UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

FFCLRP – DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA
E BIOLOGIA

Filmes finos de iodeto de chumbo como detector de raios-X para
imagens médicas

José Fernando Condeles

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das
exigências para a obtenção do título de doutor em
Ciências. Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO – SP

2007

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

FFCLRP – DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA
E BIOLOGIA

Filmes finos de iodeto de chumbo como detector de raios-X para
imagens médicas

José Fernando Condeles

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mulato

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das
exigências para a obtenção do título de doutor em
Ciências. Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO – SP

2007

Resumo

Nos últimos anos, acentuou-se o interesse em materiais semicondutores com alto número atômico e larga banda de energia proibida para aplicações na detecção de radiação ionizante à temperatura ambiente, usando o método direto de detecção. Alguns materiais como o PbI_2 , HgI_2 , TlBr , CdTe and CdZnTe são bons fotocondutores e podem ser usados à temperatura ambiente. Como um bom candidato, o PbI_2 apresenta uma banda de energia proibida acima de 2,0 eV, o qual quando operando à temperatura ambiente apresenta um baixo ruído, baixa corrente de fuga e alta coleta de cargas. O alto poder de frenamento da radiação ionizante é devido ao alto número atômico e alta densidade. Pesquisadores buscam métodos alternativos que minimizem o tempo de deposição e barateiem o custo dos filmes finos de materiais semicondutores candidatos em aplicações médicas, como detector de raios-X à temperatura ambiente para radiografias digitais. Neste sentido, apresentamos dois métodos para a deposição de filmes finos policristalinos de iodeto de chumbo (PbI_2). As técnicas de spray pyrolysis (SP) e evaporação de solvente em estufa (ES) foram usadas para a fabricação de filmes finos de PbI_2 com relativo baixo tempo de deposição.

A técnica de SP foi adotada com o uso de água milli-Q e N.N-dimetilformamida (DMF) como solventes, variando os parâmetros de deposição. No primeiro caso, para uma deposição otimizada na temperatura de 225°C e concentração de solução de PbI_2 3,1 g/l, uma taxa de deposição de aproximadamente 3,3 Ås⁻¹ foi obtida. O solvente orgânico DMF foi usado para dissolver o PbI_2 com alta eficiência no crescimento do material, sendo que uma taxa de crescimento de 20Å/s até 50 Å/s foi obtida como uma função da taxa de solução e um comportamento linear foi observado.

Posteriormente, usando a técnica de ES, foram depositados filmes finos usando DMF como solvente com concentração de 150 g/l. Filmes de 6 µm de espessura foram obtidos com substratos completamente recobertos. Ambos os filmes depositados com DMF (spray pyrolysis e evaporação de solvente) apresentaram cristalização do polítipo 4H. No entanto, a cristalização nessa forma se mostra com menor ocorrência nos filmes depositados por evaporação de solvente, indicando um maior grau de ordenamento cristalino nesse material.

Em adição, os detectores produzidos com os filmes finos foram expostos aos raios-X na faixa de diagnóstico mamográfico usando uma fonte de raios-X com anodo de molibdênio (Mo) com filtro de Al de 0,5 mm de espessura. A fotocorrente é comparada com a corrente no escuro e uma resposta linear foi observada em função da exposição.

Abstract

In the last few years, great interest has been focused to high atomic number and wide band gap semiconductor materials for applications in room temperature ionizing radiation detection using the direct detection method. Some materials such as PbI_2 , HgI_2 , TlBr , CdTe and CdZnTe are good photoconductors and can be used at room temperature. As a good candidate, PbI_2 presents a wide band gap (above 2.0 eV), what leads to low noise, low leakage current and large charge collection when the device is operated at room temperature. The high photon stopping power for ionizing radiation is due to the high atomic number and high density. Researchers seek alternative methods that minimize the time of deposition of thin films of promising semiconductor materials candidates for medical applications, such as room temperature X-rays detectors for digital radiography. For this application, large areas are also necessary. In this sense, we investigated two alternative methods for the deposition of polycrystalline thin films of lead iodide (PbI_2). The spray pyrolysis (SP) and solution evaporation (ES) deposition techniques were used for fabrication of PbI_2 thin films with relative low deposition time.

The SP technique was adopted using milli-Q water and N.N-dimethylformamide (DMF) as solvents under varying deposition parameters. In the first case, for an optimized deposition temperature of 225°C and concentration of PbI_2 of 3.1 g/l a deposition rate of about 3.3 Å/s was obtained. The DMF organic solvent was used for dissolution of the PbI_2 with higher efficiency on the growth of the film. A growth rate varying from 20 Å/s up to 50 Å/s was obtained as a function of solution rate and a linear behavior could be observed.

After, using the ES technique, were obtained thin films deposited using DMF as solvent with concentration of 150 g/l. Thin films 6 µm-thick were obtained with full coverage of the substrates.

In addition, the detectors produced using the thin films were also exposed to X-ray in the range of mammography diagnosis, using as X-ray source a molybdenum (Mo) anode with 0.5 mm Al filtration. The photocurrent is compared to the dark current and a linear response was observed as a function of exposure.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus.

Em especial, aos meus pais, Rubens e Cecília, que sempre estiveram ao meu lado.

Aos meus irmãos Rubens Antônio, Elisabeth, André Luís, Pedro César e Paulo César.

À minha esposa Vanessa, pelo imensurável carinho e compreensão.

Ao Prof. Dr. Marcelo Mulato pela amizade e orientação durante o mestrado e doutorado.

Ao Prof. Dr. George Barbosa da Silva pela amizade.

Aos professores Dr. José Maurício Rosolen, Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, Dr. Francisco das Chagas Marques, Dra. Renata C. Z. Lofrano pelo apoio experimental.

Aos pesquisadores do IPEN, Dra. Margarida Mizue Hamada, Dra. Icimone Braga de Oliveira, e ao Dr. Fábio Eduardo Costa.

Ao Prof. Dr. Thomaz Ghilardi Netto pela permissão de uso de equipamentos e dependências do HC/Ribeirão Preto e pelo apoio experimental.

A todos os colegas de graduação e pós-graduação da FFCLRP/USP.

A todos os integrantes do grupo de Bio-Sensores e Materiais (Sensormat).

Aos técnicos Carlos Alberto Brunello, José Luis Aziani e Marcílio.

A todos os docentes e funcionários do DFM.

A todos os colegas, citados ou não, que contribuíram direta ou indiretamente para o meu desenvolvimento profissional e pessoal durante esse período.

À Capes, CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

Índice:

Resumo.....	3
Abstract.....	4
Caracteres e Siglas.....	8
Índice de Figuras.....	9
Índice de Tabelas.....	17
 Capítulo 1: Introdução.....	18
1.1 Objetivo do trabalho.....	18
 Capítulo 2: Materiais semicondutores, dispositivo detector e corrente transiente.....	22
2.1 Teoria de semicondutores.....	22
2.2 Detecção de raios-X.....	26
2.2.1 Produção de raios-X.....	26
2.2.2 O dispositivo detector de raios-X.....	28
2.2.3 O iodeto de chumbo (PbI ₂).....	32
2.3 Corrente transiente no escuro.....	37
 Capítulo 3: Métodos de fabricação dos filmes.....	42
3.1 Spray pyrolysis (SP).....	43
3.1.2 Fabricação e montagem do sistema de SP	44
3.2 Evaporação de solvente em estufa.....	47
 Capítulo 4: Procedimentos e métodos experimentais.....	49
4.1 O material de partida.....	49
4.2 Preparação das soluções.....	50
4.2.1 Solução de PbI ₂ dissolvido em água.....	51
4.2.2 Solução de PbI ₂ dissolvido em DMF.....	51
4.3 Preparação das amostras.....	52
4.4 Parâmetros de deposição dos filmes	54
4.5 Tratamento térmico dos filmes.....	55
4.6 Caracterização estrutural dos filmes.....	56
4.6.1 Difração de raios-X (DRX).....	56
4.6.2 Espalhamento Raman.....	56
4.6.3 Medidas de MEV/EDS.....	57
4.6.4 Método gravimétrico.....	57
4.7 Caracterização óptica dos filmes.....	59
4.8 Caracterização eletrônica dos filmes.....	61
4.8.1 Densidade de corrente X campo elétrico.....	61
4.8.2 Transporte elétrico em função da temperatura.....	62
4.8.3 Caracterização da fotocondutividade.....	65
 Capítulo 5: Filmes obtidos por spray pyrolysis usando água.....	69
5.1 Caracterização estrutural dos filmes.....	70
5.2 Caracterização óptica dos filmes.....	76
5.3 Caracterização elétrica e fotocondutiva dos filmes.....	78
5.3.1 Transporte elétrico em função da temperatura.....	78

5.3.2	Corrente transiente.....	79
5.3.3	Exposição aos raios-X.....	80
Capítulo 6: Filmes obtidos por spray pyrolysis usando DMF.....		84
6.1	Fabricação dos primeiros filmes.....	85
6.2	Comparação entre os solventes.....	89
6.3	Variação da taxa de solução.....	94
6.4	Variação da concentração de PbI_2 na solução.....	100
6.5	Variação da distância bico injetor-substrato.....	110
6.6	Tratamento térmico dos filmes.....	114
6.7	Variação da temperatura de deposição.....	124
6.7.1	Caracterização estrutural dos filmes.....	125
6.7.1.a	Espessura dos filmes.....	126
6.7.1.b	Superfície dos filmes.....	128
6.7.1.c	Análise cristalográfica.....	130
6.7.1.d	Espalhamento Raman.....	132
6.7.2	Caracterização óptica dos filmes.....	138
6.7.2.a	Absorção óptica.....	138
6.7.2.b	Fotoluminescência (PL).....	139
6.7.3	Caracterização elétrica e fotocondutiva dos filmes.....	142
6.7.3.a	Densidade de corrente X campo elétrico.....	142
6.7.3.b	Transporte elétrico no escuro em função da temperatura.....	144
6.7.3.c	Corrente transiente.....	147
6.7.3.d	Exposição aos raios-X.....	148
6.7.3.e	Fotocondutividade em função da tensão no tubo de raios-X.....	153
Capítulo 7: Filmes obtidos por evaporação em estufa usando DMF.....		155
7.1	Caracterização estrutural dos filmes.....	156
7.1.1	Microscopia óptica.....	156
7.1.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	157
7.1.3	Difração de raios-X.....	159
7.1.4	Espalhamento Raman.....	160
7.2	Caracterização óptica dos filmes.....	163
7.2.1	Fotoluminescência.....	163
7.3	Caracterização elétrica e fotocondutiva dos filmes.....	165
7.3.1	Densidade de corrente X campo elétrico.....	165
7.3.2	Corrente transiente.....	166
7.3.3	Exposição aos raios-X.....	168
Capítulo 8: Conclusões e perspectivas.....		170
Referências.....		173
Lista de trabalhos publicados.....		178

Caracteres e Siglas

A – Área efetiva
AFM – Microscopia de força atômica
AI – Área integrada
AO – Absorção óptica
CSR – Camada semi-redutora
e-b – Par elétron-buraco
DMF – N,N-dimetilformamida
D – Distância entre planos cristalinos
DRX – Difração de raios-X
Ea – Energia de ativação
EDS – Espectroscopia de dispersão de energia
e – Carga do elétron
eV – Elétron-Volt
Ec – Banda de condução
Ef – Energia de Fermi
Ev – Banda de valência
Et – Nível de energia de armadilhamento
ET – Evaporação Térmica
Exn – Energia de ligação quantizada de éxcitons
Gap – Banda de energia proibida
h – Constante de Planck
hkl – Índices de Miller
I – Corrente elétrica
K – Kelvin
k – constante de Boltzmann
kVp – Tensão de pico
l – Separação entre contatos elétricos
m – massa
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
Noc – Densidade inicial de elétrons na banda de condução
Nc – Densidade de elétrons na banda de condução
PL – Fotoluminescência
ES - Evaporação de solução em estufa
SP – Spray Pyrolysis
t – Espessura
T – Temperatura
TFT – Transistor de Filme Fino
V - Volume
W – Energia de ionização
Wt – Probabilidade de liberação de elétrons armadilhados
Wri – Probabilidade de recombinação de elétrons livres
Z – Número atômico
°C – Graus Celsius
 μ_n – Mobilidade de elétrons
 μ_p – Mobilidade de buracos
 τ_R – Tempo efetivo de recombinação de elétrons
 σ – Condutividade elétrica

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1 - Diagrama da densidade de estados em função da energia representando a estrutura de bandas para: a) materiais cristalinos e b) materiais amorfos.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.2 – Processo de geração de raios-X para um anodo de molibdênio (Mo). A figura foi extraída e adaptada da referência [5].....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.3 - Esquema em corte de um painel plano detector de raios-X para ser usado na aquisição de radiografias digitais.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 2.4 – Pressão de vapor do PbI_2 em função da temperatura [24].....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 2.5 – Representação da estrutura hexagonal com agrupamento compacto. A célula unitária (em vermelho) possui $a = b$, com ângulo de 120°. O eixo c é perpendicular ao plano formado entre a e b.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2.6 – Representação da estrutura idealizada e parâmetros de rede dos dois politipos mais estáveis do PbI_2: a) politipo 2H ; b) politipo 4H. (Figura adaptada de E. Flahaut et. al. [41]).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 2.7 – Diagrama de níveis de energia de um material semiconductor mostrando os níveis de energia de aprisionamento e recombinação de portadores, bem como as respectivas transições desses portadores. (N_c e N_t representam respectivamente as densidades de elétrons armadilhados e livres na banda de condução).....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.1 - Esquema da montagem experimental do método de deposição de filmes finos usando o método de spray pyrolysis.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 3.2 – Curva de aquecimento dos substratos em função da tensão de saída do resistor de aquecimento. A reta apresentada é apenas um guia para os olhos e os dados foram obtidos após tempo de estabilização de 10 minutos.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.3 - Fotografia da montagem experimental do método de spray pyrolysis.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 3.4 – Aquecedor com substratos de vidro (à esquerda) e com início da deposição dos filmes sobre os substratos de vidro (à direita).....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.1 - Difração de raios-X do pó de iodeto de chumbo para os três diferentes materiais disponíveis. As curvas foram deslocadas para melhor comparação.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.2 – Fotografia de um substrato de vidro com fitas de paládio (Pd) depositadas por evaporação.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.3 – Fotografia de um dispositivo (20x10 mm) construído a partir de PbI_2 depositado por spray pyrolysis sobre substratos de vidro (corning glass) com contatos de paládio previamente evaporados.....</i>	<i>54</i>

<i>Figura 4.4 – Representação esquemática de um filme sobre um substrato com as suas respectivas dimensões.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.5 - Diagrama de caixas representando a disposição dos equipamentos na montagem experimental para medida de transporte elétrico variando a temperatura.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.6 – Representação gráfica da energia dos elétrons em função da densidade de estados para um semiconductor cristalino, mostrando as bandas de valência e de condução, bem como a energia de ativação (E_a).....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.7 – Representação esquemática da montagem experimental usada no estudo da fotocondutividade dos filmes finos de PbI_2.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.8 – Exposição em função da mAs obtidas com a câmara de ionização (Radcal) situada a uma distância de 45 cm da fonte de raios-X. Uma tensão no tubo de 22 kV foi adotada.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.9 – Exposição em função da mAs obtidas com a câmara de ionização (Radcal) situada a uma distância de 45 cm da fonte de raios-X. Uma tensão no tubo de 30 kV foi adotada.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.1 - Experimento de difração de raios-X: a) filmes de PbI_2 depositados por spray pyrolysis obtidos em nosso trabalho e b) filmes de PbI_2 depositados por evaporação térmica, obtidos por outros pesquisadores[15]. Dados já apresentados em uma dissertação de mestrado [65].....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 5.2 - AFM de um filme depositado por spray pyrolysis a 225°C com distância spray substrato de 16.5 cm usando água como solvente.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 5.3 – Experimento de EDS para um filme fino de PbI_2 depositado em condições de otimização.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 5.4 - Pico relativo de EDS para filmes originais (curva inferior) e filmes depositados com atmosfera rica em iodo (curva superior).....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 5.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para: a) filme fino depositado sem iodo (original), b) filme fino depositado com iodo e c) filme original apresentado em (a) após tratamento térmico a 300°C durante 3h em atmosfera de gás nitrogênio (N_2).....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 5.6 - EDS para um filme original (curva inferior) e o mesmo filme submetido a tratamento térmico a 300°C durante 3 horas em atmosfera de gás nitrogênio (N_2).....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 5.7 – Espectro de PL a 15 K para o filme de PbI_2 produzido em condições de otimização. O resultado experimental corresponde à curva superior, enquanto as outras curvas inferiores correspondem aos ajustes Gaussianos.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 5.8 – Logaritmo neperiano da corrente elétrica no escuro em função do inverso da temperatura para um filme depositado usando água como solvente.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 5.9 – Densidade de corrente em função do tempo após a aplicação do campo elétrico...80</i>	

<i>Figura 5.10 – Densidade de corrente em função da tensão aplicada nos terminais do detector. As curvas apresentadas são devidas a condições de escuro e quando submetida aos raios-X (430 mR, 30 kVp).....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 5.11 – Linearidade de resposta do dispositivo quando irradiado na faixa de diagnóstico mamográfico (6 mR– 1450 mR) e tensão de pico de 30 kVp. Um campo elétrico de 125 volts/cm foi aplicado entre os terminais do dispositivo.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 6.1 – MEV da superfície de um filme depositado a 225 °C durante 2,5 horas usando DMF como solvente a 35 g/l e com taxa de solução 0,30 ml/min (DMF_PF_2).....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 6.2 – MEV da lateral do mesmo filme apresentado na figura xxx (DMF_PF_225C).....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 6.3 – Filme depositado a 175°C mantendo os demais parâmetros fixos (DMF_PF_1)....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 6.4 – Filme depositado a 250°C mantendo os demais parâmetros fixos (DMF_PF_3)....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 6.5 – DRX para filmes depositados com água (curva inferior) e DMF (curva superior) separadamente. A concentração de PbI₂, em ambos os casos, foi de 3,1 g/l.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 6.6 – DRX para filmes de PbI₂ depositados por SP usando água e DMF como solventes. Note que é a mesma amostra da figura 6.5, apenas na faixa de 20 a 55 graus para melhor visualização dos picos de menor intensidade. O filme depositado com DMF possui assinatura típica do polítipo 4H.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 6.7 – a) Resultados de fotoluminescência de filmes finos de PbI₂ crescidos por spray pyrolysis usando água (linha espessa) e DMF (linha fina) como solventes. Os ajustes numéricos de três Gaussianas para energias acima de 2,3 eV são apresentados em “b” para água e em “c” para DMF. E_F corresponde à banda de excitons livres, E_B corresponde à banda de excitons ligados, D corresponde à banda devido a pares doador-aceitador e G é a banda devido a defeitos superficiais.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 6.8 – Histograma mostrando a área integrada abaixo das curvas referentes aos ajustes.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 6.9 – Variação linear da (a) espessura e (b) taxa média de crescimento dos filmes em função da taxa de solução usada durante a deposição, para filmes depositados a 250°C (40 g/l).....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 6.10 – MEV da superfície de dois filmes de PbI₂ depositados com DMF a 250°C durante 3 horas usando fluxo de solução de a) 0,16 cm³/min e b) 0,30 cm³/min (amostras DMF_TS_2 e DMF_TS_5)</i>	<i>96</i>
<i>Figura 6.11 – Densidade de corrente (nA/mm²) em função do campo elétrico aplicado para filmes depositados com taxas de solução variando de 0,11 até 0,30 cm³/min.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 6.12 – Variação da resistividade em função da a) taxa de solução usada durante a deposição e b) taxa média de crescimento dos filmes.....</i>	<i>98</i>

<i>Figura 6.13 – Logaritmo da corrente elétrica em função do inverso da temperatura para dois filmes depositados com taxas de solução de 0,11 e 0,30 cm³/min. Os filmes foram depositados a 250°C durante 3 horas.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 6.14 – MEV da lateral de um filme depositado com solução na concentração de aproximadamente 20 g/l.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 6.15 – (a) Espessura e (b) taxa média de crescimento dos filmes em função da concentração de PbI₂ em solução, obtida por MEV da lateral dos filmes.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 6.16 – Difração de raios-X para filmes depositados em diferentes concentrações de PbI₂ em DMF, com temperatura de 225°C, durante 2,5 horas e com fluxo de solução de 0,16 cm³/min.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 6.17 – Espessura dos filmes depositados em diferentes concentrações de PbI₂ em função da área integrada sob o pico principal 001.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 6.18 – Detalhes do resultado de difração de raios-X em função da concentração para o (a) pico principal 001, (b) deslocamento da posição de pico em 2θ e intensidade máxima de difração, para o pico principal 001 e (c) variação da largura a meia altura do pico principal 001 em função da concentração de PbI₂.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 6.19 – Detalhes dos resultados de DRX mostrando (a) os picos referentes ao crescimento na direção perpendicular aos planos 003 e 110 e (b) as intensidades máximas do sinal em função da concentração, para os planos 003 e 110.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 6.20 – Área integrada abaixo das curvas de DRX em função da concentração de PbI₂ em solução.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 6.21 – Detalhe do resultado de DRX para um filme depositado com concentração de 35 g/l. Note que a parte para ângulos menores que 18 graus foi excluída para melhor visualização dos picos de menor intensidade.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 6.22 – Densidade de corrente (nA/mm²) em função do campo elétrico aplicado para filmes depositados com concentração de PbI₂ variando de 10 g/l até 50 g/l.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 6.23 – Valores de resistividade elétrica em função da (a) concentração de PbI₂ em solução e b) taxa média de crescimento (em Å/s).....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 6.24 - Logaritmo da corrente elétrica em função do inverso da temperatura para dois filmes depositados com concentrações de PbI₂ de a) 10 g/l e b) 50 g/l.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 6.25 – DRX para filmes depositados em quatro diferentes distâncias bico injetor-substrato e com temperatura de 225°C durante 2,5 horas na concentração de 40 g/l. O fluxo de solução foi mantido em aproximadamente 0,16 cm³min⁻¹.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 6.26 – Resultados de DRX, para filmes depositados em diferentes distâncias bico injetor-substrato, mostrando os picos 001 e 003, nos gráficos (a) e (b) respectivamente.....</i>	<i>112</i>

