

WANDERLEY VEIGA

# **DECOMPOSIÇÃO DE IODETO DE CHUMBO SOB A AÇÃO DE UM FEIXE ELETRÔNICO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos M. Lepiensi

CURITIBA

1995

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
CURSO DE PÓS -GRADUAÇÃO EM FÍSICA

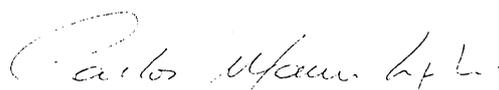
ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. WANDERLEY VEIGA

TÍTULO DA TESE: "DECOMPOSIÇÃO DE IODETO DE CHUMBO SOB A AÇÃO DE UM  
FEIXE ELETRÔNICO"

Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arguição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 24 de outubro de 1995.

Banca Examinadora:



Prof. Carlos Mauricio Lepiensi  
Presidente/Orientador-UFPR



Prof. Carlos Alberto Achete  
COPPE/UFRJ



Prof. Vicente Roberto Dumke  
UFPR

Dedico este trabalho aos meus pais  
Pedro e Alzira,  
à minha mulher  
Marli  
e aos meus filhos  
Carolina,  
Fernando e  
Maria Cecília.

## SUMÁRIO

Agradecimentos.....	3
Resumo.....	4
Abstract.....	5
Capítulo 1 INTRODUÇÃO .....	6
Capítulo 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Decomposição do Iodeto de Chumbo Pelo Feixe Eletrônico.....	8
2.2 Fotocondutividade no Iodeto de Chumbo.....	10
2.3 Decomposição do Iodeto de Chumbo pela Luz.....	12
2.4 Estrutura Cristalina e Propriedades Físicas do Iodeto de Chumbo.....	14
2.5 Funcionamento e Operação do M E T.....	18
2.6 Interação do Feixe Eletrônico com a Matéria.....	22
2.7 Técnica de Difração de Elétrons.....	26
Capítulo 3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE IODETO DE CHUMBO	
3.1 Obtenção por Reação de Troca Iônica.....	31
3.2 Caracterização por Microscopia Ótica.....	33
3.3 Caracterização por Difração de Raios X .....	38
3.4 Fluorescência de Raios X.....	41
3.5 Caracterização por MEV.....	42
3.6 Medidas de Dureza Vickers.....	45
Capítulo 4 DECOMPOSIÇÃO DO IODETO DE CHUMBO POR AÇÃO DO FEIXE ELETRÔNICO E DA LUZ	
4.1 Estágio Inicial de Decomposição: Cavidades.....	49
4.2 Nucleação do Chumbo.....	59
4.3 Caracterização por Difração de Elétrons.....	63
4.4 Decomposição pela Luz .....	69

<b>Capítulo 5</b>	<b>DISCUSSÕES</b>	
5.1	Sobre a Decomposição do Iodeto de Chumbo.....	72
5.2	Sobre o Modelo Proposto.....	76
5.3	Sobre a Decomposição do Iodeto de Chumbo pela Luz.....	78
5.4	Sobre a Tentativa de Dopagem com Prata.....	79
5.5	Sobre a Medida da Dureza do Iodeto de Chumbo.....	80
<b>Capítulo 6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	
6.1	Sobre a Decomposição do Iodeto de Chumbo.....	81
6.2	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	83
<b>Bibliografia</b> .....		<b>84</b>

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a colaboração, apoio e incentivo de todos aqueles, que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho. Em particular, ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski (UFPR) e meu co-orientador, Prof. Dr. Vicente Roberto Dumke (UEPG), pelas críticas, sugestões e compreensão nas minhas falhas. Às Professoras Dra. Helena Souza Santos (USP) e Dra. Maria Cecília Salvatori (USP), por me iniciarem nas técnicas de preparação de amostras para o MET. Ao Prof. Ms. Robim Hoffmeister (UFPR), pelo imprescindível apoio na operação dos microscópios de varredura e transmissão. Aos Professores Dr. Ireneo Denicoló (UFPR) e Dr. Irineu Mazzaro (UFPR) que me auxiliaram na caracterização das amostras utilizando técnicas de raios X. Ao Prof. Dr. Carlos Achet (UFRJ) pela caracterização por EDS e, finalmente, ao Prof. Dr. Ivo A. Hummelgen e à Prof. Dra. Neide K. Kuromoto, pelas sugestões durante a pré-defesa desta dissertação de mestrado.

## RESUMO

Cristais de iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ ), crescidos em solução aquosa, foram decompostos pelo feixe de um microscópio eletrônico de transmissão. As várias fases da decomposição do iodeto de chumbo são mostradas em micrografias e video tape. O objetivo deste trabalho foi estudar as diversas fases dessa decomposição. Esse processo se inicia com o aparecimento de cavidades móveis e se estabiliza com a nucleação de precipitados de chumbo metálico imersos no cristal matriz. Os cristais de iodeto de chumbo foram caracterizados por técnicas de microscopia ótica, raios X e difração de elétrons. Os produtos finais foram também caracterizados por difração de elétrons.

## ABSTRACT

Lead iodide crystals, grown in aqueous solution, were decomposed by the electron beam of a transmission electron microscope. The decomposition phases of lead iodide were recorded on micrographs and video tape. The objective of this work was to study the decomposition sequence. Initially were created mobile cavities and after precipitates were nucleated. They were metallic lead microcrystals into the mother crystal. The lead iodide crystals were characterized by optical microscopy, X-rays and electron diffraction. The final products were characterized by electron diffraction, too.

## CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

Cristais de iodeto de chumbo ( $PbI_2$ ) foram investigados nos últimos anos por vários pesquisadores, que se interessaram por aspectos relacionados a defeitos na rede cristalina [1-3], ocorrência de polítipos e transformações de fase [4-13,48,49], propriedades óticas e luminescência [14-20,50], magnetoluminescência e efeito Zeeman[21-23], decomposição sob efeito de feixe eletrônico[24-26], aplicações em sistemas fotográficos e holográficos [27-31] e detecção de raios X [47].

Este trabalho tem como objetivo o estudo da decomposição do iodeto de chumbo devida a ação de um feixe eletrônico, iniciando com a caracterização do material por técnicas convencionais, passando pela decomposição propriamente dita, onde se enfocam as diversas fases do processo, e terminando com a caracterização do material decomposto.

Sem a pretensão de chegar a resultados de imediata aplicação tecnológica, nem a elaboração de um completo modelo do processo de decomposição, o trabalho apresenta elementos adicionais neste vasto campo de pesquisas científica e tecnológica.

No aspecto científico, contribui para a interpretação de certas reações de estado sólido, induzidas por radiação, com seus efeitos ionizante e térmico sobre cristais. No aspecto tecnológico, dá subsídios para a elaboração de materiais próprios para uso em aplicações que envolvam processos óticos e eletrônicos.

No capítulo 2 são apresentados os resultados de trabalhos anteriormente realizados sobre esse material e os fundamentos básicos das técnicas utilizadas.

No capítulo 3 são descritas as técnicas de preparação e caracterização das amostras, utilizando-se microscopias ótica e eletrônica e raios X. São também apresentados os resultados das medidas de dureza Vickers.

No capítulo 4, o processo de decomposição é descrito em suas diversas fases, com resultados apresentados em fotos tiradas através dos microscópios ótico e eletrônico, e diagramas de difração de elétrons, utilizados para caracterizar o produto final obtido.

Os dois últimos capítulos apresentam as discussões e conclusões sobre as observações realizadas, tais como as relativas à natureza das cavidades e precipitados,

e a cinética da sua formação. Um modelo é proposto para explicar a nucleação do chumbo, através de reações de estado sólido.

Entre as principais conclusões obtidas após a realização deste trabalho destacam-se a validade dos métodos empregados na caracterização do produto inicial, a confirmação de que um dos produtos da decomposição é o chumbo metálico, que se aglutina sob a forma de discos no interior do cristal matriz e também a obtenção de um valor numérico para a dureza Vickers do iodeto de chumbo.

Como complemento a este trabalho foi produzido um vídeo-tape de 15 minutos de duração onde se podem observar as principais fases do processo de decomposição sob os efeitos do feixe eletrônico. Este vídeo pode ser obtido no Departamento de Física da UFPR, Centro Politécnico, Jardim das Américas, CP 19081, CEP 81531-970, Curitiba PR.

## CAPITULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são descritas de forma sucinta as pesquisas realizadas anteriormente sobre a decomposição do iodeto de chumbo sob a ação de um feixe eletrônico e aspectos relativos à sua fotocondutividade e fotólise. Sobre o material utilizado neste trabalho, é apresentada sua estrutura cristalina e algumas de suas propriedades físicas. Também é descrito o funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão, instrumento utilizado não só para a observação e registro dos fenômenos, mas também como a peça principal onde ocorrem todas as fases da decomposição do iodeto de chumbo por ação do feixe eletrônico. São também descritas a interação do feixe eletrônico com a matéria e a difração de elétrons pela estrutura cristalina, que foi utilizada como técnica de caracterização.

### 2.1 DECOMPOSIÇÃO DO IODETO DE CHUMBO PELO FEIXE ELETRÔNICO

Cristais iônicos de iodeto de chumbo podem ser decompostos sob radiação, e os principais produtos finais são o gás de iodo e chumbo metálico. Forty [1,24] realizou observações sobre a decomposição do iodeto de chumbo sob a ação do feixe eletrônico de um microscópio eletrônico de transmissão, o que permitiu extrair resultados "in situ".

No seu trabalho, Forty utilizou cristais crescidos a partir de uma solução em álcool, saturando-a a uma temperatura de aproximadamente 100 °C e permitindo seu resfriamento até a temperatura ambiente. Os cristais foram então depositados sobre a grade porta amostra do microscópio eletrônico, pingando-se uma gota da solução sobre a mesma e deixando o álcool evaporar.

Antes do início da decomposição, com baixa intensidade do feixe eletrônico, observaram-se discordâncias no plano basal (0001) do iodeto de chumbo. Devido a ausência de um filme suporte para os cristais, apareceram contornos isóclinos, que refletem possíveis curvaturas na estrutura dos cristais.

Com irradiações de baixa intensidade, da ordem de  $10^{14}$  elétrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , com energia de 80 keV, dois processos frequentemente ocorrem: o movimento de discordâncias e a formação de novos "loops" de discordâncias. É comum no iodeto de chumbo, a observação de discordâncias em hélice [2], que aparecem na superfície como linhas em "zig-zag", pois correspondem à sua projeção no plano basal.

Outros defeitos que aparecem no estágio inicial de decomposição são vacâncias e cavidades formadas com irradiações da ordem de  $10^{17}$  elétrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . As cavidades são móveis no cristal, e esse movimento se faz do centro de incidência do feixe eletrônico para as bordas. Segundo Forty, a velocidade desse movimento é da ordem de  $1 \mu\text{m} \text{s}^{-1}$  para cavidades de  $1 \mu\text{m}$  de diâmetro. Esse movimento se dá pela existência de gradientes térmico e elétrico no interior do cristal e também pela interação elástica entre discordâncias e cavidades. A mobilidade das cavidades é facilitada pela presença de iodo no estado gasoso em seu interior. As cavidades facilitam, por sua vez, a nucleação do chumbo, por se constituírem em sítios propícios para essa nucleação.

Segundo Forty, cavidades são formadas pela condensação de vacâncias e sua taxa de formação é da ordem de  $10^{22} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  nas regiões centrais expostas a graus elevados de irradiação. Essa taxa de formação sugere que no mínimo uma vacância é formada para cada elétron que passa pelo cristal. Essa taxa é muito maior que aquela que existiria por simples aquecimento do cristal devido à energia do feixe eletrônico. Concluiu, portanto, que ocorre ionização como efeito predominante na decomposição desse cristal[3].

Sabe-se que certos haletos metálicos (p.ex. AgBr) são sensíveis a determinados tipos de radiações[32], por vezes levando esses materiais à decomposição. Dois fenômenos concorrem para que isso aconteça: o aquecimento da amostra e a ionização dos átomos com a quebra de ligações químicas da rede. No caso da decomposição, a radiação incidente produz as condições necessárias para quebrar as ligações e também facilitar a mobilidade iônica essencial para a formação dos produtos resultantes.

No caso da incidência do feixe eletrônico sobre cristais de iodeto de chumbo, a decomposição depende da intensidade e do tempo de irradiação, que determinam a dose recebida pela amostra. A geometria da amostra e também a densidade de corrente do feixe eletrônico são importantes para que ocorra a decomposição, pois tem efeito direto no aumento da temperatura.

No estágio final da decomposição, produzida pela contínua incidência do feixe eletrônico de alta intensidade, as vacâncias e cavidades dão lugar a agregados de cristais densos de chumbo.

## 2.2 FOTOCONDUTIVIDADE NO IODETO DE CHUMBO.

Em todo processo de decomposição, a temperatura tem um significado importante. Experimentos realizados com a fotocondutividade do iodeto de chumbo, sob luz visível[26], evidenciaram um decrescimento anômalo na condutividade a temperaturas próximas a 170°C, quando também se observou a precipitação de partículas de chumbo ( fig 2.1.1).

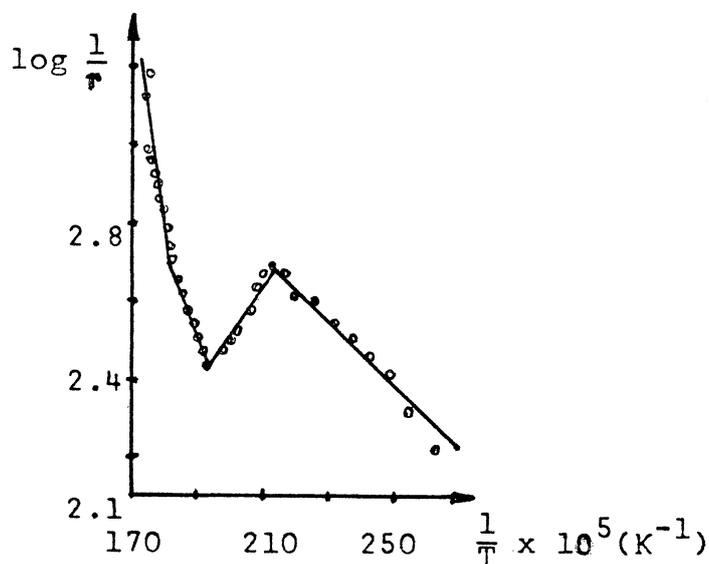


Fig. 2.1.1 Fotocondutividade no iodeto de chumbo, apresentando o comportamento anômalo que ocorre em torno de 170°C, com uma diminuição da condutividade [26].

Sabe-se que o iodeto de chumbo apresenta três processos distintos de condutividade [33]. Dois deles se relacionam com a mobilidade iônica e constituem o que conhecemos como condutividade iônica intrínseca, devida a íons de iodo e chumbo, e condutividade iônica extrínseca, devida a impurezas. O outro processo é a fotocondutividade eletrônica. Sugeriu-se que a queda na condutividade a 170°C se deve a este último processo, sendo que temperaturas dessa ordem levam ao aprisionamento de portadores eletrônicos por tempo suficiente a propiciar a nucleação do metal.

A temperatura de 170 °C é facilmente atingida pelo iodeto de chumbo, quando o mesmo está sendo observado ao microscópio eletrônico e quando ocorre o início da decomposição. Não se tem conhecimento da medição direta da temperatura do cristal sob observação, mas cálculos teóricos foram realizados para um espécime de 300 Å de espessura [25]. Considerando-se um feixe eletrônico acelerado a 100 keV e densidade de  $10^{14}$  elétrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , calcula-se uma temperatura de 100° C no ponto de incidência do feixe; com  $10^{17}$  elétrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , a temperatura iria a 200° C, o que concorda com os valores típicos de densidade de corrente para o feixe do microscópio eletrônico e a temperatura observada no decréscimo da fotocondutividade do iodeto de chumbo, na qual se dá a nucleação do chumbo.

A descrição dos processos como foi feita é incompleta, porque tudo aquilo que ocorre durante a interação feixe-amostra no interior do microscópio eletrônico carece de investigação mais profunda.

### 2.3 DECOMPOSIÇÃO DO IODETO DE CHUMBO PELA LUZ

A decomposição do iodeto de chumbo sob a ação do feixe eletrônico assemelha-se em vários aspectos à decomposição do brometo de prata e outros haletos metálicos sensíveis à luz. O brometo de prata é largamente utilizado como o principal constituinte das emulsões fotográficas.

Essa similaridade levou alguns pesquisadores a utilizarem o iodeto de chumbo para a obtenção de emulsões fotográficas. Forty e Dawood [27,31] obtiveram micrografias de alta resolução sobre cristais individuais, produzindo "print-out" sob a ação do feixe eletrônico. "Print-out" é a revelação da imagem pela ação direta da luz ou outra espécie de radiação incidente sobre o material fotossensível. Malinovski [28] conseguiu fotografias utilizando iodeto de chumbo acrescido de uma fina camada de prata depositada em sua superfície. O material assim preparado atuou como positivo fotográfico. Arsenaut e Boivin [29] desenvolveram sistemas fotográficos utilizando iodeto de chumbo dopado com cobre e conseguiram um filme que não requer revelação e sobre o qual novas informações podem ser adicionadas a qualquer tempo.

Um modelo foi proposto em 1938 para dar fundamento teórico ao processo de formação da imagem latente em cristais de brometo de prata. Esse modelo é aceito até os dias de hoje e leva o nome dos pesquisadores que o elaboraram: Gurney e Mott [34,43]. A imagem latente é composta de minúsculas partículas de prata metálica que se formam no interior dos cristais de brometo de prata por ação da luz. Essas partículas se comportam como centro de nucleação para o crescimento do metal durante o processo de revelação da imagem.

A Teoria de Gurney e Mott pode ser resumida como segue:

- 1) Devido a incidência da luz forma-se um par elétron-lacuna com a quebra da ligação iônica entre bromo e prata.
- 2) Um elétron é capturado por um íon positivo intersticial de prata, dando início à nucleação do metal.
- 3) Um átomo neutro de prata "captura" um outro elétron-livre.
- 4) Íons positivos de prata se movimentam em direção ao núcleo negativo assim formado.

5) As lacunas se movem em direção à superfície do cristal, permitindo a formação do gás de bromo, que se desprende do cristal.

Comparando-se os processos de decomposição do brometo de prata pela luz e a do iodeto de chumbo pelo feixe eletrônico, verificam-se algumas similaridades. Essas similaridades justificam investigações científicas no sentido de se utilizar o iodeto de chumbo como um material alternativo aos haletos de prata em sistemas fotográficos.

Dawood e Forty [27] sugeriram a possibilidade de usar a fotodecomposição do iodeto de chumbo para realizar "print-out" de imagens fotográficas, permitindo um processo que pode trazer vantagens sobre técnicas convencionais.

Concluem esses dois pesquisadores, após investigarem a formação de imagens fotográficas em monocristais de iodeto de chumbo, que os mesmos poderiam ser utilizados para fotografias de detalhes finos.

Além disso, pelas características físicas deste material, que requer luz e calor para se tornar fotossensível, poderia ser utilizado como emulsão fotográfica manuseável à luz do dia formando imagens extremamente estáveis.

São poucas as novas discussões sobre a utilização do iodeto de chumbo como material fotossensível após os estudos de Dawood, Tubbs e Forty realizados na década de 60.

Em 1969, ARTHUR JOHN FORTY e MICHAEL ROBIN TUBBS patentaram um método para produção de imagens fotográficas, sob N 1.141.021 no THE PATENT OFFICE OF LONDON.

Lifshitz et al. [46] realizaram experimentos de fotodecomposição do iodeto de chumbo pela luz, utilizando nano cristais embebidos em filmes de sílica porosa. O pequeno tamanho das partículas permitiu a observação de efeitos de confinamento quântico, como o deslocamento para o azul da energia excitônica emitida quando o material era irradiado com luz visível a 70 °C e pressão menor que  $10^{-3}$  Torr.

## 2.4 ESTRUTURA CRISTALINA E PROPRIEDADES FÍSICAS DO IODETO DE CHUMBO

O iodeto de chumbo é um cristal iônico composto de átomos de chumbo ( $Z=82$ ,  $A=207$ ) duplamente ionizados ( $\text{Pb}^{++}$ ), que se ligam a átomos de iodo ( $Z=53$ ,  $A=127$ ) simplesmente ionizados ( $\text{I}$ ). A sua estrutura cristalina é hexagonal, apresentando-se como um sanduíche em que uma camada plana de átomos de chumbo é envolta por duas camadas planas de átomos de iodo. Esses sanduíches assim formados se dispõem em camadas superpostas que se mantêm coesas por forças de Van der Waals. As ligações químicas entre os átomos de iodo e chumbo são iônicas, portanto ligações fortes; já as ligações entre camadas adjacentes de iodo, do tipo Van der Waals, são reconhecidamente ligações fracas. Isso dá ao cristal de iodeto de chumbo características semelhantes ao grafite, com estrutura laminar, onde os planos formados por átomos de iodo podem deslizar um sobre o outro com relativa facilidade.

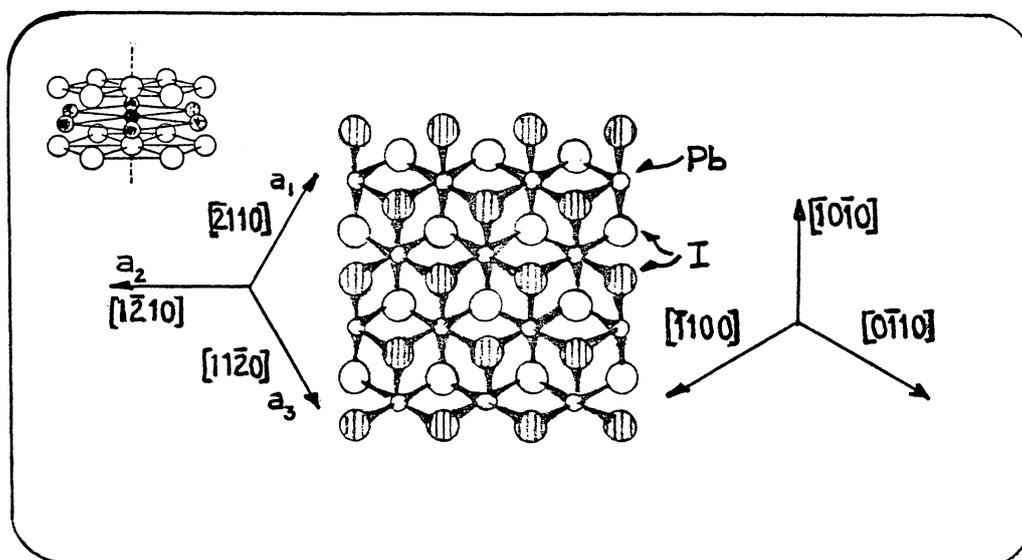


Fig. 2.4.1 Estrutura cristalina do iodeto de chumbo. Na figura maior, ao centro, o plano basal (0001) coincide com o plano do papel; na figura menor no canto superior esquerdo, uma vista lateral, mostrando as camadas de iodo e chumbo.

Quando se observam cristaltos de iodeto de chumbo ao microscópio ótico, ou quando se observam cavidades ao microscópio eletrônico, verifica-se que os contornos são claramente hexagonais, o que se constitui numa indicação de que a estrutura cristalina é também hexagonal.

Considerando-se apenas os átomos de iodo, a estrutura pode ser descrita em termos de uma distribuição hexagonal compacta. Os átomos de chumbo ocupariam então os interstícios nas lacunas entre pares alternados de camadas de iodo. O plano basal (0001) determinado pelo contato direto de duas camadas de átomos de iodo representa um plano de clivagem e de fácil deslizamento.

O politipismo, ou seja, diferentes formas de empilhamento de camadas atômicas para mesma composição estequiométrica do cristal, é verificado na estrutura do iodeto de chumbo e os politipos mais comuns são o 2H e o 4H, encontrados com abundância relativa de 91,7% e 4,6%, respectivamente [12]. Os parâmetros de rede dos politipos mais comuns são mostrados abaixo:

POLITIPO	a (Å)	c (Å)
2H	4,557	6,979
4H	4,557	13,958

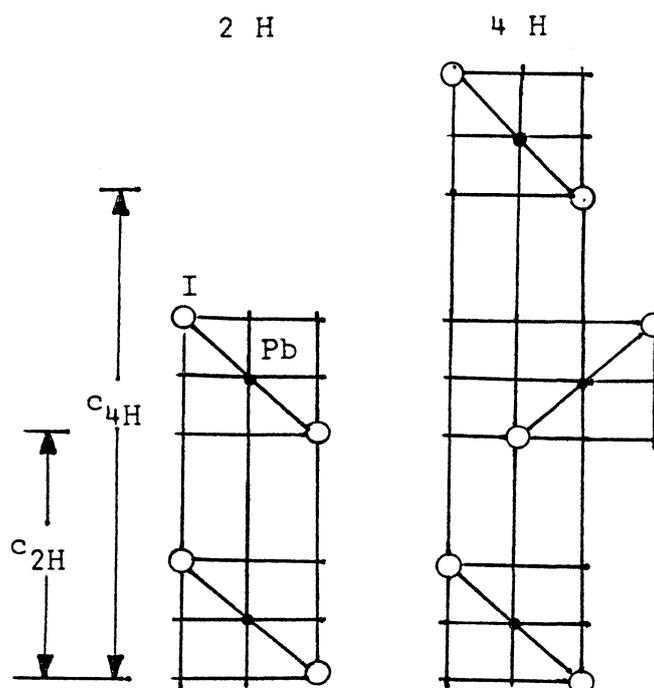


Fig. 2.4.2 Politipos 2H e 4H do iodeto de chumbo. A figura mostra o empilhamento dos átomos de iodo e chumbo, ao longo do eixo c.

