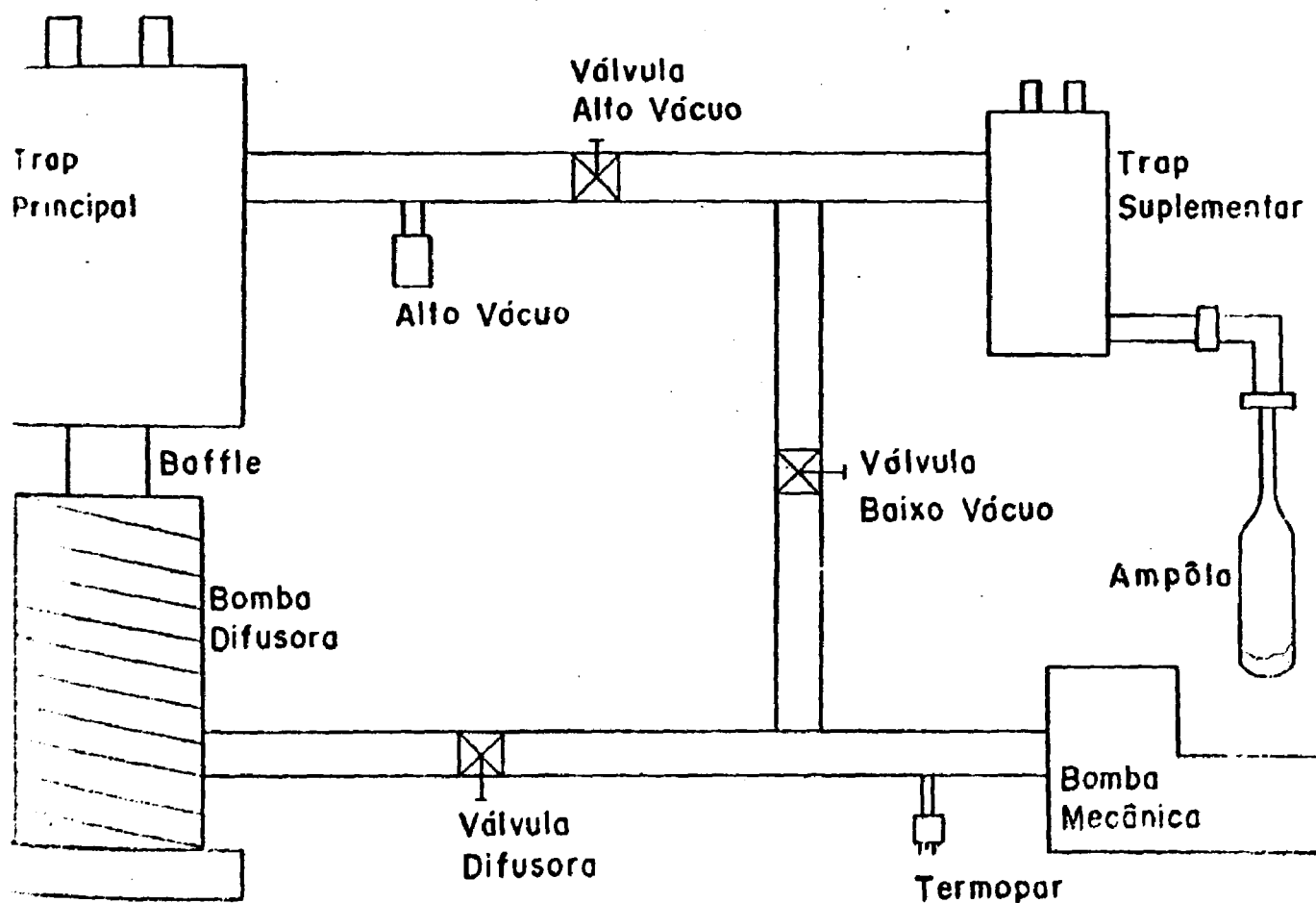


FIG. 4.5 - Sistema de vácuo

Os sensores de vácuo utilizados foram:

- Penning CP-25-S da Edwards (alto-vácuo)
- Termopar GTC-004 da Consolidated Vacuum Corporation (baixo-vácuo).

b) Confeccão e Preparação das Ampolas

Para confeccão das ampolas de crescimento é sugerido na bibliografia [1] a utilização de quartzo ou pirex sendo que, por motivos a serem apresentados posteriormente, o primeiro deles foi considerado como uma melhor opção.

As dimensões das ampolas utilizadas inicialmente por Faile [1] eram de 22 mm (diâmetro interno) e 21 cm (comprimento). Entretanto, devido às limitações impostas pela introdução do tubo de cerâmica no forno e ao perfil do mesmo, procedemos a algumas alterações. O máximo diâmetro interno permitido era de 18 mm e o comprimento de 15,0 cm. Uma discussão mais detalhada sobre a influência destas alterações será apresentada mais tarde, ainda neste capítulo.

Utilizando um tubo de quartzo fundido, diâmetro interno 18 mm e aberto nas duas extremidades, confeccionou-se as ampolas fechando-se uma das extremidades em uma forma arredondada e afinando-se a outra para um diâmetro menor e em seguida, soldando-se essa extremidade a um tubo-bucal. Este possui uma das pontas terminada numa junta cônica, próprio para conexão com o equipamento de vácuo (ver figura 4.6).

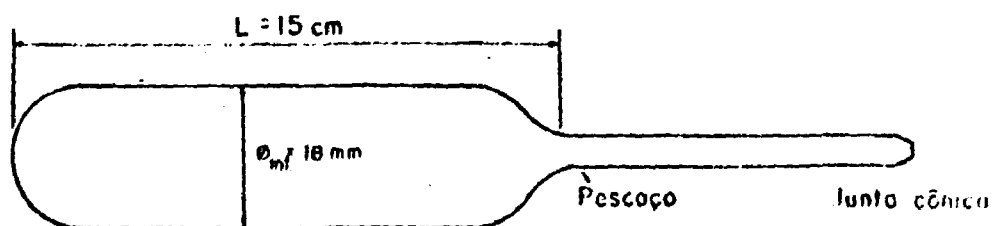


FIG. 4.6 - Ampola de crescimento ligada ao tubo com junta cônica.

O processo de limpeza da ampola normalmente adotado nos experimentos envolveu os seguintes passos:

- Lavagem da ampola com água destilada (1 vez).
- Imersão em solução sulfacrômica por no mínimo 16 horas.
- Nova lavagem com água destilada (~ 10 vezes).
- Imersão em ácido nítrico (1:3) por 24 horas.
- Nova lavagem com água destilada (- 10 vezes).
- Secagem em estufa (80°C).

Após este procedimento a ampola era acoplada ao equipamento de vácuo até que o vácuo fosse da ordem de 10^{-3} Torr. Nesse ponto era feita uma degasificação que consiste em aquecer a ampola a fogo brando de baixo para cima, ou seja, da extremidade fechada para o sistema de vácuo para que a água restante evaporasse e fosse succionada pela bomba. Após mais algumas horas ainda acoplada ao sistema de vácuo, a ampola era retirada e imediatamente carregada com iodeto de mercúrio e polietileno, voltando novamente ao sistema.

Quando o vácuo atingia 10^{-3} Torr, era ligada a bomba difusora para obtenção de alto-vácuo. Isto ocorria após aproximadamente 10 horas, com o vácuo atingindo um valor melhor que 10^{-5} Torr.

A ampola era então selada. O procedimento de selagem é bem simples bastando aquecer o "pescoço" da ampola com uma chama branda de maçarico. A própria pressão externa se incumbem de fechar o "pescoço". Após a selagem uma haste de sustentação, também de quartzo (ou pirex), era soldada à ampola que estava então em condições de ser colocada no forno de crecimento.

c) Primeiros Experimentos

O primeiro experimento foi realizado utilizando-se as seguintes condições:

- Ampola de quartzo, $\varnothing_{int} = 12 \text{ mm}$ e $l = 11 \text{ cm}$.

- 4,5 g de HgI_2 e aproximadamente 0,05g de estireno.

Uma descrição detalhada dos materiais utilizados neste trabalho é apresentada no Apêndice A.

A pesagem foi feita sem grande precisão por se tratar de uma experiência visando apenas um primeiro contato com o método.

Na hora de se colocar o estireno dentro da ampola notou-se que seria extremamente complicado medir quantidades exatas deste material pois o mesmo é líquido e altamente volátil à temperatura ambiente. Ficou como sugestão para o próximo experimento a utilização de polietileno, que é sólido e não volátil. Além do mais, a utilização do estireno implica em manter a extremidade da ampola que contém material imersa em nitrogênio líquido durante a fase de obtenção de vácuo, visto que à temperatura ambiente todo o estireno seria succionado pela bomba de vácuo.

Foi feito um rápido levantamento do perfil do forno de crescimento com um termopar de Cromel-Alumel simulando a ampola e um medidor de temperatura (milivoltímetro com conversão e compensação). Na figura 4.7 é mostrado um gráfico do perfil aproximado, desprezando-se as variações de temperatura em cada ponto e com as extremidades do forno abertas.

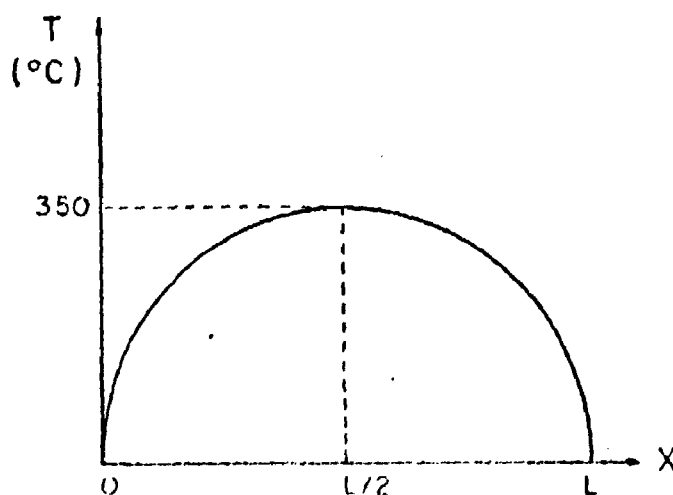


FIG. 4.7 - Perfil aproximado do forno de crescimento.

De posse do perfil, avaliou-se as posições em que a ampola deveria ficar dentro do forno para os transportes direto (fonte-região de crescimento) e reverso (região de crescimento-fonte). Os valores indicados na bibliografia eram:

- Transporte direto: fonte \rightarrow 230°C
extremidade oposta \rightarrow temperatura ambiente
- Transporte reverso: fonte \rightarrow 150°C
resto da ampola \rightarrow 230°C .

Com o objetivo de limpar a provável região de crescimento, foi feito primeiro um transporte reverso. Essa limpeza se torna necessária devido ao fato do iodeto de mercúrio estar na forma de pó quando do carregamento da ampola, deixando assim uma fina camada grudada à superfície da parede interna. Como nos processos via fase vapor o transporte de matéria é feito da região de maior temperatura para a de menor, o processo reverso é utilizado para remover esta camada das paredes para a região aonde se encontra a fonte de HgI_2 . O tempo de transporte recomendado pela literatura é de algumas horas para o processo reverso, o que foi normalmente seguido.

Para melhor visualização dos resultados dos experimentos, foi elaborada para cada ampola uma tabela relacionando os resultados e indicando figuras e/ou comentários, desde que foram realizados vários crescimentos em uma mesma ampola. Desse modo, a tabela 4.1 mostra os resultados da 1.^a ampola.

AMPOLA Nº 1

DIÂMETRO INTERNO: 12 mm

COMPRIMENTO: 11 cm

CRESCIMENTOS EFETUADOS: 3

MATERIAL INICIAL: 4,5g HgI₂

0,045g Estireno'

VÁCUO: 10⁻³ Torr

CRESCIMENTO Nº	TEMPO PROC. REVERSO	TEMPO DE CRESCIMENTO	CRISTAIS OBTIDOS	OBSERVAÇÕES
1	Algumas horas	Não anotado	Aparentemente aglomerado mini-plaquetas	Ver Fig. 4.8.a
2	40 hs	78 hs	idem	Ver Fig. 4.8.b
3	24 hs	30 hs	idem	Ver Fig. 4.8.c

TABELA 4.1 - 1.^a ampola de crescimento

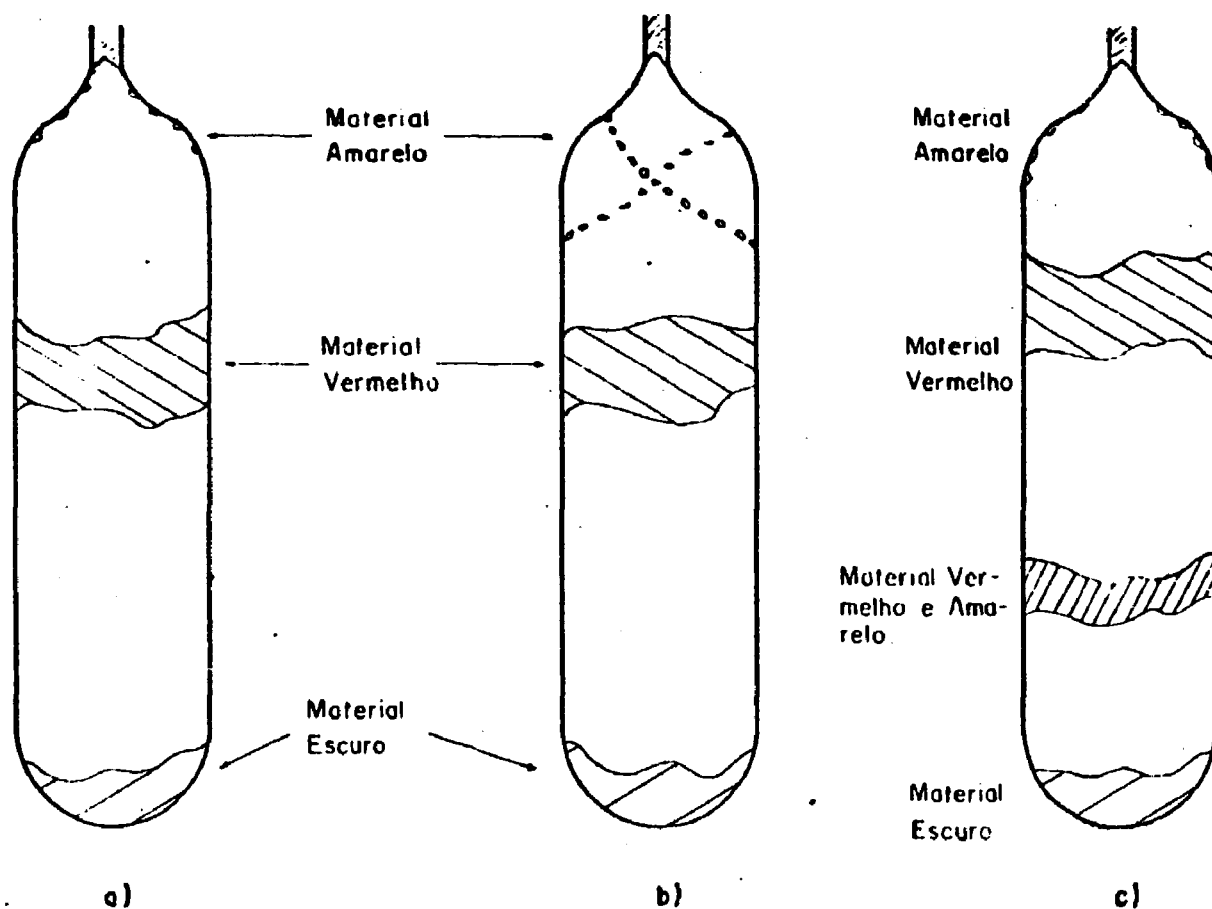


FIG. 4.8 - a) 1.^o crescimento; b) 2.^o crescimento
c) 3.^o crescimento

A figura 4.8 mostra esquematicamente o aspecto da ampola ao final de cada crescimento. Os processos reversos são utilizados para refazer o crescimento, perdendo-se assim os cristais obtidos. Ao final do 3.^o processo a ampola foi quebrada e o material submetido a uma análise de raio-X (difratografia e Laue). Como indicado pela tabela 4.1, havia aparentemente um aglomerado de mini-plaquetas sem, entretanto, nenhuma plaqueta com as dimensões requeridas. Foram detectados alguns monocristais, porém de dimensões reduzidas.

As tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os resultados do difratograma - RX do material vermelho (aglomerado de miniplaquetas) e do material amarelo, comparados com os valores tabelados na literatura para o HgI_2 e para o HgI , que a princípio, seriam os prováveis compostos.

ÂNGULO (o)	d TABELADO (Å) HgI ₂	d ENCONTRADO (Å)	$\frac{I}{I_1}$ TABELADO HgI ₂	$\frac{I}{I_1}$ ENCONTRADO
8,3	6,20	6,16	28	19
12,5	4,12	4,12	83	69
14,5	3,57	3,57	100	39
17,3	3,006	3,02	39	59
18,8	2,766	2,78	42	109
20,7	-	2,53	-	-
24,1	2,19	2,19	73	49
24,5	2,165	2,16	9	99
25,6	2,075	2,07	7	29
28,5	1,873	1,87	12	89
35,1	1,556	1,55	5	79

TABELA 4.2 - Comparação de dados amostra vermelha / HgI₂ ASTM.

ÂNGULO (o)	d HgI TABELADO	d HgI ₂ TABELADO	d ENCONTRADO	$\frac{I}{I_1}$ HgI TABELADO	$\frac{I}{I_1}$ HgI ₂ TABELADO	$\frac{I}{I_1}$ ENCONTRADO
14,8	3,489	-	3,50	100	-	10
17,9	2,909	-	2,91	30	-	20
23,6	2,234	-	2,24	45	-	30
30,8	1,744	-	1,74	10	-	50
35,1	1,56	-	1,56	8	-	40
8,2	-	6,20	6,27	-	28	
12,5	-	4,12	4,13	-	83	
14,4	-	3,57	3,59	-	100	
17,2	-	3,006	3,02	-	39	
18,8	-	2,766	2,77	-	42	
20,7			2,53			
24,1	-	2,190	2,19	-	73	
25,5	-	2,075	2,07	-	7	

TABELA 4.3 - Comparação amostra amarela/HgI/hgI₂

Fig. 4. Diagrama do amosiro preto (amorfo)

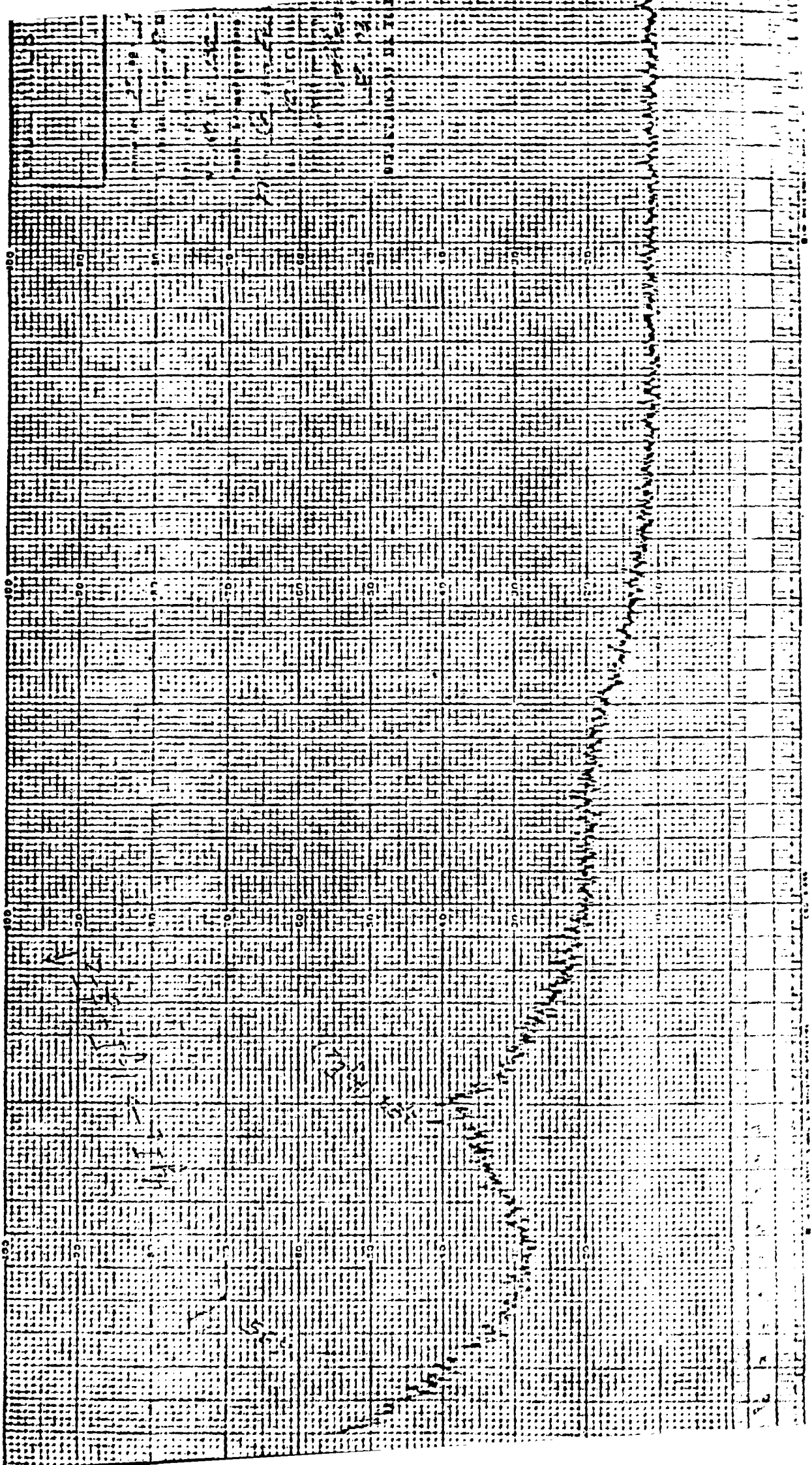


FIG. 4.10 Amostra vermelha (HgI₂)

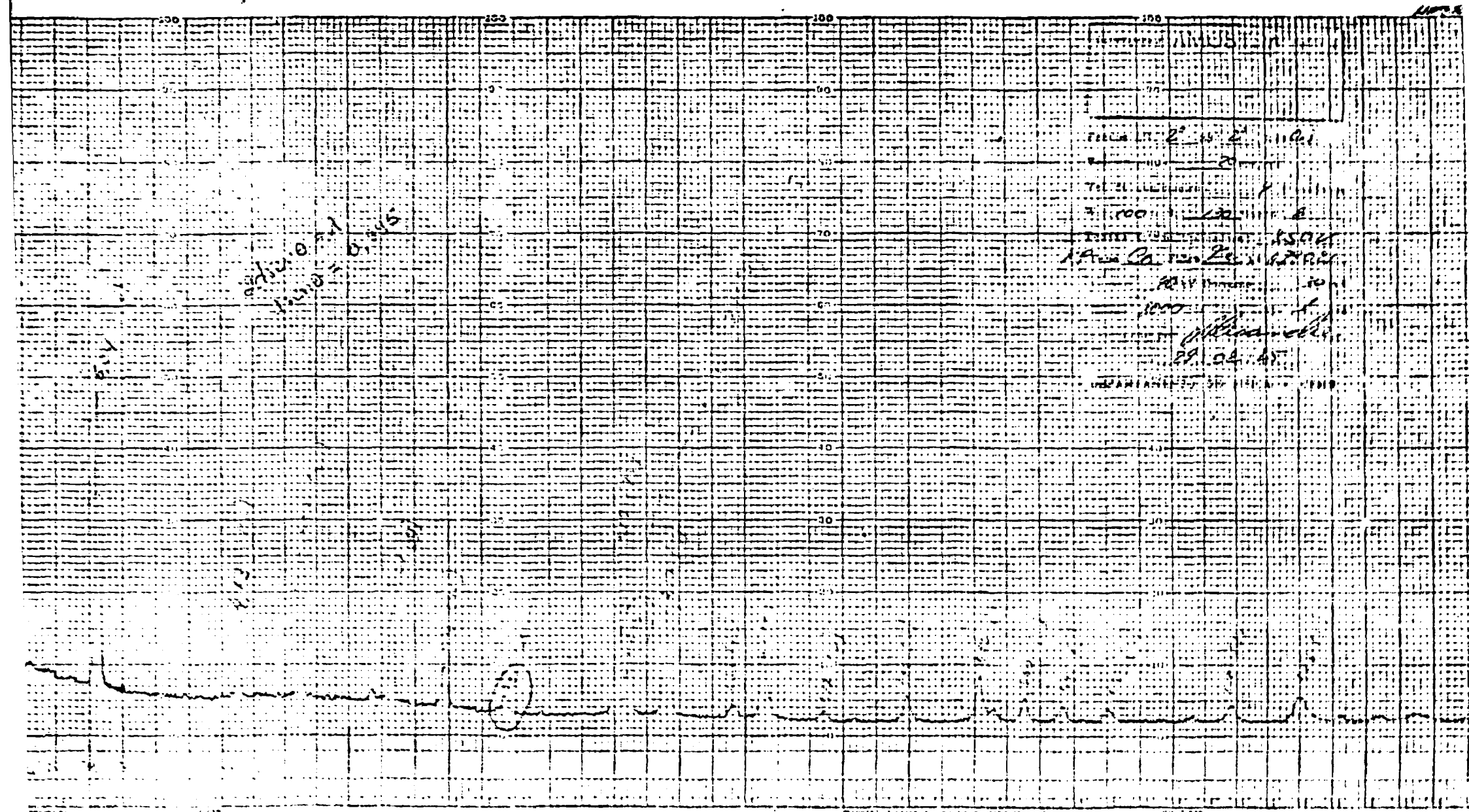
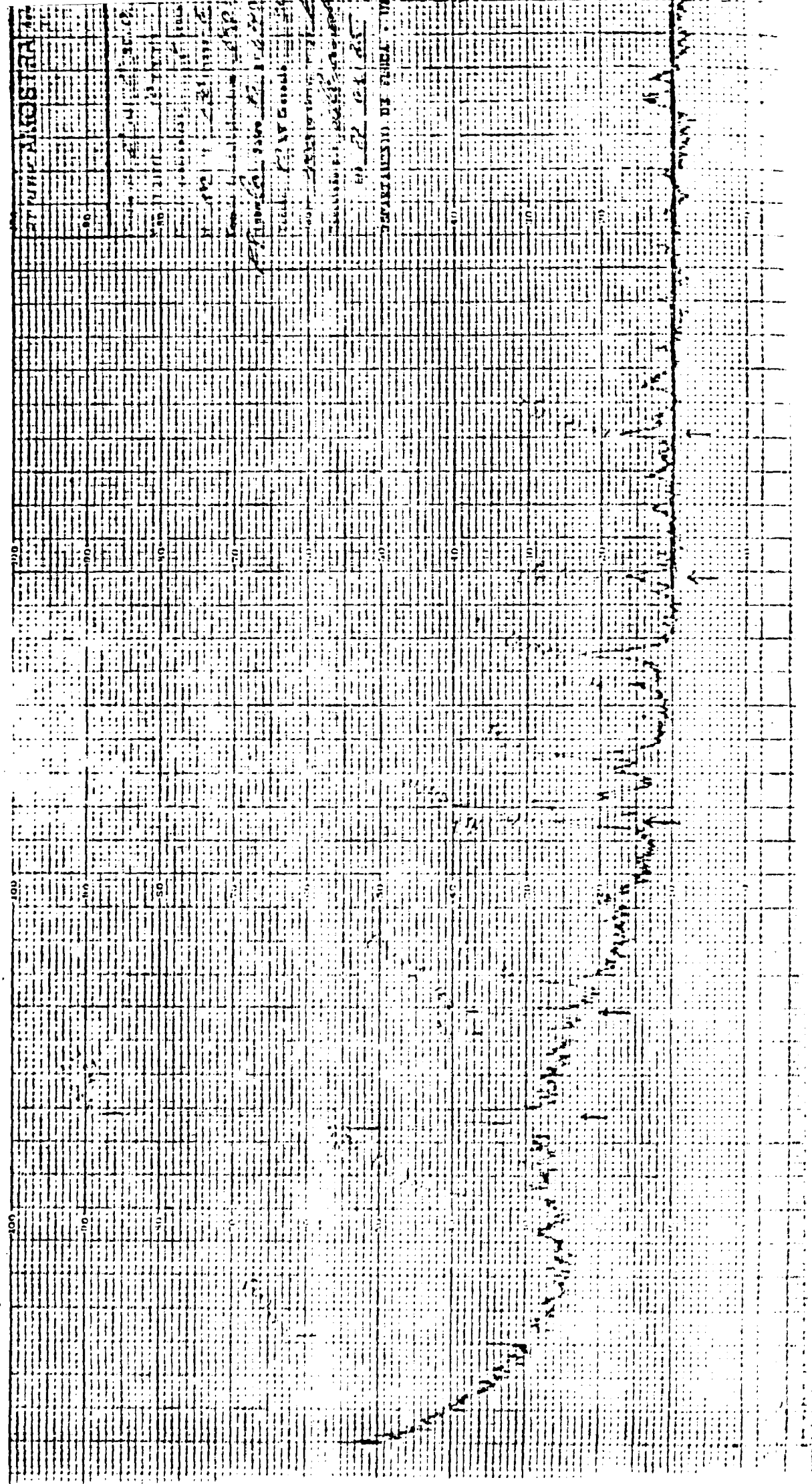


FIG. 4.11 Amostra amarela (HgI + HgI₂)



A amostra escura encontrada no fundo da ampola foi identificada como material amorfo pelo difratograma. Os difratogramas das três amostras são apresentados nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11 e a conversão de ângulo para a distância $d(\text{Å})$ é feita pela lei de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Os valores indicados como tabelados são encontrados no Apêndice A, características do HgI_2 .

Pelos dados apresentados nas tabelas 4.2 e 4.3 pode-se concluir que existem 3 materiais distintos resultantes do processo de crescimento:

- Amostra vermelha: Iodeto de Mercúrio (HgI_2)
- Amostra amarela: Iodeto de Mercúrio (I) - HgI
- Material escuro: amorfo

A amostra amarela apresenta valores para HgI_2 e HgI indicando que a seleção da amostra não deve ter sido satisfatória. Realmente, no momento de abertura da ampola, devido ao vácuo interior, existe uma mini-implosão fazendo com que as amostras se misturem. O material amarelo é constituído de diminutos cristais tornando-se difícil a sua separação do material vermelho.

Foi feita então uma terceira tentativa, desta vez com a utilização de pírex em vez de quartzo fundido. Entretanto, durante o primeiro processo reverso a ampola se destruiu, tornando evidente que este material tem que ser manuseado com extremo cuidado devido ao alto grau de intoxicação do HgI_2 e sua alta pressão de vapor. Decidiu-se então pela utilização somente de quartzo fundido na confecção das próximas ampolas.

d) Estabilidade da Temperatura

Devido ao insucesso dos primeiros experimentos, decidiu-se

realizar um levantamento detalhado das condições de estabilidade de temperatura do forno de crescimento e do perfil térmico do mesmo.

Com a utilização de dois termopares de Cromel-Alumel, um inserido na extremidade inferior do forno e outro exatamente no meio, de um registrador gráfico tipo ECB-001 e do dispositivo de movimento vertical acoplado, foi feito um primeiro levantamento do perfil térmico, ajustando-se o dial do controlador a uma temperatura próxima do máximo desejado, ou seja, 230°C .