<i>Figura 6.27 – Área integrada sob as curvas de DRX em toda a faixa de ângulo de espalhamento para diferentes distancias bico injetor-substrato.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 6.28 – Porcentagem de perda de massa em relação a massa inicial devido ao tratamento térmico a 300°C durante 1,5 e 3,5 horas para filmes finos de PbI₂ crescidos por spray pyrolysis usando DMF como solvente.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 6.29 – Experimento de espalhamento Raman para amostras originalmente depositadas a 225°C e tratadas termicamente após a deposição durante 3,5 horas a 300°C.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 6.30 – Espectro de absorção óptica em função do comprimento de onda para filmes originalmente depositados a 225°C e para aqueles submetidos a tratamento térmico à 300°C durante 3,5 horas em atmosfera de nitrogênio.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 6.31 – Resultado de difração de raios-X para filme original (curva inferior) e tratado termicamente (curva superior).....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 6.32 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de dois filmes distintos. A figura em (a) corresponde a um filme original e em (b) corresponde ao filme termicamente tratado.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 6.33 – Logaritmo neperiano da corrente elétrica no escuro em função do inverso da temperatura em filmes originais e termicamente tratados.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 6.34 – Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado, no escuro e sob exposição de 430 mR, para filme a) original e b) termicamente tratado.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 6.35 – Razão entre densidade de corrente quando exposto aos raios-X (430 mR) e densidade de corrente no escuro, em função do campo elétrico aplicado para um filme original e outro tratado termicamente. Os dados nos mostram a eficiência fotocondutiva dos filmes.....</i>	<i>123</i>
<i>Figura 6.36 – Densidade de corrente em função da exposição para um filme(a) original e (b) outro termicamente tratado. A faixa de exposição considerada foi de 6 – 1450 mR (30 kVp) e um campo elétrico de 125 V/cm foi aplicado entre os terminais do dispositivo.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 6.37 – Espessura dos filmes finos de PbI₂ em função da temperatura de deposição, medida através de dois métodos distintos. Os filmes foram depositados durante 3,0 horas usando solução de DMF a 40 g/l e fluxo de solução igual a 0,16 cm³/min.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 6.38 – Relativa porosidade dos filmes finos de PbI₂, depositados com DMF, em função da temperatura de deposição.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 6.39 – MEV da superfície dos filmes finos depositados em quatro diferentes temperaturas de substrato.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 6.40 – MEV da superfície de um filme depositado a 250°C mostrado em diferentes escalas. Em (d) podemos visualizar a disposição dos domínios cristalinos superficiais.....</i>	<i>129</i>

<i>Figura 6.41 – Difração de raios-X para filmes depositados em diferentes temperaturas de deposição.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 6.42 - Detalhes do resultado de difração de raios-X em função da temperatura de deposição para o (a) pico principal 001 e (b) picos 003 e 110.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 6.43 – Área integrada sob as curvas de DRX, em toda faixa de ângulo de espalhamento, em função da temperatura de deposição.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 6.44 – Medidas de espectroscopia Raman para amostras depositadas entre 175°C e 250 °C usando excitação em 514,5 nm (2,41 eV).....</i>	<i>133</i>
<i>Figura 6.45 – Orientação relativa das amostras adotada nas medidas de espectroscopia Raman.....</i>	<i>134</i>
<i>Figura 6.46 – Espectro Raman de um filme de PbI₂ depositado a 225°C obtido a 300 K usando excitação em 647,1 nm.....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 6.47 – Diagrama mostrando as forças constantes entre as camadas do PbI₂.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 6.48 – Espectro Raman obtido com orientação original em diferentes polarizações das ondas incidentes e das ondas espalhadas.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 6.49 – Espectro Raman obtido com orientação a 45° da orientação original em diferentes polarizações das ondas incidentes e das ondas espalhadas.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 6.50 – Dependência do coeficiente de absorção vezes a energia $[(\alpha h\nu)^2]$ em função da energia, para duas diferentes temperaturas de deposição.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 6.51 – Resultados do experimento de PL realizado a temperatura ambiente para filmes depositados nas diferentes temperaturas.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 6.52 – Área integrada abaixo das curvas de PL em função da temperatura de deposição.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 6.53 – Curvas de PL de um filme depositado a 225°C (DMF_TE_3) com filtro de diferentes densidades ópticas. Os resultados experimentais são representados pelas curvas superiores em vermelho e os ajustes são representados pelas curvas inferiores em preto.....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 6.54 – Relação entre as áreas integradas sob os ajustes gaussianos das bandas: a) D e E_B (eixo y à esquerda) e b) G e E_B (eixo y à direita), em função da densidade óptica do filtro usado.....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 6.55 – Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para temperaturas de deposição entre 175°C e 250°C.....</i>	<i>144</i>
<i>Figura 6.56 – Logaritmo da corrente elétrica no escuro em função do inverso da temperatura da amostra para filmes depositados nas temperatura de a) 175°C, b)200°C, c)225°C e d) 250°C.....</i>	<i>145</i>

<i>Figura 6.57 – Energia de ativação em função da temperatura de deposição para os dois diferentes mecanismos de transporte elétrico.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 6.58 – Densidade de corrente em função do tempo após a aplicação do campo elétrico.....</i>	<i>148</i>
<i>Figura 6.59 – Densidade de corrente (nA/mm²) em função da tensão aplicada (volts) com filmes expostos aos raios-X (430 mR) e no escuro, depositados a a) 175°C, b) 200°C, c) 225°C e d) 250°C.....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 6.60 - Relação entre a densidade de corrente quando irradiado (J_I) e a densidade de corrente no escuro (J_E) em função do campo elétrico aplicado para filmes depositados nas quatro diferentes temperaturas de deposição.....</i>	<i>150</i>
<i>Figura 6.61 – Linearidade de resposta dos dispositivos quando irradiados na faixa de diagnóstico mamográfico (de 6 – 1450 mR), usando uma tensão de pico no tubo de 30 kVp e campo elétrico de 125 V/cm no dispositivo, para filmes depositados a a) 175°C, b) 200°C, c) 225°C e d) 250°C.....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 6.62 – Densidade de corrente em função do tempo de exposição para tensão e corrente no tubo respectivamente iguais a 30 kV e 400 mA.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 6.63 - Linearidade de resposta de um dispositivo construído com filme fino depositado a 250 °C, quando irradiado com raios-X com energia efetiva do feixe variando de 10 a 15 keV..</i>	<i>153</i>
<i>Figura 7.1 - Microscopia óptica de amostras preparadas usando evaporação de solvente em estufa em (a) e (b) 150 g/l (PbI₂ em DMF) evaporado durante 0,5 horas a 90°C. Para(b) foi usado o dobro do volume de solução usado em (a).....</i>	<i>156</i>
<i>Figura 7.2 – Material obtido por evaporação de solvente em condições ambiente. Concentração de solução igual a 40 g/l (PbI₂ em DMF) e com tempo de evaporação de 2 semanas.....</i>	<i>157</i>
<i>Figura 7.3 – MEV da superfície do filme de PbI₂ obtido por evaporação de solvente (DMF – 150 g/l). As imagens em a, b, c e d apresentam a superfície de um mesmo filme visto em diferentes escalas.....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 7.4 – MEV da lateral do filme obtido por evaporação de solvente em estufa a 90°C durante 0,5 horas e usando concentração igual a 150 g/l.....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 7.5 – Experimento de difração de raios-X para um filme fino de PbI₂ depositado por evaporação de solvente em estufa a 90°C usando DMF como solvente (C=150 g/l) e durante 0,5 horas.....</i>	<i>160</i>
<i>Figura 7.6 – Espectro Raman obtido com orientação original em diferentes polarizações das ondas incidentes e das ondas espalhadas.....</i>	<i>162</i>
<i>Figura 7.7 – Espectro Raman obtido com orientação a 45° da orientação original em diferentes polarizações das ondas incidentes e das ondas espalhadas.....</i>	<i>163</i>

<i>Figura 7.8 – PL para um filme de PbI_2 depositado por evaporação de solvente em estufa usando DMF. Em (a) foi usado filtro com densidade óptica 10 vezes maior que a densidade óptica em (b).....</i>	<i>164</i>
<i>Figura 7.9 – Relação entre as áreas sob os ajustes Gaussianos em função da densidade óptica para: G/E_B e D/E_B.....</i>	<i>165</i>
<i>Figura 7.10 – Transporte elétrico no escuro em função do campo elétrico aplicado nos terminais metálicos do filme fino produzido por evaporação de solvente em estufa.....</i>	<i>166</i>
<i>Figura 7.11 – Corrente transiente no escuro para filmes depositados por evaporação de solvente em estufa.....</i>	<i>168</i>
<i>Figura 7.12 – a) Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para filmes mantidos no escuro e sob exposição aos raios-X de 430 mR e b) densidade de corrente em função da exposição na faixa de diagnóstico mamográfico. Em ambos os experimentos uma tensão de pico no tubo de 30kV foi usada.....</i>	<i>169</i>

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades de alguns materiais semicondutores que podem ser usados como detector a temperatura ambiente.....35

Tabela 4.1 – Dados de difração de raios-X do pó de PbI_2 obtidos através do banco de dados do JCPDS (referência nº 07-0235).....51

Tabela 6.1 – Dados sobre os parâmetros adotados durante a deposição dos filmes para diferentes amostras. Na classificação: PF = primeiros filmes, TS = taxa de solução, CS= concentração de solução, DI = distância bico injetor-substrato, OR = original, TT = tratamento térmico, TE = temperatura de substrato.....86

Capítulo 1: Introdução

1.1 Objetivo do trabalho

O presente trabalho refere-se aos resultados obtidos e analisados durante o período de novembro de 2003 a outubro de 2007, como aluno no programa de doutorado em ciências na área de Física Aplicada à Medicina e Biologia no Departamento de Física e Matemática (DFM) da FFCLRP/USP, sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Mulato e trabalhando com física de materiais e dispositivos semicondutores. As pesquisas foram desenvolvidas no laboratório de Bio-sensores e Materiais (Sensormat), situado no DFM juntamente com a participação de outros pesquisadores que serão citados posteriormente.

O tema de pesquisa de doutoramento dá continuidade ao trabalho iniciado no mestrado, que consiste na obtenção de filmes finos de iodeto de chumbo (PbI_2) para serem usados como sensores de raios-X e devido a essa continuação do trabalho, já havia um estudo bibliográfico sobre o assunto.

Durante o período de mestrado foram depositados filmes de PbI_2 por *spray pyrolysis* e realizadas as respectivas caracterizações estruturais e eletrônicas. Esses filmes foram depositados a partir de solução aquosa sobre substrato de vidro em diferentes temperaturas (de 150°C a

270°C). O tempo total de deposição foi de 2,5 horas levando a uma espessura de aproximadamente 3 μm . Em adição foram investigadas as propriedades estruturais (Difração de raios-X e espalhamento Raman), eletrônicas (condutividade elétrica no escuro em função da temperatura) e da superfície (por AFM) obtidas com os filmes produzidos. Com o intuito de aumentar o tamanho dos grãos cristalinos após a deposição dos filmes, as amostras originais (como depositadas) foram submetidas a tratamento térmico a 350°C durante 3 horas em: i) atmosfera ambiente e ii) atmosfera controlada (N_2). No primeiro caso foi observada a influência do oxigênio como dopante da amostra. Obtivemos um valor de energia de ativação de aproximadamente 0,50 eV para filmes depositados a 200°C. Para outras temperaturas de deposição entre 150°C e 250°C foi obtido um mínimo e máximo de energia de ativação de 0,45 eV e 0,66 eV, respectivamente. As propriedades estruturais e eletrônicas foram devidamente discutidas e relacionadas com o método de deposição e tratamento térmico. No entanto, havia a necessidade de obtenção de filmes mais espessos e de testes quanto à fotocondutividade.

No início do doutorado foi realizado um aprofundamento no tema da pesquisa com a observância de artigos científicos, visto que existe uma série de peculiaridades intrínsecas do material, métodos de obtenção e aplicação do material final. Durante o período de doutorado, as atividades de pesquisa foram divididas em etapas descritas como: i) Complementação da pesquisa bibliográfica sobre o tema, ii) Projeto e construção de um novo sistema de deposição de filmes finos constando da usinagem e montagem dos componentes, iii) Obtenção dos filmes depositados por *spray pyrolysis* e evaporação de solvente em estufa, iv) Caracterização das propriedades estruturais, elétricas e ópticas dos filmes produzidos e v) Caracterização do dispositivo quando exposto aos raios-X.

O principal objetivo do trabalho é a utilização de técnicas alternativas de deposição de filmes finos, tal como as técnicas de *Spray Pyrolysis* e evaporação de solução em estufa, que são técnicas simples. Estas técnicas poderiam eventualmente levar à obtenção de filmes finos de PbI_2 com propriedades físicas comparáveis àquelas obtidas para filmes de PbI_2 depositado por outros métodos, os quais exigem um aparato experimental mais complexo e de maior custo de equipamentos e materiais. Na deposição buscamos obter um material com reduzida densidade de defeitos e alto grau de cristalinidade, com espessura em torno de 100 μm , baixa porosidade do filme, baixas correntes de fuga, alta resistividade elétrica e alta energia de ativação.

No capítulo 2 apresentaremos: i) a base da teoria de semicondutores fazendo diferenciação quanto aos materiais cristalinos e amorfos, ii) uma descrição dos processos de geração de raios-X, bem como os aspectos da construção do dispositivo detector de raios-X, iii) as propriedades físicas do PbI_2 , estrutura e formação de polítipos e iv) os mecanismos pelos quais ocorrem as correntes transientes.

No capítulo 3 descreveremos o funcionamento, a fabricação e montagem do sistema de deposição de filmes finos por *spray pyrolysis*, a qual se configura como a principal técnica usada neste trabalho.

No capítulo 4 apresentaremos os procedimentos e métodos experimentais adotados neste trabalho, com os seguintes temas: i) descrição dos materiais de partida adotados, ii) preparação das amostras, iii) preparação das soluções usadas, iv) tratamento térmico, v) caracterização estrutural dos filmes, vi) caracterização óptica dos filmes, vii) caracterização eletrônica dos filmes e viii) caracterização da fotocondutividade dos filmes quando expostos aos raios-X.

O capítulo 5 aborda os resultados obtidos com filmes depositados por *spray pyrolysis* usando água deionizada como solvente.

No capítulo 6 e 7 apresentaremos respectivamente os resultados obtidos com os filmes depositados por *spray pyrolysis* usando DMF como solvente e evaporação de solvente em estufa usando DMF como solvente. E por fim, o capítulo 8 foi destinado às conclusões deste trabalho.

O presente estudo foi conduzido com o intuito de aplicar este material, aqui produzido, na construção de detectores de raios-X usados na aquisição de imagens médicas digitais através do método direto de detecção. Alguns detectores de raios-X, os quais funcionam através do método indireto, já são comercializados e consolidados no mercado. Neste caso, os fótons de raios-X são absorvidos por um material cintilador e em seguida os fótons emitidos com energia na região do espectro visível são absorvidos através de fotodiodos e posteriormente os sinais elétricos são amplificados. A detecção através do método direto é tema de pesquisa acadêmica e existem apenas protótipos em fase de pesquisa. Neste caso, os fótons de raios-X são absorvidos pelo material fotocondutor e diretamente convertidos em sinal elétrico. A diferença entre os dois diferentes métodos de detecção está nos mecanismos de absorção e formação de cargas, sendo que as demais etapas de coleta, amplificação e processamento do sinal são as mesmas em ambos os casos. O método direto permite obter sinal elétrico comparável ao obtido através do método indireto, porém com menor dose de radiação. Neste sentido, o método direto possui a vantagem de

funcionar com uma menor dose e conseqüentemente administrando ao pacientes menores doses de radiação. No próximo capítulo discutiremos com maiores detalhes as diferenças entre os mecanismos de absorção entre os dois diferentes métodos.

O presente trabalho busca obter filmes finos policristalinos de PbI_2 com espessura maior que 30 μm , com reduzida densidade de defeitos, alta resistividade elétrica e baixa corrente de fuga, composição estequiométrica sem grandes variações, compacto e com baixa rugosidade superficial. Nestas condições, esperamos que o material possa ser usado na detecção de raios-X pelo método direto e à temperatura ambiente, com propriedades estruturais e eletrônicas comparáveis aos filmes de PbI_2 produzidos por outros métodos de deposição, os quais demandam maior tempo e custo de produção.

Capítulo 2: Materiais semicondutores, dispositivo detector e corrente transiente

2.1 Teoria de semicondutores

Alguns materiais semicondutores usados na fabricação de dispositivos eletrônicos apresentam-se na forma de sólidos cristalinos. Essa rede semicondutora cristalina tem por característica principal apresentar alto grau de periodicidade atômica, em um arranjo regular dos átomos ou íons que compõem a própria rede, dada pela translação repetitiva da célula unitária. A organização regular dos átomos ou íons ocorre de tal forma que minimiza a energia eletrostática total do conjunto. Devido a essa tendência de configuração em mínima energia, quando um material fundido é resfriado lentamente, os átomos ou íons procuram se localizar em posições de menor energia em um processo de cristalização. Um monocristal, usualmente chamado de *bulk* ou simplesmente de cristal, é um material que possui alto grau de periodicidade da célula unitária, ao longo de toda extensão do material e baixa dispersão quanto à sua direção de crescimento. Esses materiais têm dimensões de milímetros ou centímetros. A produção de monocristais envolve

muitas técnicas distintas. O uso de diferentes técnicas depende também da classe do material a ser crescido, o qual é caracterizado por suas propriedades físicas e químicas. No entanto, as duas técnicas mais conhecidas para depositar monocristais por fusão, são a de Bridgman e a de Czochralsky [1,2]. Também, monocristais são usualmente crescidos em solução com maior despendimento de tempo [1].

A regularidade ou periodicidade da rede cristalina pode ser classificada em ordens tanto de curto quanto de longo alcance como usualmente se faz [3]. As ordens de curto alcance são organizações ou disposições relativas às ligações químicas em cada átomo. Os materiais cristalinos podem apresentar diferentes politipos. Porém, para um mesmo politipo, a rede cristalina apresenta igualdade em número, comprimentos e ângulos das ligações químicas. Já as ordens de longo alcance são relativas à repetibilidade translacional da célula unitária em qualquer direção do espaço na rede cristalina.

Como os comprimentos das ligações são constantes num material cristalino, existe uma periodicidade de distribuição atômica no material. O potencial eletrostático devido aos átomos presentes na rede, aos quais os elétrons estão submetidos é dado também por uma função periódica, a qual acompanha a própria periodicidade da distribuição atômica no material. Devido à repetibilidade translacional da célula unitária na rede cristalina (ordens de longo alcance) podemos representar a função de onda dos elétrons ou buracos, a partir da qual podemos obter informações sobre a densidade de probabilidade de encontrar esses portadores de carga, como sendo uma onda plana multiplicada pelo próprio potencial eletrostático periódico dado pela periodicidade da distribuição atômica na rede cristalina (teorema de Bloch) [3]. Analisando a cristalinidade dos materiais como descrito anteriormente, podemos vincular uma dependência dos mecanismos de transporte elétrico com a qualidade cristalina ou estrutural da rede semicondutora. Neste sentido, dependendo das condições em que foi conduzido o crescimento do material sua estrutura pode variar apresentando outras configurações não cristalinas ou com menor grau de cristalinidade.

A interpretação dos mecanismos de transporte elétrico fazendo uso do teorema de Bloch é possível desde que o material esteja ausente de defeitos (baixa densidade de defeitos) e apresente alta periodicidade atômica. Em caso do material “cristalino” ter um alto grau de desarrumação ou apresentar defeitos de desordem atômica, a aplicação do teorema de Bloch passa a não ser mais possível devido à perda da ordem de longo alcance e neste caso, a função de onda do elétron ou buraco já não é como prevista no teorema de Bloch. Alguns defeitos estruturais que favorecem a

desordem atômica são: i) dopagem substitucional a qual afeta a composição do material e ocorre quando átomos de outros elementos, diferentes dos átomos que constituem o material da rede, ocupam posições substitucionais aleatoriamente. Essa dopagem pode ser intencional ou não intencional. ii) dopagem intersticial a qual ocorre quando átomos com dimensões menores que as ligações entre os átomos da rede ocupam posições nos espaços da rede, alterando assim o potencial local. iii) vacâncias ou lugares vazios deixando ligações incompletas (pendentes) ou *dangling bonds* o que provoca uma diminuição do número de coordenação com relação a um material cristalino com todas as ligações completas.

As estruturas de bandas de um material cristalino e amorfo, no gráfico da densidade de estados em função da energia, são comparadas na figura 2.1. A linha contínua em (a) representa um material cristalino, onde as bandas de valência e de condução são bem definidas. A linha pontilhada em (b) representa um material amorfo onde existe a presença de bandas alargadas para dentro da banda proibida ou cauda da banda (*band tails*), tanto para a banda de valência como para a de condução, que são devidas às ligações destorcidas e/ou enfraquecidas. Defeitos devido às ligações pendentes ou *dangling bonds* são responsáveis pelos estados localizados no *gap*, os quais consistem de possíveis estados de energia onde o elétron pode “transitar” dentro do *gap*, ou seja, estados onde é possível a localização do elétron [3].

Figura 2.1 - Diagrama da densidade de estados em função da energia representando a estrutura de bandas para: a) materiais cristalinos e b) materiais amorfos.

Dependendo da aplicação, é necessário que os materiais sejam produzidos em forma de filmes finos. Os diferentes processos de deposição ou fabricação dos filmes finos, bem como as variações nos parâmetros de deposição para uma mesma técnica podem levar a diferentes estruturas do material final. Essas diferentes estruturas variam desde um material amorfo até materiais com alto grau de periodicidade atômica (*cristalino*). Com isso, entre ambos os extremos ocorrem variações na densidade de estados permitidos aos elétrons. A perda da periodicidade atômica no material, por exemplo, pode criar possíveis estados na faixa de *gap* onde exista probabilidade de encontrar um elétron. Fatores como a temperatura em que os filmes estão sendo crescidos, bem como a taxa de variação da temperatura quando da formação da rede, influenciam na formação das ligações químicas do material. Por exemplo, na formação do vidro a sua densidade pode ter variações consideráveis em função da taxa de resfriamento durante a sua produção e neste caso a formação do vidro (amorfo) ocorre devido à alta taxa de resfriamento. Isso ocorre devido à variação do tempo de acomodação dos átomos na rede com diferenciação quanto as suas distâncias interatômicas.