Algumas propriedades físicas do iodeto de chumbo e seus elementos constituintes são listadas a seguir [35]:

Peso molecular: 461,01

Densidade relativa do  $\text{PbI}_2$ : 6,16

Densidade relativa do Pb: 11,4

Ponto de fusão do  $\text{PbI}_2$ : 402°C

Ponto de ebulição do  $\text{PbI}_2$ : 954°C

Ponto de fusão do Pb: 327°C

Ponto de ebulição do Pb: 1725°C

Ponto de fusão do I: 114°C

Ponto de ebulição do I: 183°C

Solubilidade, em g / 100  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$ :

0,044 @ 0 °C

0,063 @ 20 °C

0,410 @ 100 °C

Calor de fusão: 17,9 cal/g.

Energia da rede: 2.086  $\text{kJ mol}^{-1}$

Estruturas atômicas dos componentes:

Iodo: K L M  $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$

Chumbo: K L M N  $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$

Eletronegatividade:

Iodo: 3,0591 eV

Chumbo: 0,364 eV

Potenciais de Ionização:

Iodo: 10,451 eV (I) 19,131 eV (II)

Chumbo: 7,416 eV (I) 15,032 eV (II)

Raios iônicos:

Iodo: (-1) 2,20 Å  
Chumbo: (+2) 1,20 Å

Raios atômicos:

Iodo: 1,33 Å (covalente)  
Chumbo: 1,75 Å

Largura da banda proibida: 3,1 eV ( $\lambda = 4.008 \text{ \AA}$ ).

Nível de éxciton; 2,5 eV ( $\lambda = 4.972 \text{ \AA}$ ).

O iodeto de chumbo é um material VENENOSO !!!

## 2.5 FUNCIONAMENTO E OPERAÇÃO DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO

O microscópio eletrônico de transmissão - MET - foi o instrumento fundamental na realização da parte experimental deste trabalho, tanto no que se refere aos fenômenos verificados na interação elétron-matéria, como na observação de tais fenômenos. Faz-se necessária, portanto, uma abordagem dos aspectos relativos ao funcionamento do mesmo.

No presente trabalho foi utilizado um Microscópio de Transmissão PHILIPS EM300 com tensão de aceleração de até 100 kV e corrente máxima de 100  $\mu$ A.

O objetivo da microscopia, seja ótica ou eletrônica, é a obtenção de imagens com máxima resolução possível. Por "resolução" entende-se a distância mínima entre dois pontos ou detalhes de um objeto em que se pode distinguir um do outro. A Teoria de Abbé [39] nos leva à seguinte formulação para a resolução "g" da imagem de um objeto observado em um microscópio:

$$g = 0,6 \lambda / \text{sen } \theta$$

onde  $\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação utilizada e  $\theta$  o ângulo formado entre o feixe incidente e o difratado. O fator 0,6 é acrescentado devido ao fato de que somente parte do feixe resultante é necessária para a formação da imagem. É evidente que, quanto menor o comprimento de onda utilizado, melhor a resolução conseguida. Para elétrons acelerados por um potencial U, teremos um comprimento de onda de De Broglie associado e constata-se que esse tipo de radiação proporciona comprimentos de onda até cinco ordens de magnitude menores que os da luz visível.

O valor do comprimento de onda em função do potencial de aceleração dos elétrons, é dado por [40]:

$$\lambda = ( 1,50 / U )^{1/2} \quad (\text{nm})$$

onde U é dado em Volt.

Por exemplo, para um potencial acelerador de 80 kV, que foi o valor utilizado em nosso experimento, corresponde um comprimento de onda de De Broglie igual a 0,00418 nm.

O feixe eletrônico é defletido por campos magnéticos gerados por enrolamentos de fios por onde passam correntes elétricas. Esses enrolamentos constituem as lentes magnéticas do microscópio eletrônico, cujas distâncias focais são determinadas pelas intensidades das correntes. Um diafragma regula a abertura máxima para o feixe difratado, cerca de  $1/100$  rad, a fim de se evitarem distorções, e se conseguem, trabalhando com um potencial de aceleração de 100 kV, resoluções de cerca de 0,4 nm.

No esquema, observam-se os principais elementos que constituem tal instrumento:

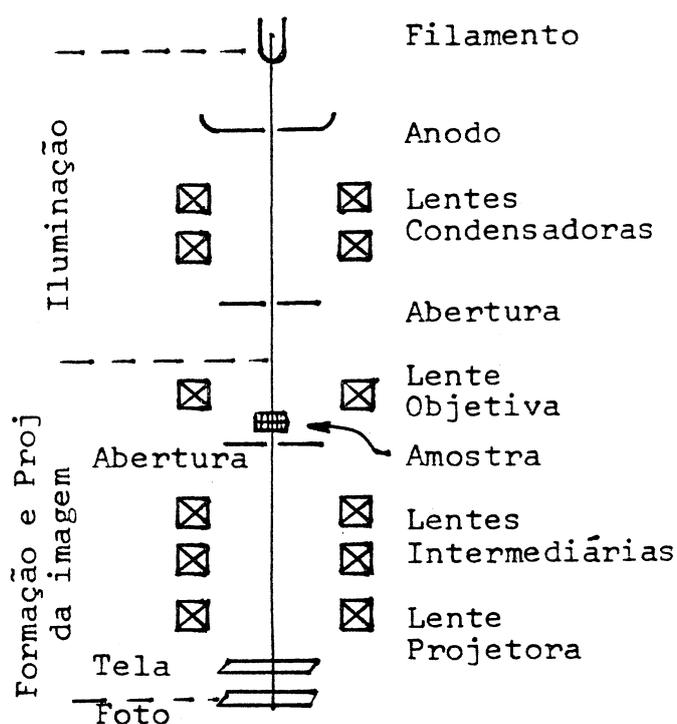


Fig. 2.5.1 Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de transmissão [36].

Um catodo de tungstênio emite termoelétrons que são acelerados por um anodo e colimados por um cilindro de Wehnelt. As lentes condensadoras e o diafragma de abertura associado, colimam o feixe de tal forma a focalizá-lo sobre a amostra a ser observada.

Após ser transmitido pela amostra, o feixe sofre a ação de lentes objetivas e se forma então uma primeira imagem (intermediária) do objeto.

Sofre depois a ação sucessiva de lentes intermediárias e de lentes de projeção, com a função de ampliar a imagem, que pode ser visualizada sobre uma tela revestida de material elétron-fluorescente, ou por técnica fotográfica, após impressionar um filme apropriado.

O aumento da lente projetora é constante e os das lentes intermediárias são determinados pela variação da corrente elétrica que por elas circulam.

A variação dessa corrente produz uma rotação na imagem final pois a ação da força de Lorentz  $\mathbf{F} = e (\mathbf{v} \times \mathbf{B})$  sobre o feixe eletrônico produz um movimento helicoidal nos elétrons. Após regulada a ampliação, há a necessidade de se atuar sobre as objetivas para se obter a focalização ideal.

Todo o sistema funciona sob vácuo, da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  Torr.

O contraste necessário à formação da imagem se deve ao espalhamento do feixe eletrônico nas regiões favoráveis da amostra. Nas regiões de maior espalhamento, a intensidade do feixe transmitido diretamente é menor e, como resultado, a sua projeção será mais escura que aquela produzida por regiões de baixo espalhamento. Contribuem para um maior espalhamento eletrônico as regiões mais espessas, de maior densidade atômica ou, em espécimes cristalinas, condições favoráveis da disposição dos planos atômicos que facilitam a reflexão de Bragg. Evidentemente, imagens em campos escuros ou claros podem ser obtidas de acordo com a seleção do feixe, espalhado ou não, pela abertura da objetiva.

No MET, o principal mecanismo da contraste é realizado por difração. Através dele, podem ser revelados detalhes como contornos de grãos, partículas estranhas, discordâncias, contornos isóclinos, franjas de espessura, etc. Outro mecanismo também presente é a absorção de elétrons pela amostra.

Contornos isóclinos são faixas escuras resultantes da difração dos elétrons em planos cristalinos não paralelos, como aparecem na figura 2.5.2. Discordâncias em cunha podem ser observadas através de adequados contornos isóclinos.

Franjas de espessura são faixas claras e escuras alternadas e paralelas, devidas à interferência das ondas de De Broglie, que permitem aferir a variação da espessura da amostra sob observação. A figura 2.5.2 mostra a variação na intensidade do feixe transmitido por uma borda de espessura não homogênea.

Partículas de segunda fase são detetadas por absorção ou difração. A orientação cristalográfica das partículas em relação à matriz e seus planos de hábito podem também ser obtidas. Defeitos como cavidades aparecem como pontos brilhantes por serem mais transparentes ao feixe eletrônico. Cavidades também apresentam planos de hábito em relação ao cristal matriz.

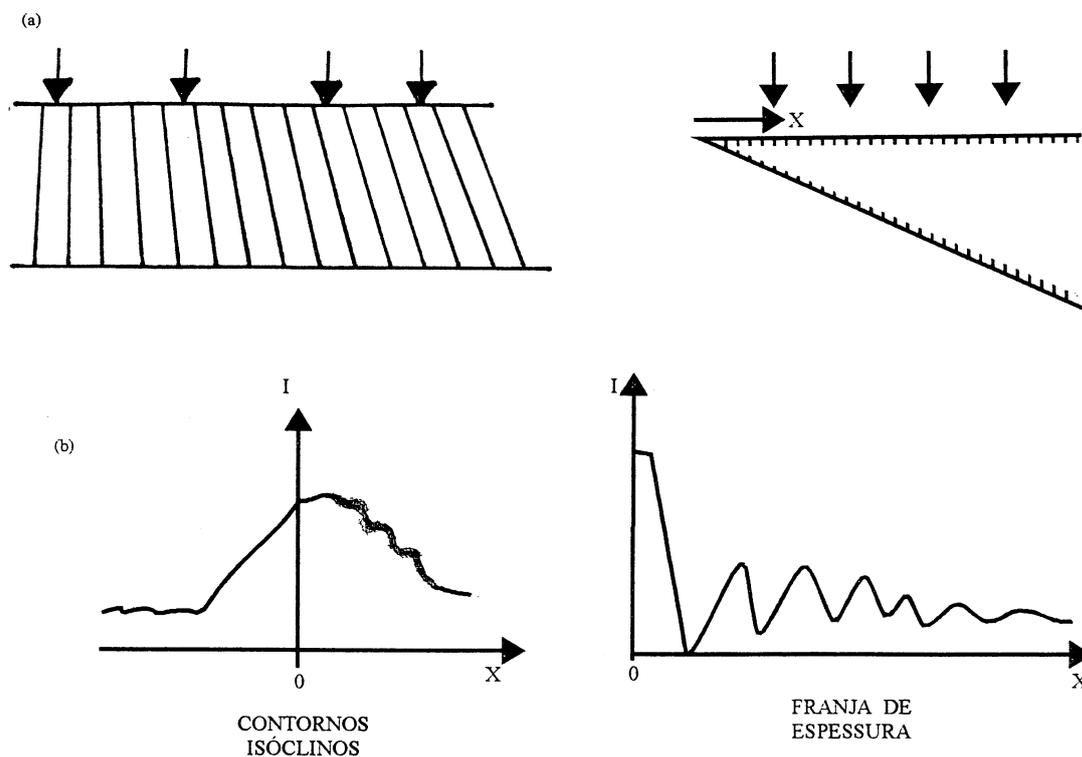


Fig. 2.5.2 Contornos isóclinos e franjas de espessura. (a) Perfis da amostra (b) Intensidade relativa do feixe transmitido [26].

No painel de controle, além de se escolher o potencial acelerador, o operador tem condições de determinar a corrente de filamento e das diversas lentes magnéticas, o que permite o controle da ampliação, focalização, profundidade de campo, etc.

Controladores de posição da amostra permitem que esta seja deslocada segundo eixos X e Y, perpendiculares ao feixe eletrônico.

A manipulação das chapas fotográficas e a seleção do tempo de exposição do filme ao feixe eletrônico também são realizadas através de controles específicos existentes no painel do microscópio.

## 2.6 INTERAÇÃO DO FEIXE ELETRÔNICO COM A MATÉRIA.

O feixe eletrônico de um microscópio eletrônico de transmissão, além de formar a imagem, interage com a amostra, podendo produzir a sua decomposição.

O feixe é gerado por um filamento de tungstênio aquecido, e atraído em direção a um anodo. No caminho, passa por um cilindro tipo Wehnelt, que atua como uma lente eletrostática, e o converge em direção à amostra. Ao atingi-la, o feixe pode ter um diâmetro mínimo de 10 nm.

O potencial de aceleração está na faixa de dezenas de quilovolts e a corrente assume valores da ordem de microamperes. A um potencial acelerador de 80 kV corresponde um comprimento de onda de De Broglie para os elétrons de 0,0418 nm, dando-lhes um poder de resolução da ordem de 4 Å.

Se considerarmos uma corrente de 1  $\mu\text{A}$ , irradiando uma área sobre a amostra de  $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ , teremos uma intensidade de  $1,56 \cdot 10^{17}$  elétrons  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

O controle da intensidade do feixe eletrônico pode ser feito de várias maneiras, como por exemplo, variando-se a intensidade da corrente de filamento, ou atuando-se sobre as lentes condensadoras, desviando levemente o feixe do ponto central da área sob observação.

Os elétrons tem um poder de penetração na amostra de iodeto de chumbo da ordem de dezenas ou centenas de angstroms, dependendo do material da qual é ela constituída. Por essa razão, poucos cristais de iodeto de chumbo são aproveitáveis para observação, dentre todos aqueles depositados no porta amostra, pois devem ser suficientemente finos para tal.

O feixe eletrônico ao incidir na amostra produz elétrons secundários de baixa energia (50 eV), raios X num amplo espectro e radiação catodo-luminescente[36].

A figura 2.6.1 mostra o espalhamento dos elétrons abaixo da superfície da amostra e também o efeito observado sobre amostras de diferentes densidades, submetidas a um microscópio eletrônico de varredura. Nela se observa que, a partir da superfície, ocorre com maior intensidade a geração de elétrons Auger, elétrons secundários e elétrons retroespalhados, pela ordem. Já em profundidades maiores, verifica-se a ocorrência de raios X característicos e raios X de espectro contínuo. A penetração é maior nos elementos leves e a dispersão é função da voltagem utilizada.

No microscópio eletrônico de transmissão, as amostras são suficientemente finas para permitirem que o feixe eletrônico as ultrapasse; nesse caso, os efeitos de emissão de elétrons retroespalhados e raios X são minimizados.

Amostras finas do iodeto de chumbo são transparentes ao feixe eletrônico porém núcleos de chumbo não o são, o que determina um forte contraste nas imagens observadas no microscópio eletrônico de transmissão.

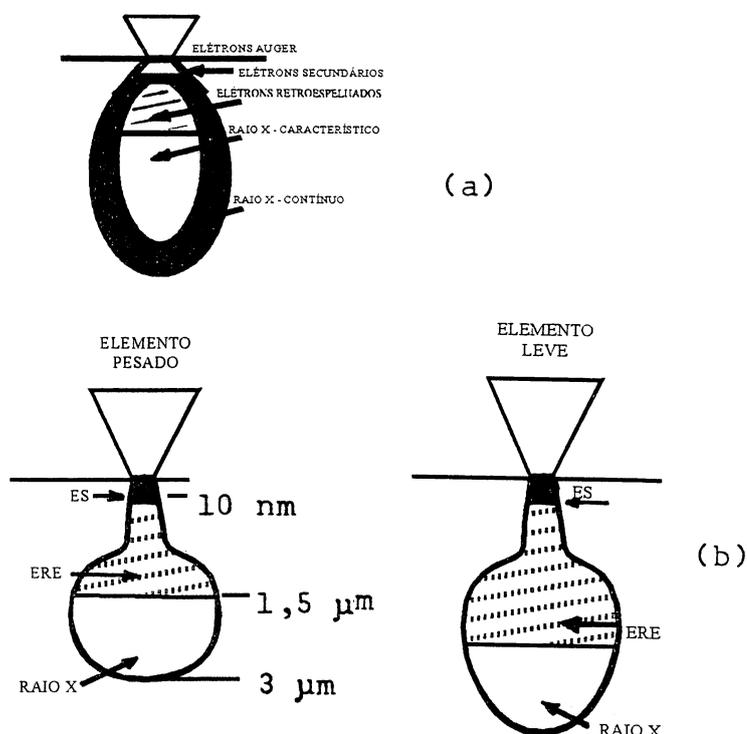


Fig. 2.6.1 Penetração e espalhamento de elétrons numa amostra espessa. (a) Emissões características como função da profundidade. (b) Espalhamento em elementos de alto e baixo pesos atômicos

Os efeitos do feixe eletrônico sobre a amostra dependem de diversos fatores, tais como a geometria do objeto, a seção reta do feixe, sua intensidade e o tempo de irradiação, isso tudo para um determinado material observado.

Esses fatores contribuem para a elevação da temperatura da amostra, e podem produzir ionização.

Tanto a elevação da temperatura, quanto a ionização, contribuem para o aparecimento de diversos fenômenos e geram defeitos na rede cristalina. O diagrama apresentado na figura 2.6.2 mostra os principais efeitos decorrentes da irradiação com elétrons. Entre eles estão a concentração de centros de cor, a condensação de vacâncias ao redor de discordâncias, o aparecimento de cavidades e núcleos metálicos, a recristalização, a sublimação, a evaporação, a decomposição térmica e as mudanças de fase.

Gradientes térmicos aparecem, a partir do ponto de incidência do feixe na amostra, produzindo movimento de átomos ou moléculas através dela.

Com a formação de pares elétron - lacuna, verifica-se, em determinados materiais, variações de condutividade elétrica. Cargas elétricas geradas pela incidência de elétrons criam um gradiente de potencial elétrico, com efeitos sobre os íons presentes na amostra, principalmente relacionados com sua mobilidade.

No diagrama, pode-se visualizar as relações entre as características da amostra e do feixe, com os efeitos finais, devidos à ionização e elevação de temperatura [42].

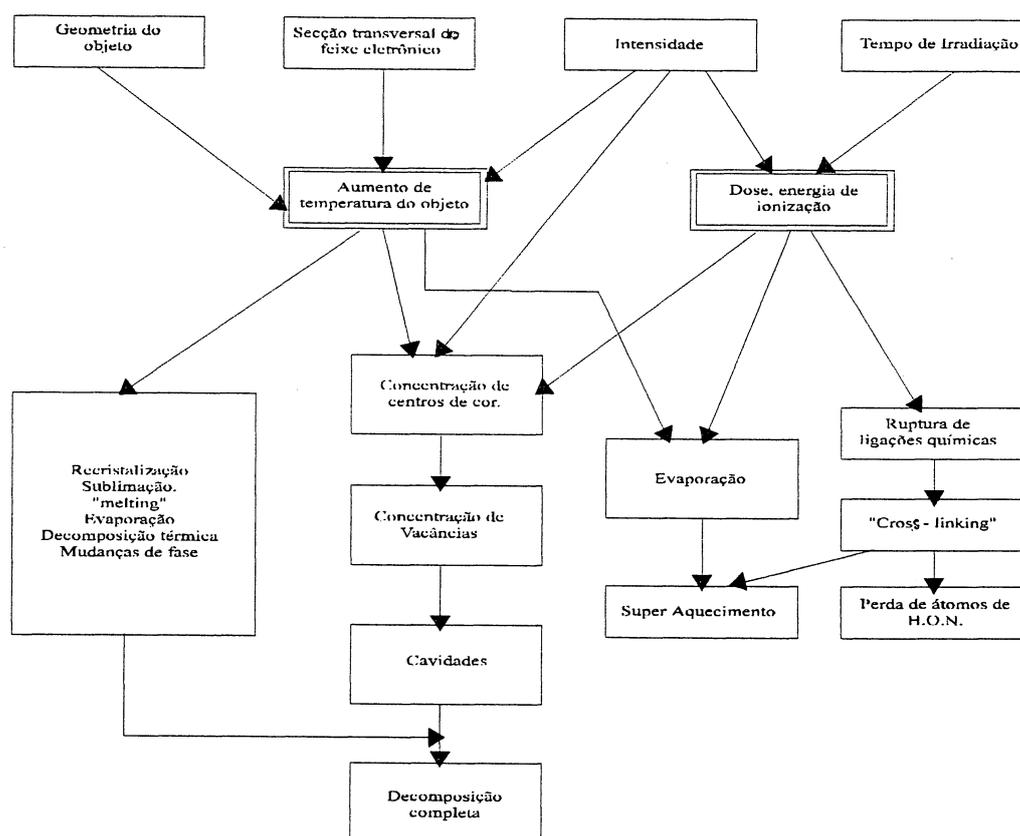
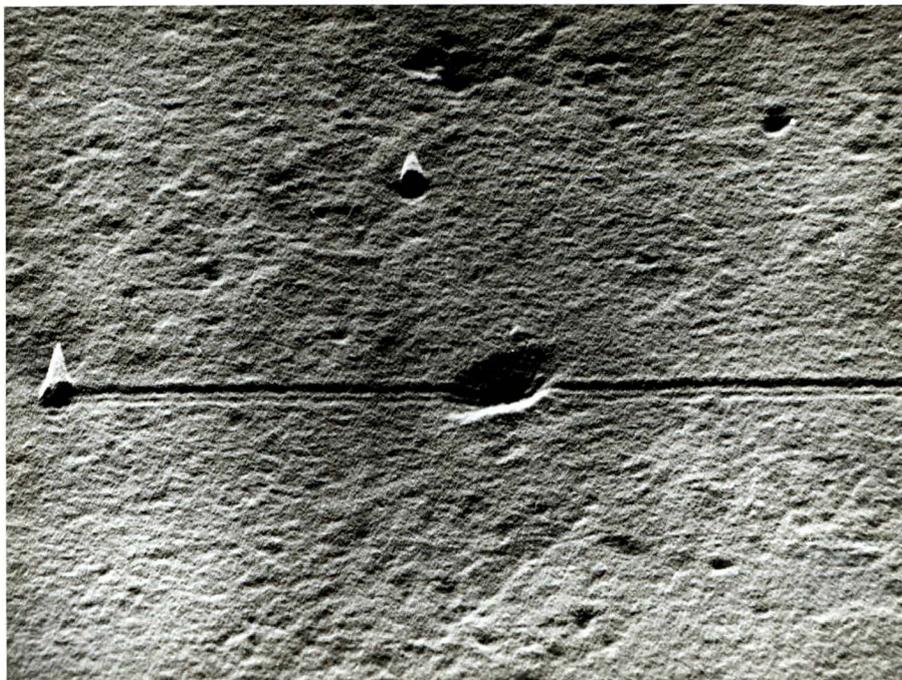


Fig. 2.6.2 Diagrama mostrando os efeitos da radiação eletrônica sobre os materiais.

Em trabalho anteriormente realizado por nós, verificou-se a formação de sulcos retilíneos sobre cristais semicondutores, quando expostos ao feixe de um

microscópio eletrônico de varredura de 30 kV, por um longo intervalo de tempo e com ausência de deflexão vertical [41].



0,1 $\mu$ m

Foto 2.6.1 Eletrolitografia sobre cristal de silício, obtida em um microscópio de varredura, após a ação do feixe por alguns minutos ao longo de uma linha horizontal [41].

## 2.7 TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

Um padrão de difração eletrônico está sempre presente no microscópio eletrônico de transmissão, quando se observa a imagem de uma amostra, seja amorfa ou cristalina.[37]. Esse padrão se localiza normalmente no plano focal da lente objetiva do instrumento. Com um adequado ajuste nas correntes de polarização das lentes do microscópio, o padrão de difração pode ser focalizado na tela ou registrado em chapa fotográfica.