O que se observou foi uma temperatura máxima muito abaixo do desejado com uma variação de aproximadamente 10°C em torno do máximo. O primeiro problema foi solucionado aumentando-se a temperatura no controlador gradativamente até se conseguir no forno (posição média) o valor desejado, entretanto, a instabilidade ainda era crítica.

Houve uma sensível melhora na estabilidade quando da introdução de um tampão na abertura inferior do forno, impedindo a circulação de ar no interior do mesmo. Como consequência, o perfil observado e a relação dial do controlador/temperatura máxima no interior do forno foram completamente alterados. Uma posterior melhora na estabilidade foi obtida vedando-se todas as entradas de ar da caixa que envolve o sistema de crescimento, conseguindo-se uma variação de aproximadamente $1,5^{\circ}\text{C}$ na faixa de temperatura onde o crescimento das plaquetas acontece, isto é, de 100 a 130°C .

A solução final veio com a utilização de um tubo de cerâmica, fechado em uma das extremidades e aberto na outra, inserido no interior do forno, como mostrado esquematicamente na figura 4.12. A variação de temperatura observada na região $100-130^{\circ}\text{C}$ foi de aproximadamente $0,5^{\circ}\text{C}$ em um período de 24 horas e imperceptível a curto prazo com o medidor de temperatura utilizado ($< 0,1^{\circ}\text{C}$).

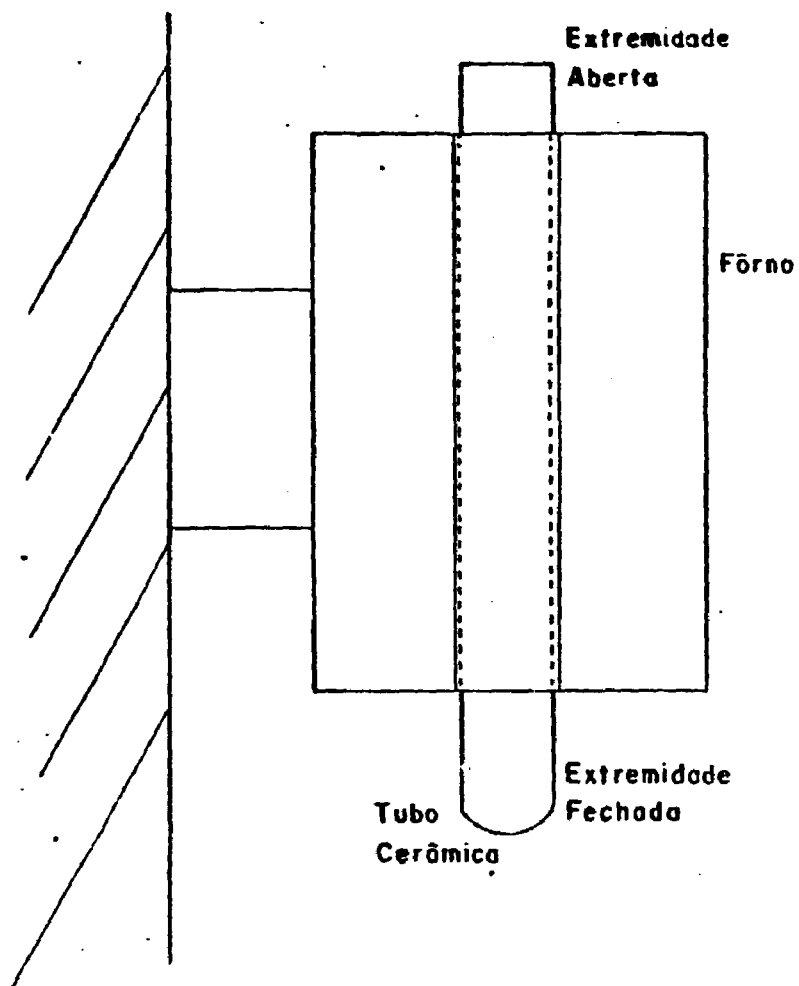


FIG. 4.12 - Solução final para a estabilidade da temperatura: tubo de cerâmica inserido no forno de crescimento.

Nestas condições, o perfil térmico obtido é apresentado na figura 4.13 indicando o gradiente de temperatura na região de crescimento.

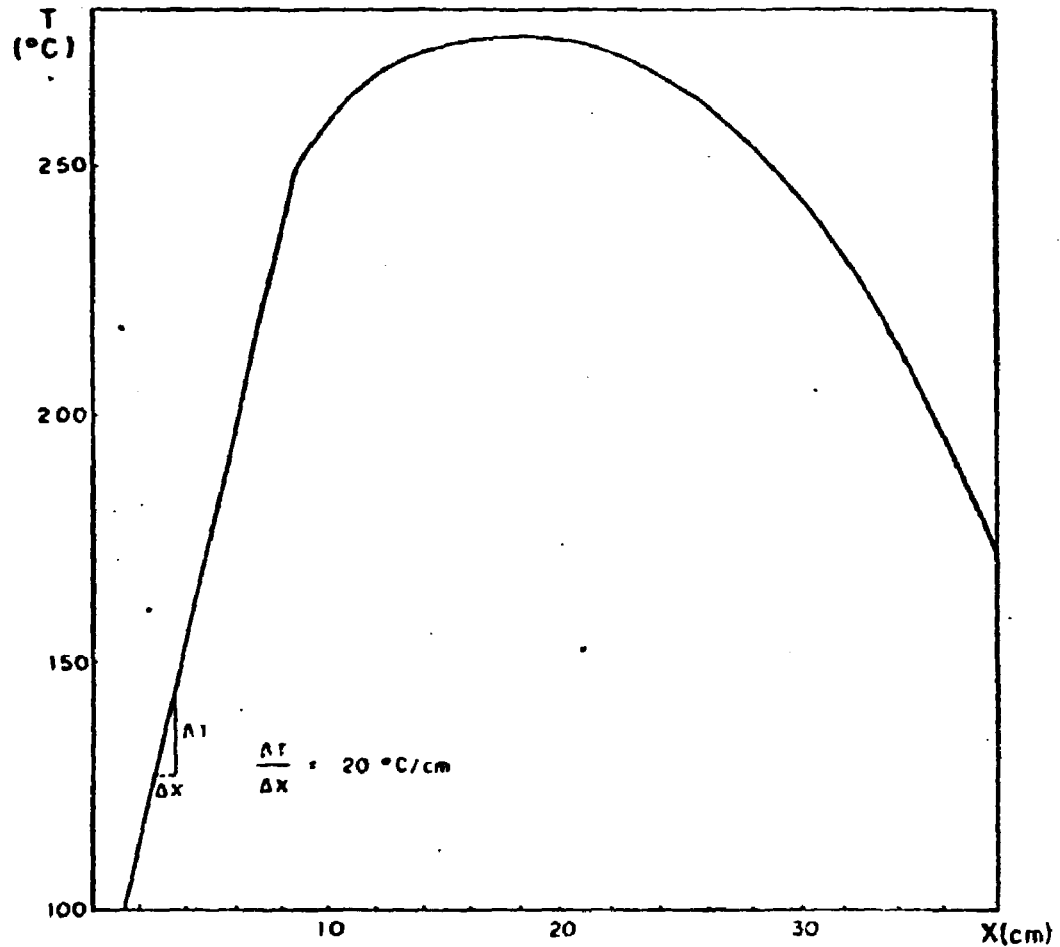


FIG. 4.13 - Perfil térmico utilizado
(Temperatura X profundidade no forno)

e) Obtenção das Plaquetas

Após a estabilização da temperatura, a obtenção de um perfil detalhado e de posse de alguma experiência obtida nos primeiros experimentos, preparou-se mais uma ampola (quartzo fundido), com a utilização de polietileno em vez de estireno, devido à instabilidade deste.

A tabela 4.4 resume os resultados obtidos nesta segunda

AMPOLA Nº 2

DIÂMETRO INTERNO: 18 mm

COMPRIMENTO: 16 cm

CRESCIMENTOS EFETUADOS: 7

MATERIAL INICIAL: 7,0g HgI₂

0,093 g Polietileno

VÁCUO: MELHOR QUE 10⁻⁵ Torr

CRESCIMENTO Nº	TEMPO PROC. REVERSO	TEMPO DE CRESCIMENTO	CRISTAIS OBTIDOS	OBSERVAÇÕES
1	0	48,5 hs	nenhum	1º Proc. Reverso feito com maçarico
2	26 hs	24,5 hs	-3 plaquetas (0,4 x 0,4 cm) Vários cristais menores	Proc. Reverso: 220 + 150°C
3	22 hs	19 hs	nenhum	Região de crescimento deslocada
4	24,5 hs	24 hs	-5 plaquetas (área < 16 mm ²) Vários cristais menores	
5	23 hs	24 hs	1 plaq. (0,8 x 0,5 cm) Vários cristais pequenos	
6	23 hs	72 hs	1 plaq. (0,9 x 0,7 cm) Várias plaquetas (> 0,4 x 0,4 cm)	
7	24+48 hs	120 hs	Várias plaquetas c/ áreas entre 15 e 60 mm ²	

TABELA 4.4 - 2ª ampola de crescimento.

ampola os quais, devido a importância para este trabalho, serão comentados um pouco mais detalhadamente a seguir.

Seguindo uma recomendação de Faile [1], o primeiro processo reverso foi feito aquecendo-se brandamente a ampola com um maçarico na região de deposição no sentido zona de deposição-fonte de HgI_2 . Já no primeiro crescimento notou-se uma diferença com relação aos anteriores: na região de crescimento havia tantos cristais na fase amarela quanto na fase vermelha delimitando assim o ponto em que ocorria uma transição de fase (Fig. 4.14). Após alguns minutos os cristais amarelos se tornaram vermelhos em um tom opaco, evidenciando a mudança de fase destrutiva de $\beta\text{-HgI}_2$ para $\alpha\text{-HgI}_2$. A região divisória (127°C) estava a 7cm do fundo da ampola.

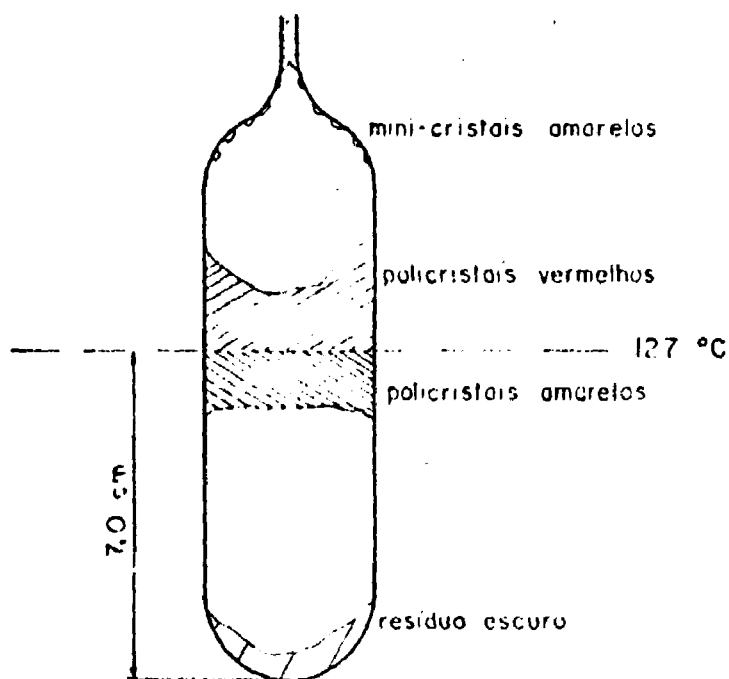


FIG. 4.14 - Configuração da 2.^a ampola ao final do primeiro crescimento.

Foi feito um novo crescimento com um tempo menor e a configuração final se repetiu, entretanto com o aparecimento de algumas plaquetas de aproximadamente 16 mm^2 de área e vários cristais menores. Tanto as plaquetas quanto os cristais menores eram aparentemente transparentes (boa transparência ótica) o que, de acordo com a bibliografia estudada, eram as plaquetas desejadas. Entretanto, estavam em um número menor e também em um tamanho aquém do desejado. As plaquetas e cristais observados estavam em uma posição quase radial e bem próximos à região de mudança de fase ($t = 127^\circ\text{C}$). Esta era exatamente a configuração indicada pela bibliografia utilizada [1,7,16]. Aparentemente havia uma obstrução do caminho do vapor na região com temperatura acima de 127°C ($\beta\text{-HgI}_2$) (figura 4.15).

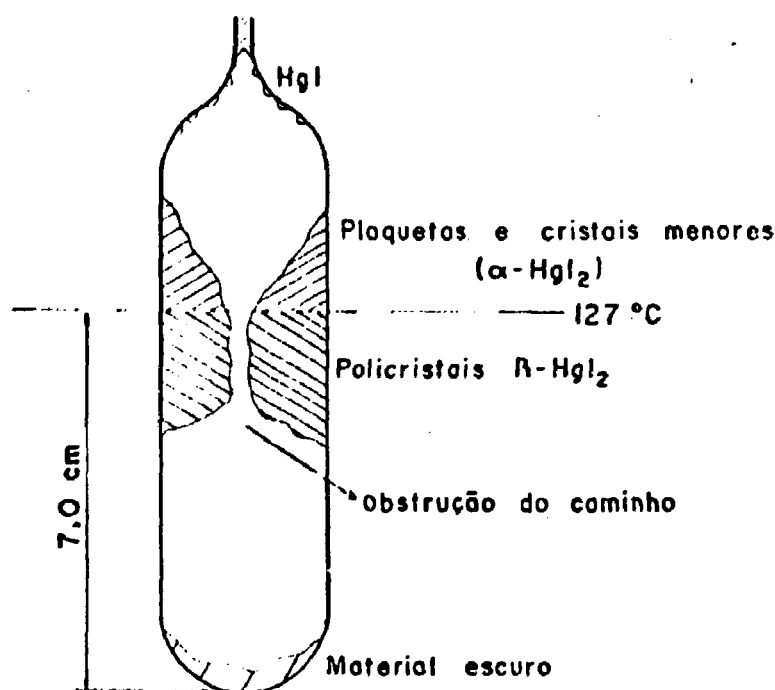


FIG. 4.15 - 2ª ampola, 2º crescimento, seção longitudinal

No 3º crescimento, não foram reproduzidos os resultados do 2º, não se obtendo nenhum cristal. Entretanto, foi notado que a distância fonte-zona de mudança de fase havia diminuído para 4,5 cm indicando que a ampola não fora colocada no mesmo lugar dos crescimentos anteriores. No quarto crescimento este detalhe foi corrigido e novamente obtiveram-se os resultados do 2º crescimento entretanto com o tamanho das plaquetas maiores sendo diminuído um pouco.

Para o quinto crescimento foi efetuada uma diminuição de 10°C na temperatura geral do forno. O objetivo era colocar a região de crescimento ($t = 127^{\circ}\text{C}$) mais para dentro do forno (ver figura 4.16) afim de melhorar a estabilidade na temperatura nessa região na tentativa de aumentar o tamanho médio das plaquetas.