Em materiais semicondutores, os mecanismos de aprisionamento e recombinação de portadores de carga estão relacionados com a eficiência ou com o bom funcionamento do dispositivo construído com tais materiais. No caso dos materiais semicondutores usados como sensores de radiação alguns autores consideram que parte dos portadores de carga gerados quando da exposição à radiação são capturados por centros de alta probabilidade de localização de portadores. Posteriormente esses portadores podem se recombinarem. Tendo em vista que em tais dispositivos a eficiência do detector é diretamente proporcional a coleta dos portadores de carga gerados e que defeitos estruturais podem diminuir a eficiência na coleta, podemos concluir que a estrutura cristalina é também responsável pela eficiência do dispositivo detector. Devido a esse fato, materiais como o germânio (Ge) e o silício (Si) na forma cristalina são bons candidatos no uso com sensores de raios-X, pois apresentam excelente transporte e coleta de portadores de carga quando resfriados [4]. Porém estes materiais possuem inconveniências que serão posteriormente discutidas com maiores detalhes.

2.2 Detecção de raios-X

Antes de iniciar as discussões sobre as peculiaridades do dispositivo detector de raios-X, vamos discutir alguns aspectos sobre mecanismos de produção de raios-X e sobre o espectro de radiação produzido.

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, o qual em 1901 recebeu o primeiro Prêmio Nobel de física por essa descoberta. Desde o início da descoberta, os raios-X se tornaram um artifício indispensável na obtenção de diagnósticos médicos por imagem. Posteriormente, tornaram-se importante ferramenta na pesquisa atômica, através do estudo do espalhamento e absorção de raios-X por átomos.

2.2.1 Produção de raios-X

Os tubos de raios-X foram planejados de tal forma que um grande número de elétrons seja produzido e acelerado até adquirir alta energia cinética para se chocar com um alvo sólido. O feixe de elétrons é gerado por emissão termiônica num filamento aquecido. No tubo de raios-X, a energia cinética dos elétrons depende da diferença de potencial usada para acelerar os elétrons, estabelecida entre o catodo e o anodo. Os elétrons que atingem o alvo (anodo) transferem suas energias cinéticas para os átomos do material. Essas interações se restringem à superfície do anodo. Com a interação, a energia cinética dos elétrons é convertida em energia térmica e em energia eletromagnética (emissão de radiação), satisfazendo o princípio da conservação da energia. A produção de raios-X pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, dependendo do tipo de interação entre os elétrons e o anodo [5,6]:

i) raios-X por frenamento (Bremsstrahlung), o qual envolve um elétron passando próximo a um núcleo do átomo do anodo. A atração entre o elétron carregado negativamente e o núcleo carregado positivamente faz com que esse elétron seja desviado de sua trajetória inicial e perca parte de sua energia cinética. Essa diferença de energia é emitida sob forma de raios-X, conhecida como radiação de frenamento ou de Bremsstrahlung. A energia dos raios-X emitido pode variar e depende da distância entre o elétron desviado até o núcleo do átomo do anodo. Isso faz com que a emissão se dê em uma ampla faixa de energia ou num espectro largo.

ii) raios-X característico, o qual envolve a colisão entre o elétron incidente e um elétron ligado ao átomo no material do anodo. Neste caso o elétron incidente transfere sua energia cinética ao elétron ligado, o qual é ejetado de sua órbita deixando um buraco (lacuna). O buraco é imediatamente ocupado com a transição de um elétron proveniente de uma órbita mais externa. Essa transição implica na diminuição da energia potencial do elétron, sendo que o excesso de energia é emitido sob a forma de raios-X. Esse processo pode ocorrer em uma única transição numa dada energia bem definida ou em transições múltiplas em energias menores e também bem definidas. Os níveis de energia dos elétrons de cada átomo são exclusivos para cada elemento, deste modo às transições também são exclusivas e características de cada elemento (material). Daí a proveniência do nome raios-X característico.

O fato de elementos químicos emitirem radiação em comprimentos de onda bem definidos e exclusivos, tornou-se atrativo na determinação da constituição atômica de materiais na sua identificação e análise estequiométrica. A técnica de EDS consiste em detectar a radiação emitida pelos átomos de uma dada amostra e identificar a sua composição e estequiometria. Neste caso, o processo é similar ao processo de geração de raios-X, com a amostra atuando como anodo.

A geração de raios-X com uma dada energia depende do uso de anodos específicos e uso de filtros de atenuação adotados com o intuito de remover parte do espectro de raios-X indesejado no espectro de bremsstrahlung, tanto em baixas como em altas energias.

Os espectros de raios-X característicos do molibdênio (Mo), rutênio (Ru), ródio (Rh), paládio (Pd), prata (Ag) e cádmio (Cd) são usados na faixa de diagnóstico mamográfico [5]. No entanto, dentre os elementos citados o molibdênio e o ródio são responsáveis pelos maiores valores de intensidade de raios-X característicos. As duas principais linhas de emissão do molibdênio possuem energias em 17,5 keV e 19,6 keV, correspondentes às linhas k_{α} e k_{β} . Para o ródio essas duas linhas possuem energias em 20,2 keV e 22,7keV. O processo de geração de raios-X característico e de bremsstrahlung para um anodo de molibdênio está representado na figura 2.2. Os gráficos situados à direita da figura foram obtidos usando tensão no tubo de 26 kV.

Figura 2.2 – Processo de geração de raios-X para um anodo de molibdênio (Mo). A figura foi extraída e adaptada da referência [5].

2.2.2 O dispositivo detector de raios-X

O uso de materiais semicondutores como detectores de radiação passou a ter maior importância durante a segunda guerra mundial para uso bélico, com operação na região espectral de infravermelho. Inicialmente as pesquisas concentraram-se principalmente no uso de semicondutores cristalinos, mas posteriormente, já no final dos anos 60 os semicondutores amorfos também começaram a receber atenção por parte dos pesquisadores. Após houve crescente interesse pelo desenvolvimento de células solares, *lasers* e *displays*. Parte dos trabalhos publicados na área de semicondutores está voltada para a construção de detectores de radiação ionizante. Esses avanços tecnológicos na área de dispositivos semicondutores se referem à interação da radiação com a matéria e sua detecção. Muitos detectores de radiação nuclear são tradicionalmente construídos com a utilização de germânio (Ge) ou silício (Si), devido ao fato de que estes materiais apresentam excelente transporte e coleta de portadores de cargas quando resfriados a baixas temperaturas. Isso implica numa baixa perda da informação (sinal elétrico) adquirida quando da exposição do material a radiação. O principal fator responsável e que determina a eficiência na coleta de cargas são os mecanismos de aprisionamento e recombinação

de portadores no material semicondutor. Os detectores construídos a partir de matriz de *Ge* ou *Si* necessitam de serem operados a baixas temperaturas para reduzir as correntes de fuga que são induzidas termicamente. No entanto, os mecanismos de refrigeração do detector tornam a produção do dispositivo tecnicamente cara e difícil. Há também dificuldade operacional quando se necessita de detectores móveis principalmente quando experimentos não são realizados nos laboratórios, o que inviabiliza a produção dos detectores em larga escala nas linhas industriais.

Os detectores nucleares baseados na utilização de materiais cintiladores como $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ phosphor (AGFA MR) necessitam de mecanismos que amplifiquem o sinal elétrico, tais como o uso de fotomultiplicadora e fotodiodos. Neste caso a detecção se faz através do método chamado de indireto. As configurações eletrônicas modernas necessitam de dispositivos cada vez menores ou que ocupem o mínimo espaço físico possível. O uso de aparatos para resfriamento ou de multiplicação do sinal elétrico são uma limitação considerável na construção de dispositivos miniaturizados. Uma alternativa que poderia eventualmente contornar esse problema é a utilização de materiais que tenham larga banda proibida (*gap*). A utilização de materiais de *gap* largo permite que estes sejam usados à temperatura ambiente, pois apresentam baixas corrente de fuga ou corrente no escuro (*Dark Current*) e consequentemente não necessitam de resfriamento. Neste caso, os fótons são diretamente convertidos em cargas elétricas, o que caracteriza o método direto de detecção. Resumidamente, o método de conversão direta na detecção de radiações ionizantes está baseado na transformação da energia dos fótons em par elétron-buraco quando da incidência de radiação sobre um material semicondutor. Essas cargas livres migram em direções opostas por influência de um campo elétrico externo aplicado aos eletrodos planos e metálicos do detector situados acima e abaixo do material semicondutor. Materiais com alto número atômico (*Z*) e alta densidade são notavelmente melhores detectores devido à dependência da seção de choque com o número atômico e com a densidade do material [7]. A dependência da seção de choque com o número atômico *Z* faz com que os pesquisadores procurem compostos moleculares em que pelo menos um dos átomos que o compõe seja de alto valor de *Z*. Isso proporciona uma eficiência considerável no processo de absorção fotoelétrica. A escolha do material para uma determinada aplicação depende do coeficiente de absorção do material na faixa de energia de interesse. Se na faixa de energia em que pretendemos usar o dispositivo o material apresentar alto coeficiente de absorção, isso garante que os fótons serão absorvidos numa menor espessura do material. O método direto de detecção de radiação se

mostra mais eficiente na coleta das cargas por apresentar menor difusividade de cargas na direção lateral do material com a aplicação de um campo elétrico na direção da radiação incidente. É importante notar que a coleta de cargas nesses materiais semicondutores, além de ser proporcional a exposição à radiação (número de fótons) é diretamente proporcional a mobilidade dos portadores bem como ao tempo de vida destes portadores de carga. A escolha do material depende da aplicação do detector e de todos os parâmetros citados anteriormente. Dentre os materiais semicondutores que possuem *gap* largo e maiores números atômicos podemos citar o PbI_2 [8], HgI_2 [9], TlBr [10], CdTe [11], CdZnTe [12,13], GaAs [12] como sendo os principais materiais relatados em trabalhos publicados pela comunidade científica da área de pesquisa. Todos estes materiais citados apresentam a vantagem de poder operar à temperatura ambiente.

Fatores que serão posteriormente discutidos nos levaram a estudar a aplicação do PbI_2 produzido por *spray pyrolysis* para serem usados como sensores de radiação. As principais metas estabelecidas neste trabalho são a obtenção de filmes finos de PbI_2 , a realização das caracterizações estrutural, óptica, eletrônica e fotocondutiva quando expostos aos raios-X, visando o futuro uso deste material na construção de detectores de radiação por conversão direta para aplicação em imagens médicas digitais. A linha de pesquisa propõe que os filmes finos aqui produzidos por *spray pyrolysis* possam ser aplicados como detector plano (Active Matrix Flat Panel Imaging – AMFPI's), caso o material apresente propriedades fotocondutivas satisfatórias [14].

Esses dispositivos são eficientes na conversão de fótons de alta energia em sinais elétricos que serão convertidos em imagens digitais dinâmicas (em tempo real) e estáticas. O uso de material semicondutor geralmente produz alto sinal elétrico em comparação com detectores de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ phosphor (AGFA MR). Alguns pesquisadores construíram protótipos de dispositivos detectores de raios-X, para fins acadêmicos apenas, a partir de filmes finos de PbI_2 depositados por evaporação térmica [15]. Os protótipos desenvolvidos por esses pesquisadores apresentaram alto sinal elétrico e mostraram-se promissores em aplicações como fluoroscopia com taxa de 30 imagens por segundo com a administração de baixas doses. Estes mediram a resposta de filmes de PbI_2 em exposição aos raios-X na faixa de diagnóstico mamográfico e comparada com a resposta de detectores de alta resolução de phosphor, os resultados mostraram que a intensidade do sinal utilizando detectores de PbI_2 é 15 vezes superior à resposta obtida com o Phosphor [15,16].

A conversão direta dos raios-X que atravessam o paciente em sinais elétricos necessários ao processamento das imagens, sejam essas estáticas ou dinâmicas, necessita de quatro componentes essenciais, que são [17]:

i) *Elemento conversor de raios-X* o qual converta a energia dos fótons de raios-X em par elétron-buraco. As cargas positivas e negativas (pares) são geradas proporcionalmente ao nível de exposição aos raios-X. Ao se aplicar uma alta voltagem no material semicondutor as cargas geradas são deslocadas no campo elétrico como uma corrente fotoelétrica e coletados por meio de vários elementos detectores ou eletrodos de área.

ii) *Elemento detector do sinal elétrico* o qual faz a detecção do sinal elétrico em elementos de área (píxeis) do painel. As dimensões de cada píxel dependem da resolução espacial necessária para cada aplicação. Para aplicações em radiografias digitais precisamos de píxeis com área máxima da ordem de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Portanto para um protótipo de dispositivo de $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ serão necessários em torno de 250.000 píxeis situados em um substrato de vidro. Caso a aplicação seja em mamografia precisamos de píxeis com área da ordem de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Cada elemento detector é constituído de um transistor de filme fino (TFT) e um capacitor. Enquanto o elemento conversor de raios-X é exposto, as cargas são armazenadas no capacitor. Um processador de sinais de alta velocidade ativa os TFT's e então é feita a leitura da carga acumulada no capacitor durante a exposição como um sinal elétrico [18].

iii) *Processador de sinal de alta velocidade* o qual ativa um sinal seqüencialmente endereçado aos TFT's proveniente de uma determinada região espacial ou linhas de píxeis. O sinal de resposta proveniente de cada píxel é amplificado por meio de um amplificador operacional e enviado para um conversor analógico digital.

iv) *Unidade de transferência de imagens digitais* a qual é responsável pela análise inerente de cada sinal elétrico em um sinal digital, e por transferir as imagens digitais para um computador.

A tecnologia empregada na construção do (AMFPI) é de interesse clínico por apresentar fatores tais como a leitura do sinal de saída em tempo real para imagens com aproximadamente 30 fps (frames per second) [19] e a expansão do sistema em grandes áreas comparável com as dimensões do corpo humano (aproximadamente $20 \times 40 \text{ cm}^2$ contendo 2000×3000 píxeis) [20].

A figura 2.3 apresenta o esquema em corte do protótipo de dispositivo detector de raios-X para aplicações médicas, mostrando o elemento conversor de raios-X (iodeto de chumbo) com

quatro píxeis enfileirados e a matriz de endereçamento que inclui os capacitores, os transistores de filme fino e os amplificadores de sinal. A parte superior do dispositivo é recoberta por um eletrodo metálico, que pode ser de diferentes materiais dependendo do semicondutor usado no dispositivo. O intuito é obter um contato ôhmico entre o eletrodo superior e o material semicondutor. No caso do PbI_2 usa-se o paládio ou grafite como eletrodo [21]. Para o eletrodo inferior (*gate*), recomenda-se o uso de indium tin oxide (ITO). A figura 2.3 mostra o detalhe em corte do dispositivo plano detector de raios-X.

Figura 2.3 - Esquema em corte de um painel plano detector de raios-X para ser usado na aquisição de radiografias digitais.

2.2.3 O iodeto de chumbo (PbI_2)

Antes de apresentar as propriedades do PbI_2 , vamos fazer uma breve comparação entre os principais materiais semicondutores de *gap* largo. O iodeto de mercúrio (HgI_2) na fase alfa apresenta alto valor de número atômico Z e um *gap* largo ($Z_{\text{I}}=53$, $Z_{\text{Hg}}=80$ e $E_g=2,1$ eV), sendo promissor na construção dos detectores e espectrômetros de radiação ionizante, podendo operar na faixa de energia de aproximadamente 1keV a 1MeV [22]. Os materiais monocristalinos e policristalinos de HgI_2 na sua fase alfa são vermelhos com estrutura cristalina tetragonal [22]. Cronologicamente, houve grande interesse no desenvolvimento desse material na década de 70 e com atenção apenas no desenvolvimento de monocristais com maior grau de purificação. Alguns poucos trabalhos citam o desenvolvimento do material em forma de filmes finos. Devido a sua

instabilidade estrutural (transição de fase), o HgI_2 é menos atrativo, se comparado aos demais materiais de *gap* largo, na fabricação de detectores de radiação. Em contrapartida, o PbI_2 e o TlBr possuem estabilidade estrutural (ausência de transição de fase entre a temperatura ambiente e seu ponto de fusão) e baixa pressão de vapor [23]. A pressão de vapor do PbI_2 a temperatura ambiente, se comparada à pressão de vapor do HgI_2 possui baixo valor. A pressão de vapor do PbI_2 é de aproximadamente 10^{-1} Torr em seu ponto de fusão, como podemos observar na figura 2.4. A pressão de vapor do HgI_2 a temperatura de 110°C é equivalente à pressão de vapor do PbI_2 na temperatura de fusão (402°C), tornando este último estruturalmente mais estável e com potencial aplicação na construção de dispositivos eletrônicos.

Figura 2.4 – Pressão de vapor do PbI_2 em função da temperatura [24].

O TlBr ($Z_{\text{Tl}}=81$, $Z_{\text{Br}}=35$ e $E_g=2,7$ eV) tem estrutura cristalina cúbica e assim como o PbI_2 , não possui transição de fase entre o ponto de fusão e a temperatura ambiente. Apresenta alto número atômico, *gap* de 2,7 eV, alta densidade ($7,6 \text{ g/cm}^3$) e resistividade elétrica do monocrystal da ordem de 10^{11} ohms-cm [25]. Essas características o tornam promissor para aplicações como sensor de radiação a temperatura ambiente com baixo ruído e com um alto poder de frenamento para fótons de altas energias. Grande parte dos trabalhos publicados sobre o TlBr são relativos a produção de monocristais. É importante salientar que ambos os materiais (PbI_2 e TlBr) necessitam de cuidados especiais na sua manipulação, pois são materiais altamente tóxicos. Esses três materiais de *gap* largo fazem parte de uma classe de materiais semicondutores os quais são candidatos na construção de detectores por conversão direta, usados a temperatura ambiente [26].

No entanto, neste trabalho foi estudado apenas o PbI_2 sendo que os outros dois materiais são tema de pesquisa de outros integrantes do grupo *Sensormat*. As principais razões da escolha do PbI_2 para compor este estudo são a maior facilidade de obtenção do pó deste material no laboratório e a necessidade de restringir os estudos para um único material visto que havia muitas caracterizações a serem feitas na deposição dos filmes.

O PbI_2 apresenta propriedades tais como ponto de fusão igual a 402°C , constante dielétrica igual a 21, densidade igual a $6,2 \text{ g/cm}^3$, resistividade elétrica do monocristal da ordem de 10^{13} ohms-cm [27,28], banda proibida ou *gap* de 2,34 eV à temperatura de 300K medido por absorção óptica [29], eficiência quântica elevada, baixo ruído, baixa corrente de fuga [30,32,33]. Grande parte dos trabalhos publicados que citam o desenvolvimento do PbI_2 como detector, descrevem a produção de monocristais produzidos basicamente por técnicas que envolvem a purificação do material como etapa que antecede a deposição em forma de monocristais. A purificação e o crescimento são realizados principalmente por refinamento zonal e pela técnica de Bridgman, respectivamente [31]. Outros trabalhos publicados citam o crescimento do PbI_2 pelas técnicas de zona fluente, solução, gel e fase vapor. A utilização do PbI_2 na fabricação de detectores de raios-X para diagnóstico médico necessita de grandes áreas de deposição necessárias ao diagnóstico. Esse fator implica na construção do dispositivo na forma de filme fino. Nesse sentido, acentuou-se o desenvolvimento do PbI_2 policristalino em forma de filme fino e usando técnicas alternativas de deposição tais como por evaporação térmica (ET) [15] e *spray pyrolysis* (SP) [34].

A tabela abaixo apresenta algumas das principais propriedades físicas de alguns materiais semicondutores cotados como candidatos no uso como detectores de radiação, inclusive o PbI_2 , na qual W representa a energia de ionização do material. Note que o PbI_2 apresenta uma maior resistividade elétrica do cristal (monocristal), sendo que essa resistividade diminui com o aumento da policristalinidade, com a dopagem e com a presença de defeitos na rede cristalina. Esses tópicos serão posteriormente melhor discutidos.

Tabela 2.1 – Propriedades de alguns materiais semicondutores que podem ser usados como detector a temperatura ambiente [36,37].

Material Semicondutor	Número atômico (Z)	Densidade (g/cm ³)	Banda Proibida (eV)	W (eV/e-b)	Resistividade (Ω.cm)
PbI ₂	82 e 53	6,2	2,3	4,9	10 ¹³
HgI ₂	80 e 53	6,4	2,13	4,2	10 ¹²
TlBr	81 e 35	7,6	2,7	6,5	10 ¹¹
CdTe	48 e 52	6,1	1,5	4,4	10 ⁹
CdZnTe	48, 30 e 52	6,1	1,7	4,7	10 ¹¹

O PbI₂ ($Z_I=53$, $Z_{Pb}=82$ e $E_g=2,3$ eV) possui estrutura cristalina lamelar hexagonal, em camadas de Pb e I em planos perpendiculares ao eixo cristalográfico c , similar a estrutura do iodeto de cádmio. No cristal de PbI₂, as ligações entre os átomos das cadeias são iônicas e as forças de interação entre as camadas são fracas (interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo), as quais possibilitam diferentes deslocamentos entre as camadas resultando numa diversidade de politipos e uma fácil clivagem em planos perpendiculares ao eixo c . A representação da estrutura hexagonal com agrupamento compacto é apresentada na figura 2.5. Na estrutura, a célula unitária possui $a = b$, com ângulo de 120° e o eixo c é perpendicular ao plano formado entre a e b . Cada átomo de chumbo é rodeado por quatro átomos de iodo, os quais se localizam nos vértices do tetraedro da célula unitária [38].

Figura 2.5 – Representação da estrutura hexagonal com agrupamento compacto. A célula unitária (em vermelho) possui $a = b$, com ângulo de 120°. O eixo c é perpendicular ao plano formado entre a e b .