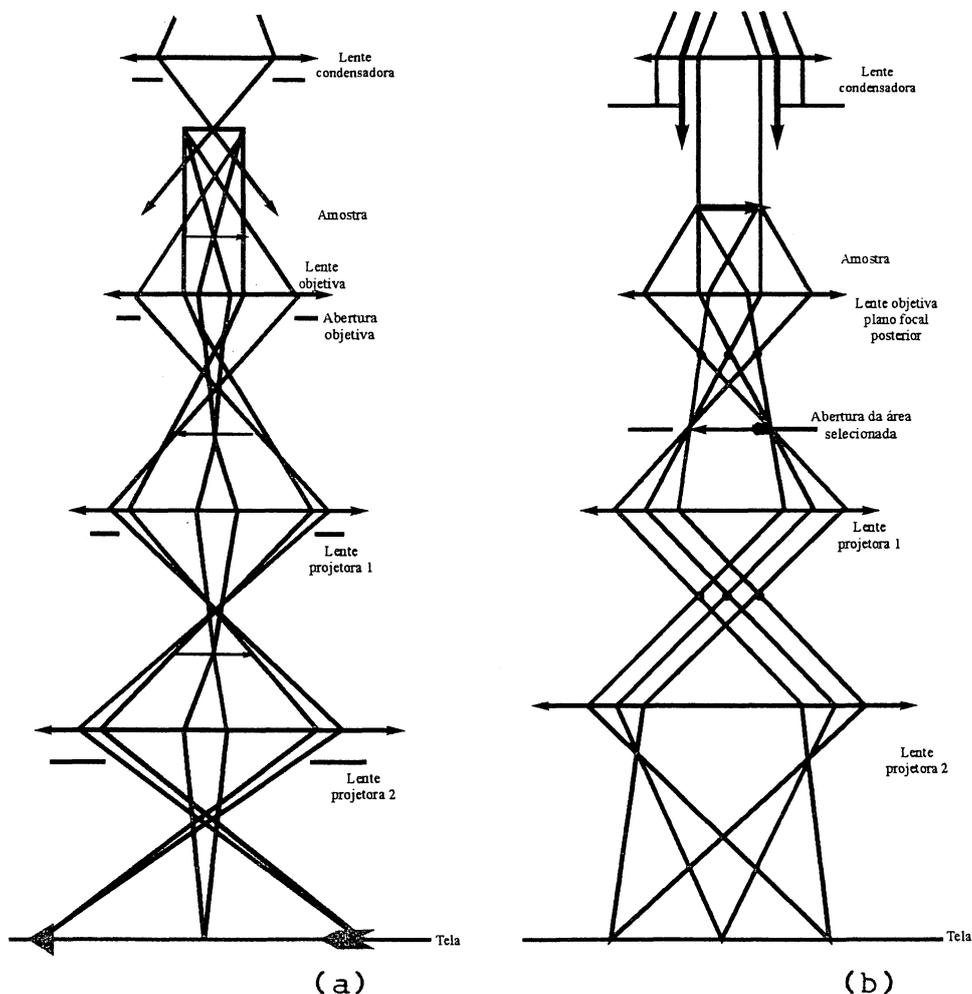


Fig. 2.7.1 Diagramas mostrando (a) Formação de imagem e (b) Padrão de difração

No caso de amostras amorfas, tecidos biológicos, materiais vítreos, etc., o padrão de difração consiste de uma imagem difusa sem máximos distintos, ao redor do "spot" central. Em estruturas cristalinas, onde os átomos se dispõem de maneira ordenada e periódica, o padrão de difração consiste em um arranjo regular de "spots", que depende da orientação do cristal em relação ao feixe eletrônico incidente.

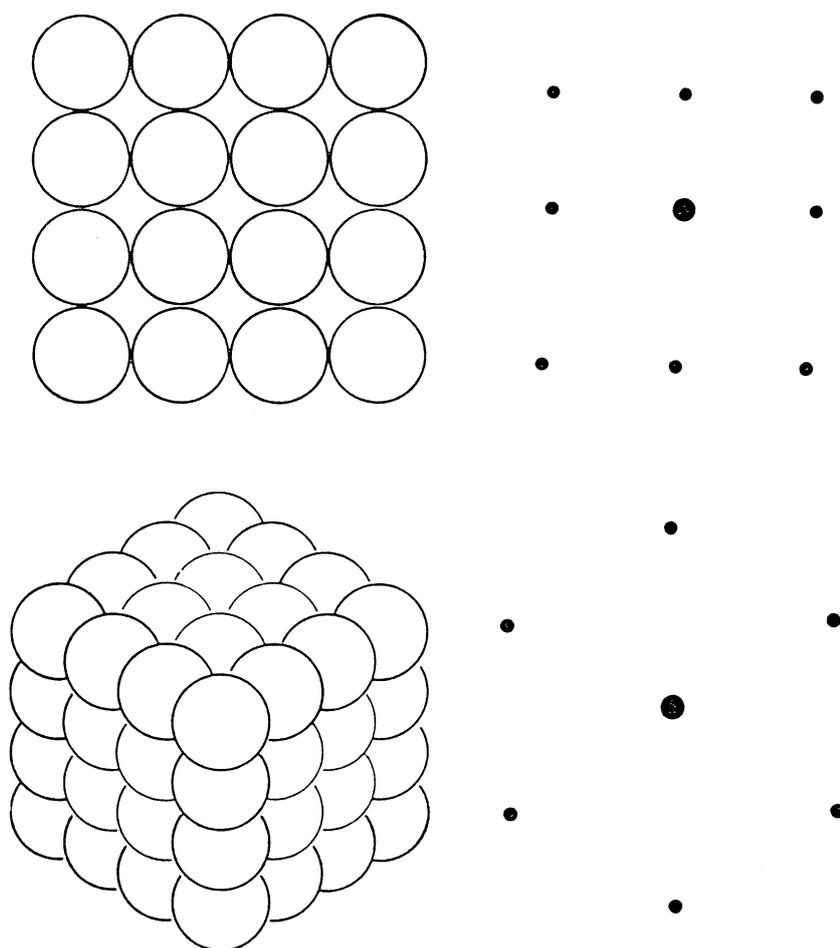


Fig. 2.7.2 Arranjos atômicos e padrões de difração correspondentes. Em ambos os casos, o feixe eletrônico incide perpendicularmente ao plano do papel.

Em amostras policristalinas onde os microcristais constituintes, embora tenham a mesma estrutura atômica, não têm a mesma orientação, o padrão de difração se caracteriza pelo aparecimento de anéis concêntricos cujos centros coincidem com o "spot" central. Os anéis, na realidade, representam graficamente o resultado do giro em  $360^\circ$  dos "spots" de um padrão de difração de uma amostra cristalina.

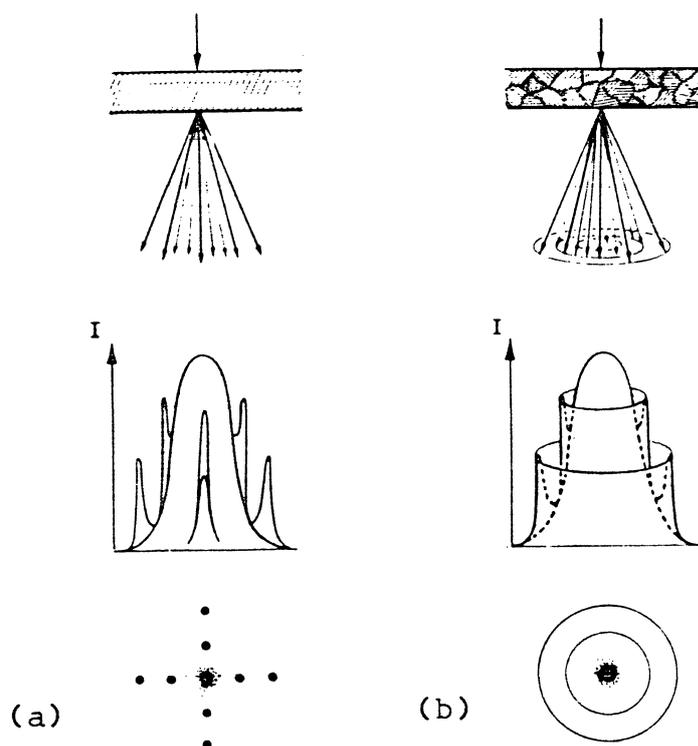


Fig. 2.7.3 Representação dos padrões de difração para amostras (a) Cristalina e (b) Policristalina [37].

O que se obtém do padrão de difração de uma determinada amostra é a distância entre planos atômicos das estruturas cristalinas, designadas  $d_{hkl}$ , onde  $h, k, e l$ , são os índices de Miller dos planos em questão. Uma vez determinadas essas distâncias, outras informações podem ser obtidas, tais como:

- a estrutura cristalina da amostra (ccc, cfc, hexagonal, etc),
- os parâmetros de rede,
- a composição de um material desconhecido,
- a orientação de um cristal em relação ao feixe eletrônico incidente,
- numa amostra policristalina, a orientação entre microcristais constituintes,
- a orientação dos planos cristalinos de inclusões ou precipitados, em relação ao cristal matriz,
- a orientação cristalográfica de defeitos como discordâncias, falhas de empilhamento, etc, em relação ao cristal examinado.

O feixe eletrônico é espalhado de forma mais pronunciada, pelas regiões mais densas ou espessas da amostra. Numa estrutura cristalina, os planos determinados pelos arranjos atômicos são responsáveis pela reflexão de Bragg, que obedece à conhecida lei:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (para um feixe eletrônico acelerado por um potencial de 80 kV,  $\lambda = 0.004$  nm),  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos (h,k,l) e  $\theta$  o ângulo entre o feixe incidente e esses mesmos planos.

Cada conjunto desses planos, com mesma orientação (mesmos índices h,k,l), determinam um "spot" no padrão de difração. Se conhecermos a distância entre a amostra e a tela do microscópio (L) e se conhecermos também a distância entre o "spot" central e um determinado "spot" do padrão (R), poderemos obter o valor numérico da distância interplanar  $d_{hkl}$ , correspondente.

Da figura 2.7.4, podemos escrever:

$$\text{tg } 2\theta = R/L$$

para ângulos pequenos ( $1^\circ$  a  $2^\circ$  são casos práticos), é válida a aproximação:

$$\text{tg } 2\theta = 2 \cdot \text{sen } \theta$$

e utilizando a Lei de Bragg (1) verifica-se que:

$$R/L = \lambda/d_{hkl}$$

ou:

$$R \cdot d_{hkl} = \lambda \cdot L \quad (2)$$

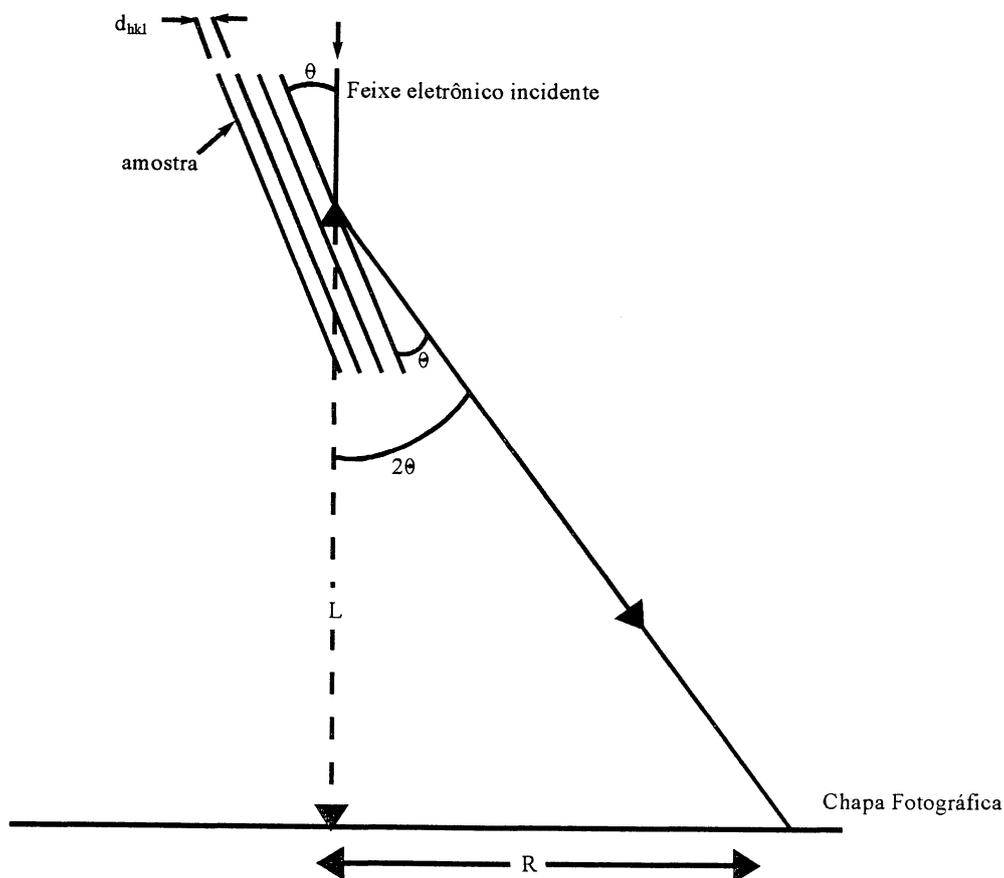


Fig 2.7.4 Relação entre os parâmetros do MET e planos cristalinos. O feixe eletrônico ao incidir sobre a amostra sofre a reflexão de Bragg, emergindo em uma direção tal que se verifica a relação (2)

Um cristal de estrutura hexagonal produz um padrão de simetria também hexagonal, quando o feixe eletrônico incide numa direção quase paralela ao eixo "c". Um cristal de estrutura cúbica gera um padrão de simetria também cúbica para incidência do feixe na direção (100) ou um padrão de simetria hexagonal quando a incidência se faz na direção (111).

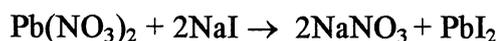
Em casos como estes, em que a estrutura cristalina é previamente conhecida, é relativamente fácil estabelecer a correspondência entre os "spots" e os planos atômicos que os originam. Começa-se pela determinação dos espaços interplanares  $d_{hkl}$ , e após, utilizando-se relações geométricas obtidas das estruturas cristalinas, procede-se à indexação dos "spots".

### **CAPÍTULO 3      PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE IODETO DE CHUMBO**

Neste capítulo, é descrita a forma de obtenção dos cristais de iodeto de chumbo através de reação química de troca iônica, bem como as diversas técnicas de caracterização das amostras, através de microscopias ótica e eletrônica, raios X e medidas de dureza Vickers.

#### **3.1      OBTENÇÃO POR REAÇÃO DE TROCA IÔNICA**

Para obter os cristais com que foi realizado este trabalho, utilizou-se o método de reação por troca iônica entre nitrato de chumbo e iodeto de sódio, em solução aquosa.



Essas substâncias, solúveis em água, são estequiometricamente misturadas em solução 0,5 M, à temperatura ambiente, segundo as quantidades:

250 ml de H<sub>2</sub>O  
20,7g de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
18,7g de NaI

Como resultado dessa reação, aparece um precipitado de cor amarelada, que é então separado do restante da solução através de um processo de filtração.

Após a filtração, o precipitado é lavado com água destilada, a fim de que as impurezas presentes sejam eliminadas, principalmente o nitrato de sódio, que é solúvel

em água. O iodeto de chumbo tem baixa solubilidade à temperatura ambiente, em torno de  $0,063 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $20^\circ \text{C}$ .

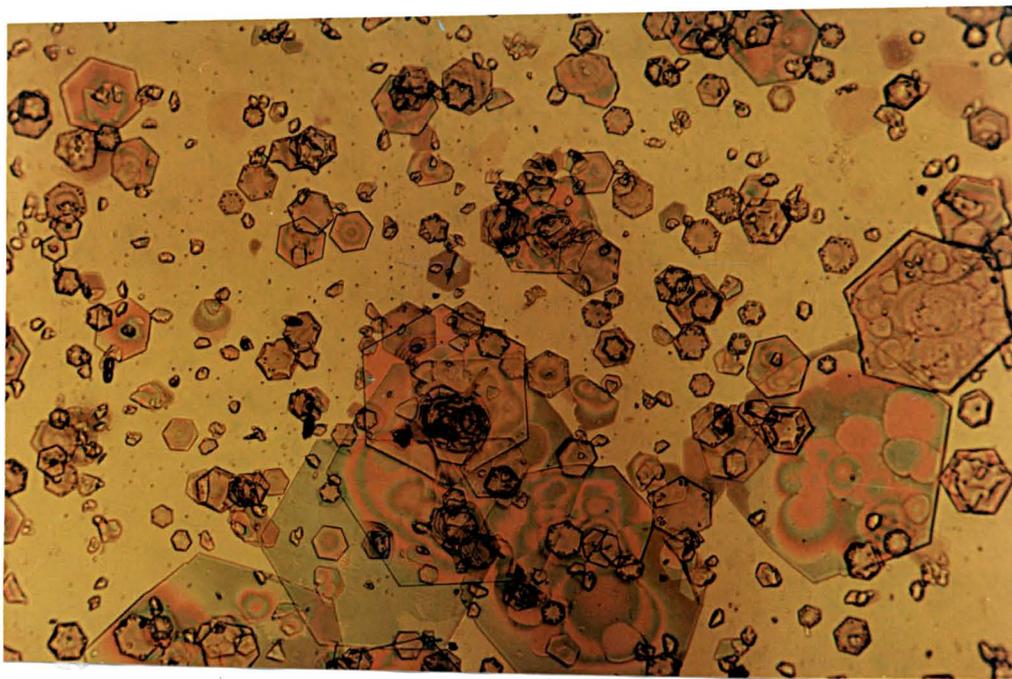
O iodeto de chumbo é então armazenado em um frasco escuro, para se evitar mudanças em suas propriedades físicas sob o efeito da luz. Embora o iodeto de chumbo tenha uma alta estabilidade em relação à exposição à luz, em temperatura ambiente, alguns efeitos sobre as suas propriedades são notados em temperaturas elevadas, quando da incidência de luz, principalmente para radiações próximas da faixa do ultra-violeta. [14].

A cristalização do iodeto de chumbo, através da qual se obtém cristais passíveis de observação no microscópio eletrônico de transmissão, é realizada a partir de sua dissolução em água destilada em um tubo de ensaio, aquecida até a temperatura de ebulição. Com isso os pequenos cristais formados no primeiro processo se dissolvem vindo a formar cristais maiores durante o novo resfriamento.

A proporção utilizada deve ser tal que permita a total dissolução do iodeto de chumbo, por exemplo, 50 mg de  $\text{PbI}_2$  para 15 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Quando a água atinge a temperatura de ebulição, o iodeto de chumbo se dissolve completamente. Após a dissolução, o tubo é deixado em repouso até que sua temperatura volte ao equilíbrio com o ambiente. A taxa de resfriamento tem influência direta no tamanho médio dos cristais; quanto maior ela for, menores os cristais formados. Medidas tomadas em microscópio ótico de transmissão, em quatro amostras obtidas com diferentes condições de resfriamento, levaram a um tamanho médio diferenciado para a diagonal principal do hexágono (plano basal). Quanto maior for a taxa de resfriamento, menor o tamanho dos cristais formados. Os menores cristais são melhores para observação no microscópio eletrônico de transmissão, pois o feixe eletrônico os atravessa com maior eficiência para a formação da imagem.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓTICA

Para as observações realizadas em microscópio ótico, utilizou-se um equipamento WILD, com lentes objetivas de 10, 20 e 40 vezes de aumento e ocular de 15 vezes de aumento, sendo que as amostras foram depositadas em lâminas de vidro. Observou-se que os cristais formados são laminares, com espessuras muito pequenas em relação à largura, a grande maioria deles se apresentando como hexágonos, e outros com formas variando desde a quase triangular até a hexagonal regular.

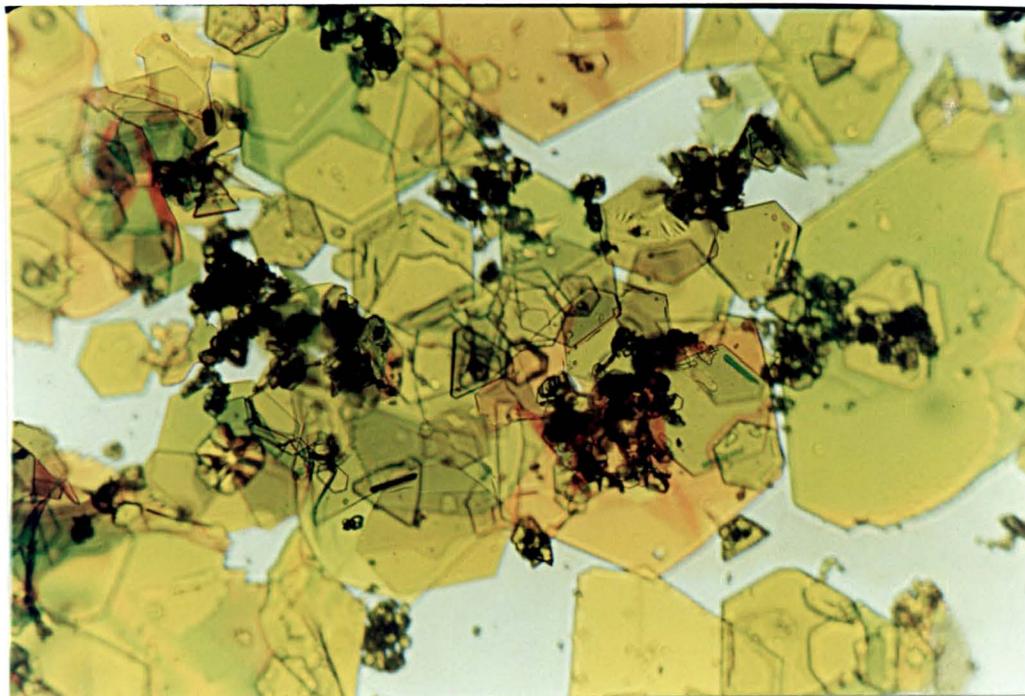


0,1 mm

Foto 3.2.1 Microcristais de iodeto de chumbo observados no microscópio ótico.

As dimensões das espessuras dos cristais são em torno de um décimo das dimensões das diagonais principais dos hexágonos, o que foi confirmada pela observação de um cristal depositado sobre a lâmina de vidro, com o eixo *c* orientado paralelamente ao plano da lâmina.

A observação no microscópio ótico, mostra diferentes colorações para os cristais, amarelada, esverdeada ou cinzenta, entre outras. Isso se deve às diferentes espessuras dos cristais, que provocam interferência, cancelando determinados comprimentos de onda que os atravessam. Em alguns cristais observam-se franjas de interferência.



50  $\mu\text{m}$

Foto 3.2.2 Colorações distintas de microcristais de iodeto de chumbo, correspondendo a cristais de diferentes espessuras.

As medidas das diagonais principais dos hexágonos que levaram aos resultados apresentados anteriormente, evidenciaram a dependência dos tamanhos dos cristais com a taxa de resfriamento da solução. Essas medidas foram tomadas nas amostras 1, 2, 3 e 4, crescidas em ambiente claro, em cristais aleatoriamente escolhidos, utilizando-se uma lente objetiva Kellner graduada, de resolução igual a 0,01 mm.

As soluções foram resfriadas de diferentes formas, inclusive utilizando-se banho-maria, porém, de maneira não forçada, caracterizando-se todas elas como resfriamento exponencial, tendendo à temperatura ambiente, com diferentes constantes de tempo  $\tau$ . A constante de tempo é definida como o intervalo de tempo necessário para que a temperatura caia a 37% do seu valor inicial.

O início da observação a olho nú dos cristais sendo formados se dá em torno de 70° C e o término em torno de 40° C.

Foram realizadas 30 medidas de diagonais principais em cada amostra e calculados os valores médios e os desvios-padrão.

Tabela 3.2.1 Medidas de diagonais de cristais de iodeto de chumbo, apresentando para as quatro amostras, crescidas com diferentes constantes de tempo  $\tau$ , a média da medida da diagonal principal e o desvio padrão.

AMOSTRA	$\tau$ (min)	MÉDIA(mm)	DESVIO(mm)
1	110	0,282	0,102
2	40	0,225	0,079
3	28	0,131	0,041
4	1,5	0,034	0,022

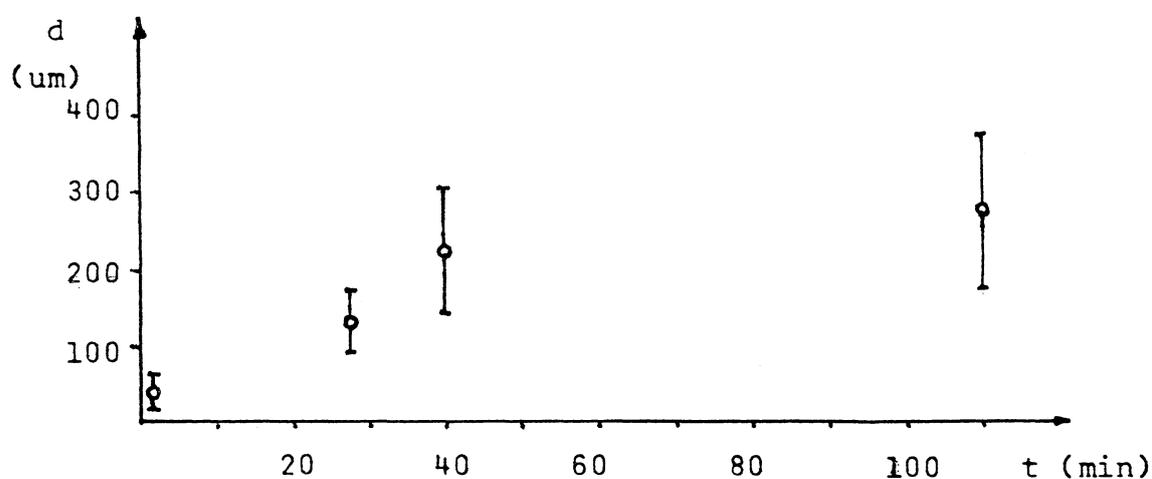


Fig. 3.2.1 Relação entre os tamanhos médios dos cristais de iodeto de chumbo e a constante de tempo de resfriamento durante o crescimento dos cristais.