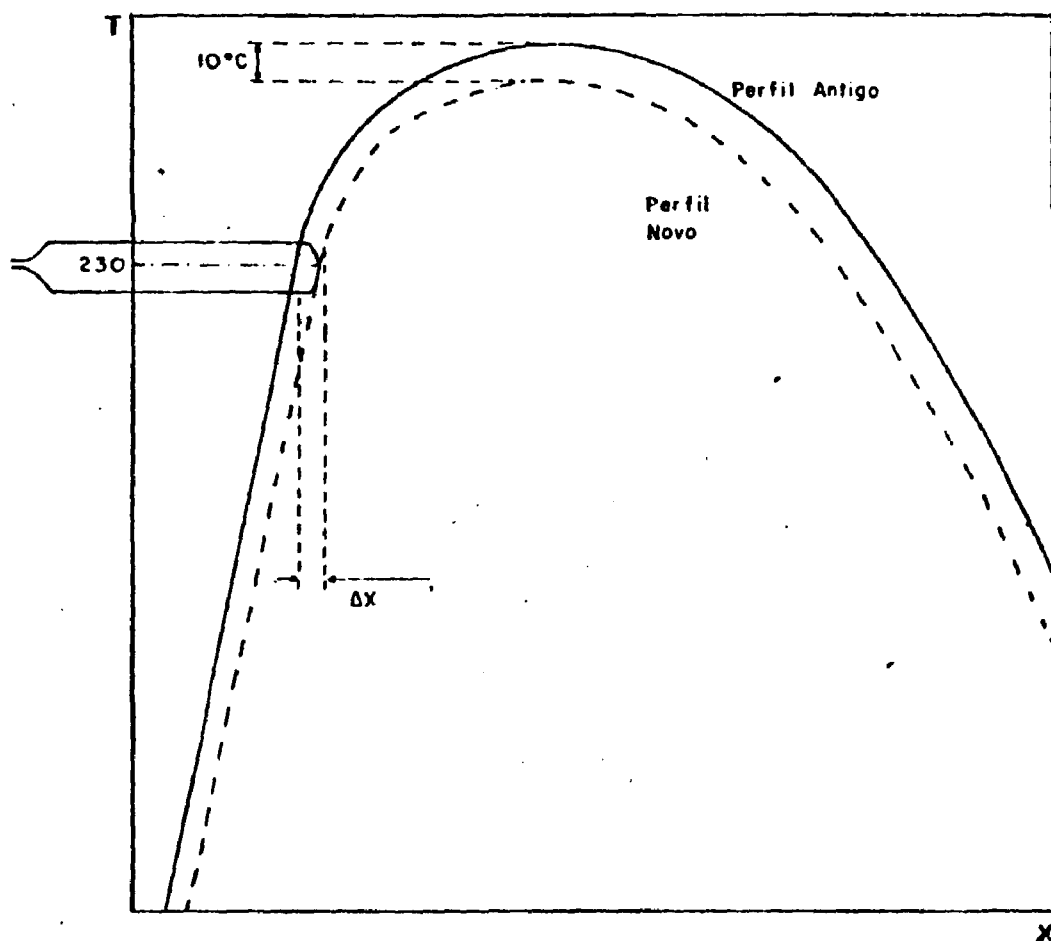


FIG. 4.16 - Alteração do perfil com o objetivo de alterar a posição inicial da ampola para maior estabilidade de temperatura.

É interessante salientar que o perfil do forno sofre uma alteração quando da introdução da ampola. A distância entre a fonte e a zona de deposição obtida analisando-se a figura 4.13 é de aproximadamente 5,5 cm ($\frac{\Delta T}{\nabla T}$) enquanto que o observado nos experimentos é de 7cm, o que não acarreta grandes variações no gradiente de temperatura.

Os resultados do 5º crescimento foram melhores com apenas uma modificação no aspecto geral: a distância fundo ampola - zona de mudança de fase passou de 7 para 8,5 cm devido às modificações anteriormente mencionadas. Particularmente, foi observada uma plaqueta com área aproximada de 40 mm² (figura 4.17) e algumas plaquetas um pouco menores crescidas radialmente com os planos das mesmas fazendo um pequeno ângulo com a parede da ampola.

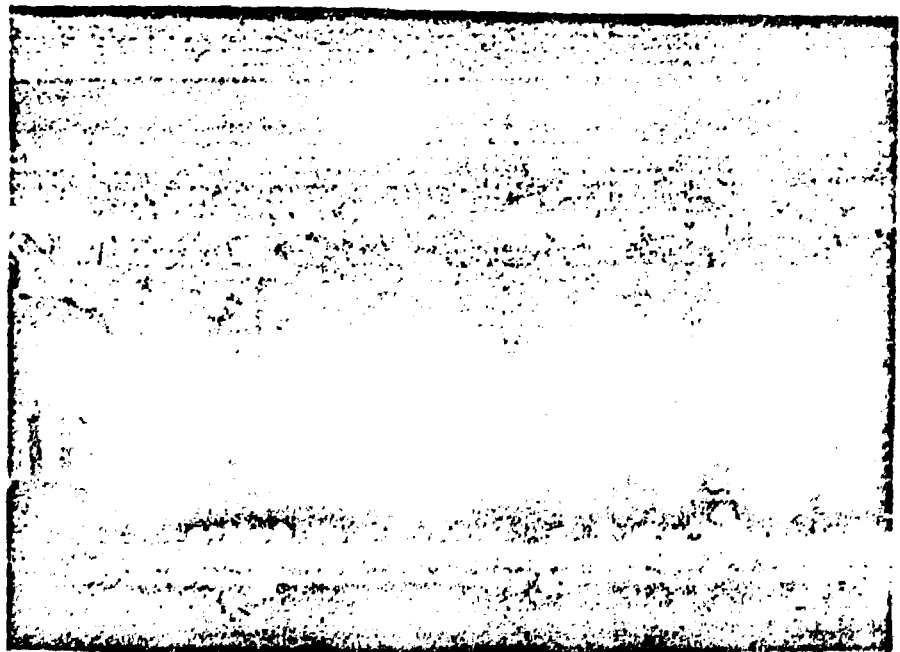


FIG. 4.17 - Plaqueta de α -HgI₂ (~ 0,8 x 0,5 cm) ainda dentro da ampola.

Após estes 5 crescimentos iniciou-se uma variação no parâmetro "tempo de crescimento" na tentativa de se verificar alguma mudança nos resultados. Para o 6º crescimento o tempo foi de 72 hs sem nenhuma alteração significativa no aspecto geral. Para o 7º crescimento mudou-se de 72 hs para 120 hs, e observou-se duas mudanças importantes ao final do crescimento:

- . maior número de plaquetas com área maior, ou seja, aumento da área média por crescimento.
- . menor quantidade de material na fase amarela do que nos crescimentos anteriores (β -HgI₂).

Essas mudanças vieram a caracterizar uma certa dependência do processo de produção de plaquetas com o tempo de crescimento e, como será visto mais adiante na discussão dos resultados, veio a dar um novo rumo para os próximos experimentos. A ampola foi aberta e os cristais submetidos a uma análise de raio-X. Foram reproduzidos os difratogramas apresentados nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

Foi confeccionada uma nova ampola (3ª) com as características apresentadas na tabela 4.5. A idéia inicial era a de obter mais informações sobre as mudanças acontecidas no último crescimento quando da variação do tempo de crescimento. Para tanto, optou-se por carregar a ampola com uma menor quantidade de material inicial (~ 3,0 g de HgI₂). Nos primeiros experimentos pôde-se notar uma evidência experimental: em processos de crescimento longos ($t > 70$ hs), todo o material é transportado para a região com temperatura menor que 127°C dando origem a cristais na fase vermelha (α -HgI₂) enquanto que para tempos curtos (da ordem de 1 dia) uma parte estava na fase amarela (β -HgI₂) e o restante na fase vermelha.

Do 5º ao 10º experimento foram obtidas algumas plaquetas e confrontando estes crescimentos com os quatro primeiros observa-se outra evidência: a obstrução parcial do caminho do vapor na região de cristais β -HgI₂ (temperatura maior que 127°C) parece ser uma condição essencial para o aparecimento das plaquetas.

AMPOLA Nº 3

DIÂMETRO INTERNO: 18 mm

COMPRIMENTO: 15 cm

CRESCIMENTOS EFETUADOS: 17

MATERIAL INICIAL: 3,0 g HgI₂

0,03g Polietileno

VÁCUO: MELHOR QUE 10⁻⁵ Torr

CRESCIMENTO Nº	TEMPO PROC. REVERSO	TEMPO DE CRESCIMENTO	CRISTAIS OBTIDOS	OBSERVAÇÕES
1	24 hs	23,5 hs	nenhum	Apenas α-HgI ₂ sem obstrução
2	27 hs	70 hs	nenhum	Sem obstrução Configuração anormal Apenas α-HgI ₂
3	23 hs	24 hs	nenhum	Sem obstrução Config. normal α + β-HgI ₂
4	24 hs	96 hs	nenhum	Sem obstrução Apenas α-HgI ₂
5	24 hs	24 hs	1 de 0,8 x 0,4 cm 4 de 0,4 x 0,4 cm	Com obstrução α e β-HgI ₂
6	24 hs	24 hs	Vários maiores que 0,6 x 0,4 cm	Com obstrução α e β-HgI ₂
7	24 hs	24 hs	Vários de 0,5 x 0,5 cm	Com obstrução α e β-HgI ₂

TABELA 4.5 - 3ª ampola de crescimento (último crescimento dividido em 3 etapas).

CONTINUA...

TABELA 4.5 - 3.^a ampola de crescimento (último crescimento dividido em 3 etapas)

CONTINUAÇÃO...

CRESCIMENTO Nº	TEMPO PROC. REVERSO	TEMPO DE CRESCIMENTO	CRISTAIS OBTIDOS	OBSERVAÇÕES
8	24 hs	24 hs	Vários de 0,5 x 0,5 cm	Com obstrução α e β -HgI ₂
9	24 hs	96 hs	2 de 0,5 x 0,3 cm Vários de 0,3 x 0,3 cm	Apenas α -HgI ₂
10	24 hs	48 hs	Alguns de 0,3 x 0,5 cm	Fina camada de β -HgI ₂ Restante α -HgI ₂ C/O
11	24 hs	24 hs	2 de 0,4 x 0,4 cm	Ver figura 4.18
12	24 hs	71 hs	4 de 0,4 x 0,4 cm	Ver figura 4.18
13	24 hs	48 hs	1 de 0,5 x 0,4 cm 3 de 0,3 x 0,4 cm	Ver figura 4.18
14	24 hs	8+70 hs	1. ^a fase: nenhum 2. ^a fase: 1 de 0,5 x 0,6 cm 4 de 0,4 x 0,4 cm	2 fases Ver figura 4.19
15	24 hs	8 hs	Nenhum	1. ^a ETAPA Ver figura 4.20
15	-	30 hs	Aparentemente alguns	2. ^a ETAPA Ver figura 4.20
15	-	20 hs	1 de 25 mm ² 1 de 20 mm ² Vários < 15 mm ²	3. ^a ETAPA Ver figuras 4.20 e 4.21

Do 119 ao 139 crescimento foram confirmadas as evidências citadas acima. Aparentemente, como pode ser visto na figura 4.18, existe uma correlação entre tempo de crescimento e o número de cristais na fase α e fase β . Entretanto, as três configurações são para crescimentos distintos.

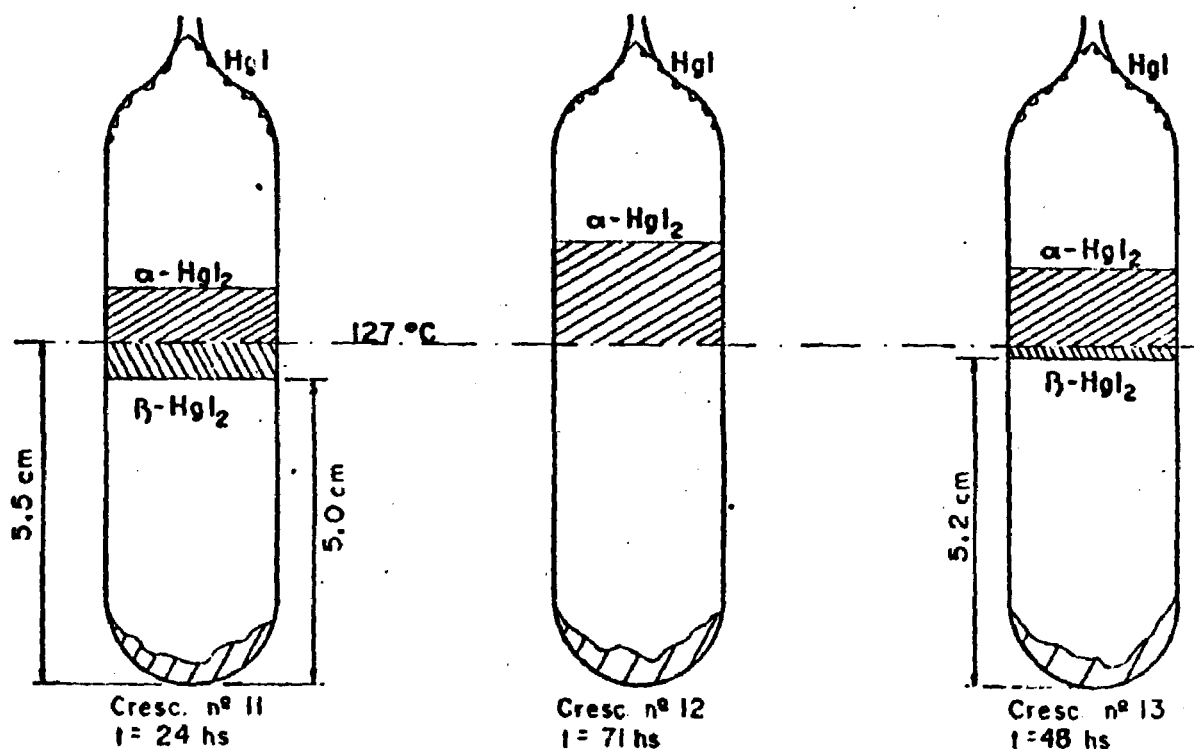


FIG. 4.18 - Desenho esquemático mostrando o aspecto da ampola para diferentes crescimentos de 24, 71 e 48 hs de duração.

O 149 crescimento (ampola nº 3) foi feito em duas etapas, ou seja, inicialmente efetuou-se um crescimento de 8 hs e rapidamente a ampola foi retirada do forno para observação (figura 4.19.a) e colocada de volta ao forno. Este procedimento visava dar uma continuidade ao crescimento sem que houvesse tempo suficiente para que os cristais na fase amarela fossem resfriados, passando assim por uma mudança de fase destrutiva. Em seguida, foi dado continuidade ao crescimento por mais 70 hs (figura 4.19.b). Foi obtido o mesmo resultado, apenas com um deslocamento na região de início de cristalização da fase vermelha.