Alguns principais politipos como 2H, 4H, 6H, 8H, 10H, 14H, 22H, 26H, 12R e 18R são reportados. Na nomenclatura, as letras H e R indicam politipos com estrutura hexagonal e romboédrica, respectivamente e os números são referentes ao número de camadas de iodo por célula unitária. Deste modo, os politipos 2H e 4H apresentam duas e quatro camadas de iodo por célula unitária, respectivamente. Os três politipos mais estáveis e também mais frequentemente observados são 2H, 4H e 12R. Em geral, cristais de PbI_2 original (como crescido) é formado pelo politipo 2H e este a temperatura de aproximadamente 150°C experimenta uma transição irreversível para o politipo 4H [39]. Outro fator que favorece o deslocamento das camadas e conseqüentemente a formação de politipos, sem no entanto mudar a estrutura hexagonal do material, é a presença de defeitos e/ou impurezas na rede cristalina. A base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) referência nº 07-0235, apresenta constantes $a = 4.557\text{\AA}$ e $c = 6.979\text{\AA}$. Esse valor de constante c é para o politipo 2H, sendo que para o 4H, essa distância é aproximadamente o dobro.

A estrutura dos politipos 2H e 4H pertencem aos grupos espaciais D_{3d}^3 (simetria: $P3mm1$) e C_{6v}^4 (simetria: $P6_3mc$), respectivamente. As nomenclaturas apresentadas são explicadas em P.W. Atkins [40]. A representação da estrutura idealizada e parâmetros de rede dos politipos 2H e 4H são apresentados na figura 2.6 (a) e (b), respectivamente.

Figura 2.6 – Representação da estrutura idealizada e parâmetros de rede dos dois politipos mais estáveis do PbI_2 : a) politipo 2H ; b) politipo 4H. (Figura adaptada de E. Flahaut et. al. [41]).

A investigação da estrutura, em vista da formação de politipos é principalmente realizada através das técnicas de fotoluminescência, espectroscopia Raman e difração de raios-X.

2.3 Corrente transiente no escuro

Existem alguns mecanismos que podem transferir elétrons da banda de valência para a banda de condução. O processo mais comum é a transição térmica [42], pela qual elétrons saem do último nível ocupado da banda de valência e transitam para o primeiro nível desocupado da banda de condução. Quando esse processo ocorre há a criação de um par elétron-buraco. Pares elétron-buraco também podem ser criados em outros processos, como por exemplo, por absorção óptica [43]. Seja qual for o mecanismo de criação de par elétron-buraco, além de termos uma taxa de geração de pares temos também uma taxa de recombinação de elétrons e buracos simultaneamente num processo dinâmico. Neste trabalho o estudo dos mecanismos de geração e recombinação de portadores de carga na estrutura cristalina do PbI_2 , consistiu na observação da corrente transiente induzida na amostra semicondutora com a geração de portadores de carga devido à aplicação de um campo elétrico externo. Com base neste estudo conseguimos explorar as propriedades semicondutoras assim como as concentrações de portadores nas bandas e aprisionados por centros de defeitos.

Nos materiais semicondutores, os portadores livres podem ser capturados pelas armadilhas de elétrons ou de buracos presentes na estrutura. Devido a isso, aumenta-se a ocupação dos centros de aprisionamento em relação à condição de equilíbrio na ausência de geração de portadores. No caso do PbI_2 , artigos da área citam que a presença de íons Pb^+ e Pb^{2+} na estrutura, podem funcionar como centros de aprisionamento de elétrons na rede cristalina [44]. Neste sentido, existe uma alta probabilidade de localização do elétron nestes centros de aprisionamento, fazendo com que os buracos sejam portadores majoritários. De fato, experimentos de transporte elétrico mostraram que os filmes finos policristalinos de PbI_2 são do tipo *p* [45]. Estes filmes finos foram crescidos por evaporação térmica e apresentaram mobilidade de buracos (μ_b) a temperatura ambiente variando entre $2,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $1,5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, em função da espessura entre 20 μm e 100 μm [45]. A figura 2.7 nos mostra esquematicamente dois níveis de energia no intervalo de energia proibida, sendo um nível de aprisionamento e outro de recombinação e a representação das respectivas transições consideradas. Na figura, E_t corresponde ao nível de energia de armadilhamento e as bandas de energias de condução e

valências são representadas respectivamente por E_c e E_v . As siglas W_t e W_{ri} representam respectivamente as probabilidades de elétrons armadilhados serem liberados para a banda de condução e elétrons livres na banda de condução se recombinarem em níveis de recombinação.

Figura 2.7 – Diagrama de níveis de energia de um material semiconductor mostrando os níveis de energia de aprisionamento e recombinação de portadores, bem como as respectivas transições desses portadores. (N_t e N_c representam respectivamente as densidades de elétrons armadilhados e livres na banda de condução).

Quando da aplicação do campo elétrico, ocorre o aumento significativo da corrente elétrica até um valor máximo. A partir daí inicia-se a diminuição da corrente elétrica, variando em função do tempo após a aplicação desse campo. A corrente transiente é fortemente influenciada pela recombinação de portadores livres com os centros de recombinação, seguido de uma componente mais lenta devido à reemissão dos portadores aprisionados. Essa corrente transiente diminui exponencialmente com o tempo após a aplicação do campo elétrico.

A corrente elétrica (I) que flui através do dispositivo é devida ao excesso de portadores livres tanto na banda de condução quanto na banda de valência, e aparece quando da aplicação de um campo elétrico constante E entre os contatos elétricos da amostra. Neste caso, não temos nenhuma contribuição na corrente devido a portadores opticamente gerados, isto é as amostras são mantidas no escuro. Essa corrente elétrica quando da aplicação de campo elétrico, pode ser descrita em termos das densidades de portadores e das respectivas mobilidades dos elétrons e buracos, bem como em função das dimensões do dispositivo. A expressão que nos fornece a corrente elétrica (I) é mostrada na equação (2-1),

$$I = (\mu_n n + \mu_p p) qEA \quad (2-1)$$

onde μ_n e μ_p são respectivamente as mobilidades de elétrons e buracos, q é a carga do elétron, A é a área de seção transversal do dispositivo, n e p são respectivamente as densidades de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência.

Alguns autores sugerem que parte dos elétrons é aprisionada por defeitos presentes no material [45]. Neste sentido, a dinâmica de aprisionamento e liberação de elétrons, bem como as recombinações desses elétrons poderiam eventualmente explicar as correntes transientes observadas. Com o intuito de quantificar e estudar a dinâmica dos portadores de carga na estrutura policristalina do PbI_2 , adotamos um modelo simplificado que considera a presença de apenas um nível de aprisionamento de elétrons, com energia E_t e densidade N_t . Neste caso considera-se que todos os outros defeitos atuam como centros de recombinação ou não contribuem para o aprisionamento de elétrons. Neste modelo é considerado apenas um nível de recombinação de portadores, reunindo o efeito de todos os centros de recombinação em um único tempo efetivo de recombinação (τ_R).

Quando da aplicação do campo elétrico, parte dos elétrons é aprisionada. Em seguida, esses elétrons são liberados num processo probabilístico, proporcional à densidade de portadores aprisionados e que pode ser descrito através da equação (2-2).

$$\frac{dN_T(t)}{dt} = -\omega_T N_T(t) \quad (2-2)$$

Onde N_T representa a densidade de elétrons aprisionados em função do tempo e ω_T é a frequência de liberação dos portadores aprisionados, a qual é interpretada como a probabilidade de liberação dos portadores. A densidade de elétrons aprisionados em função do tempo é dado por:

$$N_T(t) = N_{0T} e^{-\omega_T t} \quad (2-3)$$

onde N_{0T} é a densidade de elétrons aprisionados em $t=0$.

A variação da densidade de elétrons livres na banda de condução ocorre devido à recombinação destes com os centros de recombinação e devido a liberação dos elétrons aprisionados por centros de aprisionamento. Essa função é dada por:

$$\frac{dN_C(t)}{dt} = \omega_T N_T(t) - \omega_C N_C(t) \quad (2-4)$$

onde $N_C(t)$ e ω_C são respectivamente a densidade de elétrons na banda de condução em função do tempo e a frequência de recombinação dos elétrons. Substituindo a equação (2-3) na equação (2-4) e juntando os termos que possuem $N_C(t)$ em um mesmo membro da equação temos:

$$\frac{dN_C(t)}{dt} + \omega_C N_C(t) = \omega_T N_{0T} \exp(-\omega_T t) \quad (2-5)$$

Multiplicando os dois membros da equação (2-5) por $\exp(\omega_C t)$ obtemos:

$$\exp(\omega_C t) \frac{dN_C(t)}{dt} + \omega_C N_C(t) \exp(\omega_C t) = \omega_T N_{0T} \exp(\omega_C - \omega_T)t \quad (2-6)$$

No primeiro membro da equação (2-6), os dois termos representam a derivada temporal de duas funções. Deste modo podemos escrever essa equação da seguinte forma:

$$\frac{d}{dt}(N_C \exp(\omega_C t)) = \omega_T N_{0T} \exp(\omega_C - \omega_T)t \quad (2-7)$$

Integrando ambos os membros da equação (2-7), chegamos à seguinte expressão:

$$N_C(t) \exp(\omega_C t) = \frac{\omega_T N_{0T} \exp(\omega_C - \omega_T)t}{\omega_C - \omega_T} + C \quad (2-8)$$

Onde C é a constante de integração. Isolando $N_C(t)$ na equação (2-8) temos:

$$N_C(t) = \left(\frac{\omega_T}{\omega_C - \omega_T} \right) N_{0T} \exp(-\omega_T t) + C \exp(-\omega_C t) \quad (2-9)$$

No instante inicial ($t=0$) a densidade de elétrons na banda de condução ($N_C(t)$) é igual à densidade inicial de elétrons na banda de condução (N_{0C}). Aplicando essa condição de contorno conseguimos achar o valor da constante de integração C a qual aparece na equação (2-9). A constante C é dada por:

$$C = N_{0C} - \left(\frac{\omega_T}{\omega_C - \omega_T} \right) N_{0T} \quad (2-10)$$

Substituindo (2-10) em (2-9) temos:

$$N_C(t) = \left(\frac{\omega_T}{\omega_C - \omega_T} \right) N_{0T} \exp(-\omega_T t) + \left[N_{0C} - \left(\frac{\omega_T}{\omega_C - \omega_T} \right) N_{0T} \right] \exp(-\omega_C t) \quad (2-11)$$

A equação (2-11) nos fornece a dependência temporal da densidade de elétrons na banda de condução. Supondo que a corrente é dominada por portadores majoritários e que a dinâmica dos elétrons na banda de condução seja responsável pelo transiente observado, podemos escrever a corrente como:

$$I(t) = q\mu EA \left\{ \left(\frac{\omega_T}{\omega_C - \omega_T} \right) N_{0T} \exp(-\omega_T t) + \left[N_{0C} - \left(\frac{\omega_T}{\omega_C - \omega_T} \right) N_{0T} \right] \exp(-\omega_C t) \right\} \quad (2-12)$$

onde μ é a mobilidade dos portadores, E é o campo elétrico aplicado e A é a área de seção transversal do dispositivo.

Assim, os resultados de corrente transiente obtidos experimentalmente puderiam ser ajustados com uma função de decaimento exponencial duplo por conveniência da (2-12). O ajuste é representado matematicamente através a seguinte equação:

$$Y(t) = Y_0 + A_1 \exp(-\omega_1 t) + A_2 \exp(-\omega_2 t) \quad (2-13)$$

onde $\omega_1 = \omega_t$ e $\omega_2 = \omega_C$. Comparando com a equação (2-12) obtida através do modelo adotado podemos escrever os parâmetros A_1 e A_2 respectivamente como:

$$A_1 = \mu A E q Z N_{0T} \quad (2-14)$$

$$A_2 = (N_{0C} - Z N_{0T}) \mu A E q \quad (2-14)$$

onde

$$Z = \left(\frac{\omega_t}{\omega_C - \omega_t} \right) \quad (2-15)$$

Através desses parâmetros podemos determinar a relação entre as densidades iniciais de portadores livres (N_{0C}) e armadilhados (N_{0T}), conforme mostra a equação abaixo.

$$\frac{N_{0C}}{N_{0T}} = \left(\frac{\omega_t}{\omega_C - \omega_t} \right) \left(\frac{A_1 + A_2}{A_1} \right) \quad (2-16)$$

Os valores de densidade inicial de portadores armadilhados nos fornecem uma estimativa da densidade de armadilhas no material.

Através do estudo dos mecanismos de corrente transiente e por meio da descrição mostrada anteriormente, os dispositivos fabricados a partir dos filmes finos podem ser usados para a aquisição das medidas de corrente transiente. Com a obtenção destes resultados foi possível estimar a densidade de portadores armadilhados e a densidade de armadilhas para filmes produzidos com diferentes técnicas e condições de deposição.

Capítulo 3: Métodos de fabricação

A aplicação de filmes finos na fabricação de dispositivos eletrônicos é ampla. As diversidades de técnicas empregadas para a deposição de filmes finos são comumente divididas em método físico e químico. Os métodos físicos incluem *PVD (Physical Vapour Deposition)* [46, 47, 48 e 49]. Os métodos químicos são aqueles que envolvem fase gasosa tal como *CVD (Chemical Vapour Deposition)* [12] e processos que envolvem solução tais como *Sol-Gel* [50], *Dip Coating* [51], *Spin Coating* [52,53] e *Spray Pyrolysis (SP)* [34,35].

Os métodos químicos que envolvem solução tomaram, nos últimos anos, uma posição de destaque, por apresentar baixo custo final de produção de novos materiais. O método de deposição por SP pode ser usado para a fabricação de filmes finos e espessos. Deste modo, a técnica é versátil na produção de filmes de uma infinidade de materiais e ainda pode ser usada na

síntese de nanopartículas cristalinas, com diferenciação no tamanho dos grãos cristalinos em função de variações nos parâmetros de deposição do sistema. Dentre tantas outras técnicas de deposição de filmes, a deposição por SP se caracteriza por ser uma técnica simples e de relativo baixo custo (principalmente com relação à montagem dos componentes do sistema). O método, apesar de já ter sido amplamente usado para a deposição de diferentes materiais, ainda não havia sido usada para a deposição de filmes finos de PbI_2 antes de nosso trabalho de mestrado [65]. A aplicação do método tem por objetivo viabilizar a obtenção de filmes de PbI_2 com relativo baixo tempo de deposição, os quais possam ser usados na fabricação de dispositivos sensores de radiação para imagens médicas digitais. Este método de deposição apresenta uma vantagem intrínseca, pelo fato de que o sistema pode ser facilmente expandido para comportar grandes áreas de substratos, como é desejável na fabricação dos painéis detector [54].

3.1 Spray pyrolysis (SP)

O método de SP consiste basicamente na vaporização da solução do material a ser depositado, formando tanto materiais amorfos quanto cristalinos. Neste método, a solução é borrifada em direção aos substratos previamente aquecidos, usando um bico injetor com a ajuda de um gás inerte. Os procedimentos iniciais para a deposição dos filmes consistem em: i) estabelecer vácuo dentro da câmara de deposição para a retirada do ar atmosférico que poderia eventualmente adsorver no material; ii) aquecer os substratos de vidro na temperatura em que desejamos depositar os filmes; iii) desligar a bomba de vácuo e preencher a câmara de deposição com nitrogênio formando uma atmosfera de nitrogênio acima da pressão atmosférica; iv) abrir a válvula de saída de gases, estabelecendo um fluxo contínuo no interior da câmara de deposição e v) estabelecer um fluxo constante de solução que sai da bureta e segue em direção ao bico injetor. A solução é borrifada para dentro da câmara de deposição através do bico injetor juntamente com gás N_2 .

O sistema de deposição opera com pressão interna ligeiramente acima da pressão atmosférica, estabelecendo um gradiente de pressão. O excesso de solução e N_2 são removidos do interior da câmara de deposição devido a esse gradiente de pressão. Essa pressão pode ser aumentada com o aumento do fluxo de nitrogênio ou diminuída com o aumento da abertura de saída de gases. As propriedades físicas dos filmes depositados são influenciadas por parâmetros

de deposição tais como: i) temperatura de substrato; ii) solução precursora; iii) fluxo de solução; iv) fluxo de gás; v) concentração da solução e vi) distância bico injetor-substrato.

O método envolve muitos processos os quais ocorrem simultaneamente e/ou sequencialmente. Os processos mais importantes são a geração do *spray* e seu transporte até o substrato, evaporação do solvente, impacto da gota com conseqüente espalhamento e decomposição do precursor, nucleação e crescimento do filme. Dentre os processos citados, todos estão diretamente relacionados à temperatura de substrato, com exceção da geração do *spray*, fazendo com que a temperatura de substrato se configure como o principal parâmetro que determina a morfologia e as propriedades físicas dos filmes. Em muitos estudos a temperatura de deposição foi citada como o principal parâmetro do sistema de deposição [54,55].

3.1.2 Fabricação e montagem do sistema de SP

A projeção e desenho da montagem do sistema de deposição consistiram de parte do trabalho de doutorado. Na etapa de projeção foi considerada a exploração dos limites da técnica de forma a usar o sistema para a deposição de uma grande variedade de materiais e não somente para a deposição de filmes de PbI_2 . Na fase de projeção, foi dada a devida atenção na escolha do resistor de aquecimento de substrato, o qual foi fundido em alumínio, objetivando ter uma larga faixa de variação da temperatura de substrato. Buscamos também ter uma ampla faixa de distância variável entre o bico injetor-substrato. Outro fator importante foi a definição do sistema de vedação da câmara de deposição, de forma a obtermos vácuo de aproximadamente 10^{-3} mBar, evitando a contaminação do material final produzido. A montagem experimental foi realizada com o uso de equipamentos tais como uma câmara de vácuo com invólucro de vidro (tubular e disposto verticalmente) com paredes de espessura de 5 (cinco) mm, contendo em seu interior um aquecedor elétrico de substratos, termopar para monitorar a temperatura de substrato e um bico injetor (*spraying systems*), assim como válvulas (abre/fecha) para saída de gases e conexões com a bomba de vácuo. A parte superior bem como a inferior (base) da câmara de vácuo foram construídas em aço inoxidável, cuja espessura é de aproximadamente 1,0 cm. A câmara foi apoiada sobre pés constituídos de *teflon* e borracha e atarraxados à base por meio de parafusos. Outros aparatos como um variac usado para controlar a potência elétrica no resistor de aquecimento no controle da temperatura de deposição, um reservatório contendo água para a

exaustão de gases em acoplamento com a câmara de deposição, uma bomba de vácuo e um tubo de nitrogênio fazem parte da montagem do sistema de deposição. O esquema da câmara de deposição é mostrado na figura 3.1. O bico injetor foi obtido comercialmente, o qual possui uma saída de solução (orifício) com diâmetro de 260 μm . O tubo de vidro e o aquecedor de substratos foram adquiridos sob encomenda nas dimensões previamente estabelecidas. Na fabricação deste último, o resistor de aquecimento foi colocado imerso em alumínio fundido, posteriormente solidificado e usinado com o propósito de obter uma superfície plana para o contato com os substratos. O aquecimento dos substratos ocorre por condução térmica através do seu contato com a superfície plana do alumínio, na qual foi inserido um termopar e a resistência elétrica para aquecimento por efeito Joule. O termopar é conectado a um multímetro. A temperatura é controlada através da tensão de saída de um variac e varia conforme mostrado na figura 3.2. Essa curva é útil uma vez que não foi usado um sistema *PID* e os respectivos valores de temperatura são obtidos após um tempo de equilíbrio térmico.

Figura 3.1 - Esquema da montagem experimental do método de deposição de filmes finos usando o método de spray pyrolysis.

Figura 3.2 – Curva de aquecimento dos substratos em função da tensão de saída do resistor de aquecimento. A reta apresentada é apenas um guia para os olhos e os dados foram obtidos após tempo de estabilização de 10 minutos.

Os dejetos (gases e solução de PbI_2) são eliminados do interior da câmara através da parte inferior e levados a um reservatório contendo água. Os íons de chumbo e iodo são liberados no interior de um reservatório com água para que possam se recombinar, minimizando os eventuais efeitos danosos devido a sua liberação. Esse reservatório situa-se inserido dentro de uma capela de exaustão, constando de outra medida de segurança preventiva à inalação de gases tóxicos.

No mestrado utilizamos um sistema diferente e mais antigo que apresenta algumas limitações que puderam ser melhoradas com a montagem do novo sistema de deposição. No novo sistema de deposição de filmes finos: i) foi melhorado o sistema de passagem de fios com vedação pra vácuo, ii) aumentamos a faixa de regulagem da distância bico injetor-substrato máxima de 16,5 cm para aproximadamente 20,0 cm; iii) o aquecedor de substratos pode chegar a temperaturas próximas de 500°C, sendo que no outro sistema essa temperatura era limitada a no máximo 350°C; iv) foi acoplada uma bomba de vácuo turbo – molecular em substituição a bomba de vácuo mecânica. Esse sistema de deposição foi construído e montado durante o período de doutoramento, no DFM/FFCLRP/USP. A fabricação do sistema envolveu o trabalho de usinagem e adaptação dos componentes. A fotografia do nosso sistema de deposição é mostrada na figura 3.3.

Figura 3.3 - Fotografia da montagem experimental do método de spray pyrolysis.

Na figura 3.4 podemos observar o aquecedor com substratos antes da deposição (fotografia à esquerda) e os substratos com os filmes depositados (fotografia à direita). Note que o material amarelo corresponde ao iodeto de chumbo depositado.

Figura 3.4 – Aquecedor com substratos de vidro (à esquerda) e com início da deposição dos filmes sobre os substratos de vidro (à direita).

3.2 Evaporação de solvente em estufa

O método de evaporação de solução (SE) foi usado neste trabalho como um possível método alternativo para a fabricação de filmes policristalinos de PbI_2 com potencial aplicação em dispositivos detectores de raios-X e com relativo baixo tempo de deposição. Assim como no

método de SP, o método de SE apresenta a vantagem de poder expandir a deposição para grandes áreas de substratos. O método é simples e consiste em: i) preparar a solução do material a ser depositado, ii) colocar os substratos dispostos sobre uma placa de *petry*, iii) preencher a superfície do substrato com solução igualmente distribuída sobre toda a superfície iv) colocar a placa de *petry* com os substratos dentro da estufa na temperatura desejada e deixar o tempo necessário para a evaporação do solvente.

Para a deposição do PbI_2 , esse procedimento foi realizado usando N.N-dimetilformamida (DMF) como solvente. A concentração da solução usada foi de 150 g/l, escolhida devido ao fato de que para concentrações acima desta a solução começa a apresentar saturação de PbI_2 . A temperatura na estufa foi mantida constante em 90°C durante 0,5 horas. O tempo de deposição foi fixado em 0,5 horas e a temperatura foi escolhida após alguns testes realizados para garantir que não haveria solução sobre o substrato e o filme estaria totalmente depositado. Na medida em que o DMF evapora ocorre a cristalização do PbI_2 sobre a superfície do substrato. Neste caso, a taxa de cristalização depende da taxa de evaporação do solvente e, portanto, da temperatura da estufa.