Imperfeições nos cristais de todas as amostras foram observados ao microscópio ótico, como por exemplo, linhas escuras que representam contornos de separação entre camadas de diferentes espessuras. Algumas dessas linhas delimitam regiões de coloração diferentes, que indicam espessuras diferentes, ocasionadas por falha de crescimento ou superposição de cristais.

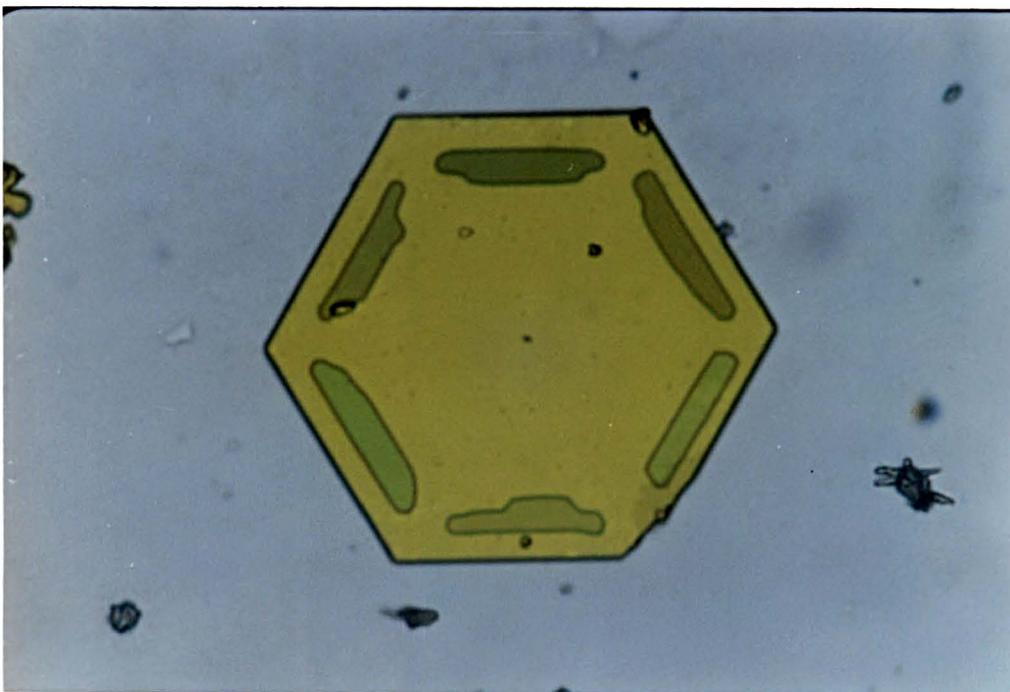
Cristais isolados e de pequenas dimensões foram encontrados com coloração homogênea e livres de linhas escuras sobre suas superfícies aparentando baixo índice de defeitos. Os cristais menores são mais regulares em suas dimensões, os lados alternados dos hexágonos são aproximadamente iguais, o que faz com que suas formas

variem de um hexágono regular, passando por formas intermediárias, até a aproximadamente triangular.

Defeitos lembrando cavidades também aparecem, distribuindo-se muitas vezes com simetria de rotação ternária.

Num outro tipo interessante de defeito se nota o crescimento do cristal em espiral, provavelmente em torno de uma discordância em hélice, peculiar em cristais de  $\text{PbI}_2$ .

Exemplos desses defeitos podem ser observados nas fotografias 3.2.3 e 3.2.4.



10  $\mu\text{m}$

Foto 3.2.3 Defeitos com simetria ternária, observados em cristal de iodeto de chumbo crescido por reação de troca iônica.



10 μm

Foto 3.2.4 Crescimento em espiral em cristal de iodeto de chumbo, provavelmente em torno de uma discordância em hélice. Esse tipo de defeito é raro pois o iodeto de chumbo tende a crescer quase sempre em duas dimensões [48] formando lâminas.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Amostras de iodeto de chumbo na forma de minúsculos cristais, foram depositadas sobre uma lâmina de vidro, e então submetidas à técnica de difração de raios X, utilizando-se a geometria Bragg-Bretano para análise de materiais cristalinos. Foram então obtidas as linhas correspondentes às interferências construtivas devidas às reflexões nos planos cristalinos da amostra.

Vários máximos puderam ser visualizados, e identificados com famílias de planos cristalinos, ficando definidos com boa precisão, os índices de Miller correspondentes.

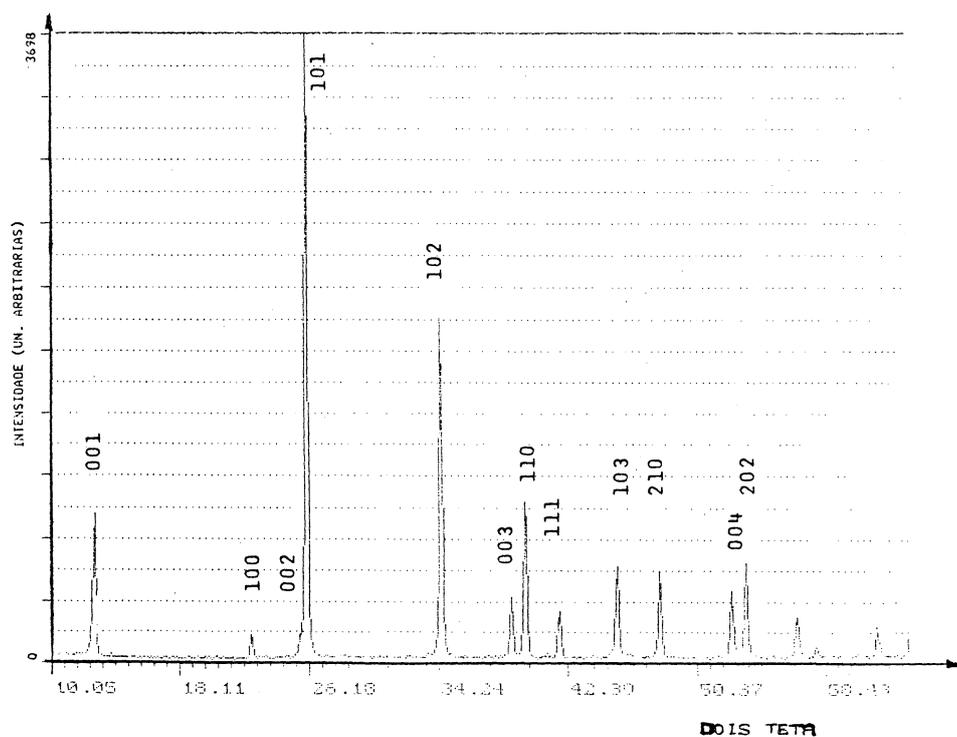


Fig. 3.3.1 Difratograma de raios X do iodeto de chumbo, obtido utilizando-se a geometria Bragg-Bretano.

A fonte de raios X utilizada forneceu a raia  $K\alpha$  do cobre, com comprimento de onda característico igual a 1,542 Å. Obtiveram-se os valores experimentais apresentados na tabela seguinte, à esquerda, enquanto os valores à direita correspondem àqueles obtidos da tabela de valores obtidos no Journal of Crystallography (JC), aí colocados para efeito de comparação.

Tabela 3.3.1 Valores tabelados da distância interplanar e intensidade relativa das raias obtidas pela difração de raios X (JC).

d	3.44	2.61	2.28	6.98	Pol <sub>2</sub>	★					
I/I <sub>1</sub>	100	55	45	25	LEAD(II) IODIDE	(BUSTAMENTITE)					
Rad. CuK <sub>α1</sub>	λ 1.5405	Filter Ni	Dia.			d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Cut off	I/I <sub>1</sub> DIFFRACTOMETER					6.98	25	001	1.2556	4	213
Ref. NBS CIRCULAR 539, VOLUME 5,35 (1955)						3.945	6	100	1.1449	2	303
						3.489	4	002	1.1394	4	205,220
Sys. HEXAGONAL (TRIGONAL)	S.G. P $\bar{3}m1$ (164)					3.435	100	101	1.1159	2	106
a <sub>0</sub> 4.557	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub> 6.979	A	C 1.531		2.614	55	102	1.0811	4	311
a	b	γ	Z 1	Dx 6.10		2.327	6	003	1.0504	4	304
Ref. IBID.						2.278	45	110	1.0442	4	312
						2.1661	14	111	1.0233	2	223
						2.0052	16	103	1.0190	4	215
ε a	n ω β	f γ	Sign			1.8997	13	210	0.9904	2	313
2V	D	mp	Color BRIGHT ORANGE			1.7449	6	004	.9763	< 1	401
Ref. IBID.						1.7172	14	202	.9541	2	224
						1.6276	8	113	.9494	2	402
SAMPLE PREPARED AT NBS FROM PbCO <sub>3</sub> AND HI; SPECT. ANALYSIS						1.5951	2	104	.9273	2	314
SHOWS <0.01 % AL, BI, FE, SI; <0.001 % AG, CA, CR, CU						1.5043	4	203	.9172	2	216
MG. CD <sub>12</sub> STRUCTURE TYPE. PATTERN MADE AT 25°C.						1.4582	12	211	.8977	2	321
SAMPLE IS NOT KNOWN AS A MINERAL.						1.3852	8	114	.8612	2	315,410
						1.3712	10	212			
						1.3158	8	105,300			
						1.2928	2	301			

Tabela 3.3.2 Comparação entre valores medidos e valores tabelados acima (em Å)

PLANO	d medido	d calculado
001	6,98	6,98
100	3,95	3,95
002	3,45	3,49
101	3,43	3,43
102	2,61	2,61
003	2,33	2,33
110	2,28	2,28
111	2,15	2,16
103	2,00	2,00
210	1,89	1,89
004	1,74	1,74
202	1,72	1,72

Da comparação entre os valores tabelados e os valores experimentais, concluiu-se que esta técnica, nas condições em que foi aplicada, caracteriza com razoável precisão os cristais de iodeto de chumbo do tipo 2H.

Houveram algumas discordâncias entre as intensidades relativas obtidas e tabeladas. Devem-se ao fato de que as amostras utilizadas (pó) não passaram por um controle de tamanho de partículas e também pelo fato de que os microcristais tem características laminares, o que leva a uma distribuição preferencial dos mesmos sobre o substrato utilizado; no entanto, as diferenças não são comprometedoras.

### 3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.

A técnica de fluorescência de raios X também foi empregada, revelando a presença dos elementos chumbo e iodo, através das suas raias características.

Essa técnica utiliza uma fonte de raios X com eletrodo de cobre, cuja radiação é dirigida sobre a mostra. A reemissão dos raios X pela mesma, fenômeno conhecido como fluorescência, é então analisada por um espectrômetro.

O gráfico abaixo foi obtido nessas condições, e as raias do chumbo ( $L\beta$  e  $L\gamma$ ) e iodo ( $L\beta$  e  $K\alpha$ ) foram encontradas.

Também apareceram raias características de cobre ( $K\alpha$  e  $K\beta$ ) devidas aos raios X originais.

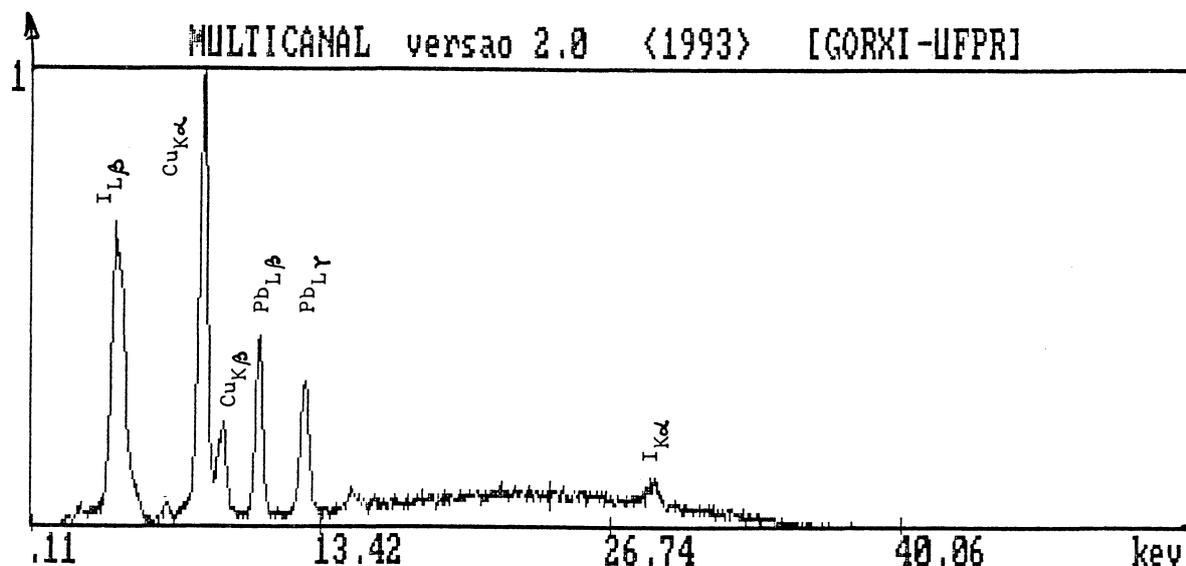


Fig. 3.4.1 Fluorescência de raios X em cristais de iodeto de chumbo, mostrando raias características dos elementos iodo e chumbo.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO POR MEV

Na microscopia eletrônica de varredura - MEV - a amostra é varrida por um feixe eletrônico. Imagens são formadas por elétrons secundários emitidos. Raios X são produzidos como resultado do choque dos elétrons incidentes com elétrons das camadas mais internas dos elementos constituintes da amostra.

A técnica de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) utiliza o princípio de que a energia  $E$  de um fóton se relaciona com a frequência  $f$  da onda eletromagnética pela equação  $E = h.f$ . A equação de Moseley  $f^{1/2} \propto Z - C$ , onde  $Z$  é o número atômico do elemento sob análise e  $C$  uma constante, pode ser formulada como:

$$(E/h)^{1/2} \propto Z - C$$

o que permite a identificação de um elemento químico presente em uma amostra, através da medida da energia do fóton de raio X emitido.

A detecção dos pulsos de energia é feita por um analisador multicanal, onde cada canal corresponde a uma janela de voltagem. O detetor é um cristal de silício dopado com lítio, ao qual é aplicada uma tensão de polarização. O raio X produz pares elétron - lacuna no cristal, originando uma corrente elétrica, que é amplificada e então analisada.

A foto obtida em MEV mostra cristais de iodeto de chumbo com seus formatos hexagonais e o gráfico é da energia coletada, onde aparecem raias características dos elementos chumbo e iodo.

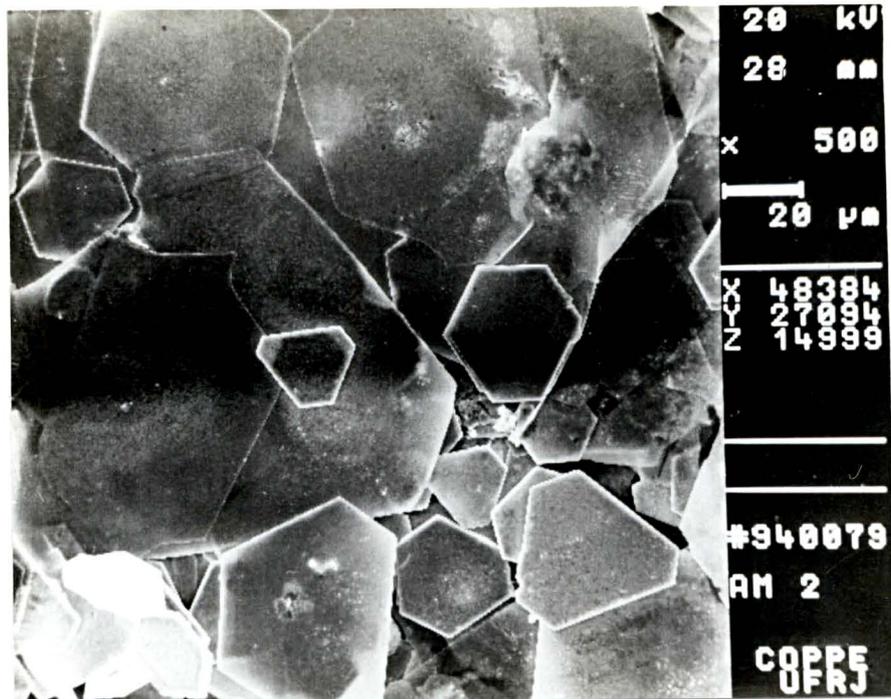


Foto 3.5.1 Microcristais de iodeto de chumbo, observados no MEV, submetidos à técnica EDS.

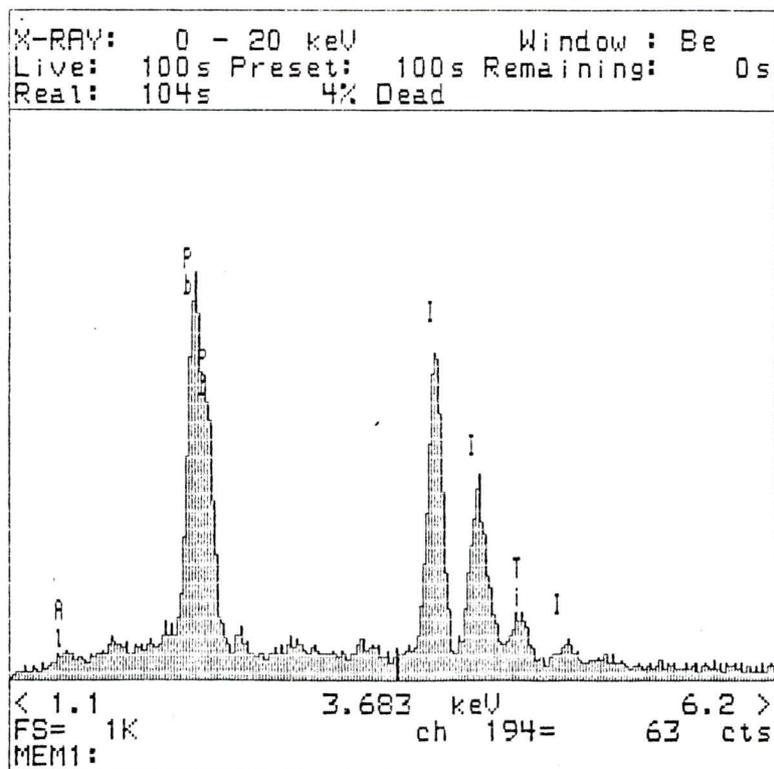


Fig. 3.5.1 Espectro de dispersão de energia EDS, mostrando raias características do chumbo e do iodo, elementos constituintes do iodeto de chumbo. As raias assinaladas com Al e Ti correspondem aos elementos alumínio e titânio, componentes do porta amostras..

Esta técnica é muito confiável, já que a emissão de raios X pelos elementos constituintes da amostra provém das camadas internas dos átomos, cujos níveis energéticos não se alteram pelas ligações químicas entre eles.

Raios correspondentes aos elementos alumínio e titânio também aparecem, mas se referem ao material metálico utilizado como porta amostra.

### 3.6 MEDIDAS DE DUREZA VICKERS

Por Dureza, entende-se a resistência oposta por um corpo a uma carga determinada. Dureza de Penetração é definida como a relação entre a força da carga de ensaio e a superfície de impressão da mesma sobre a amostra. A carga pode ter forma esférica (Rockewel), piramidal quadrática (Vickers) ou piramidal rômbrica (Knoop) [44].

Dureza (H) é definida pela relação:

$$H = F/a ,$$

onde F é a força exercida pela carga e a a área da superfície impressa.

Microdureza Vickers (MHV) pode ser expressa por:

$$MHV = 1,854 \cdot p/d^2 \quad (\text{GPa})$$

quando se leva em conta a forma do indentador (neste caso as faces da pirâmide formavam um ângulo de 136° entre si) e se designa por d a média aritmética entre as duas diagonais medidas da projeção da superfície impressa, que é um quadrado. Nas fórmulas, p deve ser dado em mN e d em μm.

Ensaio de microdureza Vickers foram realizados com o iodeto de chumbo, utilizando-se um equipamento CARL ZEISS, onde foi feita a série de medidas apresentadas na tabela a seguir. A medida da diagonal principal e da Dureza se refere à média de cinco medidas realizadas em quatro amostras diferentes.

Tabela 3.6.1 Medidas de Dureza Vickers em cristais de iodeto de chumbo.

IDENTAÇÃO	P (mN)	d ( $\mu\text{m}$ )	MHV ( GPa )
1	12,25	5,2	0,84
2	24,50	6,8	0,98
3	36,75	9,0	0,84
4	49,00	10,9	0,76
5	61,25	12,8	0,69

Embora houvessem dificuldades nas medidas, provocadas principalmente pela elevada fragilidade do iodeto de chumbo, foi calculada a dureza Vickers em cada caso.

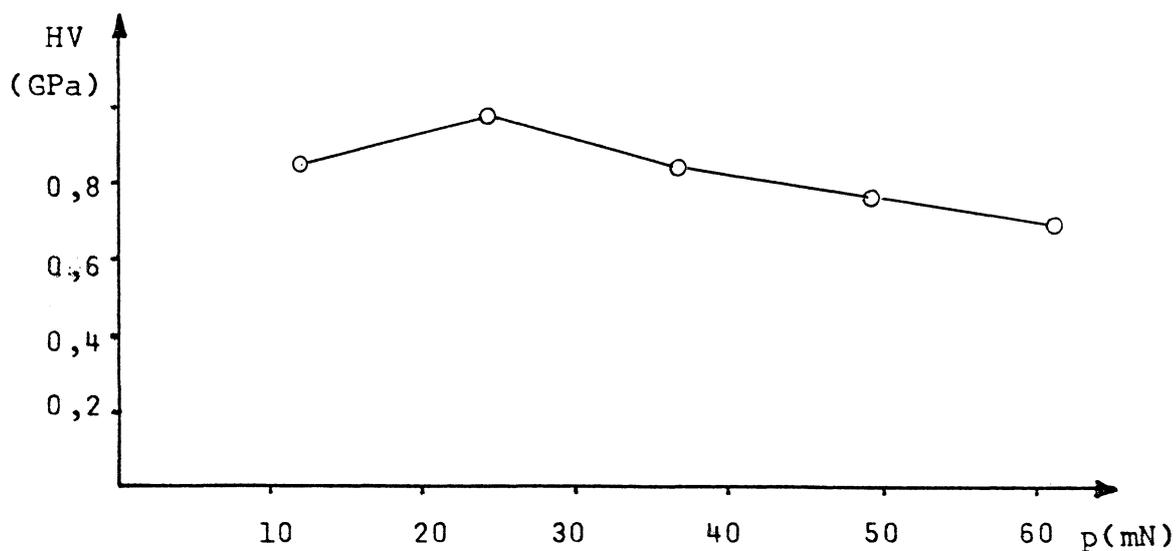
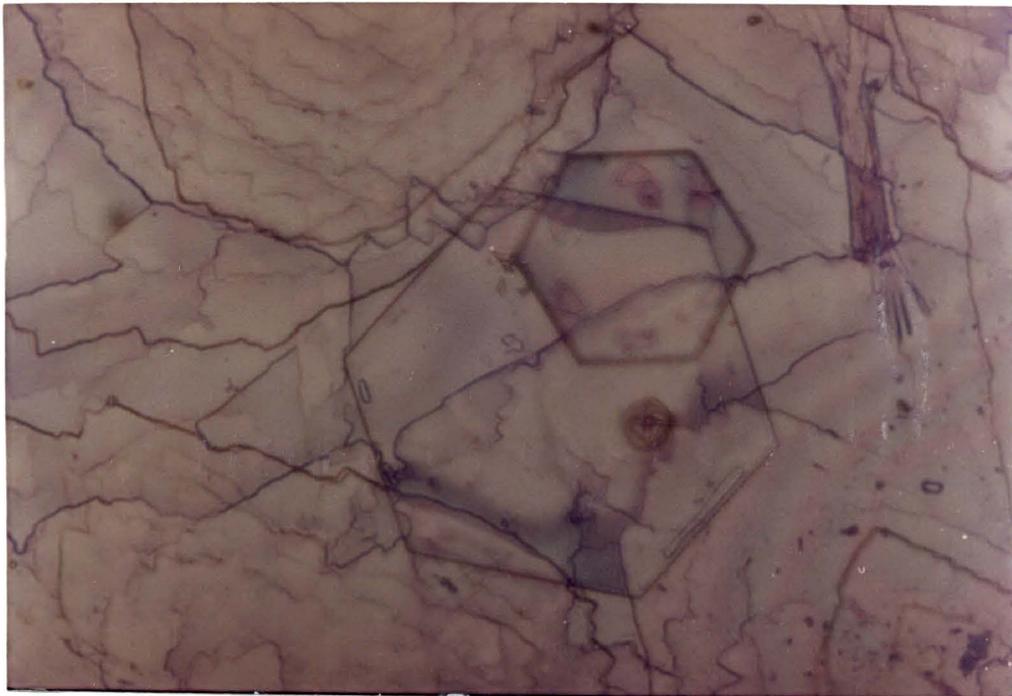


Fig. 3.6.1 Gráfico de Dureza Vickers em cristais de iodeto de chumbo como função da carga aplicada.