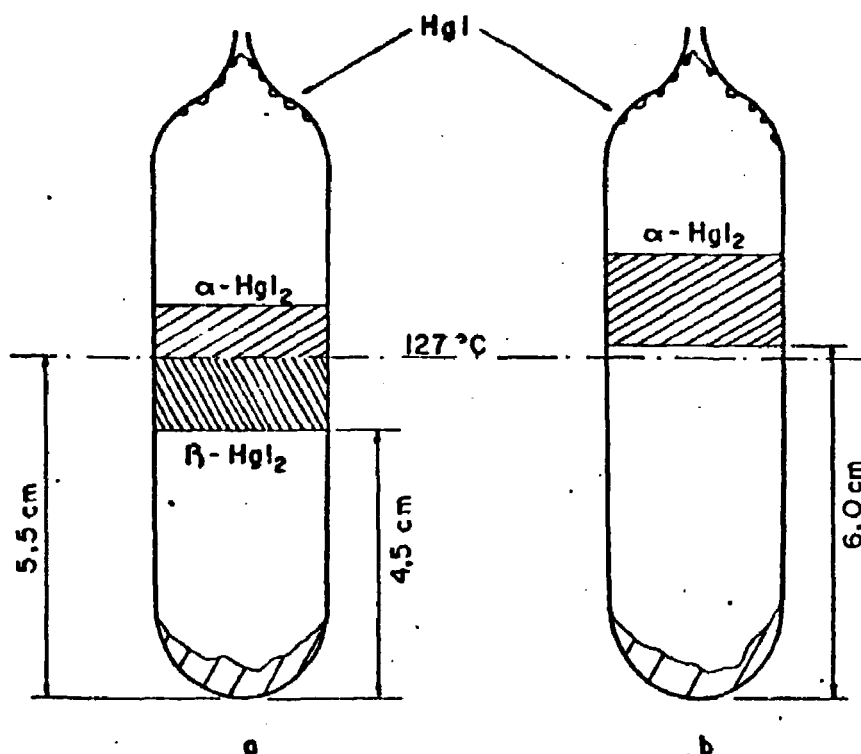
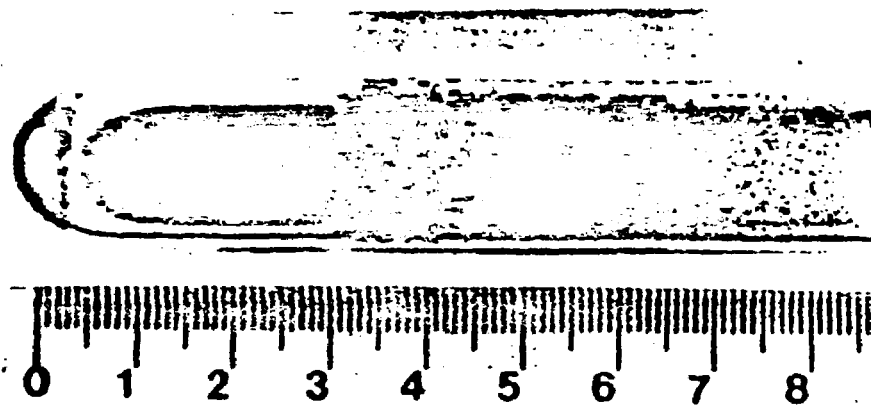


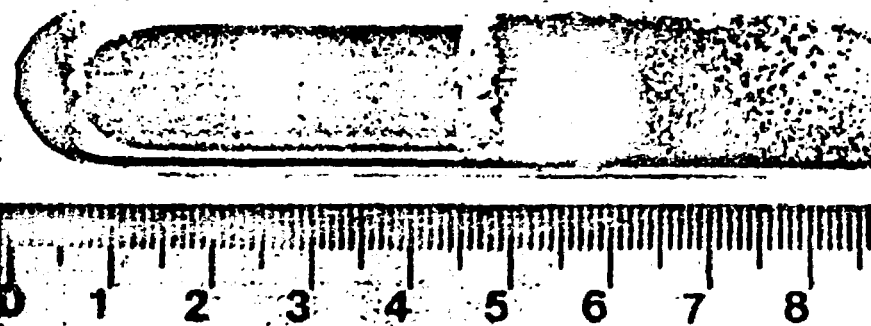
FIG. 4.19 - Ampola nº 3, 149 crescimento de
a) 8 hs e b) 78 hs.

Foi feito então um último crescimento, desta vez em 3 etapas, para uma confirmação final das duas evidências experimentais citadas anteriormente. A figura 4.20 apresenta fotos da ampola tiradas no intervalo para observações para 8, 38 e 58 hs de crescimento, evidenciando a variação do número de cristais α e β - HgI_2 com o tempo de crescimento. Mais adiante, em um item posterior, serão discutidas as consequências destas evidências. A figura 4.21 mostra uma plaqueta de 25 mm^2 de área, realçando a sua transparência ótica enquanto que a figura 4.22 apresenta uma plaqueta de aproximadamente 30 mm^2 de área, ambas obtidas no 159 crescimento. A figura 4.23 (a,b) mostra detalhes do aglomerado de plaquetas α - HgI_2 ao final de um crescimento, ainda dentro da ampola.

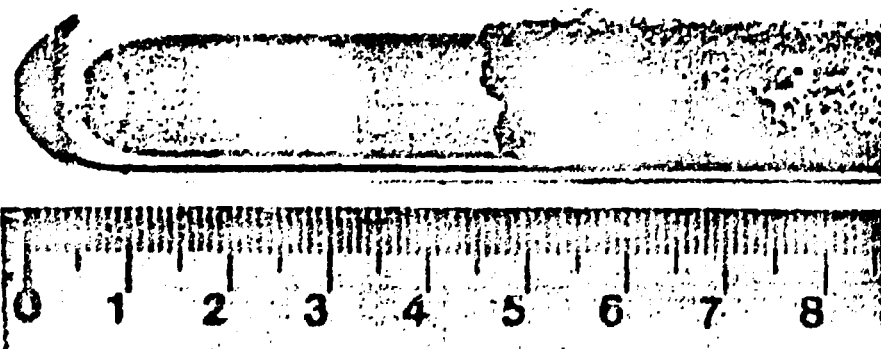
A caracterização dos monocristais de iodeto de mercúrio obtidos nos experimentos descritos anteriormente foi feita através de medidas de "corrosão de ponto" (etch pit) e é apresentada no Apêndice B.



a)



b)



c)

FIG. 4.20 - Crescimento de plaquetas de HgI_2 com a) 8 hs, b) 38 hs e c) 58 hs em um mesmo crescimento.

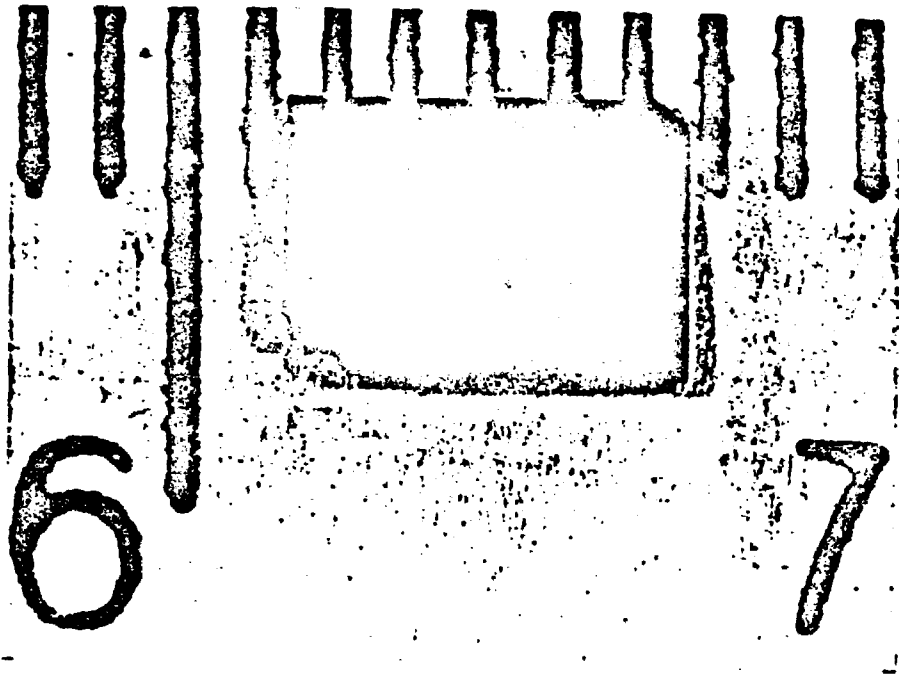


FIG. 4.21 - Plaqueta de HgI_2 com área transparente de 25 mm^2 e $90 \mu\text{m}$ de espessura obtida no 15º crescimento, 3ª ampola.

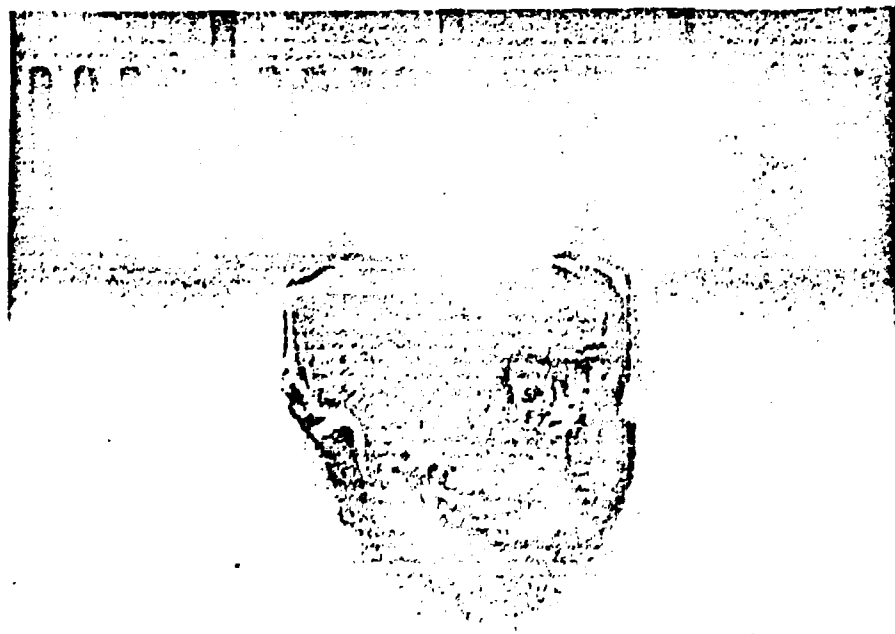


FIG. 4.22 - Plaqueta com área total de 30 mm^2 .

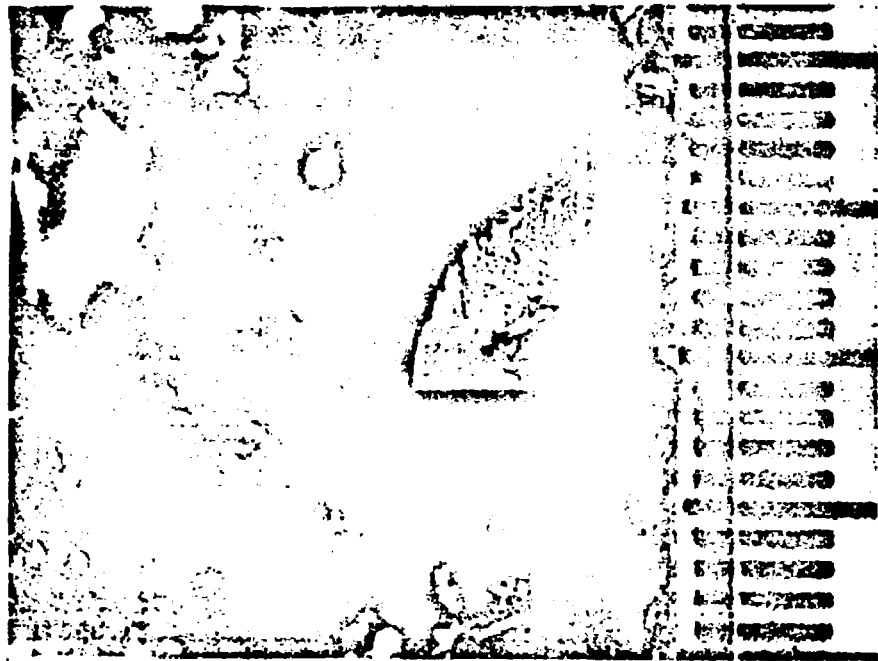


FIG. 4.23 - Detalhe de como as plaquetas de $\alpha\text{-HgI}_2$ são crescidas quase que radialmente, com a superfície fazendo um pequeno ângulo com a normal à superfície da ampola.

Numa tentativa de aumentar o tamanho médio das plaquetas, até agora em torno de 25 a 30 mm² de área útil, foi construído um forno com diâmetro interno maior e confeccionada uma ampola também com diâmetro interno maior, seguindo uma recomendação de Burger et al. [16]. Entretanto, foram encontradas dificuldades no ajuste do perfil do forno. Este apresentava aparentemente um gradiente transversal que forçava a zona de crescimento a se concentrar em uma das metades da ampola. Além disso, foi notada uma grande variação da temperatura em medidas sucessivas, o que acarretou no crescimento de cristais volumétricos em vez de plaquetas. Até o momento da redação deste trabalho ainda não haviam sido solucionados estes problemas ficando como sugestão para trabalhos futuros a solução dos mesmos.

4.4 - DISCUSSÃO

A explicação para o mecanismo de formação de plaquetas de HgI₂ em um processo de crescimento via fase de vapor polímero-assistido permanece até o presente momento ainda desconhecida. O método foi introduzido por Faile [1] em 1980 e tem sido extensivamente estudado ao longo destes anos por pesquisadores do mundo inteiro, não se chegando entretanto a um consenso. O mecanismo parece estar relacionado a dois fenômenos diferentes: a função do polietileno e os processos de transporte de massa no crescimento das plaquetas.

Com relação à função do polietileno no crescimento, existem algumas divergências e a questão continua em aberto. Burger et al. [16] conseguiram sobre condições similares crescer plaquetas de HgI₂ sem a presença de polietileno e, ainda sobre condições similares, apenas usando HgI₂ purificado em vez de comercialmente disponível, obtiveram formas prismáticas em vez de plaquetas. Baseados nestes dados chegaram a conclusão de que o polietileno "não influi" na morfologia do cristal. Entretanto, Faile [1], sob condições similares, apenas trocando o polietileno por um outro material orgânico não polimerizante, não conseguiu obter plaquetas. Em outras experiências, usando formas estáveis tipo (CN)_n ou nenhum material, observou que a formação das mesmas é menos aparente. Baseado nestes dois experimentos, afirma que o polietileno "influi" na morfologia do cristal.

Ainda sobre o papel do polietileno no crescimento de plaquetas, Berger et al. [16] sugerem que o mesmo tem apenas duas funções no crescimento: "segurar" as impurezas no fundo da ampola e remover o HgI para a extremidade final da ampola deixando o HgI₂ restante com uma melhor estequiometria. Esta última conclusão é devida à observação de uma menor quantidade de HgI quando da não utilização do polietileno no crescimento.

Em nossos experimentos não foi possível observar alguma indicação experimental com relação à função do polietileno, mesmo porque, não foi dada muita ênfase neste sentido. Entretanto, com relação ao segundo fenômeno, citado anteriormente, relacionado ao mecanismo de formação das plaquetas, isto é, os transportes de massas envolvidos no processo, foi possível chegar a uma conclusão baseado nos experimentos efetuados, o que será discutido a seguir.

Observando as figuras 4.19 e 4.20 com atenção, notamos que a fonte de material inicial (HgI₂ + polietileno) é transportada rapidamente para a região de crescimento. O tempo exato para este transporte inicial não foi medido, mas é seguramente menor que 8 horas. A configuração da ampola ao final de 8 horas de crescimento é a de uma grande parte do HgI₂ em sua fase concreta ($t > 127^{\circ}\text{C}$) e uma pequena parte na fase vermelha ($t < 127^{\circ}\text{C}$). Na continuidade do processo, veja por exemplo a figura 4.20.b, após mais 20 horas de crescimento, existe uma menor quantidade de HgI₂ na fase amarela e uma maior na fase vermelha. Isto sugere que, já que não existe mais fonte para ser transportada, existe um transporte de massa da região com temperatura maior que 127°C ($\beta\text{-HgI}_2$) para a região com temperatura menor que 127°C ($\alpha\text{-HgI}_2$), com uma taxa de transporte mais lenta, pois o tempo de transporte foi maior e a quantidade transportada, menor.

Este procedimento é evidenciado na figura 4.20.c, onde pode-se ver, após mais 30 horas de crescimento, todo o material já na fase vermelha. Desse modo, o processo de crescimento de plaquetas pode ser entendido como sendo composto por dois processos de transporte de massa distintos. O primeiro consiste em transportar o material inicial da região com temperatura de 230°C para a região com temperatura imediatamente próxima de 127°C . Chamemos esta taxa de transporte de $R_{S \rightarrow \alpha, \beta}$ pois neste estágio são produzidos cristais na fase amarela e vermelha, entretanto, como observado nos experimentos, sem o aparecimento evidente de plaquetas.