Capítulo 4: Procedimentos e métodos experimentais

4.1 O material de partida

Durante o desenvolvimento das pesquisas desse trabalho disponibilizamos três diferentes materiais (pó de PbI_2) de proveniências distintas. O primeiro material foi produzido no departamento de química desta faculdade em colaboração com o Prof. Dr. José Maurício Rosolen, é de pureza desconhecida e foi o principal material usado durante o período de mestrado. Esse material foi chamado de *DQ*.

A obtenção desse material foi a partir da reação química entre o nitrato de chumbo e iodeto de potássio na razão de 1:2. A reação química que descreve o processo é mostrada na equação (4-1).

O PbI_2 é formado como um precipitado de cor amarela. Após a filtração o iodeto de chumbo é lavado com água a baixa temperatura e álcool etílico. Os outros dois materiais foram conseguidos através da Profa. Dra. Margarida Mizue Hamada do centro de tecnologia das radiações (CTR/IPEN). Esses dois materiais são da High Purity Chemical, produzido no Japão e é rotulado com pureza de 99,99% e da Aldrich Chem. Co. produzido nos Estados Unidos e é

rotulado com pureza de 99,999%. A difração de raios-X (DRX) dos pós de PbI_2 foi realizada com o intuito de analisar a qualidade cristalina do material de partida usado no crescimento dos filmes.

Figura 4.1 - Difração de raios-X do pó de iodeto de chumbo para os três diferentes materiais disponíveis. As curvas foram deslocadas para melhor comparação.

A figura 4.1 nos mostra os resultados de DRX do pó para os três diferentes materiais que dispomos. Os três materiais não possuem grandes diferenças estruturais. Para a deposição dos filmes durante o doutorado foi usado o material produzido pela Aldrich Chem. Co., pois este material é rotulado como sendo o de maior pureza.

Os planos cristalinos foram identificados usando a base de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) referência nº 07-0235. Os dados cristalográficos do referido banco de dados são apresentados na tabela 4.1, onde 2θ é o ângulo de espalhamento dos raios-X. As letras hkl são os índices de Miller, que representam os planos cristalinos no espaço recíproco e correspondem ao inverso do valor que os planos cortam os eixos convencionais. D é a distância entre os planos de crescimento. Os cristais do pó de PbI_2 usado no banco de dados são crescidos preferencialmente na direção (101), apresentando maior intensidade nessa direção como mostra a tabela. O banco de dados nos fornece os valores das constantes cristalográficas a e

c respectivamente iguais a 4.557Å e 6.979Å. Consultando a tabela podemos notar que a distância entre os planos 001, que é de 6,98Å, corresponde a constante cristalográfica c .

Tabela 4.1 – Dados de difração de raios-X do pó de PbI_2 obtidos através do banco de dados do JCPDS (referência nº 07-0235).

2 Θ (graus)	h k l	Intensidade	D (Å)
12,672	001	25	6,98
22,520	100	6	3,945
25,510	002	4	3,489
25,918	101	100	3,435
34,277	102	55	2,614
38,662	003	6	2,327
39,528	110	45	2,278
41,662	111	14	2,1661
45,182	103	16	2,0052
47,843	201	18	1,8997
52,394	004	6	1,7449
53,305	202	14	1,7172
56,494	113	8	1,6276
57,752	104	2	1,5951
61,603	203	4	1,5043
63,775	211	12	1,4582
67,572	114	8	1,3852
68,357	212	10	1,3712
71,666	105	8	1,3158
73,145	301	2	1,2928
75,685	213	4	1,2556
84,569	303	2	1,1449
85,073	205	4	1,1394
87,307	106	2	1,1159
90880	311	4	1,0811

4.2 Preparação das soluções

4.2.1 Solução de PbI_2 dissolvido em água

A dissolução do PbI_2 em água foi conduzida a 100°C (água em ebulição), no limite máximo de solubilidade que é de aproximadamente 4,2 g/l. Após a dissolução a solução foi resfriada até a temperatura ambiente. Com o resfriamento ocorre a precipitação de pequenos cristais, os quais são removidos da solução por filtração. Com isso, a concentração final da solução é de 3,1 g/l. Esta concentração corresponde ao limite de solubilidade de PbI_2 em água a

temperatura ambiente. Foi usada água milli-Q na preparação da solução. A solução final apresenta-se incolor. Para cada deposição foram preparados volumes de solução de 50 ml.

4.2.2 Solução de PbI_2 dissolvido em DMF

A preparação da solução de PbI_2 em N.N-dimetilformamida (DMF) foi feita à temperatura ambiente em diversas concentrações, variando de 3,1 até 150 g/l. O DMF é um solvente orgânico com alto poder de dissolução e incolor, cuja composição é $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$. Neste caso a solução final apresenta-se em coloração amarela, com aumento de tonalidade com o aumento da concentração. Visualmente, notamos que com o aumento da concentração a solução apresenta ser mais viscosa (comparável à viscosidade de óleos). Os volumes de soluções preparados dependeram da taxa de solução usada e, portanto com diferentes demandas para cada deposição, variando de 25 ml a 60 ml.

4.3 Preparação das amostras

As amostras produzidas para fins de caracterização estrutural foram fabricadas utilizando-se vidro comum (lâmina de microscópio) como substrato. Já aquelas amostras confeccionadas para fins de experimentos de transporte elétrico foram fabricadas usando *corning 7059 glass* [56]. Os substratos de vidro foram cortados em tamanho padrão de 1 cm x 2 cm. Os substratos foram lavados com detergente e água corrente e em seguida foram colocados em solução “piranha”. A solução piranha é formada pela mistura de H_2SO_4 e H_2O_2 para remoção de contaminação orgânica, as quais ficam adsorvidas na superfície do substrato. A preparação consiste em adicionar três partes de ácido sulfúrico em uma parte de peróxido de hidrogênio (em volume). Os substratos são mergulhados na solução e mantidos a 75°C durante 30 minutos. Em seguida são enxaguados com água deionizada.

Para a realização de experimentos de transporte elétrico nos filmes, é aconselhável estabelecer contato ôhmico na junção entre o metal e o PbI_2 . O contato ôhmico é definido como sendo um contato que não apresenta uma impedância parasita para a estrutura na qual este faz parte. Este tipo de contato não muda suficientemente o equilíbrio da densidade de portadores de carga no semicondutor a ponto de afetar o funcionamento do dispositivo. A formação do contato ôhmico depende do metal usado na junção metal-semicondutor. Na prática, o contato ôhmico é

somente aproximado. Segundo S. M. Sze [57], um contato direto entre um metal e um semicondutor geralmente não leva a um contato ôhmico, principalmente quando a resistividade do semicondutor é alta. Como no caso do caso do PbI_2 . Em alguns casos é usada uma camada do material semicondutor altamente dopada entre as camadas de metal e de semicondutor (metal- n^+ - n ou metal- p^+ - p). Existem alguns metais os quais estabelecem contato ôhmico com o PbI_2 e que são usados na produção das amostras, visando minimizar os efeitos das barreiras de potencial responsáveis pelo desequilíbrio na densidade de portadores de carga.

Alguns substratos de vidro (*corning 7059 glass*) foram submetidos à metalização com paládio (Pd) usando evaporação térmica, pois esse metal estabelece contato ôhmico com o PbI_2 . O grafite também é usado e estabelece contato ôhmico com o PbI_2 , e apresenta resultado similar ao uso de Pd [21]. Durante a deposição do filme, uma parte dos contatos metálicos são desprovidos de cobertura de PbI_2 para que se possa estabelecer campo elétrico entre os contatos através de fios condutores. Os substratos com contatos metálicos de Pd foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques do IFGW/Unicamp. A caracterização das propriedades de transporte elétrico foi realizada na configuração co-planar. As linhas ou fitas de Pd possuíam 1,5 mm de largura, e estavam separadas por 1,0 mm. O filme cobriu uma extensão de 7 mm sobre as linhas de Pd, conforme podemos verificar através da figura 4.2.

Figura 4.2 – Fotografia de um substrato de vidro com fitas de paládio (Pd) depositadas por evaporação.

A figura 4.3 nos mostra a fotografia de um dispositivo usado nas caracterizações elétricas. O filme foi depositado em substrato de vidro com fitas de paládio previamente evaporadas. A parte em cor cinza corresponde a região ocupada com PbI_2 .

Figura 4.3 – Fotografia de um dispositivo (20x10 mm) construído a partir de PbI_2 depositado por spray pyrolysis sobre substratos de vidro (corning glass) com contatos de paládio previamente evaporados.

4.4 Parâmetros de deposição dos filmes

Os filmes depositados por *spray pyrolysis* foram fabricados com a variação de alguns parâmetros de deposição, os quais poderiam influenciar nas propriedades físicas destes filmes. O tempo de deposição dos filmes variou entre 2,5 h e 3,0h. A temperatura de deposição dos filmes variou entre 175 °C e 250°C para os filmes depositados usando DMF como solvente e entre 150°C e 270°C para os filmes depositados usando água como solvente. A taxa de consumo de solução ou taxa de solução durante a deposição variou entre 0,11 cm³/min e 0,30 cm³/min. Com o uso do DMF seria possível depositar filmes com altas concentrações de PbI_2 em solução (aproximadamente 150 g/l). No entanto, soluções muito concentradas levam ao aumento da viscosidade da solução, dificultando o transporte através dos dutos do sistema. Neste sentido, variamos a concentração de solução entre 3,1 g/l e 50 g/l. O novo sistema de deposição por *spray pyrolysis* permite-nos variar a distância entre o bico injetor e o substrato desde 14,6 cm a 19,8

cm. O tratamento térmico após a deposição foi conduzido na temperatura de 300°C durante 1,5 h e 3,0h, em atmosfera controlada com nitrogênio (N₂). No estudo da influência de um determinado parâmetro de deposição apresentado, os demais parâmetros do sistema foram mantidos constantes. Os respectivos valores dos parâmetros para cada deposição serão apresentados nos capítulos referentes aos resultados experimentais obtidos.

4.5 Tratamento térmico dos filmes

Durante o período inicial das pesquisas (mestrado), o tratamento térmico das amostras foi adotado com o intuito de melhorar a qualidade estrutural dos filmes produzidos por spray e compensar o seu rápido crescimento durante a deposição, proporcionando uma reorganização estrutural do filme, com o eventual crescimento dos grãos cristalinos. Porém o tratamento térmico em estufa mostrou-se ineficaz, pois possibilitou forte oxidação devido à influência do oxigênio atmosférico, levando a mudança estrutural [34]. Ainda durante o mestrado foi adotado o tratamento térmico dos filmes em atmosfera controlada com nitrogênio (N₂). Estes filmes não sofreram oxidação e apresentaram ligeira melhora na qualidade cristalina do material [58]. No entanto, um estudo mais detalhado da influência do tratamento térmico (em atmosfera controlada) foi realizado durante o início do doutorado nos filmes depositados usando água como solvente e posteriormente em filmes depositados com o uso de DMF.

O tratamento foi conduzido com o uso da câmara de deposição dos filmes, mantendo fechada a válvula de entrada de solução e com temperatura de 300°C variando o tempo de tratamento entre 1,5 h e 3,5 horas. O fluxo de nitrogênio foi mantido constante durante o tratamento térmico e igual a $3 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. O uso da câmara de deposição no tratamento térmico possui a vantagem de utilização da bomba de vácuo nos instantes iniciais que antecedem o estabelecimento do fluxo de nitrogênio no interior da câmara. Um estudo sobre a perda de massa dos filmes durante o tratamento térmico também foi conduzido e os resultados serão mostrados e discutidos posteriormente.

4.6 Caracterização estrutural dos filmes

O estudo estrutural dos filmes produzidos foi principalmente realizado com o uso das técnicas de Difração de raios-X, Espalhamento Raman, Microscopia eletrônica de varredura, método gravimétrico e espectroscopia de dispersão de energia.

4.6.1 Difração de raios-X (DRX)

Dentre as técnicas de caracterização estrutural citadas anteriormente, a técnica de DRX configurou-se como a principal ferramenta adotada neste estudo. Experimentos de DRX foram conduzidos usando radiação proveniente da camada $K\alpha$ do ânodo rotativo de cobre (Cu) com comprimento de onda igual a 0,15406 nm selecionado a partir de um monocromador de grafite de um difratômetro SIEMENS modelo D5005 disponível nesta faculdade no laboratório de cristalografia. Os elétrons no tubo de raios-X foram acelerados estabelecendo-se um potencial no tubo de 40 kV e corrente igual a 40mA. A varredura no ângulo 2θ foi feita de 10 a 65° com passo de 0,02 graus a cada segundo. Através dos picos de DRX obtidos foi possível estimar o tamanho dos grãos cristalinos (d) a partir da relação de Scherrer's [59]. Este método nos fornece um resultado aproximado da dimensão dos grãos cristalinos.

4.6.2 Espalhamento Raman

Em 1921 o Prof. Chandrasekhar V. Raman iniciou seus estudos incidindo laser em meios transparentes e posteriormente em líquidos, gases e sólidos formados por átomos em redes cristalina e amorfa. Essas séries de resultados foram publicados em 1928 em Bangalore no sul da Índia [60]. Essas investigações mostraram a presença de uma radiação secundária com frequência diferente da radiação incidente. O que Raman conseguiu mostrar é que as variações em frequência das novas linhas eram independentes da radiação incidente ou de excitação, sendo que estas frequências dependem somente do material no qual se incide a radiação eletromagnética. O efeito Raman ocorre basicamente devido ao espalhamento inelástico dos fótons das radiações incidentes, provenientes de um laser, pelo material em estudo [60,61].

Experimentos de espalhamento Raman foram feitos com o intuito de estudar a estrutura da rede cristalina semicondutora do PbI_2 . Os primeiros resultados foram obtidos no

Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP. Estes resultados foram obtidos numa região espectral variando de 50 a 350 cm^{-1} . A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} , usando um Jobin Yvon U1000 de duplo monocromador. O experimento foi realizado à temperatura ambiente usando um laser de Ar-íon cujo comprimento de onda é igual 514,5 nm (Coherent INNOVA 90-6) e com detector fotomultiplicador (RCA C31034-A02 a -20°C). Posteriormente foram obtidos outros resultados na Alemanha com números de onda de 5 cm^{-1} até 350 cm^{-1} , também a temperatura ambiente e usando laser com comprimento de onda de 647,1 nm com triplo monocromador.

4.6.3 Medidas de MEV/EDS

Os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de energia foram realizados parcialmente no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS) e posteriormente na FFCLRP/USP.

As imagens de *MEV* foram obtidas principalmente para as medidas de espessura dos filmes com imagem da lateral dos filmes produzidos. No entanto, foram úteis para o estudo da formação superficial dos filmes em função da variação dos parâmetros de deposição.

Os resultados de *EDS* foram usados no estudo da composição dos filmes produzidos através dos diferentes métodos e dos filmes produzidos com a adoção dos diferentes parâmetros de deposição.

4.6.4 Método gravimétrico

Neste trabalho, o método gravimétrico foi usado para estimar a espessura dos filmes finos de PbI_2 produzidos. Este método de determinação de espessura já foi relatado em outros trabalhos e dispensa o uso de equipamentos sofisticados. O método consiste na determinação da massa de material depositado sobre uma dada área de substrato. Para que seja determinada a espessura do material é necessário ter o valor da densidade do material em estudo. Usualmente, utiliza-se o valor de densidade do monocristal ou “bulk” como referência para os cálculos. A densidade é definida como sendo a razão entre massa do material (m) e o seu volume do material (V).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4-2)$$

Para o PbI_2 a densidade do monocristal é de $6,2 \text{ g/cm}^3$. A figura 4.4 representa um filme depositado sobre um substrato. O filme depositado apresenta espessura (t) e ocupa uma área (A) e volume (V) dados respectivamente por:

$$A = a.b \text{ e } V = a.b.t \quad (4-3)$$

Figura 4.4 – Representação esquemática de um filme sobre um substrato com as suas respectivas dimensões.

Igualando os volumes explícitos nas equações (4-2) e (4-3) e isolando a espessura temos:

$$t = \frac{m}{a.b.\rho} \quad (4-4)$$

Note que m é somente a massa do material depositado. Desse modo mensurando as massas do *substrato* e do *substrato+filme*, é possível obter o valor de m . Com os valores de a e b , bem como o valor da densidade do “bulk” conseguimos estimar o valor da espessura (t). Ao adotarmos o valor de densidade do monocristal estamos considerando que o filme foi crescido de forma organizada e com um mínimo de defeitos estruturais presente no seu volume. No entanto, o valor de densidade do filme fino é inferior ao valor adotado em virtude de defeitos estruturais no volume do filme, tal como a porosidade do filme. Neste sentido o valor estimado da espessura é um valor aproximado e possivelmente um pouco menor que o valor real. Dessa forma a diminuição do erro nas medidas da espessura usando o método gravimétrico depende das propriedades estruturais do filme depositado. O método é usado quando se deseja obter valores relativos de espessura de filmes finos.

A aplicação do método gravimétrico para obtenção da espessura dos filmes de PbI_2 aqui produzidos foi útil quando comparado com valores reais de espessura medidos através de *MEV*.

Com essa comparação foi possível quantificar a porosidade do filme depositado, levando em consideração o volume como um todo. Em nosso estudo verificamos como varia a porosidade dos filmes em função da temperatura de deposição. Essa quantificação da porosidade, juntamente com as imagens de MEV superficial são ferramentas importantes no estudo estrutural dos filmes.

4.7 Caracterização óptica dos filmes

As caracterizações ópticas dos filmes finos de PbI_2 foram conduzidas com o propósito de complementar o estudo estrutural, como subsidio para compreender a estrutura cristalina semicondutora do material e as propriedades de transporte elétrico. Neste sentido, foram realizados os experimentos de fotoluminescência (PL) e absorção óptica (AO).

A técnica de PL consiste na detecção dos fótons emitidos através do processo de recombinação radiativa de portadores de carga fotogerados, a baixas temperaturas. O método é largamente empregado na análise de materiais semicondutores e se constitui de uma técnica não-destrutiva. Neste experimento, com o processo de absorção óptica, ocorre a formação de portadores livres ocupando estados da banda, isto é, elétrons livres na banda de condução e de buracos livres na banda de valência. Devido às forças de interação coulombiana entre esses elétrons e buracos livres, temos a formação dos excitons. A energia deste estado ligado, devido às interações coulombianas, é ligeiramente menor do que a energia correspondente aos portadores livres. Através de um modelo simples podemos escrever essa diferença de energia como [62]

$$Ex_n = \frac{\mu e^4}{2h^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{para } n = 1, 2, \dots \quad (4-5)$$

Onde μ é a massa reduzida do par elétron-buraco dada por

$$\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_b^{-1} \quad (4-6)$$

Sendo m_e a massa efetiva do elétron e m_b , a massa efetiva do buraco; ϵ é a constante dielétrica do semicondutor e Ex_n é a energia de ligação quantizada do exciton. Em materiais de *gap* direto a energia do fóton emitido na recombinação de um exciton livre é dada por:

$$h\nu_n = E_g - Ex_n \quad (4-7)$$

Onde E_g é a energia do *gap*. Neste caso, a conservação do momento ocorre sem a necessidade de ser acompanhada da emissão ou absorção de um fônon. No entanto, isso não é totalmente verdade visto que transições envolvendo fônons também são possíveis em materiais de *gap* direto, porém

com probabilidade de ocorrência relativamente menor. Devido ao fato da energia de ligação (E_{x_n}) ser quantizada, a emissão corresponde a uma série de linhas para diferentes valores de n , cuja intensidade diminui drasticamente com n e apenas aquela correspondente a $n=1$ pode ser identificada.

Para materiais de *gap* indireto e para que haja conservação do momento, a recombinação de excitons livres deve necessariamente ser acompanhada da emissão ou absorção de um fônon. Neste sentido, a energia da emissão é dada por:

$$h\nu_{n,m} = E_g - E_{x_n} \pm m(\hbar\omega) \quad \text{para} \quad m = 1, 2, \dots \quad (4-8)$$

onde $\hbar\omega$ representa a energia do fônon envolvido no processo de recombinação.

A formação dos excitons ocorre como uma tendência de minimizar a energia do par elétron-buraco, com relação aos portadores livres. No entanto, uma parte dos elétrons e buracos excitados permanece livre e essa fração de portadores livres depende da temperatura ou seja, que kT seja maior que a energia de ligação do exciton livre, onde a dissociação térmica do exciton livre é bastante provável. Outros fatores que podem favorecer a dissociação dos excitons livres são a presença de defeitos e impurezas nos materiais. Em ambos os casos, a presença de campos locais favorece a quebra de ligação dos excitons. Neste caso, a recombinação de portadores livres com a emissão de fótons de energia aproximadamente igual à energia de *gap* é possível e comumente chamada de recombinação banda a banda.

Defeitos estruturais e impurezas na rede cristalina semicondutora implicam no surgimento de novos estados de energia no *gap*, abrindo possibilidades para recombinação radiativa dos portadores excitados. Os estados rasos são níveis de energia no *gap* devido a presença de impurezas com energia de ionização (E_i), as quais são relativamente pequenas se comparado a energia de *gap* e são chamadas de impurezas rasas. O modelo de aproximação de massa efetiva descreve as impurezas rasas. Neste modelo, o sistema é composto pelo elétron (buraco) do doador (aceitador) ligado ao átomo da impureza, se comportando como um átomo de hidrogênio dentro de um meio com constante dielétrica ϵ do cristal. Desse modo, a energia de ionização deste elétron (buraco) é calculada como sendo:

$$E_i = \frac{m^* e^4}{2h^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots \quad (4-9)$$

Onde m^* representa a massa efetiva do elétron (buraco).

4.8 Caracterização eletrônica dos filmes

No tópico “preparação das amostras” apresentado neste capítulo, foi descrito detalhadamente a preparação dos substratos com fitas de Pd, usados nas caracterizações das propriedades de transporte elétrico dos filmes de PbI₂. Estes substratos com contatos metálicos dispostos em configuração co-planar foram usados nos experimentos de transporte elétrico em função da voltagem (tensão) aplicada e em função da temperatura na amostra para uma tensão fixa, bem como nos experimentos de fotocondutividade quando submetidos à exposição aos raios-X.