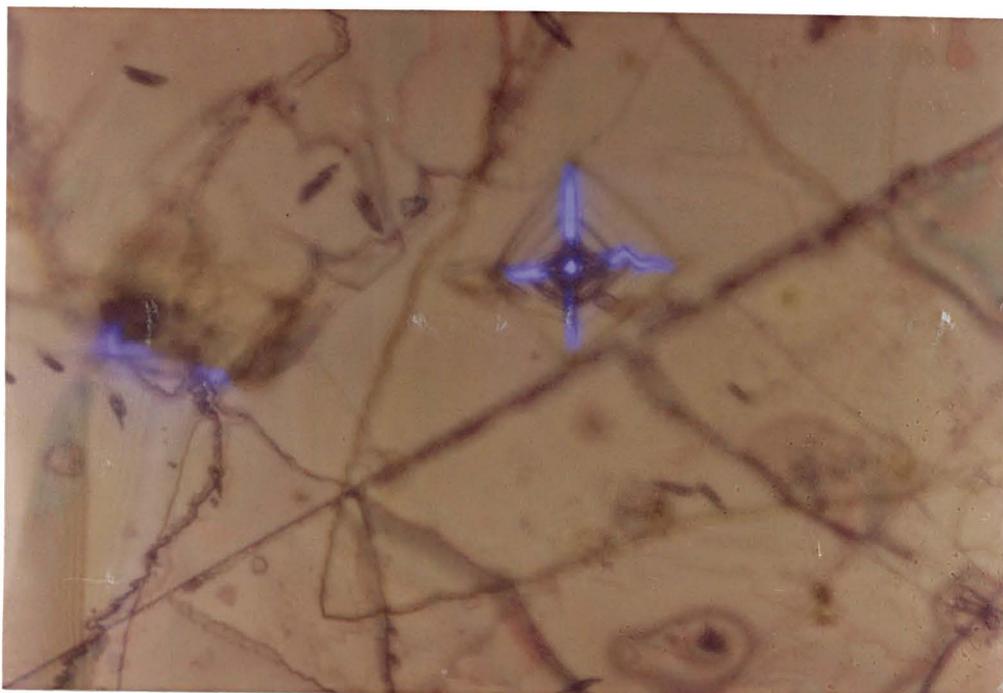
A foto 3.6.1 mostra uma indentação realizada sobre um cristal de iodeto de chumbo que se encontrava superposto a um cristal maior. Neste caso, foi empregada um carga de 12,25 mN.



10  $\mu$ m

Foto 3.6.1 Indentação no iodeto de chumbo, realizada com carga de 12,25 mN.

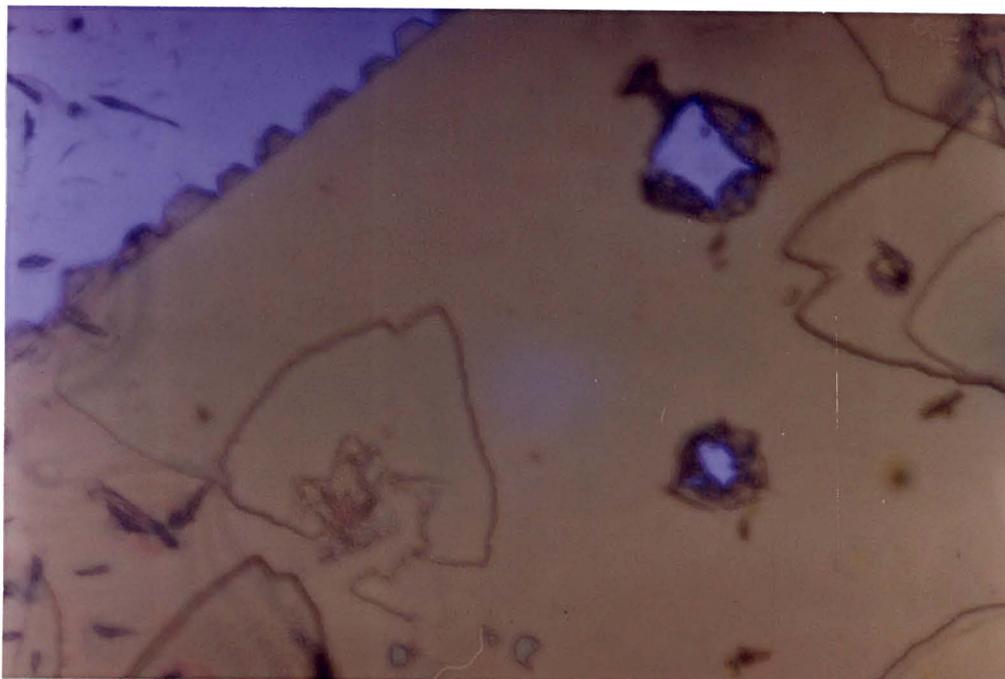
Na foto 3.6.2, verificou-se a formação de trincas nas mesmas direções das diagonais da indentação (em azul) e também linhas escuras paralelas às arestas do indentador, que devem corresponder a frentes de deslizamento de planos atômicos.



10  $\mu$ m

Foto 3.6.2 Trincas e deslizamento de planos atômicos provocados pela indentação.

Alguns cristais, muito finos, não permitiram a medição da dureza porque o indentedor ultrapassou a sua espessura formando pequenos orifícios no cristal. Na foto 3.6.3, dois desses orifícios podem ser observados, resultados da aplicação de cargas concentradas de 49,00 mN (acima) e 36,75 mN (abaixo).



10  $\mu$ m

Foto 3.6.3 Orifícios formados durante indentação de cristais muito finos.

## **CAPÍTULO 4 DECOMPOSIÇÃO DO IODETO DE CHUMBO POR AÇÃO DO FEIXE ELETRÔNICO E DA LUZ**

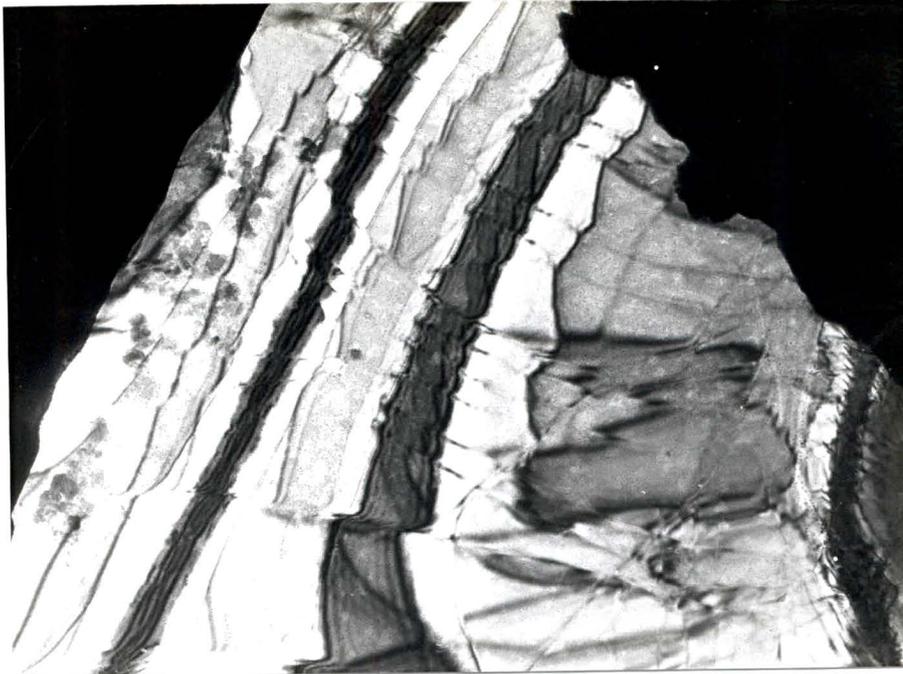
Neste capítulo, é feita uma descrição das diversas fases do processo de decomposição, desde a formação de cavidades até a nucleação do chumbo. A técnica de difração de elétrons é utilizada para caracterização do produto final obtido.

### **4.1 ESTÁGIO INICIAL DE DECOMPOSIÇÃO: CAVIDADES**

A decomposição do iodeto de chumbo mediante a ação do feixe eletrônico pode ser dividida em dois estágios. O primeiro é caracterizado pela formação de cavidades no cristal e a segunda pela nucleação metálica.

Para a observação dos cristais no microscópio eletrônico é necessário, em primeiro lugar, encontrar um cristal que seja suficientemente fino para que o feixe eletrônico possa transpassá-lo e formar a imagem na tela. Da totalidade dos cristais contidos no porta amostra, apenas uma pequena quantidade, em torno de 1%, satisfazem essas condições. É preciso também tomar muito cuidado com relação à intensidade do feixe eletrônico, pois os cristais iônicos são extremamente sensíveis às radiações incidentes.

Mantido o feixe eletrônico em baixos níveis de intensidade, pode-se observar partes de um cristal, tal como aparece na foto 4.1.1, onde se evidenciam defeitos na rede cristalina. Pela forma de alguns traços, tais como os que aparecem entre as duas faixas escuras, conclui-se que estejam relacionadas com discordâncias em hélice. Forty [2], propõe que esses traços com aparência de "zig-zag" se devem à distorção das hélices, motivada pela atração mútua entre segmentos vizinhos das mesmas.



0,5  $\mu\text{m}$

Foto 4.1.1 Discordâncias em hélice, observadas no iodeto de chumbo, antes da decomposição.

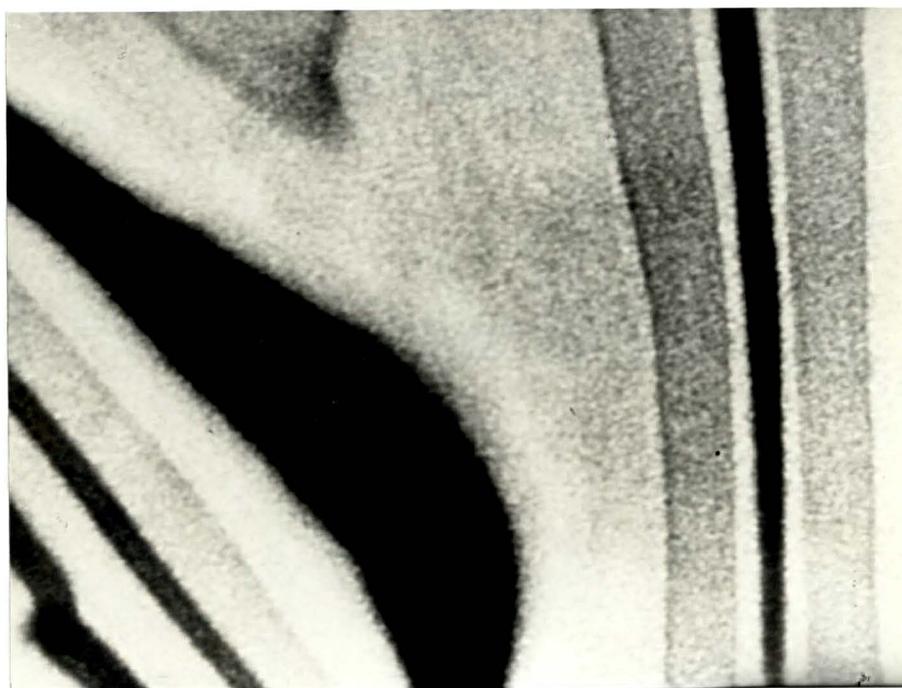
A foto 4.1.2, apresenta como curiosidade quatro faixas escuras e paralelas, localizadas no seu lado direito, que poderiam ser interpretadas como variação de espessura numa borda.



0,1  $\mu\text{m}$

Foto 4.1.2 Franjas indicativas de variação de espessura.

A foto 4.1.3 mostra faixas escuras de largura média em torno de  $1\ \mu\text{m}$ , com tonalidades distintas. Uma hipótese para explicá-las seria a de que representam contornos isóclinos, devidos à distorção na estrutura causada por defeitos ou tensão mecânica existente no cristal.

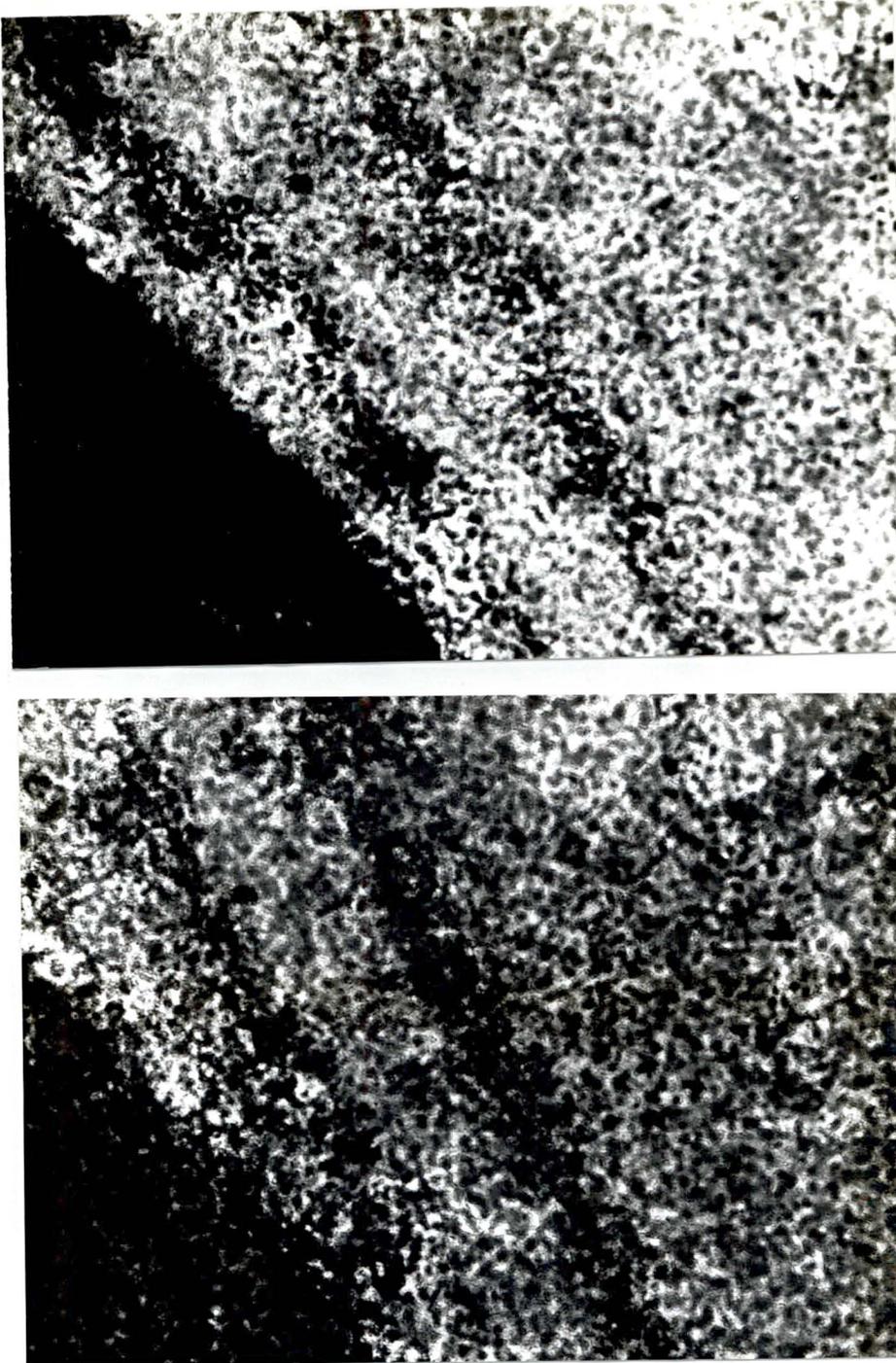


2  $\mu\text{m}$

Foto 4.1.3 Contornos isóclinos, indicando regiões com diferentes inclinações de planos atômicos entre si.

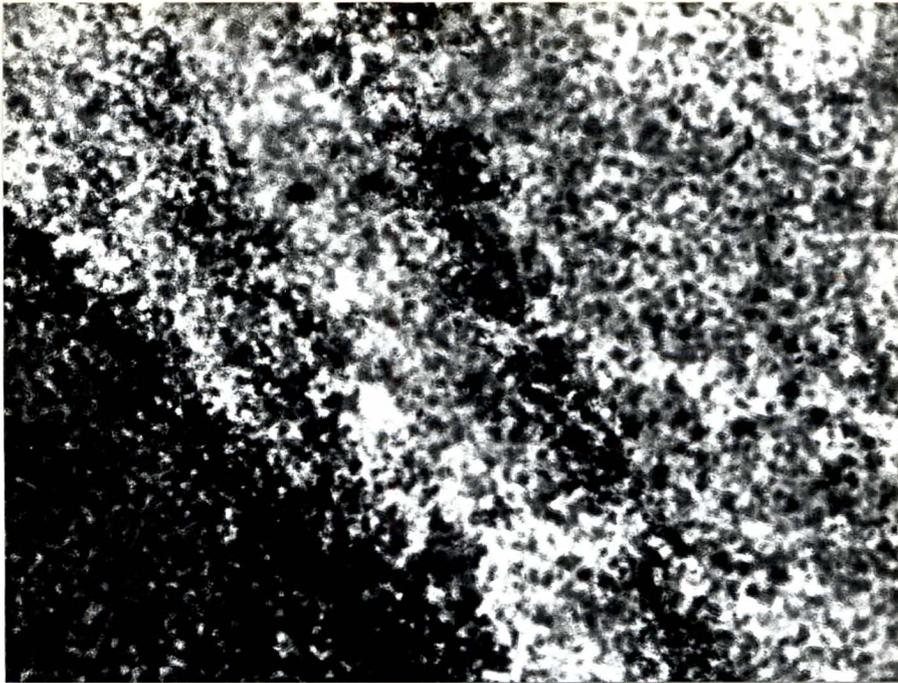
A seguir são apresentadas duas sequências de três fotos, tiradas da mesma área do cristal e com o mesmo aumento.

Na primeira sequência, as fotos de números 4.1.4, 4.1.5 e 4.1.6 foram obtidas em intervalos de 10 min, deixando-se a amostra sob o efeito de feixe eletrônico de baixa intensidade. Observou-se no canto inferior esquerdo um aumento no número de pontos brancos, o que indica que cavidades foram geradas pela radiação eletrônica.



1  $\mu\text{m}$

Fotos 4.1.4 e 4.1.5 Defeitos gerados pela radiação eletrônica . No canto inferior esquerdo nota-se o aparecimento de cavidades, resultantes da exposição do iodeto de chumbo ao feixe eletrônico. O intervalo de tempo entre as fotos foi de 10 min.



1  $\mu$ m

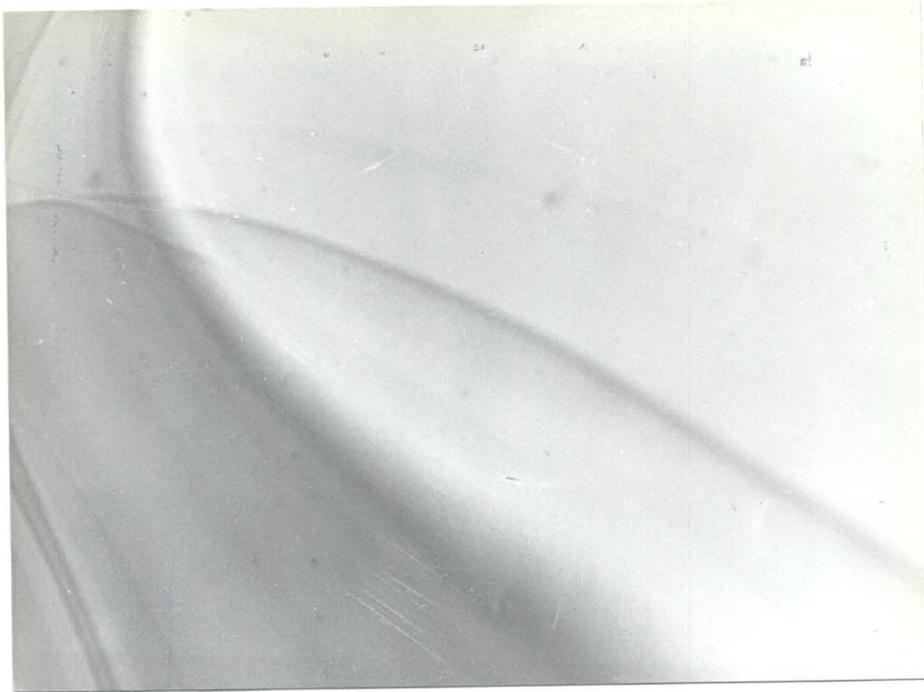
Foto 4.1.6 Defeitos gerados pela radiação eletrônica. Aumento no tamanho das cavidades, após 10 min de exposição em relação à foto 4.1.5.

Na outra sequência, as fotos de números 4.1.7, 4.1.8 e 4.1.9 também foram obtidas da mesma porção do cristal, porém, com a variação da intensidade do feixe eletrônico. Essa variação pode ser obtida através da alteração da corrente de emissão de elétrons pela canhão eletrônico ou pela mudança do ponto de incidência do feixe, tirando o seu centro da posição de interesse, através da atuação sobre as lentes condensadoras. Este último foi o critério escolhido para esta sequência de fotos. O que se observa aqui é a mudança de posição das linhas escuras, possivelmente devidas a fenômenos de interferência, com a variação da posição do ponto central de incidência do feixe.



2  $\mu$ m

Fotos 4.1.7 e 4.1.8 Efeito da variação da intensidade do feixe eletrônico pela mudança do ponto de incidência do feixe sobre a porção da amostra. As linhas escuras, resultado de interferências, se deslocam pela imagem.



2  $\mu\text{m}$

Fotos 4.1. 9 Efeito da variação da intensidade do feixe eletrônico. Sequência da foto anterior.

A foto 4.1.10 mostra uma cavidade formada num cristal de iodeto de chumbo após alguns minutos de irradiação com o feixe eletrônico. É interessante notar o formato hexagonal da mesma, que coincide com o da estrutura cristalina do material.



0,1  $\mu\text{m}$

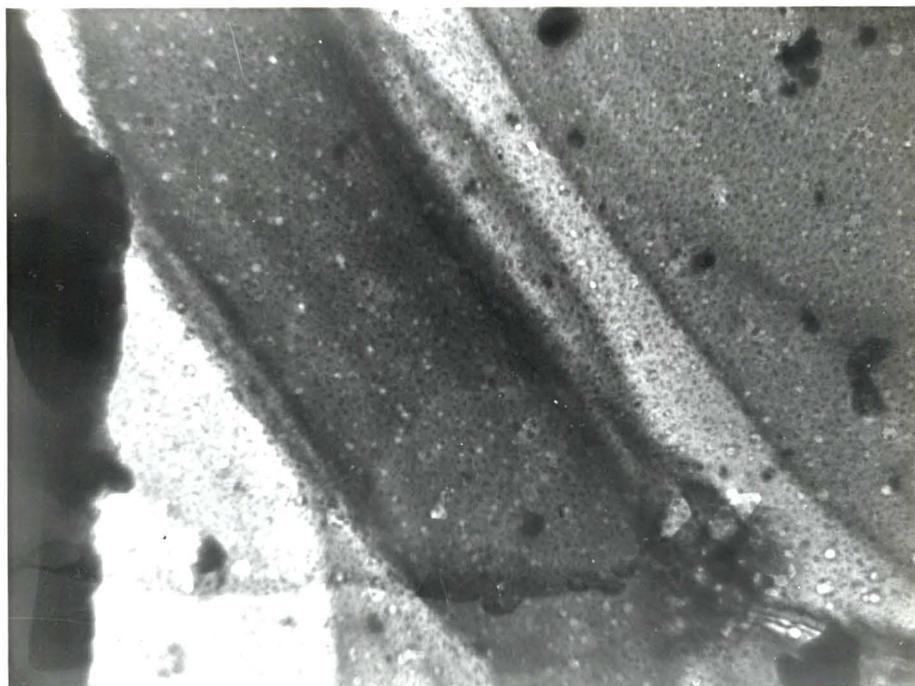
Foto 4.1.10 Cavidade com formato hexagonal.