Nos nossos experimentos $R_{S \rightarrow \alpha, \beta}$ foi da ordem de 0,4 g/hora (valor máximo). O segundo processo de transporte, consiste em transportar os cristais $\beta\text{-HgI}_2$ produzidos no primeiro estágio para a região com temperatura menor que 127°C . Esta nova taxa de transporte, $R_{\beta \rightarrow \alpha}$, como pode ser observado em 4.20.a e b, é menor que $R_{S \rightarrow \alpha, \beta}$ e neste estágio são produzidas plaquetas de HgI_2 . Não foi possível avaliar o exato valor de $R_{S \rightarrow \alpha, \beta}$ mas sem dúvida, podemos dizer que

$$R_{S \rightarrow \alpha \beta} \gg R_{\beta \rightarrow \alpha}$$

É interessante notar que a obstrução parcial para o caminho do vapor observada na região de crescimento de cristais $\beta\text{-HgI}_2$ provavelmente contribui para a diminuição da taxa de transporte na região de cristalização e que a existência dessa taxa de transporte lenta, mesmo dentro de um gradiente de temperatura tipicamente inclinado, aparentemente é a responsável pelo menos por uma das condições necessárias ao crescimento de plaquetas. Um desenho esquemático é apresentado na figura 4.24 indicando os estágios de transporte de massa no crescimento de plaquetas de HgI_2 via fase de vapor.

Existem, então, no mínimo, 2 estágios bem definidos e independentes. O 1º estágio que se inicia assim que a ampola é colocada no gradiente de temperatura, transporta HgI_2 de uma extremidade da ampola (a 230°C) para a zona de cristalização (temperaturas vizinhas a 127°C), produz cristais na fase vermelha e amarela, é caracterizado por uma taxa de transporte de massa relativamente alta e termina quando não existe mais fonte de material a ser transportado. Já o 2º estágio se inicia em um momento posterior ao início do 1º estágio, isto é, quando existe uma quantidade de material suficiente, transporta material da zona mais quente para a mais fria no interior da zona de crescimento provocando uma certa obstrução ao caminho do vapor na região mais quente, produz cristais e plaquetas de HgI_2 , é caracterizado por uma taxa de transporte de massa mais lenta do que a do 1º estágio e aparentemente só termina quando todo o material inicial estiver na extremidade superior da ampola.

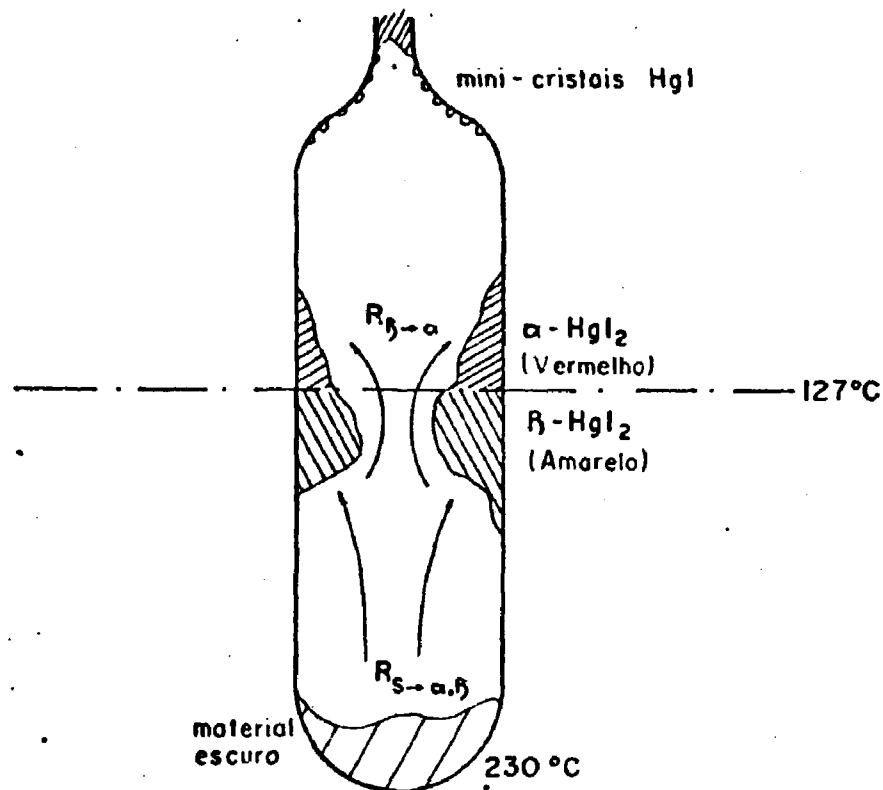


FIG. 4.24 - Seção reta longitudinal mostrando os estágios de transporte $R_{S \rightarrow \alpha, \beta}$ e $R_{\beta \rightarrow \alpha}$.

O mecanismo de transporte do 2º estágio permanece ainda sem uma completa explicação. Sabe-se que a taxa de transporte ($R_{\beta \rightarrow \alpha}$) é uma função exponencialmente decrescente de uma região mais quente para uma mais fria. Este comportamento explica o gradativo desaparecimento dos cristais β -HgI₂ com o aumento do tempo de crescimento em nossos experimentos (Fig. 4.20). Entretanto, lança ao mesmo tempo uma dúvida sobre a formação das plaquetas visto que, em um mesmo instante de tempo em uma determinada plaqueta, haveria moléculas sendo retiradas e colocadas devido ao gradiente de temperatura imposto sobre toda a zona de cristalização. Devido ao caráter exponencial de $R_{\beta \rightarrow \alpha}$, haveria uma maior quantidade de moléculas sendo incorporada do que dissociada ao cristal, pelo menos enquanto existissem cristais na região com temperatura maior que 127°C, mas, de qualquer modo, fica caracterizada uma situação de instabilidade.

Com os dados de que dispomos torna-se difícil ir além deste ponto, ficando para trabalhos futuros uma melhor compreensão deste "2º estágio" de crescimento. Entretanto, a existência do mesmo é indiscutível e é certo que o conhecimento de sua existência abre novos rumos no sentido de se obter um melhor entendimento do mecanismo de formação de plaquetas de HgI_2 em processos via fase de vapor em presença de polímeros.

Para finalizar este capítulo resta comentar a qualidade das plaquetas obtidas. Com relação à caracterização, conforme descrito no Apêndice B, as medidas de "etch pit" efetuadas indicaram uma densidade de pontos da ordem de 10^5 cm^{-2} nas áreas mais defeituosas. Em algumas áreas a densidade era até de 10^2 cm^{-2} . Esses valores estão em acordo com as medidas efetuadas em plaquetas crescidas por Burger et al. [16].

Com relação à transparência, as plaquetas obtidas apresentaram boas qualidades como pode ser visto na foto da figura 4.21.

No que diz respeito ao tamanho, foram obtidos cristais com área transparente de até 60 mm^2 em ampolas com 18 mm de diâmetro interno. Se compararmos estes resultados com os reportados na bibliografia veremos que eles são muito bons visto que, plaquetas com esta dimensão são normalmente obtidas em ampolas com 30 mm de diâmetro interno, aonde o espaço físico para crescimento é bem maior. Como observado por Burger et al, existe uma relação linear entre área do cristal e diâmetro da ampola [16]. A espessura média foi em torno de 90 μm .

Não foi testada a performance das plaquetas como detetores de radiação por não ser o objetivo deste trabalho e pela inexistência de instrumental eletrônico apropriado. Esta avaliação é deixada como sugestão para trabalhos futuros desde que esta seria uma confirmação final da qualidade dos cristais obtidos neste trabalho, capacitando o Departamento de Física na obtenção de cristais detetores semicondutores.

CONCLUSÕES

Foi dado mais um passo no domínio da tecnologia de crescimento de plaquetas monocristalinas de iodeto de mercúrio para utilização em detetores de estado sólido operantes em temperatura ambiente. O método de crescimento via fase de vapor em presença de polímeros comprovou ser bastante eficaz e de uma relativa facilidade de implantação devido à sua simplicidade. Entretanto, é necessário uma maior investigação no sentido de se conseguir cristais com melhor performance para uso em espectrometria.

No universo de questões ainda em aberto, relativas a um perfeito entendimento do mecanismo de formação das plaquetas, a descoberta de um segundo estágio de crescimento, efetuado à uma taxa de transporte mais lenta, é sem dúvida uma boa contribuição na solução das mesmas. Mais do que isso, abrem-se novas perspectivas quanto à significância do método visto que poder-se-ia, a princípio, obter-se plaquetas maiores e de melhor qualidade caso se encontrasse uma relação ótima entre a inclinação do gradiente de temperatura, quantidade de material inicial e o tempo de crescimento.

Finalmente, ficam as sugestões para se implantar, na continuação deste trabalho, uma infra-estrutura de montagem e teste de detetores com o intuito de se otimizar a relação citada anteriormente a partir de uma interação comparativa da qualidade das plaquetas - performance do detetor e a construção de um forno com diâmetro interno maior que 60 mm, que apresente um perfil térmico próximo ao utilizado neste trabalho, para se estudar o crescimento em ampolas de diâmetros maiores.

APENDICE A

O IODETO DE MERCÚRIO (HgI_2)

O iodeto de mercúrio é um composto semiconductor com um gap de energia de 2,14 eV (à temperatura ambiente) e que possui boas propriedades de transporte eletrônico. É constituído de camadas alternantes de mercúrio e iodo, ligações covalentes Hg-Hg e Hg-I, e átomos I-I ligados por força de Van der Waals [7].

Possui uma mudança de fase reversível à temperatura de 127°C de uma forma vermelha tetragonal ($\alpha\text{-HgI}_2$) para uma forma amarela ortorômbica ($\beta\text{-HgI}_2$). Esta mudança de fase é destrutiva, tornando-se impossível crescer cristais a partir da fusão, apesar do ponto de fusão estar a uma temperatura relativamente baixa (250°C).

A fase de temperatura abaixo de 127°C é tetraédricamente coordenada com os átomos de iodo arranjados de uma forma quase cúbica. Cada átomo de mercúrio é tetraedricamente envolvido por quatro átomos de iodo a uma distância de 2,78 Angstrons. Por sua vez, os átomos de iodo estão separados por distâncias diferentes de 4,11 e 4,36 Angstrons [17].

Na Figura 1.a é apresentada uma projeção esquemática ao longo do eixo a_0 e na Fig. 1b é mostrado um esboço de como os átomos do $\alpha\text{-HgI}_2$ são empacotados em um tamanho iônico.

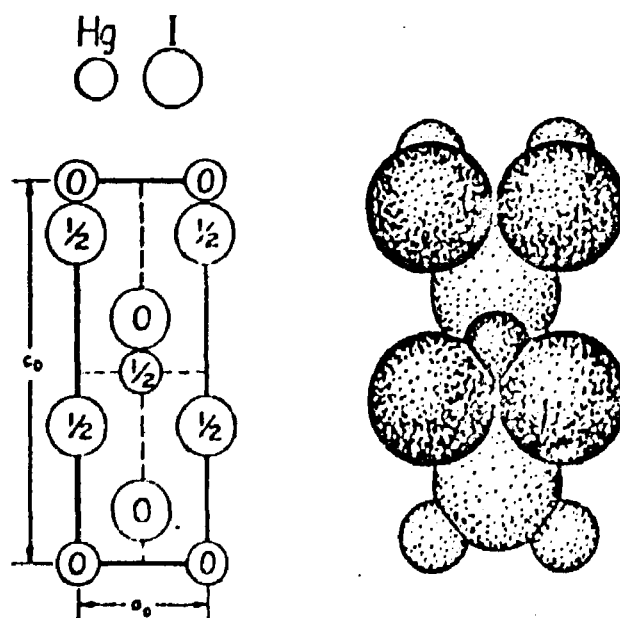


FIG. 1 - a) Projeção ao longo do eixo a_0 . b) Esboço do $\alpha\text{-HgI}_2$ em seu tamanho iônico.

Na figura anterior, temos:

$$a_0 = 4,356 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad c_0 = 12,34 \text{ \AA}$$

Quando a temperatura se eleva acima dos 127°C a estrutura tetragonal do $\alpha\text{-HgI}_2$ passa para uma estrutura ortorômbica, como apresentado na figura 2. Neste arranjo, os valores para a fase amarela do iodo de mercúrio são:

$$a_0 = 4,674 \text{ \AA}; \quad b_0 = 13,76 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad c_0 = 7,32 \text{ \AA}$$

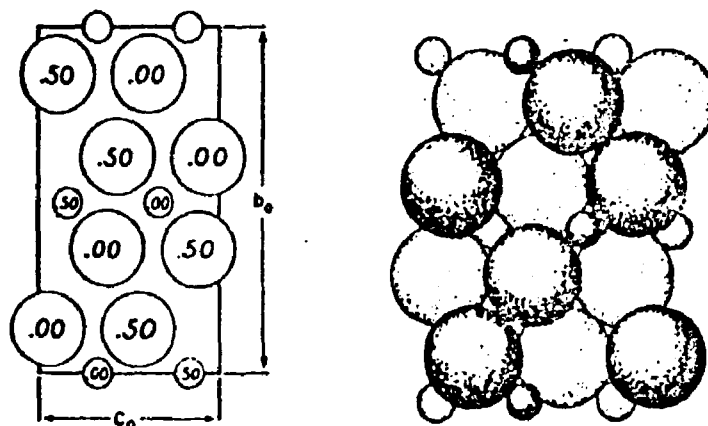


FIG. 2 - Estrutura ortorômbica do $\beta\text{-HgI}_2$ numa projeção e em esboço para átomos iônicos.

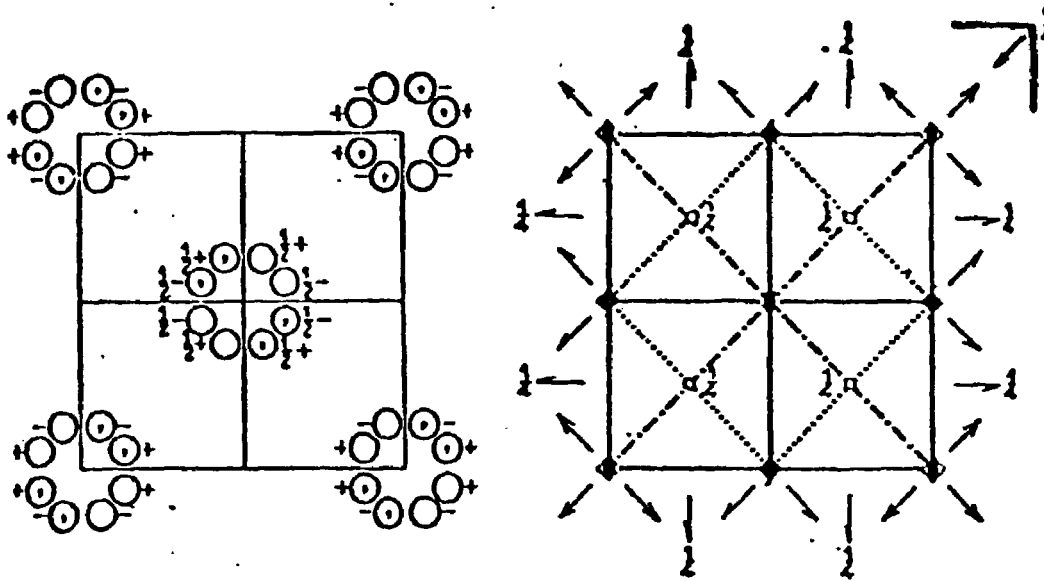
Os átomos estão nas seguintes posições especiais de D_{4h}^{15} ($P4/nmc$):

$$\text{Hg} : (2a) \quad 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$\text{I} : (4d) \quad 0 \frac{1}{2} \mu; \frac{1}{2} 0 \bar{\mu}; 0, \frac{1}{2}, \mu + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} - \mu$$

com $\mu = 0,36$.

A figura 3 relaciona os dados relativos a D_{4h}^{15} ($P4/nmc$) para origem em $4m2$, em $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ de $\bar{1}$ e a figura 4 fornece os dados para uma origem alternativa.