4.8.1 Densidade de corrente X campo elétrico

Medidas de transporte elétrico dos filmes em função da tensão aplicada foram realizadas com o propósito de obter valores de resistividade do material, a partir das configurações geométricas do dispositivo como espessura, comprimento e distância entre os contatos metálicos a partir do inverso do coeficiente angular do ajuste linear dos pontos experimentais referente à curva de corrente (I) em função da tensão (V). Tal experimento citado foi realizado com as amostras mantidas à temperatura ambiente.

As medidas de transporte elétrico são realizadas na configuração do filme como um resistor retangular, desta forma o valor da resistividade pode ser obtido através da expressão

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (4-10)$$

Onde ρ é a resistividade, R é a resistência obtida através dos dados experimentais, l a separação entre contatos e A é a área efetiva dada pelo produto da espessura pelo comprimento de material depositado sobre as fitas de paládio. Assim, para um mesmo material, quanto maior a espessura menor a resistência total, para um dado valor de resistividade. Isso implica que as curvas de corrente em função da tensão sejam mais inclinadas, quanto menor a resistência devido à lei de ohm, pois $I = (1/R)V$.

Em materiais semicondutores cristalinos, os mecanismos de transporte elétrico são fortemente influenciados pela estrutura cristalina semicondutora do material. Nesses materiais a diminuição da resistividade é proporcional à densidade de defeitos do material, sendo que cristais semicondutores com crescimento bem ordenado apresentam altos valores de resistividade elétrica.

A resistividade elétrica nesses materiais pode apresentar variações intrínsecas da rede cristalina semicondutora, as quais dependem da técnica de crescimento adotada, de eventuais contaminações durante a deposição, bem como da velocidade de crescimento da rede cristalina. Alguns autores mostraram que a resistividade do PbI_2 pode mudar drasticamente em função da dopagem intencional do material [63].

4.8.2 Transporte elétrico em função da temperatura

Os dispositivos detectores de raios-X são projetados para serem operados a temperatura ambiente. No entanto, foi medido o transporte elétrico nos filmes variando a temperatura para obtermos informações detalhadas sobre os mecanismos de transporte elétrico e sobre a variação da energia de ativação com a temperatura de deposição dos filmes. Através dos valores de energia de ativação podemos associar os mecanismos pelos quais se dá o transporte de portadores de carga e associá-los com a estrutura interna semicondutora do material.

A montagem experimental usada em medidas de transporte elétrico com variação de temperatura constitui-se de equipamentos tais como: i) duas fontes de tensão sendo uma para estabelecer tensão constante entre os contatos metálicos (fitas de Paládio) dos filmes e a outra para aquecer a amostra através de efeito Joule e com isso controlar a temperatura e a taxa de aquecimento e resfriamento da amostra durante o experimento, numa taxa bem definida; ii) pico amperímetro (HEWLETT PACKARD 4140B); iii) bomba de vácuo mecânica turbomolecular (ALCATEL OME 25 S); iv) controlador de bomba de vácuo (ALCATEL ACT 200); v) medidor de vácuo (HPS Division, MKS Instruments, Inc) com pirani; vi) armadilha de nitrogênio líquido acoplado a câmara; vii) multímetro digital “data acquisition” usado na aquisição da leitura da temperatura; viii) microcomputador usado na aquisição automática de dados via porta serial GPIB com monitoramento em tempo real durante todo o experimento;

O diagrama de caixas mostrado na figura 4.5 representa a disposição dos equipamentos na montagem experimental utilizada.

Figura 4.5 - Diagrama de caixas representando a disposição dos equipamentos na montagem experimental para medida de transporte elétrico variando a temperatura.

O controle da temperatura é feito através de um criostato de dedo-frio resfriado a partir de vapor de nitrogênio líquido e aquecido através de efeito Joule através de resistências elétricas, num processo automatizado que mantém a taxa de aquecimento e resfriamento igual a 3°C a cada minuto. Para todas as amostras submetidas ao experimento, foi adotado o seguinte procedimento. A amostra foi inicialmente aquecida até aproximadamente 130°C com o propósito de eliminar possíveis resíduos adsorvidos na superfície e que poderiam eventualmente influenciar na condutividade elétrica do filme. Em seguida, durante a coleta dos dados, o sistema foi resfriado e novamente aquecido para verificar eventuais histereses durante o processo de aquisição na subida e descida. Foi estabelecida tensão constante de 50 volts entre os contatos metálicos para todas as amostras analisadas.

A condutividade elétrica para materiais semicondutores é dada em função da temperatura através da expressão (4-11).

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (4-11)$$

Nesta expressão, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann, σ_0 é a condutividade elétrica inicial e T é a temperatura. A condutividade elétrica também pode ser expressa em função da corrente I através da seguinte relação

$$\sigma = \frac{I.l}{V.A} = C.I \quad (4-12)$$

onde A é a área de secção transversal do filme fino, l é a extensão da fita de paládio coberta pelo filme e V é a tensão aplicada. Assim C é constante. Então a condutividade elétrica é igual à corrente a menos de uma constante, e a equação (4-11) pode ser escrita como

$$I = I_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (4-13)$$

Tomando o logaritmo neperiano da corrente na equação (4-13) e fazendo a linearidade desta, podemos calcular a energia de ativação através do coeficiente angular da reta no gráfico de Arrhenius ($\log(I) \times 1000/T$). É de praxe, entre os pesquisadores, representar o eixo das abscissas com a escala multiplicada por 1000 por questão de estética.

A energia de ativação corresponde à diferença entre o primeiro nível desocupado da banda de condução (ou estados estendidos) e o nível de Fermi, ou seja

$$E_a = E_c - E_f \quad (4-14)$$

A figura 4.6 mostra um digrama de energia em função da densidade de estados, representando as bandas de valência, de condução e a energia de ativação. Num material intrínseco (sem impurezas) E_a corresponde à metade do *gap* de energia, e para um material dopado E_a varia conforme a dopagem [64].

Figura 4.6 – Representação gráfica da energia dos elétrons em função da densidade de estados para um semiconductor cristalino, mostrando as bandas de valência e de condução, bem como a energia de ativação (E_a).

4.8.3 Caracterização da fotocondutividade

O estudo da resposta de fotocondutividade dos filmes finos de PbI_2 foi conduzida com exposição aos raios-X na faixa de diagnóstico mamográfico em temperatura ambiente. Existem montagens experimentais as quais permitem que a temperatura seja variada com o intuito de estudar a variação da resolução do dispositivo em função da temperatura. No entanto, nossas medidas restringiram-se no uso do dispositivo à temperatura ambiente. Os experimentos foram feitos no Hospital das Clínicas da Universidade de São Paulo (USP) em Ribeirão Preto-SP, em colaboração com o Prof. Dr. Thomaz Ghilardi Netto. Foi utilizado um mamógrafo da *General Electric* modelo *Senographe 500T* para as exposições e que atualmente vem sendo usado somente para fins de pesquisa. O tubo de raios-X é constituído de um anodo de molibdênio (k_α e k_β iguais a 17,5 eV e 19,6 eV respectivamente). Neste equipamento a tensão e a corrente no tubo podem ser variadas de 22 kV a 36 kV e 150mA a 400mA, respectivamente. O equipamento possui tempos de exposição, controlados automaticamente, dependendo do valor do mAs (produto da corrente pelo tempo de exposição) desejado. Salientamos que no equipamento podemos seleccionar a tensão no tubo e a mAs. Para obtermos curvas de resposta do dispositivo

em função da exposição, foi necessário medir a exposição aos raios-X para várias mAs, usando um filtro de Al de 0,5 mm com o intuito de reduzir a contribuição da radiação de Bremsstrahlung. Esse procedimento foi realizado para as tensões no tubo de 22, 26, 30 e 36 kV. Nesta faixa de quilovoltagem, a energia efetiva do feixe de raios-X variou entre 10 keV e 15 keV, cujos resultados foram obtidos através de experimento de camada semi-redutora (CSR). As curvas de calibração posteriormente foram usadas para levantarmos as curvas de resposta do dispositivo. As medidas de exposição foram realizadas com um dosímetro da Radcal modelo 9015 e uma câmara de ionização modelo 10X5-6 (Radcal Corporation, Monrovia, CA), cujo volume interno é de 6,0 cm³. Em todas as medidas, a distância entre o tubo de raios-X e o detector foi de 45 cm. A resposta ou sinal elétrico do dispositivo construído com PbI₂ foi medida com um eletrômetro da Keithley modelo 610C. Na faixa de exposições mamográficas, na qual caracterizamos os dispositivos, foi possível obter o sinal elétrico no modo de corrente elétrica uma vez que para essa faixa de exposições, o sinal elétrico não apresentou saturação. Em outras palavras, os tempos de exposição aos raios-X não entrou na região de saturação do dispositivo. Outros equipamentos tais como uma fonte de tensão DC, um multímetro e uma caixa de localização do dispositivo foram usados. A representação esquemática da montagem experimental usada nas medidas de exposição é mostrada na figura 4.7. A caixa contendo o detector foi mantida fechada com o intuito de evitar a absorção de radiação ambiente e foi usado um resistor divisor de tensão como dispositivo de segurança.

Figura 4.7 – Representação esquemática da montagem experimental usada no estudo da fotocondutividade dos filmes finos de PbI₂.

As curvas de exposição em função da mAs para tensões no tubo de 22 e 30 kVp, usando a câmara de ionização, são apresentadas nas figuras 4.8 e 4.9, respectivamente. A boa linearidade de resposta, usando a câmara de ionização, nos mostra que o rendimento do tubo de raios-X (mR/mAs) se mantém constante em toda a faixa de mAs para uma dada quilovoltagem. Neste sentido, o tubo é indicado para a exposição dos dispositivos construídos com os filmes finos de PbI_2 .

Figura 4.8 – Exposição em função da mAs obtidas com a câmara de ionização (Radcal) situada a uma distância de 45 cm da fonte de raios-X. Uma tensão no tubo de 22 kV foi adotada.

Figura 4.9 – Exposição em função da mAs obtidas com a câmara de ionização (Radcal) situada a uma distância de 45 cm da fonte de raios-X. Uma tensão no tubo de 30 kV foi adotada.

Após a apresentação dos procedimentos e métodos experimentais, passaremos a discutir no próximo capítulo os resultados obtidos com filmes finos fabricados por *spray pyrolysis* usando água como solvente.

Capítulo 5:

Filmes obtidos por spray usando água

No período de mestrado foram depositados filmes de PbI_2 por *spray pyrolysis* usando água milli-Q como solvente com solução na concentração de 3,1 g/l e realizadas as respectivas caracterizações estruturais e eletrônicas destes filmes. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro em diferentes temperaturas (de 150°C a 270°C). O tempo total de deposição foi de 2,5 horas levando a uma espessura de aproximadamente 3 μm . Obtivemos uma otimização em função de uma melhor qualidade estrutural e eletrônica em filmes depositados a 225°C na máxima distância possível no sistema de deposição antigo (16,5 cm). Foi observado que a dimensão dos grãos cristalinos aumenta linearmente com o aumento da temperatura de deposição numa taxa de aproximadamente 0,12 nm/°C. Um tamanho médio de aproximadamente 26 nm foi obtido para uma amostra otimizada [34]. O tratamento térmico foi adotado com o propósito de que houvesse uma reorganização estrutural das amostras. Neste sentido, as amostras originais (como depositadas) foram submetidas a tratamento térmico à 350°C durante 3 horas,

primeiramente em atmosfera ambiente e posteriormente em atmosfera de nitrogênio (N_2). O primeiro caso levou à oxidação da amostra, o que não foi interessante para o nosso trabalho. No segundo caso houve uma significativa melhora com relação à cristalinidade do material. A caracterização estrutural e eletrônica destes filmes foi exposta e amplamente discutida no trabalho de mestrado [34].

Este capítulo refere-se à continuidade do trabalho, com a realização de caracterizações complementares nos filmes produzidos usando água como solvente.

Cronologicamente, houve uma mudança do solvente usado e essa mudança será discutida detalhadamente no próximo capítulo. Porém, durante todo o período trabalhamos paralelamente com os diferentes materiais produzidos.

5.1 Caracterização estrutural dos filmes

Os resultados da análise cristalográfica do filme depositado com o uso de água milli-Q são comparáveis aos obtidos por outros pesquisadores, para filmes depositados por evaporação térmica [15]. O padrão de difração de raios-X para ambos os filmes são semelhantes, como podemos observar na figura 5.1. As posições dos picos do sinal de difração, em relação ao ângulo de espalhamento 2θ estão em concordância, com intensidades relativas diferentes para os picos 101 e 202. A curva indicada em (a) é referente ao resultado obtido em nosso trabalho, o qual foi orientado segundo um estudo sistemático em função desses parâmetros, com um filme depositado a 225°C durante 2,5 horas, com distância bico injetor-substrato de 16,5 cm, fluxo de nitrogênio de 8 litros/min e taxa de solução de $0,25\text{ cm}^3/\text{min}$. Estes filmes apresentaram, por inspeção visual, boa homogeneidade. As caracterizações subseqüentes foram realizadas com filmes de PbI_2 depositados com estes parâmetros de deposição.

Podemos observar que o material cresce em várias direções cristalográficas. Estes picos foram identificados como sendo devido aos planos cristalográficos 001, 101, 003 e 202 em torno de 12,5; 25,4; 38,5 e 52,5 graus respectivamente, usando a base de dados da JCPDS referência nº 07-0235 apresentado na tabela 4.1 no capítulo 4. A razão entre as intensidades dos picos 001 e 003, para o nosso caso é de 3,7 e para os outros filmes essa razão é de 3,5. Esses valores nos mostram que a distribuição de orientação de crescimento ao longo das direções cristalográficas, são similares para ambos os filmes.

Figura 5.1 - Experimento de difração de raios-X: a) filmes de PbI_2 depositados por spray pyrolysis obtidos em nosso trabalho e b) filmes de PbI_2 depositados por evaporação térmica, obtidos por outros pesquisadores[15]. Dados já apresentados em uma dissertação de mestrado [65].

Experimentos de difração de raios-X com a variação da temperatura de deposição e da distância bico injetor-substrato nos possibilitaram obter a área integrada sob a curva (AI) relativa ao pico principal (001) em função da temperatura de deposição, quando fixada a distância bico injetor-substrato em 16,5 cm. A área integrada pode ser usada como uma indicação da relativa cristalinidade da amostra. Verificamos que a AI não depende linearmente da temperatura, possuindo um máximo para temperatura de deposição de 225°C e uma drástica diminuição é observada para temperaturas acima desta. Nós acreditamos que o aumento da cristalinidade em função do aumento na temperatura de deposição é devido à alta mobilidade dos átomos na superfície do substrato. Para temperaturas acima de 225°C podemos notar que a solução evapora do substrato de modo mais agressivo ou rápido, resultando numa menor organização do material depositado [66]. Para amostras depositadas a 225°C, foi verificado uma dependência linear com a variação da distância bico injetor-substrato de 13 até 16,5 cm. A diminuição da cristalinidade das amostras com a diminuição da distância bico injetor-substrato pode ser devido ao rápido crescimento do filme devido a área reduzida de deposição situada no cone de solução. Neste

sentido o material depositado não tem tempo para se reorganizar antes que seja depositada outra camada [66]. Estas considerações nos levam a concluir que os melhores filmes originais depositados usando água como solvente, foram obtidos com temperatura de deposição mantida em aproximadamente 225°C e distância bico injetor-substrato de 16,5 cm. Lembrando que, essa distância corresponde à máxima distância possível para o sistema usado durante o mestrado, sendo que o novo sistema de deposição permite-nos depositar filmes com substratos distantes aproximadamente 20 cm do bico injetor.

A superfície do filme fino otimizado foi investigada usando microscopia de força atômica (AFM). Essa imagem é mostrada na figura 5.2. A amostra tem uma rugosidade superficial de aproximadamente 0,3 μm e domínios cristalinos da ordem de μm . Apesar de o estudo mostrar que existe uma otimização em função da qualidade cristalina do filme fino depositado, algumas considerações podem ser feitas sobre possíveis aplicações tecnológicas desse material no futuro. Necessita-se de maior tempo de deposição com o intuito de se obter filmes mais espessos ou buscar formas alternativas de dissolução do PbI_2 , as quais aumentem a eficiência de crescimento dos filmes.

Figura 5.2 - AFM de um filme depositado por spray pyrolysis a 225°C com distância spray substrato de 16.5 cm usando água como solvente.

No restante desse capítulo apresentamos resultados originais do doutorado que representam caracterizações complementares do filme otimizado no mestrado.

A composição dos filmes obtidos foi investigada por EDS (Energy dispersive Spectroscopy). A figura 5.3 nos mostra o espectro de EDS para o mesmo filme obtido de forma otimizada e mostrado na figura 5.2. Note que o espectro apresenta picos bem definidos de chumbo e iodo, e também revela a presença de silício proveniente do substrato (SiO_2). Os dados de EDS nos levaram a concluir que o material possui menor porcentagem de iodo que o esperado:

uma composição de 1,59 átomos de iodo para cada átomo de chumbo é sugerida através destes resultados ($\text{PbI}_{1,59}$). Esse resultado poderia ser devido ao processo de produção dos filmes (intrínseco da técnica usada) favorecendo a perda de iodo durante tal processo.

Com o propósito de corrigir a estequiometria dos filmes, regularizando a porcentagem de iodo, um experimento extra foi conduzido: pequenas pedras de iodo foram colocadas sobre o aquecedor e próximos aos substratos. Essas pedras foram evaporadas durante o processo de deposição dos filmes. Os filmes depositados com o uso das pedras de iodo foram identificados como “com iodo” e os filmes originais depositados sem as pedras de iodo são aqui identificados como “sem iodo”.

Figura 5.3 – Experimento de EDS para um filme fino de PbI_2 depositado em condições de otimização.

Enquanto a cristalinidade dos filmes originais não é influenciada pela pureza do material de partida, o mesmo não ocorre no caso de filmes *com iodo*. Através de experimentos de difração de raios-X verificamos que os filmes *com iodo* apresentaram cristalinidade inferior à cristalinidade dos *sem iodo*. Neste sentido, com resultados de difração de raios-X obtidos com os filmes depositados com os três diferentes materiais de purezas distintas, a presença de pedras de iodo durante a deposição leva a uma menor intensidade de pico 001 em todos os três materiais. No entanto, a influência da presença das pedras de iodo na cristalinidade é menor quanto maior for a pureza do pó [58]. Essa menor cristalinidade na direção 001 nas amostras *com iodo* poderia ser devido também a uma menor espessura do filme comparado com os *sem iodo*. As curvas dos resultados de EDS para filmes *sem iodo* e *com iodo* são comparados na figura 5.4. Não foi observada variação na composição dos filmes e o fato mais importante que podemos perceber é a

perda do pico referente ao silício para filmes *com iodo*. Este fato sugere um melhor recobrimento do substrato a cerca da diminuição da espessura do filme como sugerido anteriormente através dos dados de difração de raios-X. Através destes dados não foi identificada a presença de impurezas no material depositado.

Figura 5.4 - Pico relativo de EDS para filmes originais (curva inferior) e filmes depositados com atmosfera rica em iodo (curva superior).

A principal contribuição do uso das pedras de iodo durante a deposição dos filmes está no favorecimento do recobrimento do substrato possivelmente à custa de uma menor espessura do filme. Estes fatos condizem com os resultados de MEV da superfície dos filmes durante crescimento apresentados na figura 5.5.

A figura 5.5 (a) corresponde aos dados de MEV de um filme original (cujos dados de EDS são apresentados na curva inferior da figura 5.4), enquanto que a figura 5.5 (b) corresponde ao filme *com iodo* (cujos dados de EDS são apresentados na curva superior da figura 5.4). Como podemos visualizar claramente, um alto recobrimento do substrato é obtido para o filme *com iodo*.

O pó de PbI_2 quando dissolvido em água deionizada (Milli-Q) é dissociado com a formação de íons de chumbo e iodo. Esses íons se recombinaem durante o processo de crescimento, ao mesmo tempo em que ocorre a vaporização do solvente sobre a superfície do substrato. A taxa de crescimento do filme é dada como sendo a capacidade de os íons se recombinarem. Partindo do fato de que a composição do filme não variou com a adoção da

atmosfera rica em iodo, todos os átomos de iodo extra podem ser vistos como sítios de iodo propícios à recombinação com átomos de chumbo. Neste sentido a presença de iodo próximo aos substratos poderia eventualmente levar a um maior recobrimento da superfície do filme. Isso seria devido ao favorecimento da recombinação das espécies atômicas na superfície do substrato.

Figura 5.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para: a) filme fino depositado sem iodo (original), b) filme fino depositado com iodo e c) filme original apresentado em (a) após tratamento térmico a 300°C durante 3h em atmosfera de gás nitrogênio (N_2).

A figura 5.5 (c) apresenta a imagem de MEV de um filme original apresentado em 5.5 (a) e submetido a tratamento térmico a 300°C durante 3 horas em atmosfera de nitrogênio após a deposição. Este experimento foi feito com o intuito de promover um maior recobrimento do filme após a deposição. Os dados sugerem um pior resultado em termos de rugosidade superficial, e uma redução na dimensão dos espaços negros provenientes da visualização do substrato, devido a uma maior homogeneidade de distribuição de material sobre o substrato. Através dos dados de EDS da figura 5.6, podemos observar que o tratamento térmico não levou a uma variação na estequiometria. Neste sentido o efeito observado na figura 5.5 (c) foi somente devido à reorganização estrutural dos grãos cristalinos sobre o substrato.

Figura 5.6 - EDS para um filme original (curva inferior) e o mesmo filme submetido a tratamento térmico a 300°C durante 3 horas em atmosfera de gás nitrogênio (N_2).

Até esta parte do trabalho, foi apresentada parte dos dados relativos à análise estrutural dos filmes produzidos através da técnica de *spray pyrolysis* usando água como solvente e trabalhando com o filme otimizado durante o período de mestrado. Os resultados mostraram que a perda de iodo não pode ser compensada com a adoção da atmosfera rica em iodo durante o crescimento e que o excesso de átomos de iodo leva a um maior recobrimento da superfície do substrato sem, no entanto, modificar a estequiometria da amostra. A seguir apresentaremos os resultados da caracterização óptica e elétrica.