As fotos números 4.1.11, 4.1.12 e 4.1.13 mostram uma sequência obtida de uma mesma região do cristal, em intervalos de tempo de 10 min e evidenciam o aparecimento das regiões brancas e brilhantes de formato regular. A superposição de duas ou mais dessas regiões tem o seu brilho aumentado na tela, o que comprova serem cavidades, pois só assim a superposição das mesmas poderia aumentar a transparência da região em relação ao feixe eletrônico.

Observou-se que as cavidades, enquanto pequenas, tem uma certa mobilidade, com velocidades de cerca de micrometros por segundo e se faz no sentido do ponto de incidência do feixe eletrônico para fora.

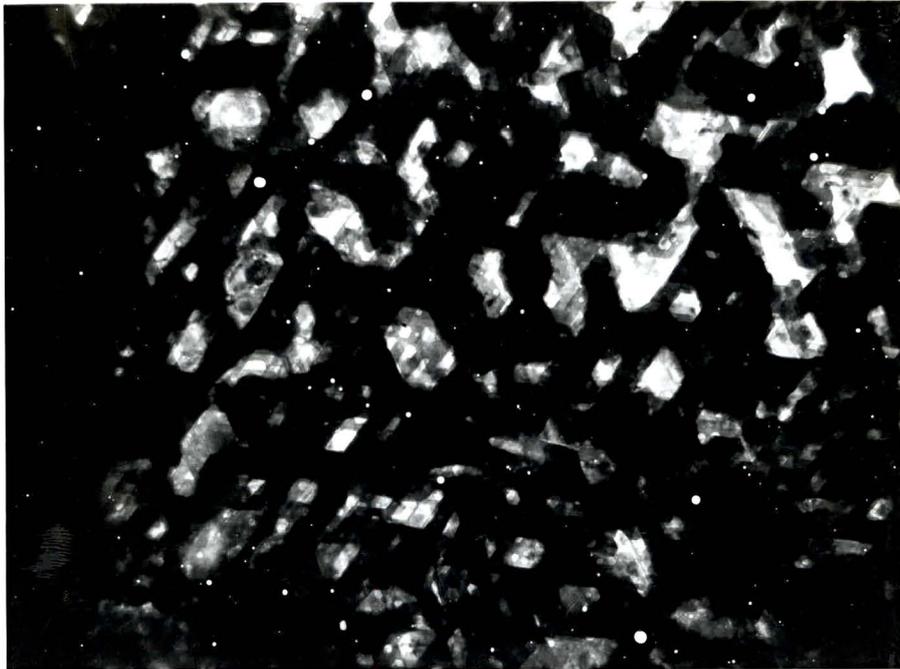
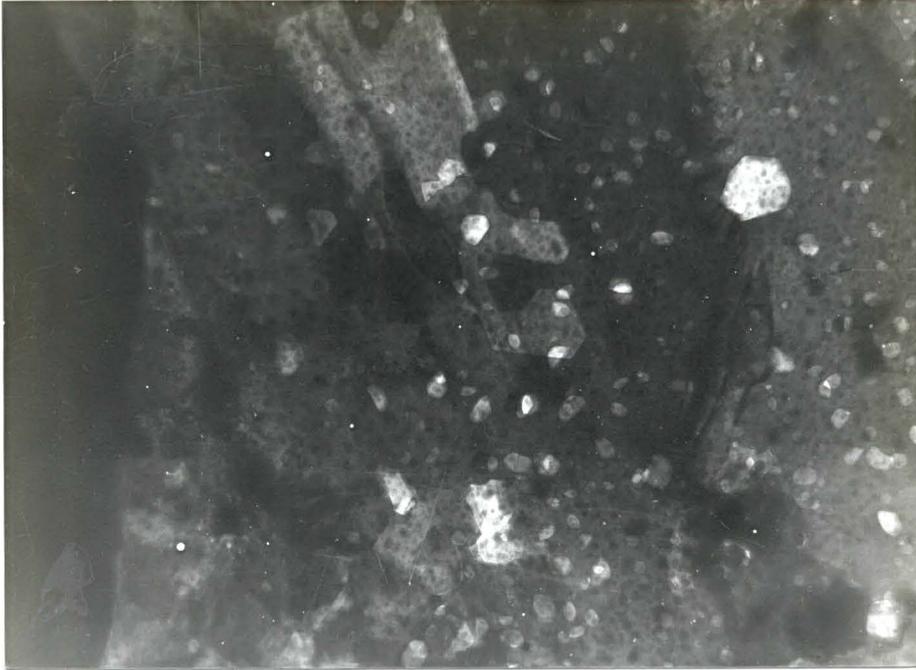
Essa mobilidade, segundo Forty [24], se deve, provavelmente, ao fato de as cavidades conterem gás de iodo e sofrerem ação dos gradientes térmico e elétrico existentes no cristal.

Em um vídeo gravado durante as observações, registrou-se o movimento das cavidades, e as velocidades das cavidades de fato concordam com as observações de Forty, tanto em módulo como em direção e sentido.



80 nm

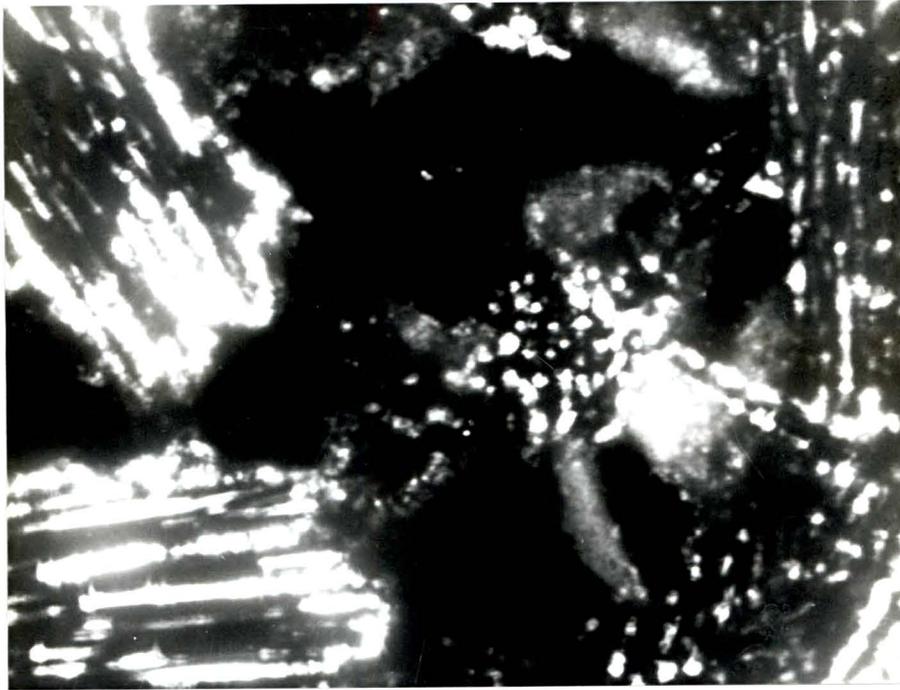
Foto 4.1.11 Formação de cavidades pela exposição da amostra ao feixe eletrônico por 10 min.



80 nm

Fotos 4.1.12 e 4.1.13 Sequência da foto anterior, tomadas em intervalos de 10 min, mostrando o aumento no número de cavidades e também a superposição de cavidades.

A foto 4.1.14 mostra cavidades alongadas mas cujas bordas possuem direções paralelas ou formam ângulos de  $60^\circ$  ou  $120^\circ$  entre si, o que concorda novamente com a estrutura hexagonal do iodeto de chumbo.



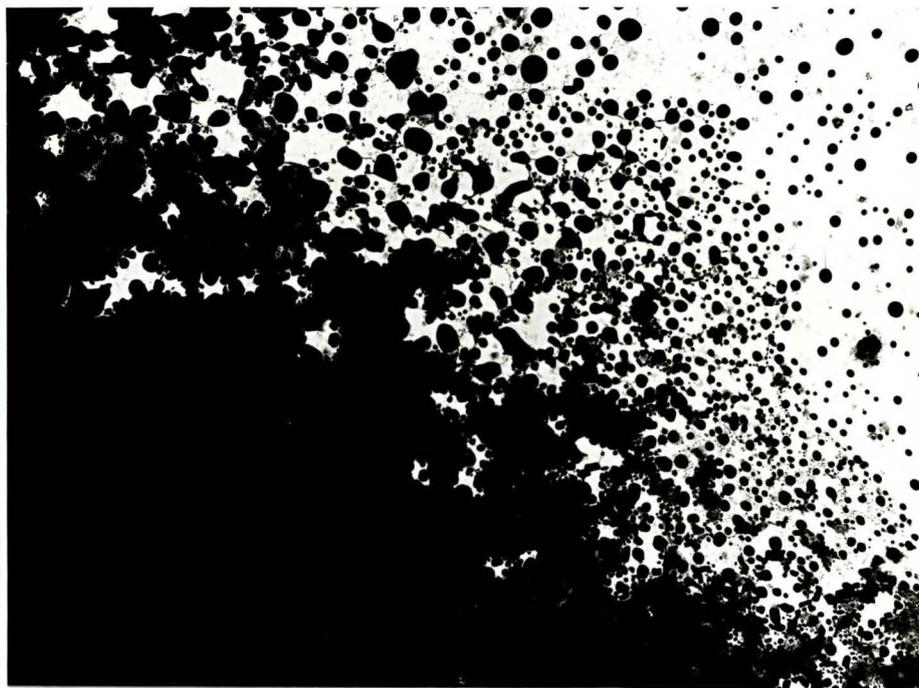
80 nm

Foto 4.1.14 Cavidades alongadas aparecem durante a exposição ao feixe eletrônico, evidenciando, pelas suas direções, a estrutura hexagonal do iodeto de chumbo.

## 4.2 NUCLEAÇÃO DO CHUMBO

As fotos apresentadas a seguir retratam o estágio avançado de decomposição, obtida pela incidência de um feixe eletrônico de relativamente alta intensidade, em torno de  $10^{17}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Muito cuidado deve ser tomado para que a imagem não desapareça por completo, devido à completa destruição do cristal. O processo é "congelado" pela diminuição da intensidade do feixe para cerca de 50% de seu valor inicial, quando então é tirada a foto.

Na foto 4.2.1, o feixe incidiu na parte do cristal localizada à direita e acima, onde se iniciou a nucleação do chumbo.



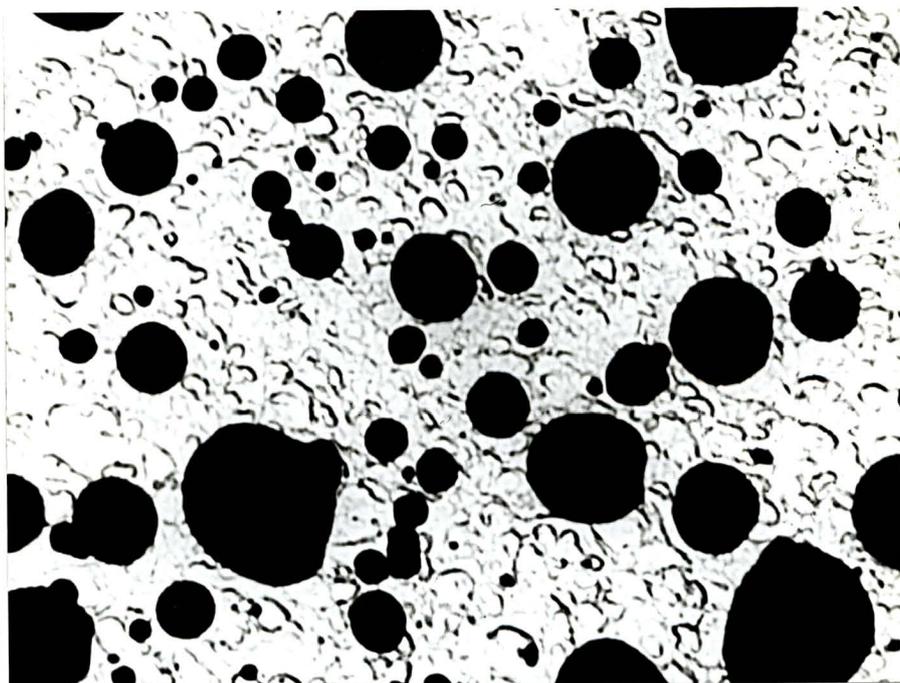
100 nm

Foto 4.2.1 Nucleação do chumbo. O feixe eletrônico incidiu no canto superior direito.

À medida que o tempo vai passando, outras partes do cristal chegam a este nível de decomposição, onde inicialmente aparecem pequenos núcleos de metal que

vão se aglutinando e formando núcleos de maiores dimensões e tomando a forma arredondada.

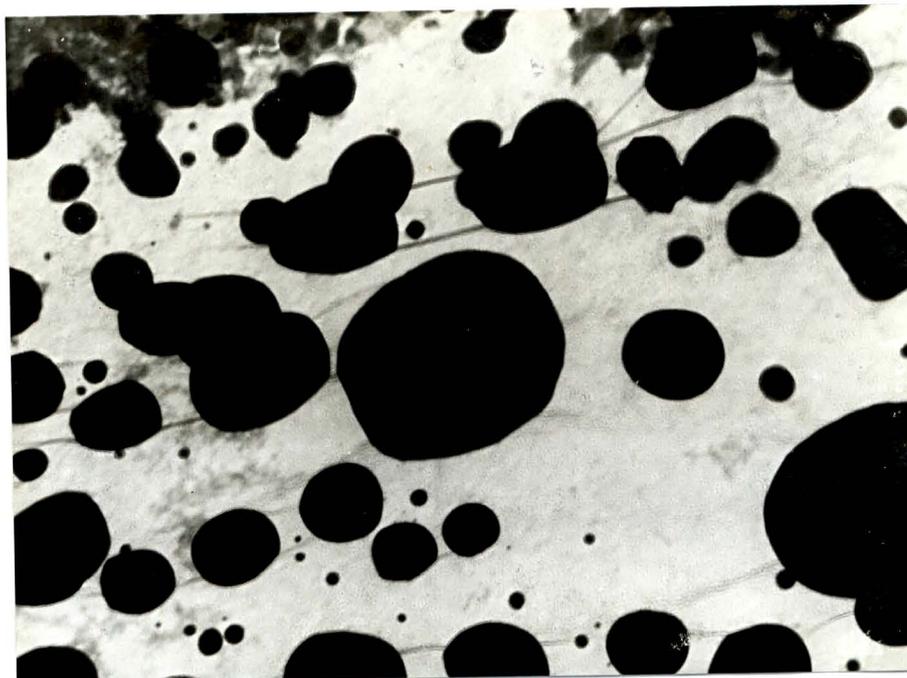
A foto 4.2.2, tomada com maior aumento, mostra alguns desses núcleos, muitos em fase de aglutinação. Os filetes curvos e escuros que aí aparecem são metálicos e representam uma fase primária de nucleação.



100 nm

Foto 4.2.2 Chumbo em fase de nucleação. Os filetes metálicos aparecem numa fase primária de nucleação

A foto 4.2.3 mostra que a densidade média de chumbo nucleado na superfície é aproximadamente constante para todos os pontos da mesma, ou seja, quanto maior o núcleo, maior a área clara que o circunda. Isso leva a crer que a aglutinação se dá por atração entre os núcleos próximos e cessa quando a distância entre eles não mais a permite.



100 nm

Foto 4.2.3 Distribuição dos núcleos após a estabilização.

Dados tomados da foto 4.2.2 levam a um tamanho médio para os diâmetros dos núcleos metálicos de  $431 \text{ \AA}$ . Com um índice de ocupação de 16,75 % da área total do cristal fotografado.

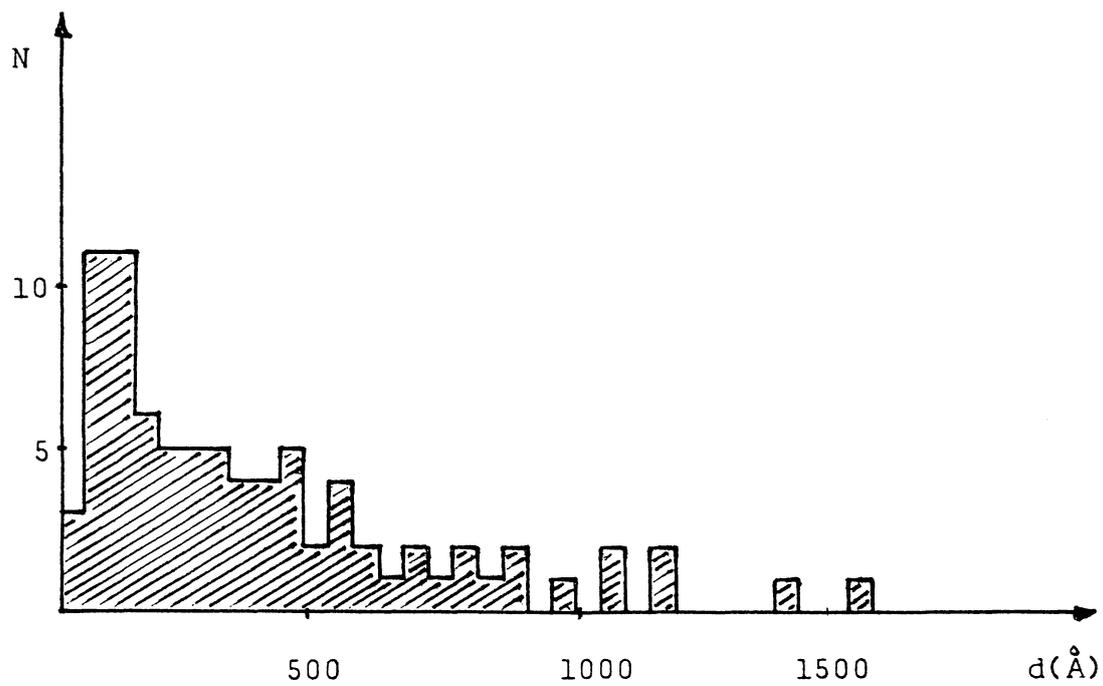


Fig. 4.2.1 Distribuição estatística dos tamanhos dos núcleos de chumbo.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

Após a parcial decomposição do iodeto de chumbo pelo feixe eletrônico, a maneira viável de caracterizar o produto formado é a difração de elétrons. Isso porque o cristal decomposto tem dimensões microscópicas e extrema fragilidade, o que torna difícil a sua manipulação posterior, fora do microscópio.

Os padrões de difração, tais como apresentados nas fotos 4.3.1 e 4.3.2, evidenciam a estrutura hexagonal do cristal original e o aparecimento do chumbo como produto final. A estrutura hexagonal do iodeto de chumbo está relacionada com os "spots" distribuídos também de forma hexagonal, na foto 4.3.1, e o chumbo produz os anéis na foto 4.3.2.

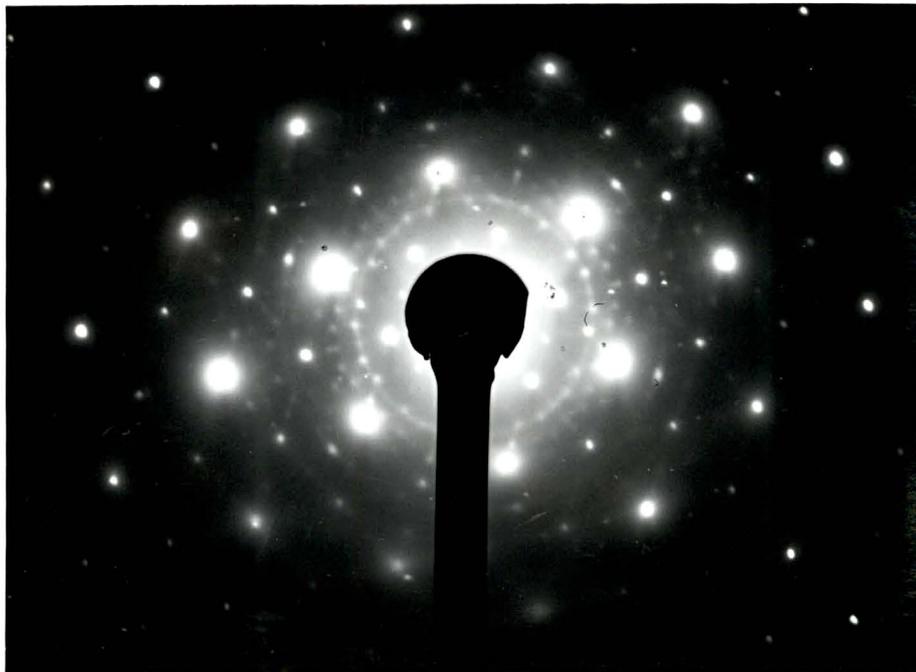


Foto 4.3.1 Difratoograma de elétrons mostrando a estrutura hexagonal do iodeto de chumbo.

O chumbo se cristaliza na forma cúbica de face centrada, com os planos (111) paralelos ao plano basal do iodeto de chumbo (0001). Não existe porém uma direção preferencial de orientação dos cristais de chumbo em relação aos eixos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  do iodeto de chumbo. É como se os planos (111) do chumbo pudessem girar livremente deslizando sobre o plano basal do iodeto de chumbo.

Sendo o feixe eletrônico do microscópio paralelo ao eixo  $c$  do iodeto de chumbo, o padrão de difração para o chumbo é hexagonal, levando-se em conta o hábito de crescimento descrito anteriormente. Devido à grande quantidade de cristalitos formados, e estando os mesmos desorientados em relação ao cristal matriz, formam-se os anéis, resultado da superposição de inúmeros padrões hexagonais, como ocorre num material policristalino.



Foto 4.3.2 Difratograma mostrando os anéis correspondentes aos núcleos de chumbo.

A comprovação de que os anéis realmente correspondem ao chumbo, é feita através da análise quantitativa dos padrões de difração obtidos e dos parâmetros de rede e estruturas cristalinas desse metal e do iodeto de chumbo, já conhecidos na literatura.

A figura 4.3.1 é uma representação dos "spots" obtidos no difratograma do iodeto de chumbo (a) e chumbo metálico (b), já indexados.

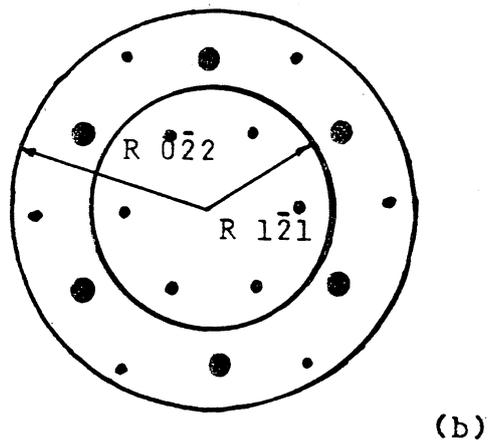
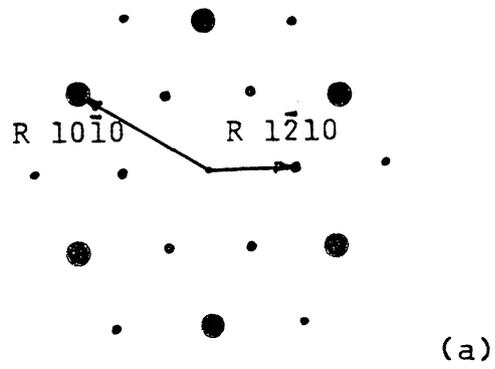
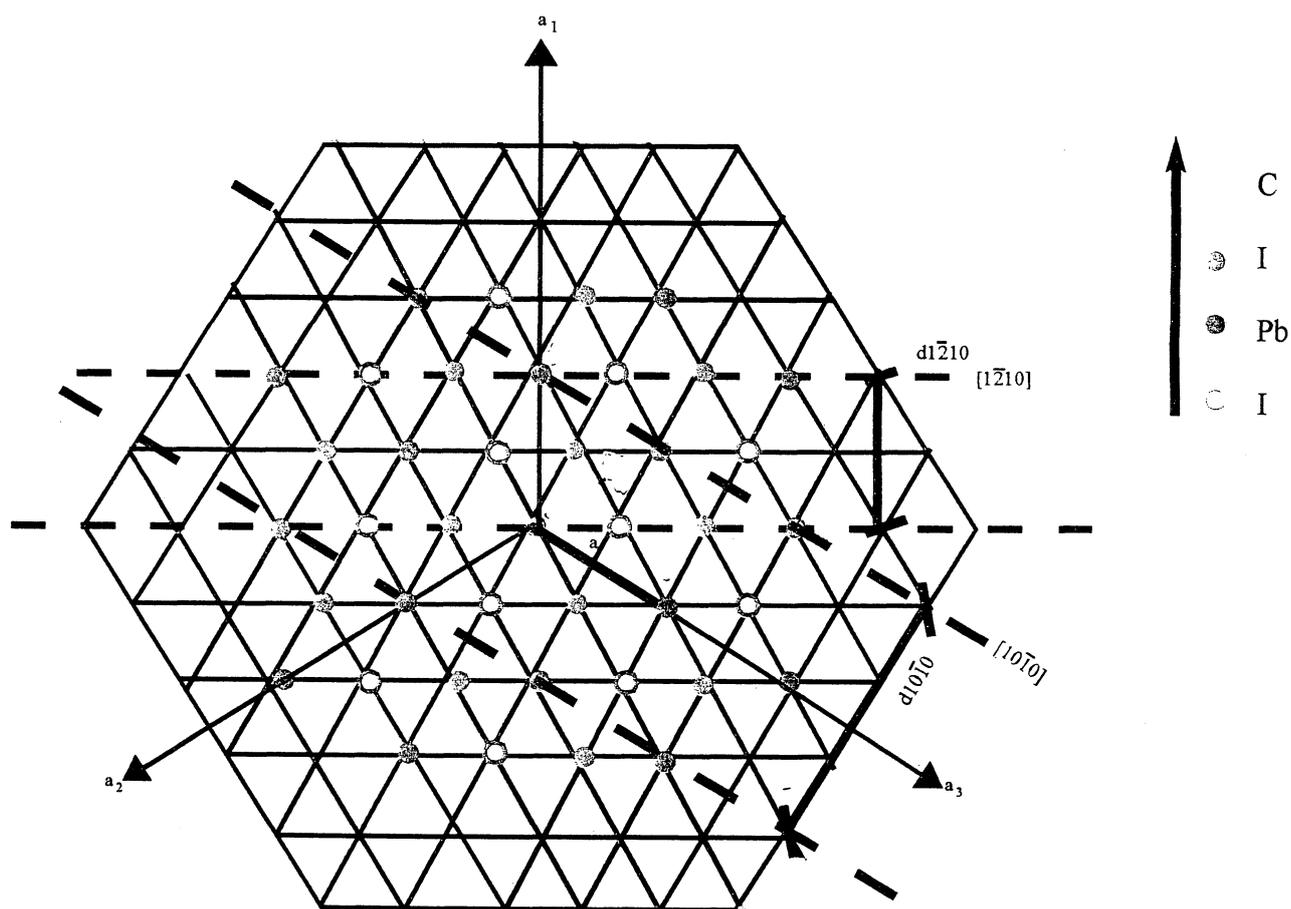


Fig. 4.3.1 (a) "Spots" indexados obtidos a partir do difratograma do iodeto de chumbo e (b) Anéis indexados obtidos a partir do difratograma do chumbo metálico.