Origem em $\bar{4}m2$, em $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ de T (compare com próxima figura para origem alternativa)

Numero de posições, Wyckoff e Sim. Ponto		Posições Equivalentes	Reflexões Possíveis
16	h	1 $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;$ $\bar{x}, y, z; x, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;$ $\bar{y}, x, \bar{z}; y, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z;$ $y, x, \bar{z}; \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z.$	hkl : nenhuma condição $hk0$: $h+k=2n$ $0kl$: nenhuma condição hhl : $l=2n$
8	g	m $0, x, z; x, 0, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z;$ $0, \bar{x}, z; \bar{x}, 0, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z.$	como acima sem condição extra
8	f	2 $x, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2};$ $x, \bar{x}, 0; \bar{x}, x, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}.$	hkl : $h+k+l=2n$
8	e	$\bar{1}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	hkl : $h, k, l=2n$
4	d	mm $0, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, 0, \bar{z}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-z.$	hkl : $l=2n$
4	c	mm $0, 0, z; 0, 0, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z.$	
2	b	$\bar{4}2m$ $0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$	hkl : $h+k+l=2n$
2	a	$\bar{4}2m$ $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	

FIG. 3 - Dados relativos à estrutura D_{4h}^{15} ($P4/nmc$), origem em $\bar{4}m2$, em $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ de $\bar{1}$.

$P4_2/nm\bar{c}$
 D_{4h}^{15}

No. 137

$P4_2/n 2_1/m 2/c$

$4/m m m$ Tetragonal

Origem em $\bar{1}$, em $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ de $\bar{4}m2$ (compare com a figura anterior para origem alternativa)

Número de Posições, notação de Wyckoff e Simetria de Ponto		Posições equivalentes				Reflexões Possíveis
16.	h 1	$x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $y, x, \frac{1}{2}+z;$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2}-x, y, z;$ $\frac{1}{2}+x, \bar{y}, \bar{z};$ $\frac{1}{2}-y, x, \frac{1}{2}+z;$ $\frac{1}{2}+y, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;$	$x, \frac{1}{2}-y, z;$ $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \bar{z};$ $y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z;$ $\bar{y}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z;$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \bar{z};$ $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z;$ $\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z.$	hkl : nenhuma condição $hk0$: $h+k=2n$ $Ok1$: nenhuma condição hhl : $l=2n$
8	g m	$\frac{1}{2}, x, z;$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, \bar{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, z;$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+x, \bar{z};$	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z;$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z;$ $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z.$	como acima, sem condição extra
8	f 2	$\bar{x}, x, \frac{1}{2};$ $x, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}+x, x, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2};$ $x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}.$	hkl : $h+k+l=2n$
8	e $\bar{1}$	$0, 0, 0;$ $0, 0, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, 0, 0;$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$	$0, \frac{1}{2}, 0;$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	hkl : $h, k, l=2n$
4	d mm	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z.$	hkl : $l=2n$
4	c mm	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z.$	
2	b 4_2m	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$			hkl : $h+k+l=2n$
2	a 4_2m	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$			

FIG. 4 - Origem alternativa da Fig. 3.

Nas tabelas 1, 2 e 3 estão relacionados os dados de difratometria por Raio-X do iodeto de mercúrio na fase vermelha e amarela e do HgI (iodeto de mercúrio I) respectivamente. Os dados são do catálogo ASTM.

4-0454 MINOR CORRECTION

d	3.57	4.12	4.19	4.20	HgI ₂				
1/d	1.5	0.3	0.3	0.3	DEBYE (II) IODIDE				
Ref. CuK α	1.5418	Filter Ni		d Å	1/d	hkl	d Å	1/d	hkl
Dis. CuK α	1.5406	Cell		4.27	2	012	1.453	3	214
1/d, G. C. DIFFRACTOMETER		d corr. abt.		4.12	03	101	1.698	3	215
Ref. STANFORD AND TAYLOR, J.C. PRL. 10: 200, 1951				3.57	10	172	1.645	1	117
				3.091	8	104	1.578	5	221
Sys. Tetragonal		S.G. D _{2h} - P _{4g} /mcm		2.906	39	103	1.545	6	104
a	b	c	A	2.764	42	112	1.502	6	213
Ref. 1110		Z	2	2.190	73	116	1.379	5	106
				2.115	3	211			116
h	k	l	Sign	2.075	7	202	1.475	2	114
SV	D	mp	Color	2.064	6	108	1.547	2	111
Ref. 1000				1.932	13	211	1.623	5	112
				1.873	12	212			111
				1.857	17	106	1.374	2	111
				1.770	8	210			111
				1.717	1	116	1.347	1	112
							1.317	1	119

TO REPLACE 1-2542, 1-1217, 3-1281
SEE FOLLOWING CARD

4-0455 MINOR CORRECTION

d	3.57	4.12	4.19	4.20	HgI ₂				
1/d	1.5	0.3	0.3	0.3	DEBYE (II) IODIDE				
Ref. CuK α	1.5418	Filter Ni		d Å	1/d	hkl	d Å	1/d	hkl
Dis. CuK α	1.5406	Cell		1.315	4	217	1.095	4	101
1/d, G. C. DIFFRACTOMETER		d corr. abt.		1.267	4	314			101
Ref. STANFORD AND TAYLOR, J.C. PRL. 10: 200, 1951				1.243	8	209	1.070	3	101
				1.260	5	305			101
Sys. Tetragonal		S.G. D _{2h} - P _{4g} /mcm		1.237	2	224	1.050	1	101
a	b	c	A	1.217	1	219	1.030	1	101
Ref. 1110		Z	2	1.206	1	321	1.015	2	101
				1.194	1	322			101
h	k	l	Sign	1.190	3	306	1.027	1	101
SV	D	mp	Color			1.111	1.017	1	101
Ref. 1000						1.023			101
						1.009	0.977	2	101
						1.001			101
						1.001			101
						1.001			101

SEE PRECEDING CARD

TABELA 1 - Difratometria de Raio-X para o HgI₂ na fase vermelha.

15-34 MINOR CORRECTION

d	7.14	3.51	3.74	7.14	HgI ₂				
I/I ₀	100	100	40	100	Mercury(II) Iodide (Yellow)				
Rad. CuKα	λ 1.5418	Filter Ni	Dis.	d Å	I/I ₀	hkl	d Å	I/I ₀	hkl
Coll. off	1/4 Travel			7.14	100				
Ref. GOTO ET AL., J. Phys. Chem. 66 1204 (1962)				6.43	10				
Syn.		SG.		4.45	40				
a	b	c	A	3.02	10				
β	δ	γ	Z	3.74	40				
Ref.				3.51	100				
				3.61	10				
Ex	mp	fy	Sign	2.05	40				
2V	D	mp	Color Yellow	1.94	40				
Ref.				1.71	40				
				1.41	20				
				1.44	20				
				0.974	40				
				.911	40				
				.794	10				
				.772	40				
SAMPLE ABSORBED ON ALUMINA.									

TABELA 2 - Difratometria de Raio-X para o HgI₂ na fase amarela.

6-0245 MINOR CORRECTION

d	3.48	2.23	2.47	4.31	HgI				
I/I ₀	100	45	30	33	Mercury(I) Iodide				
Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter Ni	Dis.	d Å	I/I ₀	hkl	d Å	I/I ₀	hkl
Coll. off		Coll.		4.34	25	101	1.1624	2	330
I/I ₀ DIFFRACTOMETER		d corr abs.?		3.489	100	110	1.1351	2	404
Ref. SHANNON ET AL., RES. CIRCULAR 539 VOL. IV P. 47-50 (1953)				3.048	3	103	1.1122	6	217
Syn. Tetragonal		SG. I4/mmm (122)		2.929	30	004	1.1029	2	420
a	b	c	A	2.447	30	200	1.0774	2	334
β	δ	γ	Z	2.234	45	114	1.0536	2	318
Ref. 1010.				2.148	6	111	1.0183	2	304
				2.104	20	105	0.9998	2	328
				1.981	20	204	.9734	2	10.13
				1.744	10	220	.8781	41	419
Ex	mp	fy	Sign	1.600	12	215	.8291	6	2.1.13
2V	D 9.683mp	Color		1.540	8	310			
Ref. 1010.				1.485	8	224			
				1.434	41	010			
				1.374	10	314			
				1.342	6	118			
				1.327	2	217			
				1.250	6	109			
				1.233	2	403			
				1.1784	2	325			
SAMPLE FROM THE FISHER SCIENTIFIC CO. SPECI. ANAL. 40.01% I, 40.01% Ag, 19.98% Cu, Fe, Pb, Sn, S, X-RAY PATTERN AT 20°C.									

TABELA 3 - Difratometria Raio-X do HgI (iodeto de mercúrio (I))

O Iodeto de Mercúrio é composto por:

Mercúrio - Hg - $z = 80$ - coluna II-B

Iôdo - I - $z = 53$ - coluna VII-A

o que o deixa com uma alta seção de choque fotoelétrica devido ao alto valor de z para o mercúrio. Apresenta as seguintes características eletrônicas [18]:

Mobilidade (Elétron, $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$):	100
Mobilidade (Buraco, $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$):	3
Energia Média por par Elet-Buraco (ev):	4,2
Fator de Fano:	0,27

O Iodeto de Mercúrio utilizado nos experimentos tem as seguintes características:

Fabricante:	Merck
Artigo Nº:	4428
Tipo:	Pro Analysis
M =	454,40 g/mol
Pureza:	99%
Impurezas:	Ag 0,0005%
	Pb 0,0001%
	Fe 0,0005%
	Zn 0,0002%

APÊNDICE B

CARACTERIZAÇÃO DOS MONÓCRISTAIS

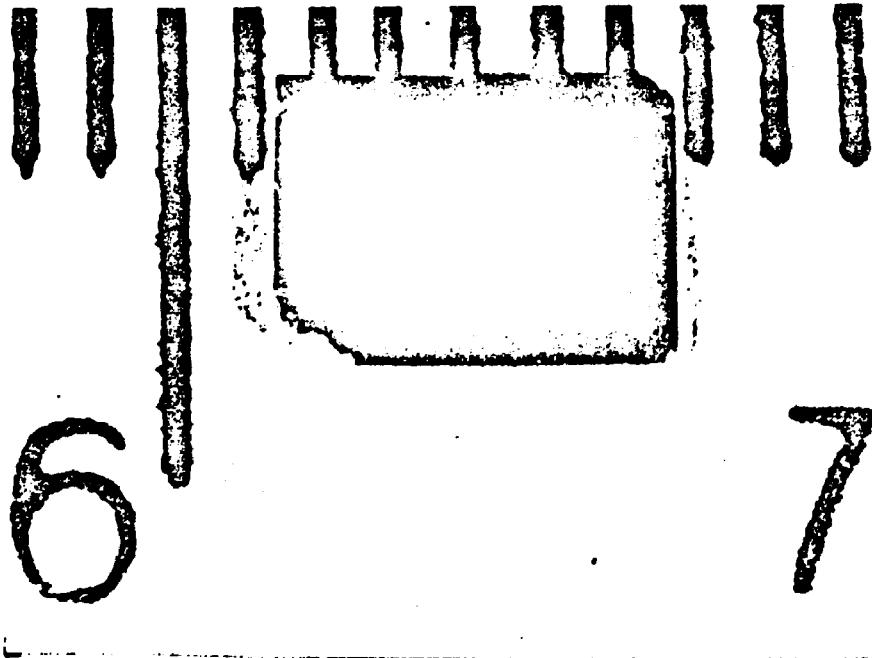
A caracterização das plaquetas de iodeto de mercúrio (HgI_2) foi feita através de medidas da densidade de "etch pit" seguindo um procedimento desenvolvido por James e Milstein [2], exclusivo para estes monocristais.

O processo consiste em "corroer" o cristal através de uma imersão durante 10 segundos numa solução 95% etanol / 5% TCE (tricloroetileno) e imediatamente fazer uma contagem dos pontos em um microscópio.

O microscópio utilizado foi um ORTOPLAN-ótico, que permite o uso tanto de luz refletida quanto transmitida. Ele possui uma máquina fotográfica acoplada e um dispositivo sensor de luz que controla automaticamente o tempo de exposição conforme a quantidade de luz incidente sobre a chapa fotográfica. Permite aumentos de até 10.000 vezes com a utilização de óleo especial.

Nas medidas de "etch pit" das plaquetas o aumento máximo utilizado foi de aproximadamente 350 visto que a não planicidade da superfície não permitia um ajuste do foco em todo o campo para aumentos maiores.

A figura 1 mostra um cristal típico de nossos experimentos (1.a) com um detalhe da borda aumentado 205 x (1.b) e 328 x (1.c) evidenciando uma região com defeitos. Nessa região não foi possível detectar o efeito de corrosão da solução etanol-TCE devido a alta densidade de defeitos. Na figura 1.c pode-se notar tanto do lado direito quanto do lado esquerdo a não planicidade da superfície (região fora de foco).



1.a)



1.b)



1.c)

FIG. 1 - Plaqueta de 25 mm^2 de área (1.a) com uma região da borda aumentada $205\times$ (1.b) e $328\times$ (1.c).

A figura 2 apresenta uma região livre de defeitos do mesmo cristal da figura 1. Nesta foto é possível observar o efeito de corrosão (2.b) comparado com a mesma região sem ataque corrosivo (2.a). A média da contagem dos pontos nessa região foi da ordem de 10^3 cm^{-2} . Entretanto, foi possível contar até 10^5 cm^{-2} em outras regiões no mesmo cristal. A contagem foi feita através de uma lente reticulada apropriada.

A região mais escura na foto da figura 2.a foi observada em outros cristais e provavelmente se deve a alguma característica ótica do monocristal. Em todas as fotos foi usada luz refletida contra um fundo opaco visto que o contraste para este tipo de iluminação se apresentou superior à iluminação por luz transmitida.



FIG. 2.a - Mesma plaqueta da figura 1 numa região com menos defeitos.

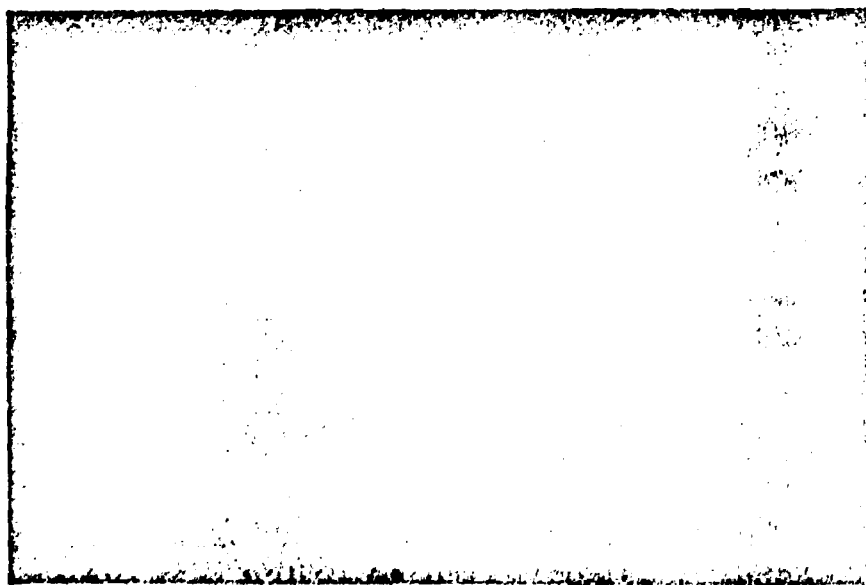


FIG. 2.b - Mesma região de 2.a, entretanto com ataque corrosivo de "etch pit" por 10 segundos

APENDICE C

TWO-STAGE PROCESSO GROWTH OF MERCURIC IODIDE (HgI_2) PLATELETS
IN THE PRESENCE OF POLYMERS

TWO-STAGE PROCESS GROWTH OF MERCURIC IODIDE (HgI_2) PLATELETS IN THE PRESENCE OF POLYMERS

Luiz OLIVEIRA DE FARIA* and Alfredo GONTIJO DE OLIVEIRA

Department of Physics, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

Received 19 October 1986; manuscript received in final form 7 January 1987

Experiments demonstrate that the growth of HgI_2 platelets from the vapor phase in the presence of polyethylene depends on a two-stage mass transport. One stage is from the source to the crystallization zone and the other stage is from the hottest to a colder temperature zone inside the crystallization zone. HgI_2 platelets 30 nm² large and 90 μm thick were obtained and characterized by etch pit density measurements.