5.2 Caracterização óptica dos filmes

A caracterização óptica dos filmes produzidos usando água como solvente foi feita através do uso da técnica de fotoluminescência (PL) com o intuito de analisar o grau de perfeição da rede cristalina e os possíveis defeitos estruturais, bem como os principais tipos de transições devido à recombinação de portadores de carga no material. Para sensores construídos a partir de materiais semicondutores, existe uma dependência dos mecanismos de transporte elétrico com as propriedades estruturais destes materiais. O uso combinado das técnicas de PL e condutividade elétrica no escuro fornece informações sobre esses mecanismos de transporte elétrico.

A figura 5.7 nos mostra o espectro de *PL* a 15 K para a mesma amostra apresentada na figura 5.2. Os dados de *PL* para os filmes finos de PbI_2 apresentam propriedades similares à aquelas de nano-partículas [67] e monocristais [68]. O resultado experimental de *PL* corresponde à curva superior da figura 5.7, enquanto as outras curvas inferiores correspondem aos ajustes de quatro gaussianas aos dados experimentais. A linha com a posição de pico em 2.505 eV (E_F) é atribuída a recombinação de excitons livres, enquanto a linha com posição de pico em 2.431 eV (E_B) é atribuída a recombinação de excitons ligados. A terceira linha com posição de pico em 2.411 eV (D) é relatada como sendo devido a recombinação de par doador-aceitador [69] e a quarta linha com posição de pico em 2.198 eV (G) é atribuída às rugosidades superficiais e aparece em amostras que apresentam imperfeições com presença de níveis profundos de energia na banda proibida do material. Experimentos anteriores, de outros trabalhos, têm mostrado que a redução da intensidade do pico referente a transições de éxciton livres é devido à deterioração da qualidade dos cristais. O aumento da banda D atribuído a impurezas presentes no volume do material [69]. É considerado que os portadores de carga produzidos devido à incidência de radiação são capturados por níveis correspondentes a transições de par doador aceitador. A banda G é proveniente da recombinação de portadores armadilhados com portadores livres, devido a defeitos intrínsecos do material como *dangling bonds* devido a contorno de grão e/ou rugosidade superficial correspondente aos estados profundos no *gap* [70].

Figura 5.7 – Espectro de *PL* a 15 K para o filme de PbI_2 produzido em condições de otimização. O resultado experimental corresponde à curva superior, enquanto as outras curvas inferiores correspondem aos ajustes Gaussianos.

5.3 Caracterização elétrica e fotocondutiva dos filmes

Experimentos de transporte elétrico em função da tensão aplicada para amostras mantidas à temperatura ambiente mostraram uma resposta linear. A partir do inverso do coeficiente angular do ajuste linear dos pontos experimentais pudemos calcular o valor da resistência elétrica do filme aqui estudado. Encontramos um valor de resistência elétrica de aproximadamente $2,13 \times 10^{12} \Omega$. Com o valor da resistência elétrica, da espessura do filme e das dimensões do filme depositado entre os contatos metálicos podemos estimar um valor para a resistividade do material depositado. O valor encontrado para a resistividade é de $1,01 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ e portanto muito inferior ao valor da resistividade do cristal perfeito que é da ordem de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$. Comparado a valores obtidos por outros autores [25], que é de $1,7 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, temos um valor que é duas ordens de grandeza inferior. Nesse sentido, acreditamos que os filmes produzidos aqui poderiam estar com uma dopagem não intencional. Um grau de dopagem em materiais semicondutores ocasiona o aparecimento de níveis de energia no *gap* do material, o qual favorece a diminuição da resistividade do material.

5.3.1 Transporte elétrico em função da temperatura

Medidas de transporte elétrico em função da temperatura da amostra, mostraram um comportamento do tipo Arrhenius e energias de ativação em torno de 0,5 eV foram obtidas para filmes otimizados. Esse valor de energia de ativação confirmam que tais filmes poderiam eventualmente estar dopado com algum tipo de impureza. Notamos também que o transporte elétrico é governado por um único mecanismo em todo o intervalo de temperatura considerado (de 286 até 370 K). Outros autores reportaram valores de energia de ativação em torno de 0,30 eV para a mesma faixa de temperatura considerada [21], o que indica que pode haver uma larga variação no nível de dopagem de materiais produzidos por diferentes técnicas de deposição. A figura 5.8 nos mostra os dados do logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura para o filme otimizado e depositado com o uso de água como solvente.

Figura 5.8 – Logaritmo neperiano da corrente elétrica no escuro em função do inverso da temperatura para um filme depositado usando água como solvente.

5.3.2 Corrente transiente

Os dispositivos produzidos com os filmes finos de PbI_2 foram testados quanto à estabilidade da corrente elétrica quando da aplicação de campo elétrico. Para um campo elétrico de 125 Vcm^{-1} aplicado entre os terminais do dispositivo. A corrente elétrica no escuro, à temperatura ambiente, foi monitorada em função do tempo após a aplicação do campo elétrico até aproximadamente 15 minutos. Com isso foi detectada uma corrente transiente. A densidade de corrente diminui com o tempo em dois regimes distintos: i) um regime rápido durante os primeiros 5 segundos e ii) outro regime lento por um longo período. O resultado experimental é mostrado na figura 5.9. A curva referente aos dados experimentais pode ser ajustada por uma função de decaimento com duas exponenciais, com constantes de tempo de aproximadamente 4 e 180 s. Este comportamento transiente pode ser aqui explicado através da competição entre a recombinação de portadores livres e o desarmadilhamento térmico dos elétrons de estados na banda proibida do PbI_2 , devido a defeitos que podem ser associados a íons (Pb^+ ou Pb^{++}) presentes no volume do material e/ou devido a rugosidade superficial dos filmes. A partir dos dados dos parâmetros de ajuste da curva experimental e usando a teoria descrita no capítulo 2, uma densidade de portadores de aproximadamente 10^{16} cm^{-3} foi obtida para as bandas do semicondutor e uma densidade de 10^{17} cm^{-3} para elétrons armadilhados. Este resultado é melhor

que os resultados já reportados para filmes de PbI_2 obtidos por evaporação térmica [45]. Nesse caso, densidades de 10^{21}cm^{-3} e 10^{18}cm^{-3} foram obtidas para as bandas do semicondutor e estados de defeitos, respectivamente, com os filmes mantidos em temperaturas acima de 130°C para que tenham uma corrente elétrica suficientemente alta [45].

Figura 5.9 – Densidade de corrente em função do tempo após a aplicação do campo elétrico.

Admitindo que o material semicondutor tivesse uma baixa densidade de defeitos estruturais ou centros de armadilhamento, o comportamento esperado para a densidade de corrente em função do tempo após aplicação do campo elétrico seria uma forte recombinação dos elétrons livres seguido de uma estabilização da corrente elétrica. No entanto, essa não é a situação real e para longos tempos (aproximadamente 800 s) a corrente elétrica continua diminuindo. Isso nos mostra que os mecanismos de armadilhamento e reemissão de portadores são responsáveis pelas correntes transientes observadas. Esses resultados corroboram com os resultados de PL, os quais mostram uma forte presença de níveis profundos de energia na banda proibida, devido a defeitos estruturais e/ou dopagem não-intencional.

5.3.3 Exposição aos raios-X

As exposições aos raios-X foram feitas na faixa de diagnóstico mamográfico e usando tensão de pico no tubo de raios-X de 30 kVp. A distância entre o tubo de raios-X até o detector de PbI_2 foi de 45 cm e um filtro de alumínio de 0,5 mm foi usado. A exposição aos raios-X variou de 6 mR até aproximadamente 1450 mR neste experimento. Os dados foram obtidos após uma

espera de 10s após a aplicação de campo elétrico para todas as amostras. A unidade de exposição no sistema internacional (SI) é o C/kg. No entanto, por motivo de facilidade de comparação com os trabalhos já publicados usamos o Roentgen (R). A relação entre as unidades é a seguinte: $2,58 \times 10^{-4} \text{ C/kg} = 1\text{R}$. Essas condições foram repetidas para outras caracterizações posteriores para fins de comparação entre os resultados. A primeira análise do detector na faixa de diagnóstico mamográfico foi realizada através do estudo comparativo da densidade de corrente (sinal elétrico) no escuro e quando sob exposição de 430 mR. Esses resultados são apresentados na figura 5.10. A resposta é linear. A razão entre as densidades de corrente quando irradiado e no escuro é de aproximadamente um fator dois apenas, que certamente é limitado pela baixa espessura do material produzido (3 μm) quando depositado usando água como solvente e pela dopagem não intencional.

Figura 5.10 – Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nos terminais do detector. As curvas apresentadas são devidas a condições de escuro e quando submetida aos raios-X (430 mR, 30 kVp).

A caracterização da resposta do dispositivo foi realizada com a densidade de corrente em função da exposição aos raios-X para um campo elétrico aplicado de 125 volts/cm. O resultado apresenta uma boa linearidade, a qual é comparável com os resultados obtidos por outros autores e com dispositivos produzidos a partir de filmes depositados por evaporação térmica na mesma faixa de exposição aqui usada [15] e para serem usados na mesma aplicação (imagens médicas digitais). Essa linearidade de resposta do dispositivo é mostrada na figura 5.11.

Figura 5.11 – Linearidade de resposta do dispositivo quando irradiado na faixa de diagnóstico mamográfico (6 mR– 1450 mR) e tensão de pico de 30 kVp. Um campo elétrico de 125 volts/cm foi aplicado entre os terminais do dispositivo.

Até agora os resultados apresentados são referentes aos filmes finos depositados através da técnica de *spray pyrolysis* usando água na dissolução do pó de PbI_2 . Estes filmes apresentaram propriedades estruturais comparáveis aos filmes obtidos por outros autores para a mesma aplicação, apresentando boa cristalinidade. As propriedades ópticas medidas através da técnica de fotoluminescência mostraram que o material apresenta níveis de energia disponíveis os quais favorecem o processo de recombinação de portadores com transições do tipo doador aceitador, diminuindo-se as recombinações através de transições excitônicas. As medidas de PL nos mostraram que no material existem defeitos estruturais superficiais provavelmente devido à presença de ligações pendentes e/ou rugosidade superficial, ambos provavelmente ocasionados por defeitos de contorno de grãos. O relativo baixo valor de energia de ativação (0.5 eV) está diretamente ligado aos resultados de fotoluminescência apresentados anteriormente. Uma resposta linear do dispositivo foi obtida na faixa de diagnóstico mamográfico. No entanto, a densidade de corrente quando irradiado é de apenas duas vezes superior à densidade de corrente no escuro. Acreditamos que esse baixo aumento na densidade de corrente seja devido principalmente à baixa espessura do filme depositado limitado pela baixa dissolução de PbI_2 em água e também devido a possível dopagem não intencional. Otimizações que levassem à redução do valor da resistividade poderiam significar melhoria de até 4 ordens de grandeza na razão $I_{\text{foto}}/I_{\text{escuro}}$. Outro fator que poderia eventualmente influenciar nesse rendimento do dispositivo

seria a dificuldade de recobrimento total do substrato (baixa homogeneidade superficial) levando ao baixo contato elétrico entre os grãos cristalinos. Para tentar solucionar esses problemas e eventualmente aumentar a eficiência do dispositivo na absorção de raios-X poderíamos: i) aumentar o tempo de deposição dos filmes, que conduz ao aumento na espessura, que ao nosso entendimento seria inviável industrialmente devido aos resultados apresentados e ii) adotar outro solvente alternativo que possa ser usado no sistema de *spray pyrolysis*, que seja eficiente no crescimento dos filmes e que possa favorecer o melhoramento das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do material produzido. A segunda opção foi adotada na continuidade das pesquisas.

Capítulo 6: Filmes obtidos por spray usando DMF

Como discutido detalhadamente no capítulo 5 (cinco), houve a necessidade de se obter filmes mais espessos e a escolha de outro solvente foi adotada para atingir tal propósito. Vários solventes foram testados e avaliados quanto à possibilidade de seu uso no sistema de *spray pyrolysis*, dentre os quais álcool etílico, éter etílico, N.N-dimetilformamida e acetona. Após alguns testes de solubilidade, o N.N-dimetilformamida (DMF – C_3H_7ON) apresentou alto poder de dissociação do sal podendo dissolver mais de 150 g do sal por litro de DMF. A deposição dos filmes finos por *spray pyrolysis* usando DMF como solvente foi possível devido ao fato de a temperatura de evaporação do DMF (aproximadamente 153 °C) ser inferior a temperatura de fusão do PbI_2 (402 °C). Algumas alterações no sistema foram necessárias para o uso do DMF como solvente. Dentre essas modificações podemos citar a substituição dos dutos que conduzem a solução até o bico injetor, que originalmente eram constituídos de plástico por aqueles constituídos de silicone. Essa medida teve que ser adotada devido à deterioração do plástico

quando em contato com o DMF. Outra modificação adotada foi a substituição da bureta com partes de plástico por outra bureta constituída integralmente de vidro, pelo mesmo motivo apresentado anteriormente.

6.1 Fabricação dos primeiros filmes

Os primeiros filmes produzidos com o uso de DMF como solvente foram crescidos usando o mesmo tempo (2,5 horas) e temperatura de deposição (225°C) quando da deposição dos filmes usando água como solvente (*discutido no capítulo 5*). Na deposição dos primeiros filmes com DMF usamos fluxo de solução (*taxa de solução*) de 0,30 cm³/min, sendo que para os filmes depositados com água essa taxa foi de 0,25 cm³/min. Esse aumento na taxa de solução foi adotado, objetivando a obtenção de filmes mais espessos. Com relação à concentração de PbI₂ em DMF, usamos solução na concentração de 35 g/l. É importante ressaltar que até o presente estágio da pesquisa, ainda não havia um estudo sistemático da influência da taxa de solução, da concentração da solução, da distância bico injetor-substrato e da temperatura de deposição, sobre as propriedades estruturais e eletrônicas dos filmes depositados com DMF.

Cronologicamente e após a deposição dos primeiros filmes nas condições já citadas, foi realizada uma comparação entre os solventes na deposição dos filmes, mantendo os parâmetros de deposição fixos e concentração igual a 3,1 g/l. Posteriormente, foram depositados filmes variando a taxa de solução, usando solução com concentração de 40 g/l, a qual foi adotada na maior parte das amostras produzidas, objeto de estudo deste capítulo. Foi realizado também, um estudo em função da variação da concentração de solução de 10 g/l até 50 g/l. Este limite superior de concentração de PbI₂ em solução, foi adotado devido ao fato de haver dificuldade de escoamento da solução nos dutos do sistema de deposição. Em seguida, foram depositados filmes em diferentes distâncias bico injetor-substrato e usando taxa de solução igual a 0,16 cm³/min, cujos motivos serão discutidos posteriormente neste capítulo. Amostras originais depositadas com DMF foram submetidas a tratamento térmico em atmosfera controlada, com dois diferentes tempos de tratamento a 300°C. Por fim, e usando as otimizações obtidas com os estudos anteriores, foram depositados filmes variando a temperatura de deposição de 175°C até 250°C. Um outro parâmetro, o qual não foi explorado e que talvez pudesse influenciar na formação do material é o fluxo de gás (N₂). Este não foi estudado devido ao fato de considerarmos os outros

parâmetros mais relevantes e que podem levar a maiores variações nas propriedades físicas dos filmes.

As amostras produzidas com a variação dos parâmetros citados foram nomeadas ou intituladas e são referenciadas na tabela 6.1. Essas amostras não são únicas, sendo que para cada parâmetro foram produzidas várias amostras. As intitulações apresentadas serão comumente usadas no texto.

Tabela 6.1 – Dados sobre os parâmetros adotados durante a deposição dos filmes para diferentes amostras. Na classificação: PF = primeiros filmes, TS = taxa de solução, CS= concentração de solução, DI = distância bico injetor-substrato, OR = original, TT = tratamento térmico, TE = temperatura de substrato.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração (g/l)	Taxa de Solução (cm ³ /min)	Distância* (cm) (±0,3cm)
DMF_PF_1	175	2,5	35,0	0,30	19,8
DMF_PF_2	225	2,5	35,0	0,30	19,8
DMF_PF_3	250	2,5	35,0	0,30	19,8
PbI2-H2O	225	2,5	3,1	0,25	19,8
PbI2-DMF	225	2,5	3,1	0,25	19,8
DMF_TS_1	250	3,0	40,0	0,11	19,8
DMF_TS_2	250	3,0	40,0	0,16	19,8
DMF_TS_3	250	3,0	40,0	0,20	19,8
DMF_TS_4	250	3,0	40,0	0,25	19,8
DMF_TS_5	250	3,0	40,0	0,30	19,8
DMF_CS_1	225	2,5	10	0,16	19,8
DMF_CS_2	225	2,5	20	0,16	19,8
DMF_CS_3	225	2,5	35	0,16	19,8
DMF_CS_4	225	2,5	50	0,16	19,8
DMF_DI_1	225	2,5	40,0	0,16	14,6
DMF_DI_2	225	2,5	40,0	0,16	16,3
DMF_DI_3	225	2,5	40,0	0,16	18,0
DMF_DI_4	225	2,5	40,0	0,16	19,8
DMF_OR_1	225	3,0	40,0	0,16	19,8
DMF_TT_1	300**	1,5**	40,0	0,16	19,8
DMF_TT_2	300**	3,5**	40,0	0,16	19,8
DMF_TE_1	175	3,0	40,0	0,16	19,8
DMF_TE_2	200	3,0	40,0	0,16	19,8
DMF_TE_3	225	3,0	40,0	0,16	19,8
DMF_TE_4	250	3,0	40,0	0,16	19,8

[*] Distância entre o bico injetor e o substrato.

[**] Parâmetro relativo ao tratamento térmico.

Com a deposição dos filmes usando *DMF* como solvente, a primeira caracterização adotada foi a obtenção das imagens de *MEV*, antes mesmo do estudo do crescimento cristalino do material. Neste estudo e por inspeção visual, notamos que os filmes apresentam boa homogeneidade superficial e aderência ao substrato de vidro. Ainda visualmente observamos que esses filmes são espessos se comparados aos produzidos com solução a base de água. No entanto, quando analisamos a superfície do filme através de *MEV* notamos a presença de elevada porosidade superficial. A figura 6.1 nos mostra a superfície de um filme (depositado nas condições anteriormente citadas) na escala de centenas até unidades de μm .

Figura 6.1 – *MEV* da superfície de um filme depositado a 225 °C durante 2,5 horas usando *DMF* como solvente a 35 g/l e com taxa de solução 0,30 ml/min (*DMF_PF_2*).

A imagem de *MEV* da lateral do filme apresentado na figura 6.2 permite-nos inferir que esta amostra apresenta espessura de aproximadamente 60 μm e que a porosidade é mais acentuada na superfície do filme e que no volume deste existe maior compactação dos domínios cristalinos. Do ponto de vista da coleta de portadores de carga, a compactação do material contribui com o contato entre os grãos cristalinos.

Figura 6.2 – MEV da lateral do mesmo filme apresentado na figura 6.1 (DMF_PF_2).

Posteriormente, foram depositados outros filmes com larga diferenciação de temperatura, com duas diferentes temperaturas (175°C e 250°C), sendo que o tempo de deposição, a concentração da solução e a taxa de solução foram mantidos constantes. Essas primeiras deposições em diferentes temperaturas constituem apenas uma verificação preliminar da estrutura do material depositado, sendo que o estudo detalhado da influência da temperatura será posteriormente discutido com maiores detalhes. Com base nas figuras 6.3 e 6.4, podemos notar que existe uma larga variação da estrutura superficial dos filmes em função da temperatura de deposição, para temperatura mínima de 175°C e máxima de 250°C.

Figura 6.3 – Filme depositado a 175°C mantendo os demais parâmetros fixos (DMF_PF_1).

Figura 6.4 – Filme depositado a 250°C mantendo os demais parâmetros fixos (DMF_PF_3).

Note que, a superfície do filme depositado a 250°C possui maior recobrimento da superfície em vista da presença de poros e número inferior destes, se comparado ao filme depositado a 175°C. Usando DMF como solvente, foram obtidos filmes muito mais espessos. No entanto, ainda temos que conseguir filmes com reduzida porosidade e otimizado em função dos parâmetros do sistema de deposição. Fizemos um estudo comparativo entre aqueles filmes depositados com água e estes depositados com DMF, mantendo iguais os parâmetros de deposição.

6.2 Comparação entre os solventes

Filmes depositados com água e com DMF independentemente, com os mesmos parâmetros de deposição foram comparados com o intuito de saber mais sobre as peculiaridades do uso de cada solvente na deposição dos filmes. Na deposição dos filmes usando água, o material de partida (PbI_2) foi dissolvido na temperatura de aproximadamente 100°C, no limite de solubilidade de 4,2 g/l. No entanto, essa não é a concentração final da solução usada, visto que após o resfriamento, até a temperatura ambiente, parte do PbI_2 dissolvido se precipita em pequenos cristais e a solução deve ser filtrada para a retirada destes cristais. A concentração final da solução é de 3,1 g/l. Essa concentração corresponde à saturação de PbI_2 em água à temperatura ambiente. Na preparação da solução com DMF, foi adotada a mesma concentração de PbI_2 , com o intuito de analisar com soluções igualmente concentradas. A diferenciação entre as amostras depositadas com água e DMF é feita pela identificação como $\text{PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{PbI}_2\text{-DMF}$, respectivamente.

A figura 6.5 apresenta os resultados de *DRX* para os filmes $\text{PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{PbI}_2\text{-DMF}$, ambos depositados a 225°C durante 2,5 horas. Os dados mostram que a cristalinidade relativa do filme $\text{PbI}_2\text{-DMF}$ é 37% maior que do filme $\text{PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$. Os principais picos observados são 001, 101, 003, 110 e 202 (JCPDS referência número 07-0235). Note que, a intensidade do pico de difração referente ao crescimento do filme na direção preferencial 001, para ambos os filmes é muito superior à intensidade dos demais picos. Com base no pico principal 001 estimamos o tamanho de grão para ambos os filmes e foram obtidos valores de 27 nm para $\text{PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$ e 35 nm para $\text{PbI}_2\text{-DMF}$. Como já mencionado anteriormente, a dimensão dos grãos cristalinos é um parâmetro muito importante na caracterização estrutural do material. Particularmente, para a aplicação desse material como sensor de radiação é desejável obter grãos maiores. Essa variação no tamanho de

grão, embora seja pequena, seria eventualmente devida ao fato de que a temperatura de vaporização dos dois solventes não é a mesma, sendo que a diferença entre a temperatura de deposição e a temperatura de vaporização do solvente é menor para filmes depositados com DMF e de alguma forma a deposição com DMF induz à formação de grãos cristalinos ligeiramente maiores que os crescidos usando solução a base de água. Comparando as intensidades relativas entre os picos 001 e 003 (I_{001}/I_{003}), notamos que esse valor é de 6,6 para PbI_2 -DMF e 10,9 para PbI_2 - H_2O . Isso nos mostra que, apesar de a intensidade do pico 001 ser maior para PbI_2 -DMF, o filme PbI_2 - H_2O é mais monocristalino que o filme PbI_2 -DMF.