A figura 4.3.2 mostra a distribuição dos átomos de iodo e chumbo no cristal de iodeto de chumbo, vista como se o eixo c estivesse perpendicular ao plano do papel. Nessa figura, o parâmetro de rede  $a = 4,557 \text{ \AA}$  [11] permite determinar as distâncias interplanares:

$$d_{10\bar{1}0} = 7,892 \text{ \AA}$$

$$d_{1\bar{2}10} = 4,557 \text{ \AA}$$



$$a = 4,557 \text{ \AA}$$

$$d_{1\bar{2}10} = 4,557 \text{ \AA}$$

$$d_{10\bar{1}0} = 7,892 \text{ \AA}$$

Fig. 4.3.2 Distribuição de átomos no iodeto de chumbo. O eixo  $C$  é perpendicular ao plano do papel. A sequência de empilhamento é mostrada à direita.

Da foto 4.3.1, as distâncias entre os "spots" mais próximos do centro, que correspondem aos planos referidos acima são:

$$R 10\bar{1}0 = 2,1 \text{ cm}$$

$$R \bar{1}210 = 1,2 \text{ cm}$$

Utilizando-se a equação  $\lambda.L = R.d$ , obtemos para  $\lambda.L$  os valores  $9,56.10^{-12} \text{ m}^2$  e  $9,47.10^{-12} \text{ m}^2$ , respectivamente. Desses valores, tomamos a média  $9,51.10^{-12} \text{ m}^2$  como uma constante do microscópio para analisarmos os padrões do chumbo.

A figura 4.3.3 apresenta a distribuição dos átomos de chumbo, sendo o plano (111) paralelo ao plano do papel. Como vemos, é uma estrutura hexagonal, e o parâmetro de rede do chumbo  $a = 4,950 \text{ \AA}$ , leva aos valores para distâncias interplanares:

$$d \bar{1}21 = 6,060 \text{ \AA}$$

$$d 0\bar{2}2 = 3,500 \text{ \AA}$$

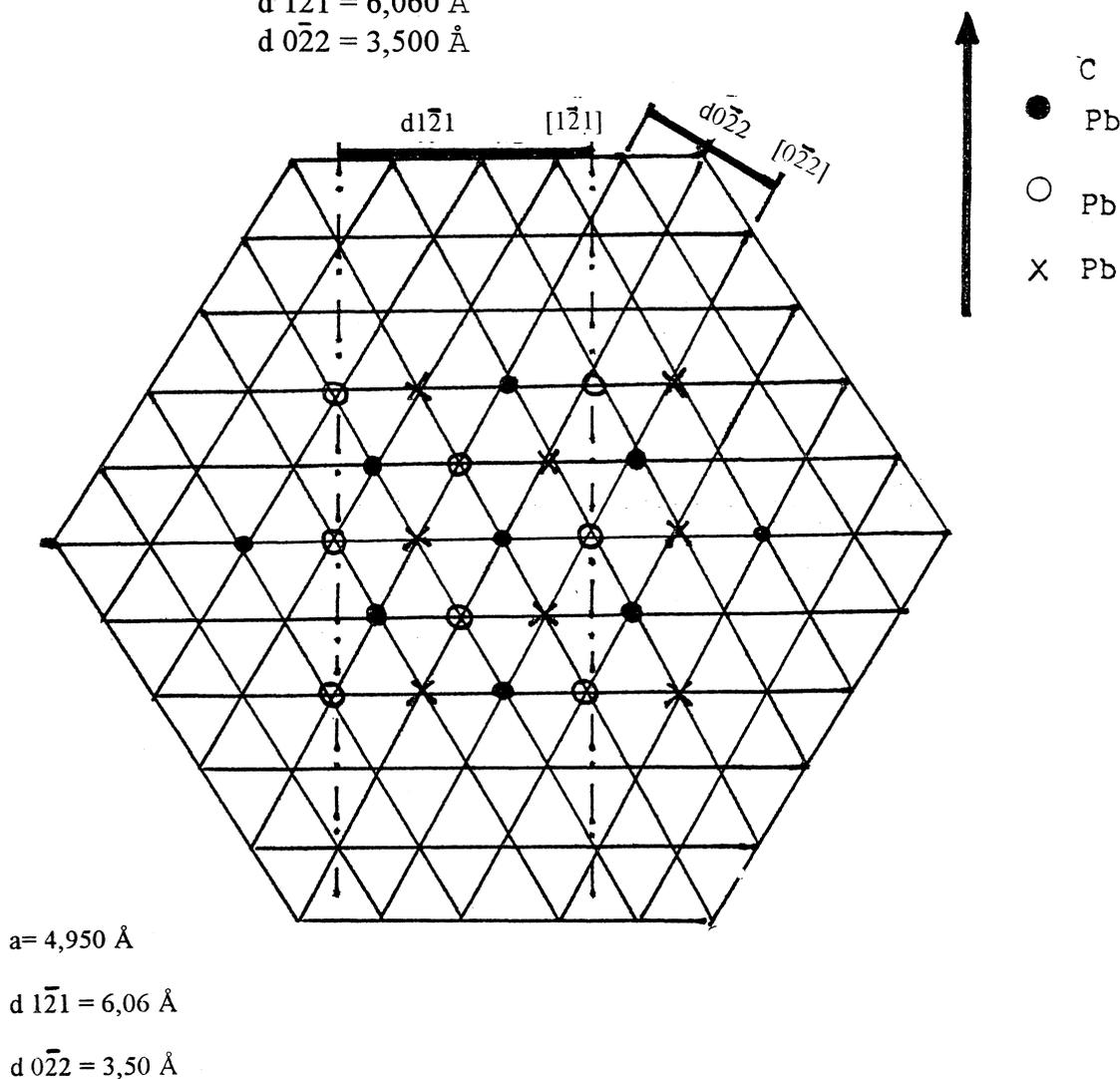


Fig. 4.3.2 Distribuição dos átomos no chumbo metálico. O plano (111) é paralelo ao plano do papel. A seqüência de empilhamento é mostrada à direita.

Observando-se agora a foto 4.3.2, os primeiros anéis, mais próximos do centro, tem raios:

$$R \bar{1}\bar{2}1 = 1,6 \text{ cm}$$

$$R 0\bar{2}\bar{2} = 2,7 \text{ cm}$$

e correspondem às distâncias interplanares referidas anteriormente.

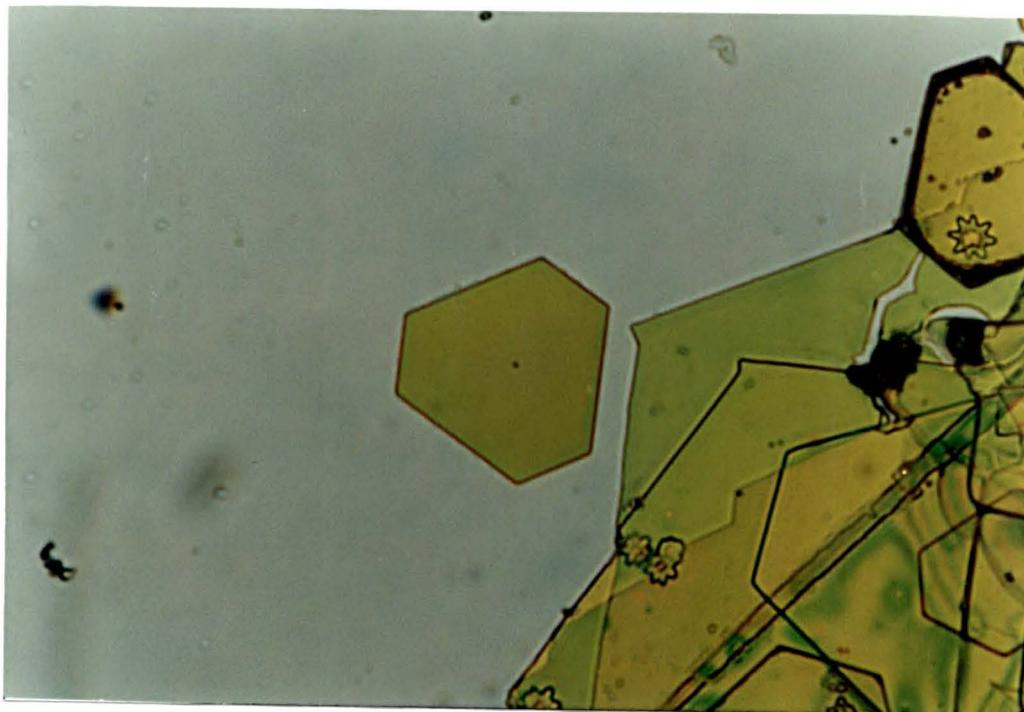
Os produtos  $\lambda.L$  para os dois casos, são iguais a  $9,69.10^{-12} \text{ m}^2$  e  $9,45.10^{-12} \text{ m}^2$ , respectivamente, os quais concordam, com aproximação menor do que 2% com a constante do microscópio obtida do padrão de difração para o iodeto de chumbo.

#### 4.4 DECOMPOSIÇÃO PELA LUZ

Os efeitos da luz ultra-violeta, emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, sobre cristais de iodeto de chumbo, podem ser observados nas fotos 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3, tiradas com o auxílio de um microscópio óptico de transmissão.

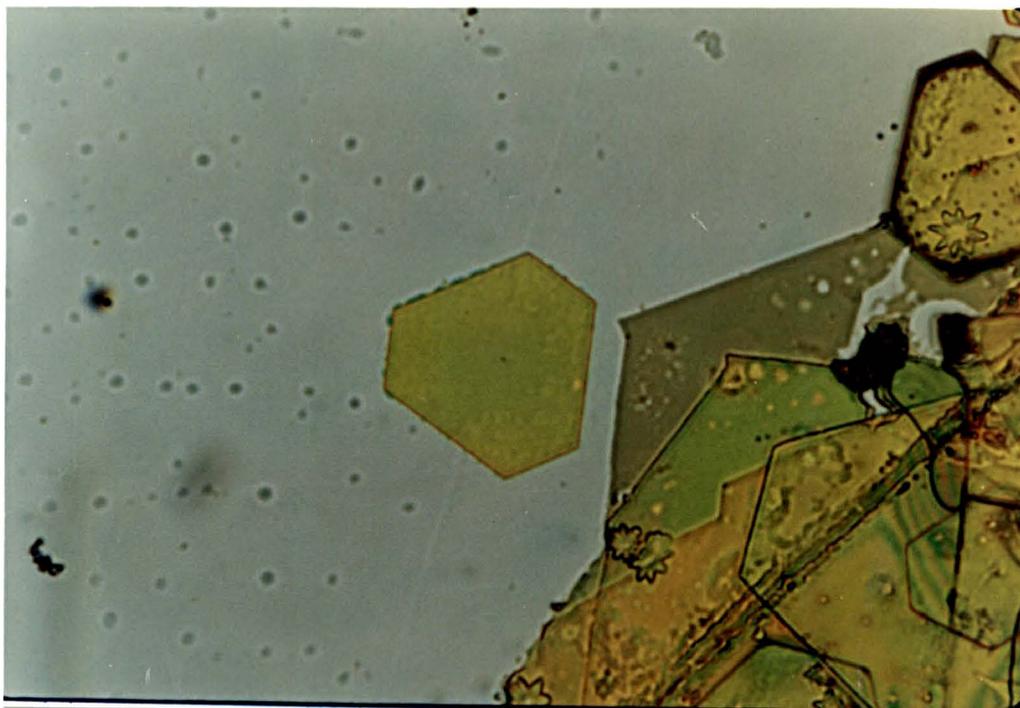
As amostras foram colocadas a 10 cm de distância do bulbo da lâmpada, no qual foi feito um orifício a fim de se eliminar o material fluorescente, permitindo assim a passagem dos raios ultra-violetas. A potência por unidade de área foi de  $10 \text{ kW/m}^2$ .

A foto 4.4.1 mostra cristais de iodeto de chumbo antes da exposição; as fotos 4.4.2 e 4.4.3 mostram os mesmos cristais após 1 hora e 2 horas de exposição, respectivamente.



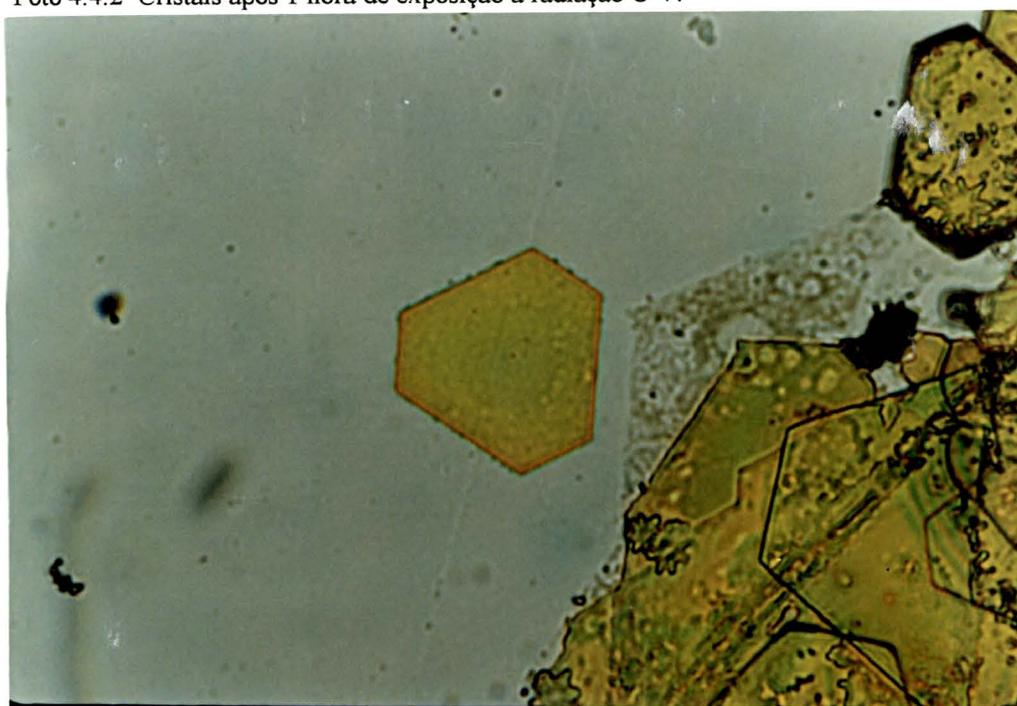
100  $\mu\text{m}$

Foto 4.4.1 Cristais ainda não expostos à radiação UV.



100 μm

Foto 4.4.2 Cristais após 1 hora de exposição à radiação U V.



100 μm

Foto 4.4.3 Cristais após 2 horas de exposição à radiação U V.

Comparando-se os resultados, vemos que o cristal central sofreu pouco efeito da radiação incidente, ao passo que o cristal de cor marrom-clara, que apresenta um defeito na sua parte superior, decompos-se quase completamente.

É possível que sejam cristais como esses últimos, de pequena espessura os que são aproveitáveis para observação no MET. Eles possuem coloração característica marrom clara e em medições de dureza Vickers apresentaram-se extremamente frágeis, sendo impossível a aplicação de carga concentrada, sem danificar o cristal.

## CAPÍTULO 5 DISCUSSÕES

Neste capítulo são discutidos vários aspectos relativos à decomposição do iodeto de chumbo pelo feixe eletrônico, começando pela natureza dos pontos claros que surgem na fase inicial do processo, interpretados como cavidades, e o seu movimento através do cristal. Prossegue-se com o fenômeno da nucleação do chumbo e aglutinação dos cristalitos formados. Um modelo é proposto para explicar a nucleação, através de reações de estado sólido induzidas pelo feixe eletrônico. Finalmente, comenta-se a tentativa de dopagem do iodeto de chumbo com prata, através de reação química, com a finalidade de tornar esse material mais sensível ao feixe eletrônico.

### 5.1 SOBRE A DECOMPOSIÇÃO DO IODETO DE CHUMBO

Das observações realizadas durante a decomposição dos cristais de iodeto de chumbo sob a ação do feixe eletrônico, dois fenômenos chamam a atenção, pela importância que têm no processo. O primeiro é o aparecimento de cavidades móveis no interior dos cristais, num estágio inicial da decomposição. O segundo é a nucleação do chumbo, estágio final do processo estudado.

O aparecimento dos pontos claros, chamados "bright patches" por Forty [24], levam às primeiras questões. Qual a sua natureza? Por que se movem? Evidentemente, os pontos claros são resultado de uma maior transparência do cristal em relação ao feixe eletrônico. Essa maior transparência pode se dar na região da amostra onde se criou uma cavidade, com a diminuição da espessura do cristal. Isso se torna mais evidente quando se observam regiões claras que se superpõem, tornando-se mais claras ainda, pela maior transparência obtida (ver fotos 4.1.11, 4.1.12 e 4.1.13). A superposição das áreas claras indica que as cavidades são imperfeições do cristal, localizadas em profundidades distintas no seu interior. Outra evidência de que as regiões claras são cavidades é dada pelos seus contornos, claramente hexagonais, com os lados orientados segundo as direções  $[10\bar{1}0]$ . Sendo a formação de uma cavidade um processo inverso ao do crescimento do cristal, é de se esperar que as frentes de decomposição e de crescimento se propagem na mesma direção cristalográfica.

Maior cuidado é necessário na interpretação do movimento das cavidades através do cristal. Aparentemente, segundo observações registradas em vídeo, elas se movem como bolhas de gás num meio líquido. A hipótese mais provável é a de que elas estão cheias de gás de iodo, formado pela decomposição do iodeto de chumbo. O movimento das cavidades possui pelo menos uma componente horizontal, como se verifica nas observações, o que nos leva a supor a existência de gradientes superficiais térmico e elétrico, que produzem a força necessária para tal. A origem desses gradientes estaria no centro de incidência do feixe eletrônico, verificando-se aí um máximo de temperatura e um mínimo de potencial elétrico. Como o movimento se dá do centro de incidência para fora, deve haver uma relação entre os sentidos do movimento e do gradiente térmico e elétrico. O gradiente térmico cria um gradiente de pressão, responsável pelo movimento do gás gerado com maior taxa próximo ao ponto de incidência do feixe. Já os efeitos do gradiente elétrico não são tão óbvios assim. Considerando-se o fato de que a condutividade iônica no iodeto de chumbo se dá através tanto dos íons positivos de chumbo, como os íons negativos do iodo [33] pode-se supor que o gradiente elétrico atrai o chumbo para o ponto de incidência do feixe e repele o iodo para a periferia do cristal.

Outro fator interessante é a existência de pontos onde as cavidades ancoram e se acumulam, gerando uma grande cavidade. Possivelmente nesses pontos o gás de iodo entra em contato com a superfície, e se desprende do cristal.

A nucleação do chumbo também nos leva a determinadas questões. De que se constitui a matriz que sustenta os núcleos? Como os núcleos se formam? Como se distribuem?

Difratograma de elétrons realizado sobre a região que contém os núcleos apresentam "spots" hexagonalmente distribuídos (ver foto 4.3.2), juntamente com os anéis originados pelo chumbo. Isso leva a crer que o chumbo está imerso numa matriz do próprio cristal, tão fina, que se tornou transparente ao feixe eletrônico, já que observamos quase que somente pontos escuros sobre um fundo claro..

Até atingir a fase final, caracterizada pela estabilização dos cristais de chumbo, quando dois cristais próximos entram em contato, ocorre a aglutinação. A imagem obtida no microscópio eletrônico, por ser bidimensional, apresenta apenas a projeção dos núcleos na tela. Estando o cristal orientado com o eixo c paralelo ao feixe eletrônico, nada se pode afirmar sobre a forma dos cristalitos de chumbo. Mas, em observações em vídeo, pode-se verificar uma leve tendência à formação de discos ao invés de esferas.

As fotos 5.1.1 e 5.1.2 mostram os estágios inicial e final de uma nucleação, separados por um intervalo de 100 ms. Nota-se que a área correspondente à imagem do núcleo resultante é apenas um pouco maior do que a área correspondente à imagem do maior dos núcleos componentes, o que indica a aglutinação por superposição de camadas, característica de uma forma laminar. Essa forma (platelets), é confirmada quando se observam os núcleos no momento em que a matriz, deformada pelas condições térmicas existentes no interior do microscópio, apresenta-se de perfil para o observador.

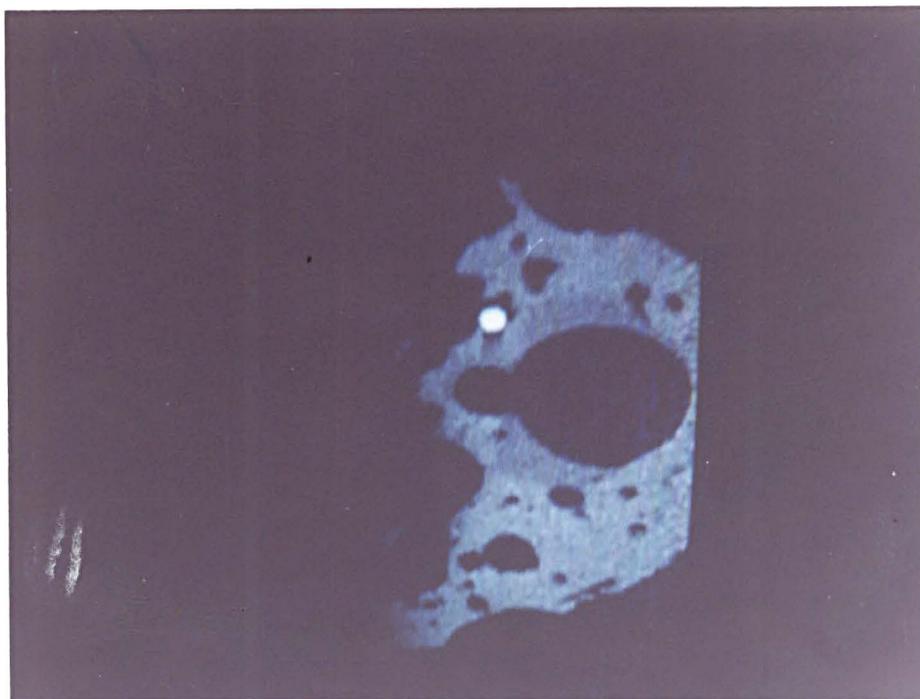
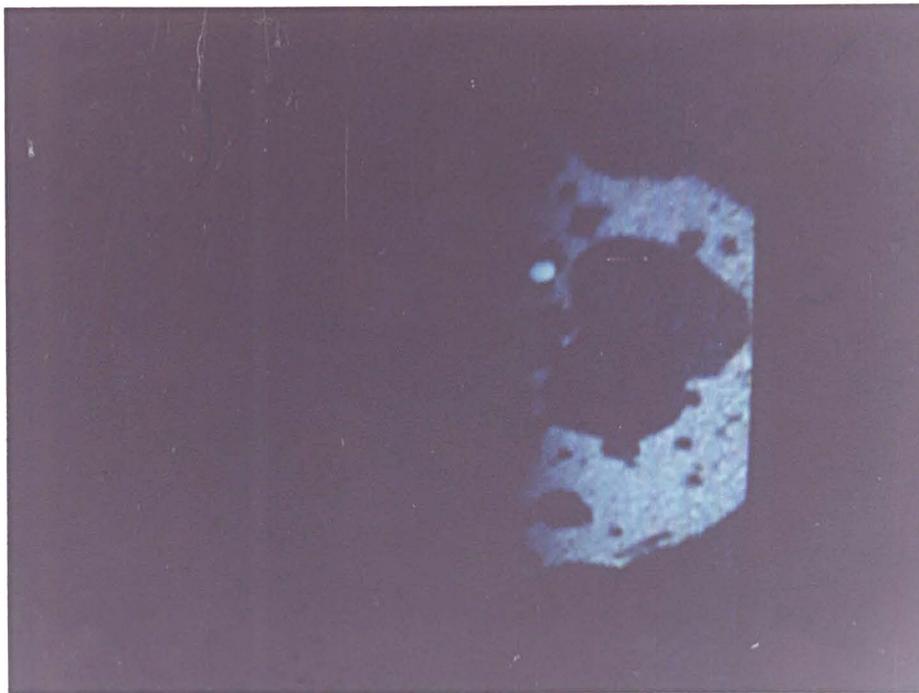
A diminuição na intensidade do feixe nessa fase, produz um "congelamento" do processo, pois a diminuição da temperatura e dose de radiação diminuem a mobilidade iônica e a quebra das ligações que produzem os íons de chumbo.