Introduction

A new and much simpler method of growing HgI_2 crystals than either the temperature oscillation method [1] or forced flux growth [2] was introduced by Faile et al. [3]. It consists of polymer-aided vapor transport of unpurified reagent grade HgI_2 , resulting in its crystallization in platelet form. These platelet crystals are very convenient to be used as room temperature operating X-ray detectors [4] and also as photodiodes in connection with scintillator type detectors [5]. The method dispenses the need of cutting the large bulk crystals into blocks and slicing them into thin detector plates [6].

In the present work we report the results of experiments which have been carried out using the same type of experimental set-up as described by Faile et al. [3]. The use of a 20°C/cm temperature gradient and a smaller amount of starting material has enabled us to conclude that the platelet growth is indeed due to a two-stage mass transport. In the first stage, HgI_2 is transported from the source to the crystallization zone and produces no HgI_2 platelets. In the second stage, the material which has been deposited in the first stage is transported

from the hottest to a colder region inside the crystallization zone. This stage is the most effective process to produce the platelets. Its mass transport rates, evaluated from the total mass transported, is much lower than the first stage. The crystals were characterized by etch pit density measurements following the procedure developed by James and Milstein [7].

2. Experiments

The method of growing HgI_2 crystals in the presence of polymers, introduced by Faile et al. in 1980 [3], consists of introducing a few grams of unpurified reagent grade HgI_2 together with an amount of 1 wt% of polyethylene in a sealed evacuated fused quartz tube.

Experiments were carried out following the procedures described by Faile et al. [3], varying the amount of HgI_2 starting material. An ampoule, with 18 mm internal diameter and 150 mm length, was loaded with only 3 g of HgI_2 and 0.03 g of polyethylene. For the growth run, a vertical tubular furnace was used. After about 8 h of growth time, the ampoule was withdrawn from the furnace for a short while, to make observations and to take pictures. It was found that all starting material had been deposited in three regions: a-

*Also at NUCLEBRAS, CDTN, Radioprotection Division, CP 1941, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

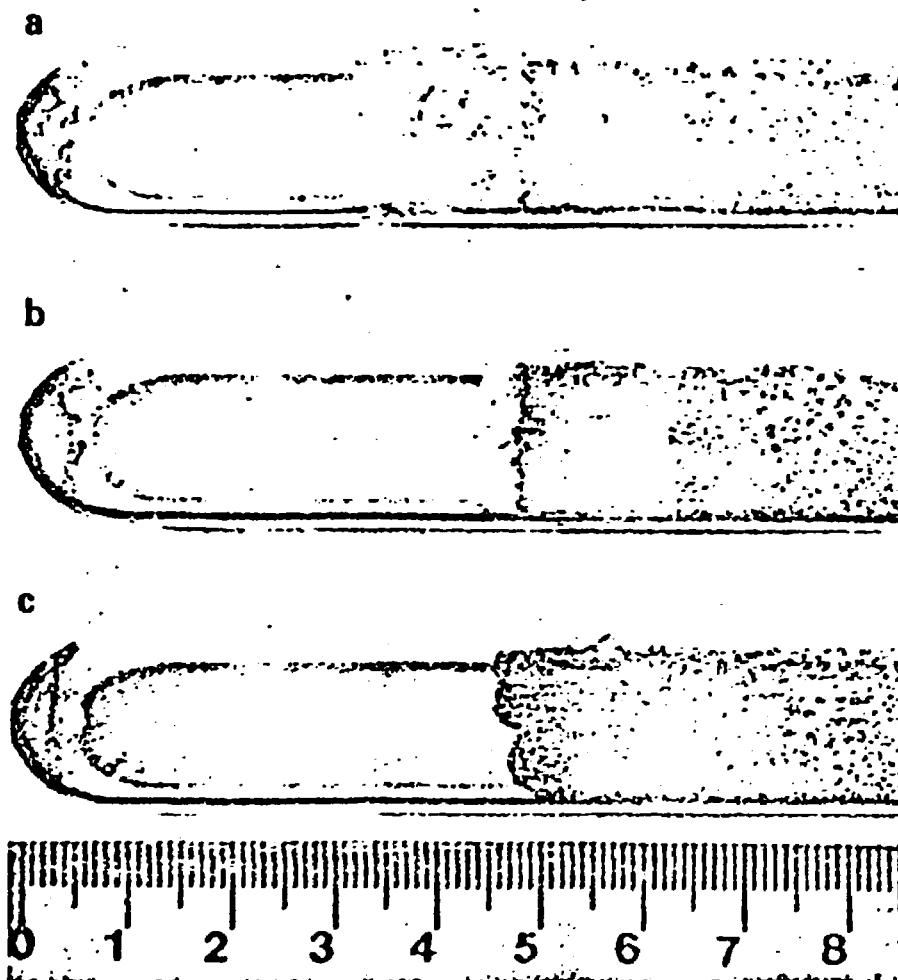


Fig. 1. Growth of HgI₂ single crystals with (a) 8 h, (b) 38 h and (c) 58 h of growth time in the same run.

HgI₂ (red phase) crystals in the region having a temperature below 127°C. β-HgI₂ (yellow phase) crystals in the region having a temperature just above 127°C and Hg₃I₂ yellow crystals in the colder end of the ampoule. There was no indication of α-HgI₂ platelets and all the transported material was deposited in a layer around the ampoule walls, mainly at the zone with temperature near 127°C (fig. 1a). After a new growth time of 30 h, the amount of β-HgI₂ crystals had decreased, the amount of α-HgI₂ had increased and some platelets had grown (fig. 1b). After a new growth time of 20 h, all β-HgI₂ crystals had been transported to the zone having a temperature below 127°C (fig. 1c).

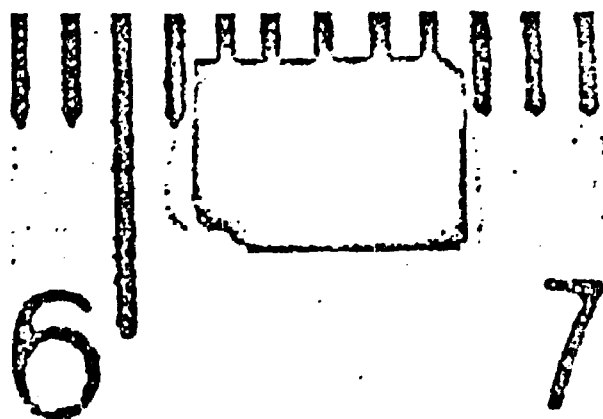


Fig. 2. A typical 20 mm² of transparent α-HgI₂ platelet obtained from our experiments.

This experiment was repeated many times by varying the growth time. The α -HgI₂ platelets were formed only after the source material had been consumed.

The transparent areas of the platelets were about 20–30 mm² (fig. 2) and their etch pit densities, measured following the procedure developed by James and Milstein [7], were found to be 10⁵ cm⁻². The average thickness was 90 μ m. As reported by Burger et al. [8,10], platelets always grew with a small angle between the (001) plane and the normal to the ampoule walls.

3. Discussion

There are some questions left open in HgI₂ platelet growth in the presence of polyethylene. The most important is the mechanism for formation of the platelets, which seems to be related to two different phenomena: the role of polyethylene and the mass transport processes in the growth of platelets.

The influence of the polyethylene on the growth process has been studied by Faile et al. [3] and more recently by Burger et al. [8,10]. Some advances have been made in this field, but it is not the goal of this work to discuss this point in detail. In discussing the mass transport processes involved in the platelet growth, there are apparently, at least, two mass transport processes, which take place simultaneously in spite of the different starting and finishing time (fig. 3). In the first stage, the unpurified HgI₂ starting material is quickly transported to the crystallization zone ($R_{s \rightarrow \alpha, \beta}$) due to its high mass transport rate (fig. 1). This stage is believed to produce α and β crystals but not mainly in platelet form. In the second stage, β -HgI₂ crystals which were grown in the first stage, are slowly destroyed and continuously transported from the hottest to a colder region ($R_{\beta \rightarrow \alpha}$) inside the crystallization zone. From the above-mentioned growth times, we can easily see that the mass transport rate $R_{s \rightarrow \alpha, \beta}$ is much higher than $R_{\beta \rightarrow \alpha}$. This stage is believed to effectively produce the desired HgI₂ platelets. This fact seems

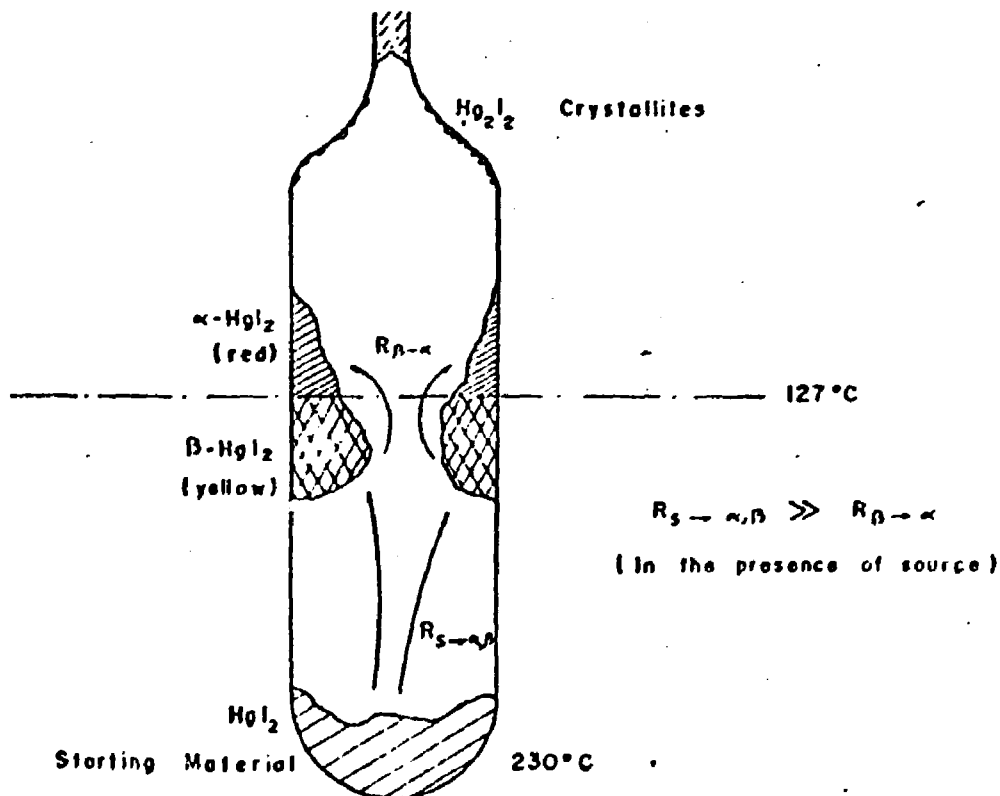


Fig. 3. Longitudinal cross section showing the $R_{s \rightarrow \alpha, \beta}$ and $R_{\beta \rightarrow \alpha}$ mass transport stages.

to be related to a very low mass transport rate and also to a partial obstruction of the vapor movement which takes place in this stage. In this way, the whole process is thought to be composed of two single stages: the first process produces HgI₂ seeds and the second produces the platelets. If a suitable run time is used, the HgI₂ seeds are not destroyed by the second stage, since the mass transport rate is a decreasing exponential function from the hottest to a colder temperature region.

We believe that the use of a steeper temperature gradient (20°C/cm) and the very small amount of HgI₂ as the starting material enabled us to detect the existence of this second slower mass transport stage in the HgI₂ platelets growth in the presence of polyethylene.

Conclusion

There are two mass transport stages involved in the HgI₂ vapor grown platelets. The knowledge of these two stages is very important to improve the quality and size of the platelets.

There should be an ideal relation between the amount of starting material, growth time and slope of the temperature gradient which would give larger HgI₂ platelets. This relation would also allow us to increase the yield of the platelets since all the starting material could then be transformed to red HgI₂ platelets.

Acknowledgements

We thank Mr. R. Murta, NUCLEBRÁS, CDTN, who enabled us to take the etch pit measurements and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Brazil) and Financiadora de Projetos (Brazil) for financial support.

References

- [1] L. van den Berg, W.F. Schnepfle, C. Ortale and M. Schieber, *J. Crystal Growth* 42 (1977) 160.
- [2] J. Owaly, M. Robert and R. Cadoret, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 1261.
- [3] S.P. Faile, A.J. Dabrowski, G.C. Huth and J.S. Iwanczyk, *J. Crystal Growth* 50 (1980) 752.
- [4] Proc. 5th Intern. Workshop on HgI₂ Nuclear Radiation Detectors, Ed. M. Schieber [*Nucl. Instr. Methods* 213 (1983) 1-154].
- [5] J.S. Iwanczyk, J.B. Barton, A.J. Dabrowski, J.H. Kusmiss, W.M. Szymczyk and G.C. Huth, *Nucl. Instr. Methods* 213 (1983) 123.
- [6] M. Schieber, M. Roth and W.F. Schnepfle, *J. Crystal Growth* 65 (1983) 353.
- [7] T.W. James and F. Milstein, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 1167.
- [8] A. Burger, A. Levi, J. Nissenbaum, M. Roth and M. Schieber, *J. Crystal Growth* 72 (1985) 643.
- [9] L. Ames, W. Drummond, J. Iwanczyk and A.J. Dabrowski, in: *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 26, Eds. C.R. Hubbard et al. (Plenum, New York, 1983) p. 325.
- [10] A. Burger, M. Roth and M. Schieber, *J. Crystal Growth* 56 (1982) 526.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.P. Faile, A. J. Dabrowski, G. C. Huth and Iwaczyk, J. Crystal Growth 50(1980)752.
- [2] T. W. James and F. Milstein, J. Mater. Sci. 16(1981)1167.
- [3] Knoll, Glenn F., "Radiation Detection and Measurement", John Wiley and Sons Inc., New York, 1979.
- [4] M. Schieber, Nuclear Instruments and Methods 213(1983)1-3.
- [5] L. van den Berg, W. F. Schnepfle, C. Ortale and M. Schieber, J. Crystal Growth 42(1977)160.
- [6] J. Owaly, M. Robert and R. Cadoret, Mater. Res. Bull. 16(1981)1261.
- [7] M. Schieber and M. Roth, J. Crystal Growth 65(1983)353.
- [8] Y. L. Yao, "Irreversible Thermodynamics", Beijing Science, New York, 1981.
- [9] M. M. Faktor, I. Garret, "Growth of Crystals from the Vapour", Cap. V, Chapman and Hall, London, 1974.
- [10] R. B. Reed, W. J. LaFleur and Strauss, Appl. Phys. Letters, 5, 191 (1964).

- [11] M. M. Faktor, I. Garret, "Growth of Crystal from the Vapour", Cap. 4, Chapman and Hall, London, 1974.
- [12] Leitão, Ulisses A., "Síntese, Crescimento e Carcterização de Monocristais Semicondutores de Telureto de Chumbo", Tese de Mestrado, UFMG, 1984 .
- [13] H. Schäfer, "Chemical Transport Reactions", Academic Press, New York, 1964 .
- [14] H. A. Lamonds, Nucl. Instr. Methods, 213 (1983)5.
- [15] J. S. Iwaczyk, J.H. Kusmiss, A.J. Dabrowski, J.B. Barton, G.C. Huth, Fifth Simposium on X- and Gama-Ray Sources, Ann Arbor, Michigan, June 10-12, 1981.
- [16] A. Burger, A. Levi, J. Nissenbaum, M. Roth and M. Schieber, J. Crystal Growth 72 (1985) 643-648.
- [17] Ralph W. G. Wyckoff, Cristal Structures, 2nd ed., vol. 1, John Wiley and Sons, New York, London, Sidney, 1985.
- [18] Andrzej J. Dabronski, "Advances in X-Ray Analysis", Vol. 25, Plenum Publishing Corp., New York, 1982.