Persistindo a irradiação eletrônica, após a fase das aglutinações, os núcleos passam a diminuir lentamente de tamanho. Isso indica que nesse processo ocorre perda de massa por evaporação do chumbo. Alguns núcleos, muito pequenos, chegam a desaparecer por completo na tela do microscópio.

É importante considerar que o ponto de fusão do chumbo é menor que o ponto de fusão do iodeto de chumbo, o que permite que o chumbo se aglutine enquanto parte do cristal se mantém como matriz sólida.

Na fase final do processo, em que os núcleos apresentam-se estáveis, o vídeo mostra núcleos ancorados ao longo de linhas escuras, que ao que parece, são locais propícios para a nucleação. Quanto às linhas, é difícil dizer se são produtos somente da difração de elétrons na irregularidade cristalina, ou se contêm chumbo metálico na forma de filetes alongados. Por comparação entre essas observações e fotos obtidas da decomposição do brometo de prata pela luz[32], os filetes têm natureza metálica.

Outro tipo de filete aparece na foto 4.2.2, onde eles se apresentam com pequenas dimensões e em forma curva, com espessuras em torno de 50 Å. Também nesse caso, a natureza dos mesmos é metálica.



100 nm

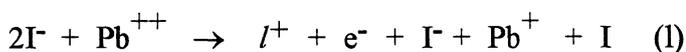
Fotos 5.1.1 e 5.1.2 Núcleos de chumbo antes e depois da aglutinação. Estas fotos se referem a dois instantes separados por um intervalo de tempo de 100 ms, obtidas do vídeo realizado sobre a decomposição do iodeto de chumbo.

## 5.2 SOBRE O MODELO PROPOSTO

Interagindo com o cristal, além de elevar a temperatura e mover ou criar discordâncias na rede, o feixe eletrônico tem efeito ionizador, produzindo elétrons livres, lacunas, átomos intersticiais e vacâncias.

Algumas das possíveis reações são comentadas a seguir:

O feixe eletrônico ao interagir com o íon  $I^-$ , pode criar um par elétron-lacuna.



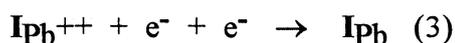
O par assim criado pode originar um exciton, o que se observa em experiências de absorção ótica com o iodeto de chumbo [38].

Uma outra reação possível é a da criação de um átomo intersticial de iodo  $I_I$  e o aparecimento de uma vacância  $V_I^+$ .

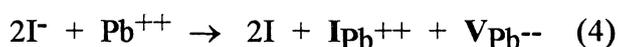


Neste caso, o elétron-livre criado pode interagir com a vacância positiva e originar um centro F.

Em ambos os casos descritos anteriormente, há a criação de elétrons-livres, que podem tomar diferentes caminhos após a reação inicial. Podem se recombinar com as lacunas com a emissão da correspondente energia; podem resultar "aprisionados" num exciton ou num centro F por algum tempo; podem se combinar com íons intersticiais de chumbo  $I_{Pb^{++}}$ , dando início à produção de chumbo metálico  $I_{Pb}$ .



Os íons intersticiais de chumbo, seriam produzidos numa outra reação desencadeada pela ação do feixe eletrônico:



O chumbo metálico produzido na reação (3) se constituiria num centro de nucleação, interagindo com elétrons-livres e íons intersticiais de chumbo. Dois fatores seriam importantes para o prosseguimento da reação:

1) Que os eletrons-livres sejam "capturados" pelo metal antes de se recombinarem com íons do cristal matriz. Os estados excitônicos facilitam esse processo por implicarem em energias eletrônicas próximas à da banda de condução.

2) Que os íons de chumbo possuam mobilidade suficiente para manter a nucleação. O aumento da temperatura do cristal é importante neste caso.

Neste trabalho observou-se que a nucleação do chumbo ocorre preferencialmente na superfície do cristal ou no interior de cavidades, as mesmas que aparecem no estágio intermediário da decomposição.

Pares de vacâncias de iodo e chumbo, como as que aparecem nas reações (2) e (4), originam essas cavidades, que se condensam aumentando de tamanho e se tomando sítios propícios para a nucleação do chumbo, que não encontraria espaço suficiente para crescer no interior da estrutura cristalina.

Observações realizadas em cavidades [25] permitiram estimar a taxa de produção de chumbo intersticial em até  $10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A mesma taxa seria aplicada ao aparecimento de iodo intersticial.

As lacunas representam um papel importante na liberação do iodo sob a forma gasosa para o exterior do cristal. Como possuem mobilidade maior que íons de iodo, supõe-se que elas se movem do interior para a superfície do cristal, ou para o interior de uma cavidade, e aí então permitam a formação do gás de iodo ( $\text{I}_2$ ) pela neutralização da carga iônica negativa.

### 5.3 SOBRE A DECOMPOSIÇÃO DO IODETO DE CHUMBO PELA LUZ.

Amostras de iodeto de chumbo expostas à luz ambiente pelo período de alguns dias, se apresentam parcialmente decompostas, quando observadas no microscópio ótico. A exposição à luz ultra-violeta acelera a decomposição como foi descrito na seção 4.4. As amostras foram submetidas à radiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio. No prazo de algumas horas os cristais mais finos sofreram forte decomposição. Na lâmpada utilizada foi feito um orifício no bulbo para deixar passar a radiação UV. As raias principais emitidas pelo vapor de mercúrio correspondem a comprimentos de onda de 2.300 Å a 4.300 Å ou fótons de energia de 2,84 eV a 5,36 eV.

Pode-se atribuir a maior sensibilidade à radiação UV ao fato de que os fótons mais energéticos que os da luz visível produzem mais facilmente a ionização dos elementos constituintes do iodeto de chumbo, necessária para a sua decomposição. Vale lembrar que o iodeto de chumbo possui uma banda proibida de 3,1 eV e um estado excitônico situado a 2,5 eV acima do topo da banda de valência.

Quanto à possível utilização do iodeto de chumbo como material fotográfico, pode-se deduzir que ele tem boa sensibilidade ao UV. Os cristais de um emulsão fotográfica não se decompõem com a simples exposição; apenas formam núcleos compostos de alguns átomos que servem como sementes para o crescimento metálico durante a revelação. Se ocorre decomposição do iodeto de chumbo após algumas horas de exposição ao UV, é de se supor que os núcleos se formam em um tempo relativamente menor. O problema da utilização desse material como negativo (ou positivo) fotográfico aparentemente reside no fato de que a temperatura necessária para a decomposição rápida é da ordem de 180°C, quando submetido à radiação visível.

Alguns pesquisadores resolveram esse problema vaporizando prata na superfície dos cristais de iodeto de chumbo [28,29]. A prata é amplamente utilizada em emulsões fotográficas, na forma de brometo ou iodeto.

#### 5.4 SOBRE A TENTATIVA DE DOPAGEM COM PRATA

Na intenção de alterar as propriedades do iodeto de chumbo, no que se refere à decomposição, foi feita a tentativa de dopá-lo com prata, adicionando-se nitrato de prata  $\text{AgNO}_3$  na reação original de produção do iodeto de chumbo. O objetivo dessa dopagem foi aumentar a sensibilidade dos cristais ao feixe eletrônico e à luz, visto que, a prata é o elemento base dos filmes fotográficos [32].

Utilizou-se a técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e fluorescência de raios X, para a caracterização do produto formado.

Os resultados obtidos levaram à conclusão de que os cristais não continham prata. Esse resultado negativo da dopagem através da reação química pode-se atribuir à alta reatividade da prata, com a formação de iodeto de prata em detrimento à formação do iodeto de chumbo.

Outros processos de dopagem não foram tentados, mas sabe-se da literatura [30], que é possível se obter, por evaporação, finas camadas de metal sobre o cristal, com a finalidade de torná-lo sensível à luz na temperatura ambiente, com aplicações em holografia e fotografia convencional.

## 5.5 SOBRE A MEDIDA DA DUREZA DO IODETO DE CHUMBO

A medida de dureza foi inicialmente concebida como uma forma alternativa de caracterização, porém não se encontrou em nenhuma referência disponível valores dessa grandeza para o iodeto de chumbo. Aparentemente, devido ao fato de que os cristais, crescidos por reação de troca iônica, se apresentam com espessuras muito pequenas, não haviam ainda despertado o interesse em relação à medição dessa propriedade.

As medidas de dureza foram realizadas com uma ponta Vickers, que sem dúvida alguma não é a mais recomendada para o caso de cristais com simetria ternária. A ponta Vickers é piramidal quadrática. O ideal para medidas de dureza nesse tipo de material seria a utilização de uma ponta piramidal triangular ou então a esférica (Rockwel), que melhor se adaptam à estrutura cristalina do iodeto de chumbo. Uma ponta piramidal rômica (Knoop) seria útil na determinação de possíveis anisotropias existentes em relação à orientação dos planos atômicos.

Uma outra inconveniência verificada foi a extrema fragilidade do iodeto de chumbo, o que impossibilitou o emprego de cargas maiores, dificultando com isso a medida das diagonais da impressão. Mesmo assim, cargas de até 61,25 mN foram utilizadas, produzindo impressões onde foi possível a medição das diagonais com boa precisão. Cristais superpostos facilitaram as indentações, já que os cristais diretamente assentados sobre o substrato de vidro trincavam com maior frequência. Durante as aplicações das cargas, ocorria um relaxamento de tensões internas dos cristais, produzindo um retorno da carga, com a estabilização de sua posição em poucos segundos. As medidas apresentadas foram tomadas após o relaxamento. Associado ao fato do relaxamento está o deslizamento de camadas do iodeto de chumbo, verificado em muitas amostras. A característica lamelar desse material leva a crer que as camadas se deslocam umas sobre as outras, devido ao fato de que as forças de atração entre as camadas são fracas, do tipo Van der Waals.

Apesar das dificuldades, as quatro amostras selecionadas permitiram a obtenção de um valor médio de 0,82 GPa para a dureza Vickers dos microcristais de iodeto de chumbo. A título de comparação, esse valor se mostrou inferior à do substrato (vidro) onde as amostras encontravam-se depositadas.

A dureza típica de um vidro utilizado como lâmina de microscópio ótico, onde os microcristais estavam depositados, é da ordem de 6 GPa para carga aplicada de 100 mN [51].

## CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES

### 6.1 SOBRE A DECOMPOSIÇÃO DO IODETO DE CHUMBO

Após as observações realizadas, chegou-se à série de conclusões aqui apresentadas:

a) É satisfatória a preparação do iodeto de chumbo utilizando-se reação de troca iônica para a obtenção de amostras suficientemente finas a fim de que possibilitem observações no microscópio eletrônico de transmissão. Neste caso, o controle de temperatura durante o resfriamento dos cristais é importante e os melhores resultados são colhidos com resfriamento cuja constante de tempo é de 1,5 min.

b) As caracterizações realizadas por Raios X através de fluorescência e difração atestam o grau de pureza das amostras utilizadas.

c) Na caracterização por dispersão de energia demonstrou-se que, mesmo na presença de nitrato de prata, o produto da reação de troca iônica entre nitrato de chumbo e iodeto de potássio, identificado como iodeto de chumbo, não resultou dopado com prata, o que atesta mais uma vez, a confiabilidade do método de obtenção utilizado, embora fracassada a tentativa de dopagem.

d) Os pontos brancos que aparecem no estágio inicial de decomposição são cavidades geradas no interior do cristal, resultantes da condensação de vacâncias, e se constituem em sítios propícios para a nucleação do chumbo, como mostra a foto 4.2.1.

e) As cavidades se movem através do cristal, levadas por gradientes térmico e elétrico induzidos pelo feixe eletrônico, aglutinando-se em determinados pontos e constituindo-se assim num dos principais mecanismos de decomposição.

f) Um dos produtos da decomposição, o chumbo metálico, se condensa em pequenos cristais na forma de discos, com diâmetro médio de poucas centenas de angstroms, distribuídos por toda a extensão do cristal matriz.

g) A técnica de difração de elétrons revelou-se apropriada para a caracterização do produto final revelando inclusive que os cristalitos se orientam com o plano (111) paralelo ao plano basal (0001) do iodeto de chumbo.

h) As medidas de dureza Vickers permitiram concluir que as amostras utilizadas apresentam rede cristalina homogênea [44]. O valor médio encontrado para a dureza Vickers foi de 0,82 GPa. Não se encontrou referência bibliográfica que possibilitasse a comparação desse valor com outros anteriormente obtidos.

## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

O presente trabalho, embora utilize métodos satisfatórios de caracterização e observação fenomenológica, requer um maior refinamento nas técnicas empregadas e abre espaço para importantes investigações.

Medidas de fluxo de elétrons através da superfície do cristal seriam extremamente importantes para relacionar quantitativamente a energia empregada com as diversas fases do processo de decomposição.

A elaboração de um modelo mais aprimorado do fenômeno é uma sugestão para estudos teóricos, que levem em conta a importância dos estados excitônicos na nucleação do chumbo, cálculo da eficiência energética do processo, transporte de massa através de corrente iônica e movimento de bolhas de gás em cristais.

Também surge como um vasto campo de investigação, o emprego de outros tipos de radiações na decomposição do iodeto de chumbo, especialmente a luz visível, o que abriria espaço para o emprego desse material em processos fotográficos ou memórias óticas, possivelmente dispositivos imprescindíveis com o advento da "fotônica". Nesse caso, dopagens do iodeto de chumbo com outros elementos podem ser tentadas, com o propósito de modificar suas propriedades, tornando-o tecnologicamente viável.

Medidas de nano-dureza podem ser realizadas nas amostras dos cristais, por empregarem cargas pequenas. Recomenda-se neste caso a utilização de indentadores Knoop ou triangulares para a obtenção de resultados que indiquem possível anisotropia na orientação da carga em relação às orientações cristalográficas do iodeto de chumbo [45].

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] FORTY, A.J., *Interactions of Cavities and Dislocations in Crystals*, Disc. of the Faraday Society, **38** (1964) 56.
- [2] FORTY, A.J. , *Helical Dislocations in Crystals of Lead Iodide*, Phil. Mag., **6** (1961) 587.
- [3] FORTY, A.J., *The Chemical Effects of Ionizing Radiation on Non-metallic Crystals.*, Brit. J. Appl. Phys, **14** (1962).
- [4] MINAGAWA, T., *Five New Polytypes and Polytypic Change in PbI<sub>2</sub>*, J. Appl. Cryst. , **12** (1979) 57.
- [5] BIBIK, V.A., BLONSKII, I.V., BRODIN, M.S. and DAVYDOVA, N.A., *Laser-induced Structural Phase Transition in a PbI<sub>2</sub> Single Crystal*, Pis'ma Zh Eksp. Teor. Fiz., **40** N3 (1984) 106.
- [6] PALOSZ, B. and SALJE, E., *Lattice Parameters and Spontaneous Strain in AX<sub>2</sub> Polytypes: CdI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, SnI<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>*, J. Appl. Cryst., **22** (1989) 622.
- [7] PRASAD, B. and SRIVASTAVA, O.N., *On the Correlation Between Stacking-Fault Energy and Atomic Structures of Polytypes*, J. Appl. Cryst., **4** (1971) 516.
- [8] RAO, M. and SRIVASTAVA, O.N., *Phase Transformation and Electrical Behaviour of Lead Iodide Polytypes*, J. Phys. D Appl Phys., **11** (1978) 919.
- [9] SOUDMAND, M. and TRIGUNAYAT, G.C., *Phase Transformations in PbI<sub>2</sub> Crystals with Temperature*, Phase Transitions, **16/17** (1989) 417.
- [10] CHAUDHARY, S.K. and TRIGUNAYAT, G.C. *Phase Transitions in Melt-Grown PbI<sub>2</sub> Crystals*. Phase Transitions, **16/17** (1989) 425.
- [11] BIBIK, V.A., BLONSKII, I.V., BRODIN, M.S. and DAVYDOVA, N.A., *Structural Phase Transition in the Layer Semiconductor PbI<sub>2</sub> Induced by Laser Irradiation*, Phys. Stat. Sol., **90** (1985) K11.

[12] MITCHELL, R.S. , *Structural Polytypism of Lead Iodide and its Relationship to Screw Dislocations*, *Zeitschrift für Kristallographie*, **111** (1959) 372.

[13] PALOSK, B., STEURER, W. and SCHULZ, H., *The Structure of  $PbI_2$  Polytypes 2H and 4H: a Study of the 2H-4H Transition*, *J. Phys. Condens. Matter*, **12** (1990) 5282.

[14] EL NAHASS, M.M, EL SHAIR, H.T., SOLIMAN, H.S., IBRAHIM, A. M., KHALIL, N. M., EL SHAZLY, A. A., *Absorption of Light in Thermally Deposited Thin  $PbI_2$  Films in the Region of the Fundamental Absorption Edge*, *Journal of Mat. Sci. Letters*, **18** (1989) 908.

[15] KONDO, S., SHIRAKI, M. and SAITO, T., *Anomalous Exciton Absorption in  $PbI_2$  Films Produced via Amorphous-To-Crystalline Transformation*, *J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 851.

[16] BIBIK, V.A. and DAVYDOVA N.A., *Donor-Acceptor Emission in  $PbI_2$  Crystals*, *Phys Stat. Sol.*, **126** (1991) K191.

[17] SCHLUTER, I.C. and SCHLUTER, M., *Electronic Structure and Optical Properties of  $PbI_2$* , *Phys. Review B*, **19** N4 (1974) 1652.

[18] KONDO, S., SHIRAKI, M. and SAITO, T., *Optical Characterization of Amorphous  $PbI_2$  Films and Their Crystallization*, *J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 3399.

[19] BALTOG, I., PITICU, I., CONSTANTINESCU, M., GHITA, C. and GHITA, L., *Optical Investigations of  $PbI_2$  Single Crystals after Thermal Treatment*, *Phys. Stat. Sol.*, **52** (1979) 103.

[20] TUBBS, M.R., *Optical Microabsorption Spectroscopy*, *J. Sci. Instrum.*, **43** (1966) 698.

[21] SKOLNICK, M.S. and BIMBERG, D., *Angular-dependent magnetoluminescence Study of the Layer Compound 2H  $PbI_2$* , *Phys. Review B*, **18** N12 (1978) 7880.

[22] NAGAMUNE, Y., TAKEYAMA, S. and MIURA, N., *Magnetoabsorption Spectra of Band-edge Excitons in 2H- $PbI_2$  at High Magnetic Fields up to 40 T*, *Phys. Review B*, **40** N11 (1989) 8099.

[23] NAGAMUNE, Y., TAKEYAMA, S. and MIURA, N., *Exciton Spectra and Anisotropic Zeeman Effect in  $PbI_2$  at High Magnetic Fields up to 40 T*, *Phys. Review B*, **43** N15 (1991) 12401.

[24] FORTY, A.J., *Observations of the Decomposition of Crystals of Lead Iodide in the Electron Microscope*, *Phil. Mag.*, **5** (1960) 787.

[25] FORTY, A.J., *The Precipitation of Lead During Decomposition of Lead Iodide by Electron Irradiation*, *Phil. Mag.*, **6** (1961) 895.

- [26] DAWOOD, R.I. and FORTY, A.J., *The Electrical Conductivity and Photodecomposition of Small Crystals of Lead Iodide*, *Phil. Mag.*, **7** (1962) 1633.
- [27] DAWOOD, R.I. and FORTY, A.J., *The Formation of Photographic Images in Single Crystals of Lead Iodide*, *Phil. Mag.* **8** (1962)1003.
- [28] MALINOWSKI, J., *Principal Possibilities of Non-Silver Halide Photographic Systems*, *Photographic Science and Engineering*, **15 N3** (1971) 175.
- [29] ARSENAULT, R. and BOIVIN, G., *Metal Dielectric Photosystems*, *Applied Optics*, **17 N5** (1978) 736.
- [30] TUBBS, M.R., BEESLEY, M.J. and FOSTER, H., *Holographic Recording on Photosensitive Iodide Films*, *Brit. J. Appl. Phys.*, **2 S2** (1968).
- [31] FORTY, A. J., DAWOOD, R.I. and TUBBS, M.R., *Image Recording in Lead Iodide*, *J. Sci. Instrum.*, **41** (1964).
- [32] MESS, C. E. K., *The Theory of the Photographic Process*, The MacMillan Company, N.Y., (1966).
- [33] GURNEY, R.W. and MOTT, N. F., *Electronic Process in Ionic Crystals*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., London (1938).
- [34] BROWN, F.C. , *Física de los Sólidos*, Editorial Revertè S.A., Barcelona (1970) 405.
- [35] *Handbook of Chemistry and Physics*, B-34 (1988).
- [36] KESTENBACH, H.J. e BOTTA FILHO, W.J. (1989), *Microscopia Eletrônica Transmissão e Varredura*, Associação Brasileira de Metais, SP, (1989) 21.
- [37] *Practical Methods in Electron Microscopy*, North-Holland Publishing Company, London, **1 PII** (1972) 228.
- [38] TUBBS, M.R. and FORTY, A.J., *The Exciton Spectrum of Lead Iodide*, *J. Phys. Chem. Solids*, **26** (1965) 711.
- [39] HALL, E., *Microscopia Eletrônica*, Ediciones Urmo, Espanha (1970).
- [40] HALLIDAY, D. RESNICK, R e WALKER, J, *Fundamentos de Física - Ótica e Física Moderna*, Livros Técnicos e Científicos Ltda (1995).
- [41] VEIGA, W. e DUMKE, V.R., *Erosão Controlada de Semicondutores Através de Feixe Eletrônico*, XII ENFMC, (1989).
- [42] *Radiations Changes* , **14 N6** (1965) 1083.

[43] AZAROFF, L.V. and BROPHY, J.J., *Electronic Processes in Materials*, (1963).

[44] MANUAL TÉCNICO CARL ZEISS. *La Microdureza*.

[45] MARSCHALL, J. and MILTSTEIN, F., *Measurement and Theory of the Orientation Dependence of Knoop Microhardness in Single-crystal Mercury Iodide*, *Journal of Materials Science*, **29** (1994) 3295.

[46] LIFSHITZ, E., YASSEN, M., BYKOV, L., DAG, I. and CHAIM, R., *Photodecomposition and Regeneration of PbI<sub>2</sub> Nanometer-Sized Particles Embedded in Porous Silica Films*, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 1245.

[47] SHAH, K.S., LUND, J.C., OLSCHNER, F., BENNETT, P., ZHANG, J., MOY, L.P. and SQUILLANTE, M.R., *Electronic Noise in Lead Iodide X-ray Detectors*, *Nuclear Instruments and Methods em Physics Research*. **A353** (1994) 85.

[48] JAIN, A. and TRIGUNAYAT, G.C., *Polytypism of Vapor Grown PbI<sub>2</sub> Crystals*, *Zeitschrift fur Kristallographie*, (1994) 212.

[49] DAVYDOVA, N.A., BARAN, J. and RATAJCZAK, H., *Raman Study of the Interpolytype Phase Transition in the Layer PbI<sub>2</sub> Crystals*, *Journal of Molecular Structure*, **347** (1995) 371.

[50] LIFSHITZ, E., BYKOV, L. and ASHKINADZE, B. M., *Microwave Modulated and Thermal Modulated Photoluminescence Studies of PbI<sub>2</sub> Layered Semiconductor*, *Journal of Luminescence*, **60/61** (1995) 40.

[51] OLIVER, W.C. and PHARR, G.M., *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*, *Journal of Materials Research*, **7 N6** (1992) 1564.

[52] VAZQUEZ, J. R., *Luminotecnia*, Ediciones CEAC SA, Barcelona Espanha, (1972).