Figura 6.5 – DRX para filmes depositados com água (curva inferior) e DMF (curva superior) separadamente. A concentração de PbI_2 , em ambos os casos, foi de 3,1 g/l.

Conforme já foi mencionado no capítulo 2, a cristalização do PbI_2 ocorre com a formação de diferentes politipos, sendo que os mais comuns são os politipos 2H e 4H. Alguns autores (E. Flahaut et. al. [41]) estudaram a transição do politipo 2H para o 4H através de tratamento térmico e constataram que a transição ocorre em temperaturas acima de 177°C. Eles compararam as curvas de difração de raios-X para o politipo 2H e 4H, diferenciando-os através da presença de crescimento em alguns planos cristalográficos situados em aproximadamente 23,3°; 28,3°; 50,0° e 66,0° com relação ao ângulo de espalhamento 2θ e com baixa intensidade do sinal. Com relação às curvas de difração obtidas para ambos os filmes podemos notar que o crescimento nesses planos cristalográficos estão presentes apenas no filme depositado com DMF e também em baixas intensidades. Neste sentido, os filmes depositados com DMF tenderam a se cristalizar na estrutura do politipo 4H. As curvas de DRX com as respectivas linhas características do politipo

4H são mostradas na figura 6.6. Note que o experimento foi conduzido para valores de 2θ até 60° , sendo que a quarta linha característica (em 66°) não pôde ser observada. Devido à maior eficiência no processo de cristalização em filmes depositados com DMF, o crescimento poderia se dar de forma mais agressiva contribuindo para a formação do politipo 4H. No entanto, caso essa não seja situação real ou não inteiramente responsável pela formação do politipo 4H, um outro fator que poderia contribuir para a formação do politipo 4H seria o uso do DMF com conseqüente efeito de dopagem devido à contaminação com resíduos, visto que o PbI_2 usado em ambos os casos é de mesma procedência (99,999% de pureza).

Figura 6.6 – DRX para filmes de PbI_2 depositados por SP usando água e DMF como solventes. Note que é a mesma amostra da figura 6.5, apenas na faixa de 20 a 55 graus para melhor visualização dos picos de menor intensidade. O filme depositado com DMF possui assinatura típica do politipo 4H.

Com o intuito de explorar as propriedades estruturais destes filmes e associá-las com as transições eletrônicas, em vista dos níveis de energia permitidos, e com os mecanismos de transporte e recombinação de portadores, foi realizado experimento de fotoluminescência (PL) em ambos os filmes aqui estudados. Esses resultados são apresentados na figura 6.7. Em (a) são apresentados os resultados para ambos os filmes, sendo que a linha fina (espessa) corresponde ao resultado obtido com PbI_2 -DMF (PbI_2 - H_2O). Os mesmos dados são reproduzidos em (b) e (c) separadamente, como curvas superiores. As outras curvas inferiores correspondem aos ajustes numéricos de quatro Gaussianas, usadas para especificar as respectivas transições. Os resultados

dos ajustes mostram as quatro principais linhas, as quais somadas são responsáveis pelo resultado obtido experimentalmente. As linhas obtidas com o ajuste são: i) pico próximo a 2,50 eV e atribuído a transições de recombinação de excítons livres (E_F); ii) pico próximo a 2,43 eV e atribuído a recombinação de excítons ligados (E_B); iii) pico próximo a 2,41 eV é devido a transições de pares doador-aceitador (D) e iv) banda larga em 2,19 eV é devido a emissão por recombinação entre níveis de defeitos superficiais no material (G).

Figura 6.7 – a) Resultados de fotoluminescência de filmes finos de PbI_2 crescidos por spray pyrolysis usando água (linha espessa) e DMF (linha fina) como solventes. Os ajustes numéricos de três Gaussianas para energias acima de 2,3 eV são apresentados em “b” para água e em “c” para DMF. E_F corresponde à banda de excítons livres, E_B corresponde à banda de excítons ligados, D corresponde à banda devido a pares doador-aceitador e G é a banda devido a defeitos superficiais.

A banda E_F , a qual é mais intensa para PbI_2 - H_2O , é devido a recombinação de excítons livres com transições banda a banda. A intensidade dessa banda é diretamente proporcional a uma melhor qualidade cristalina do material. Uma das maiores diferenças entre os dois espectros é justamente a intensidade da banda E_F . O fato de esta banda ser mais intensa para PbI_2 - H_2O nos mostra que este material possui qualidades ópticas ligeiramente melhores, se comparado ao material produzido com DMF. Considerando que em semicondutores cristalinos, a competição por direções de crescimento ou a variabilidade direcional de crescimento gera defeitos na estrutura interna do material, se comparado a estrutura monocristalina, o resultado anterior

(DRX) tende a indicar o $\text{PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$ como “melhor”. Este resultado é confirmado no experimento de PL, com uma maior intensidade de E_F para o $\text{PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$. A banda E_B é provavelmente devido a transições recombinativas da banda a níveis de energia, os quais aparecem devido a defeitos no material como contorno de grãos ou defeitos de rugosidade superficial. A banda D está associada à recombinação devido a transições doador-aceitador envolvendo impurezas presentes no volume do material [69]. Através do histograma com os valores das áreas integradas sob os ajustes Gaussianos, apresentado na figura 6.8, podemos observar que bandas E_B e D são ligeiramente mais intensas para $\text{PbI}_2\text{-DMF}$, as quais são eventualmente privilegiadas devido à baixa intensidade da banda de excitons livres.

Figura 6.8 – Histograma mostrando a área integrada abaixo das curvas referentes aos ajustes.

O ajuste da quarta Gaussiana apresenta pico de máxima intensidade em aproximadamente 2,19 eV (banda G) e não aparece nos gráficos (b) e (c) da figura 6.7. Essa banda aparece devido à recombinação de portadores armadilhados com portadores livres, provavelmente devido a defeitos intrínsecos. O espectro dos filmes finos de PbI_2 apresentam propriedades similares daqueles de nano-partículas [67] e monocristais [68]. Porém para estes casos, as transições excitônicas são muito mais intensas, mostrando uma menor densidade de defeitos. As bandas E_B and G aqui discutidas mostram que elas são relacionadas por defeitos superficiais [44].

Os filmes depositados usando DMF apresentaram melhor recobrimento superficial, apesar da diminuição no processo de recombinação devido a excítons livres quando comparado com $\text{PbI}_2\text{-H}_2\text{O}$. Apesar de ambos os filmes terem sido depositados com a mesma concentração de

solução (3,1 g/l), o filme PbI_2 -DMF apresenta espessura em torno de 15 μm e portanto cinco vezes maior que a espessura do filme PbI_2 - H_2O (aproximadamente 3 μm). Os principais efeitos são atribuídos à diferença entre a temperatura de crescimento e o ponto de vaporização da água (100 °C) em relação ao DMF (153°C). Partindo do fato de que o tempo de deposição para ambos os filmes foi o mesmo (2,5 h) e que a espessura do filme depositado com DMF é bem maior, podemos associar a diminuição da qualidade óptica com o aumento da taxa de crescimento do filme.

6.3 Variação da taxa de solução

A partir do estudo da superfície dos primeiros filmes depositados usando DMF como solvente foi possível perceber que a porosidade dos filmes seria o principal fator a ser corrigido. Admitimos que essa porosidade pudesse depender fortemente da taxa de solução. Neste sentido e com o intuito de reduzir a porosidade dos filmes foram realizadas várias deposições usando diferentes taxas de solução e verificamos as variações da taxa de crescimento dos filmes. Fizemos uma série de deposições com cinco taxas de solução distintas, depositados a 250°C durante 3 horas, usando solução de PbI_2 em DMF a 40 g/l com taxas de solução de 0,11; 0,16; 0,20; 0,25; 0,30 cm^3/min (verificar tabela 6.1). A adoção de taxa de solução com valores acima de 0,30 cm^3/min torna-se de difícil controle uma vez que parte do excesso de gotículas de solução se concentra na região superior da câmara e ao adquirirem tamanhos maiores, podem cair sobre o filme já depositado, danificando-o. Posteriormente, foram realizados experimentos de transporte elétrico com o propósito de estudar a influência da taxa de solução na resistividade elétrica dos filmes depositados.

Através das medidas de *MEV* da lateral dos filmes foi possível determinar a espessura e a taxa média de crescimento dos filmes produzidos com diferentes taxas de solução. A figura 6.9 em (a) e (b) nos mostra um aumento aproximadamente linear da espessura (em μm) e da taxa de crescimento (em nm/s) em função da taxa de solução (em cm^3/min), respectivamente. A taxa média de crescimento variou de 2,0 nm/s a 5,0 nm/s , aproximadamente, para o intervalo adotado.

Figura 6.9 – Variação linear da (a) espessura e (b) taxa média de crescimento dos filmes em função da taxa de solução usada durante a deposição, para filmes depositados a 250°C (40 g/l).

Na figura 6.10 são apresentadas às imagens de *MEV* da superfície de dois diferentes filmes depositados com taxas de solução iguais a 0,16 cm³/min e 0,30 cm³/min, respectivamente como (a) e (b). Essas amostras são identificadas como *DMF_TS_2* e *DMF_TS_5* na tabela 6.1. A presença de poros na superfície é nítida em (b) e não aparece em (a). Podemos concluir que os filmes depositados em maiores taxas de solução são crescidos de forma mais “agressiva” se comparados àqueles depositados em menores taxas. A deposição dos filmes usando maiores taxas de solução, embora apresente maior eficiência de crescimento, pode eventualmente levar a uma maior densidade de defeitos estruturais o que comprometeria o bom funcionamento do dispositivo. Essas hipóteses foram detalhadamente estudadas através dos experimentos de transporte elétrico.

Figura 6.10 – MEV da superfície de dois filmes de PbI_2 depositados com DMF a 250°C durante 3 horas usando fluxo de solução de a) $0,16 \text{ cm}^3/\text{min}$ e b) $0,30 \text{ cm}^3/\text{min}$ (amostras DMF_TS_2 e DMF_TS_5).

As amostras com contatos metálicos de paládio (Pd) foram usadas nos experimentos de transporte elétrico e nas medidas de fotocondutividade quando expostos aos raios-X. As curvas de corrente elétrica em função da tensão aplicada aos terminais foram usadas na determinação da resistividade do material. O modelo adotado para o cálculo da resistividade já foi exposto no capítulo 4, referente aos procedimentos experimentais. As primeiras medidas de transporte elétrico foram conduzidas à temperatura ambiente, variando o campo elétrico de 25 a 225 volts/cm e com a amostra mantida no escuro. Essas medidas foram feitas para todas as amostras depositadas na faixa de variação de taxa de solução considerada. Foi observado um aumento linear da densidade de corrente (já considerado o efeito da espessura) em função do campo elétrico aplicado. Note que as curvas diferem quanto ao valor do coeficiente angular do ajuste linear dos pontos, cujo valor indica uma variação considerável na resistividade dos materiais depositados.

Figura 6.11 – Densidade de corrente (nA/mm²) em função do campo elétrico aplicado para filmes depositados com taxas de solução variando de 0,11 até 0,30 cm³/min.

A partir dos resultados apresentados na figura 6.11, foi possível determinar a dependência da resistividade com mudança da taxa de solução durante o crescimento destes filmes. Note que a curva com maior coeficiente angular apresenta menor resistividade e que o valor da resistividade tende a aumentar em função de uma menor taxa de solução. Os valores das resistividades dos filmes em função das respectivas taxas de solução são mostrados na figura 6.12. O PbI₂ é um material semiconductor caracterizado por apresentar baixos valores de corrente elétrica quando mantido no escuro.

Quando exposto a iluminação ocorre o aumento dessa corrente induzida pela absorção de fótons. Com isso, quanto maior for a resistividade do material maior será a diferença entre o sinal elétrico no escuro e o sinal elétrico quando irradiado. Portanto, a resistividade tem um papel fundamental na eficiência do dispositivo detector. Outro motivo importante é que a resistividade do material pode ser associada à densidade de defeitos estruturais no material. Observando a figura 6.12, podemos notar que a resistividade é altamente dependente da taxa de solução e da taxa média de crescimento. Em (a), note que os filmes crescidos numa menor taxa de solução apresentam maiores valores de resistividade, indicando uma melhor qualidade eletrônica se comparados aos depositados com maiores taxas de solução. Neste caso a resistividade diminui drasticamente e exponencialmente (para valores acima de 0,20 cm³/min a variação da resistividade é menor e apresenta uma tendência a valores constantes). Em (b), podemos observar

a mesma dependência da resistividade com o aumento da taxa média de crescimento dos filmes, ou seja, com o aumento da taxa média de crescimento, a resistividade diminui também drasticamente e exponencialmente. Fazendo uso dos argumentos sobre os defeitos estruturais e seus vínculos com os mecanismos de transporte elétrico, a variação da resistividade é função da variação da cristalinidade e/ou da densidade de defeitos no material. O aumento da taxa de crescimento poderia contribuir para o comprometimento da estrutura cristalina dos filmes, sendo que o aparecimento de defeitos sugere estados de energia disponíveis no *gap*, os quais contribuem para o aumento indesejável da corrente elétrica no escuro com a diminuição da resistividade. Esses defeitos poderiam ser oriundos de ligações pendentes, tanto no volume do material quanto na superfície rugosa do material. As ligações pendentes além de aumentar a condutividade, também podem permitir que outros átomos de outros elementos que não são próprios da rede façam ligações com átomos da rede durante o crescimento do filme, ocasionando a dopagem (não intencional) ou contaminação do material.

Figura 6.12 – Variação da resistividade em função da a) taxa de solução usada durante a deposição e b) taxa média de crescimento dos filmes.

Devido ao forte vínculo entre a estrutura cristalina e os mecanismos de transporte elétrico, fizemos um estudo da influência da variação da taxa de solução nos mecanismos de transporte elétrico dos filmes. Isso foi feito com o auxílio das medidas de corrente elétrica no escuro em função da temperatura da amostra. Em virtude da necessidade de repetir as medidas para amostras depositadas em condições idênticas e conseqüentemente do grande número de amostras, foram selecionados filmes depositados nos extremos da faixa de taxa de solução adotada (isto é $0,11 \text{ cm}^3/\text{min}$ e $0,30 \text{ cm}^3/\text{min}$). Isso ainda possui o intuito de salientar (evidenciar) as diferenças entre os mecanismos de transporte elétrico entre tais amostras. O comportamento elétrico em função da temperatura, observado em ambos os casos, é típico de materiais semicondutores microcristalinos.

Notamos que existe uma forte dependência dos mecanismos de transporte elétrico em função da taxa de solução adotada. As curvas do logaritmo da corrente elétrica em função do inverso da temperatura para filmes depositados com diferentes taxas de solução são apresentadas na figura 6.13, onde um campo elétrico de 125 volts/cm foi estabelecido entre os contatos metálicos do dispositivo.

Figura 6.13 – Logaritmo da corrente elétrica em função do inverso da temperatura para dois filmes depositados com taxas de solução de $0,11$ e $0,30 \text{ cm}^3/\text{min}$. Os filmes foram depositados a $250^{\circ}C$ durante 3 horas.

O filme depositado com taxa de solução de $0,30 \text{ cm}^3/\text{min}$ apresenta um comportamento ativado, levando a uma energia de ativação de aproximadamente 0.65 eV em toda a faixa de

temperatura considerada, o que indica a existência de apenas um único mecanismo dominante de transporte elétrico nesse material. O fato de a energia de ativação ser menor que a metade do *gap*, cujo valor é de aproximadamente 2,34 eV para o PbI_2 , revela que uma forte dopagem não-intencional pode estar ocorrendo devido a defeitos intrínsecos no material, ou que exista uma alta concentração de ligações pendentes na rede cristalina do PbI_2 . Já os filmes depositados usando taxa de solução de $0,11 \text{ cm}^3/\text{min}$ apresentam dois mecanismos distintos de transporte elétrico. Neste caso, para temperaturas acima de 50°C aproximadamente, um comportamento ativado com energia de ativação de 1,23 eV foi obtido. Uma energia de ativação de 0,24 eV é responsável pelas transições em baixas temperaturas (abaixo da temperatura ambiente). Neste material obtido com menor taxa de solução (amostra *DMF_TS_1*) e para regiões de baixas temperaturas, transições entre níveis localizados e/ou devido a níveis doador-aceitador provenientes de impurezas mostram ser dominantes, enquanto que para temperaturas acima de 50°C , transições de banda para banda tem sido notado como principal contribuição. Neste sentido, materiais depositados com baixa taxa de solução são também eletricamente melhores, caracterizando um material final com menos defeitos na sua estrutura cristalina.

6.4 Variação da concentração de PbI_2 na solução

Quando da deposição dos filmes de PbI_2 usando água como solvente, poderíamos ter realizado o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos filmes em função da variação da concentração da solução. Nesse caso a concentração usada foi de 3,1 g/l, levando a um filme com espessura de $3\mu\text{m}$ para 2,5 horas de deposição. Lembrando que essa é a concentração de saturação, variações certamente levariam a filmes menos espessos, o que inviabilizaria o processo como um todo para aplicações industriais. Com a adoção do DMF como solvente temos uma maior faixa de concentração a ser estudada, já que o limite superior de uso está em aproximadamente 150 g/l, o que certamente possibilita a obtenção de filmes com espessuras maiores.

Neste estudo, a concentração foi variada de 10 g/l até 50 g/l e realizada em quatro deposições. Estes filmes foram crescidos numa temperatura de 225°C durante 2,5 horas e mantendo o fluxo de solução em aproximadamente $0,16 \text{ cm}^3/\text{min}$. O principal propósito deste estudo é o de definir uma concentração satisfatória para deposição com vista à espessura final do

material e levando em consideração a influência da variação da concentração nas propriedades estruturais e eletrônicas durante o crescimento do filme. Neste sentido, foram feitas medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e transporte elétrico nas amostras.

A espessura dos filmes foi verificada usando imagens de *MEV* da lateral dos filmes depositados. Para a faixa de concentração de solução considerada e tempo de deposição de 2,5 horas, obtivemos filmes com espessuras entre 20 e 56 μm aproximadamente. Os respectivos valores de espessura e taxa média de deposição dos filmes em função da concentração de PbI_2 são mostrados graficamente na figura 6.15 (a) e (b). Podemos observar um comportamento linear para ambos os gráficos, mostrando que a espessura e a taxa de crescimento dos filmes acompanha o aumento da concentração. Este resultado é considerado satisfatório visto que o aumento da concentração de PbI_2 em solução, não favorece a remoção de material já depositado em virtude do aumento da oferta de material ou do aumento da taxa média de crescimento.

A figura 6.14 nos mostra uma imagem de *MEV* da lateral de um filme depositado com solução na concentração de 20 g/l. Na imagem conseguimos separar nitidamente o substrato do filme e uma espessura em torno de 28 μm pode ser observada.

Figura 6.14 – MEV da lateral de um filme depositado com solução na concentração de aproximadamente 20 g/l.

Figura 6.15 – (a) Espessura e (b) taxa média de crescimento dos filmes em função da concentração de PbI_2 em solução, obtida por MEV da lateral dos filmes.

Experimentos de difração de raios-X destes filmes apresentaram o pico principal 001 com intensidade muito maior que os demais picos de difração, como esperado com base nos resultados obtidos anteriormente. Esses resultados mostram que houve um aumento de intensidade de pico na direção preferencial 001 em função do aumento da concentração, como podemos observar no gráfico da figura 6.16.

Figura 6.16 – Difração de raios-X para filmes depositados em diferentes concentrações de PbI_2 em DMF, com temperatura de $225^\circ C$, durante 2,5 horas e com fluxo de solução de $0,16 \text{ cm}^3/\text{min}$.

O aumento da intensidade do pico de DRX 001 pode ser devido ao aumento da espessura dos filmes e neste caso o efeito seria somente devido à maior quantidade de material depositado. Poderia haver também a contribuição de uma possível variação da cristalinidade dos filmes em função da concentração de PbI_2 . Se o segundo caso fosse a situação real, a espessura dos filmes deveria aumentar de forma não linear em função do aumento da área integrada sob o pico de DRX 001. No entanto, a figura 6.17 nos mostra um comportamento aproximadamente linear. Deste modo podemos concluir que o efeito do aumento do pico de DRX 001 ocorre principalmente à custa do aumento da espessura. No entanto, pequenas variações na cristalinidade podem ocorrer em função da concentração de PbI_2 .

Figura 6.17 – Espessura dos filmes depositados em diferentes concentrações de PbI_2 em função da área integrada sob o pico principal 001.

A figura 6.18 (a) mostra o pico principal 001 para diferentes amostras com valores de concentração distintos, onde pode ser visto um pequeno deslocamento da posição de pico em 2θ para valores menores em função do aumento da concentração. Esse deslocamento sugere um aumento da distância interplanar para filmes depositados com maiores concentrações, mostrando uma maior desorganização estrutural para estes filmes. Esse deslocamento em relação ao ângulo 2θ , bem como o aumento da intensidade máxima do pico 001 são mostrados na figura 6.18 (b). Em (c) podemos notar uma diminuição da largura a meia altura do pico 001 em função do aumento da concentração de PbI_2 . Com base neste resultado e através da equação de *scherrer* [59], obtivemos um aumento na dimensão dos grãos de 33 a 40 nm em função do aumento da concentração de solução na faixa considerada no estudo.

Figura 6.18 – Detalhes do resultado de difração de raios-X em função da concentração para o (a) pico principal 001, (b) deslocamento da posição de pico em 2θ e intensidade máxima de difração, para o pico principal 001 e (c) variação da largura a meia altura do pico principal 001 em função da concentração de PbI_2 .

A figura 6.19 (a) nos mostra um detalhe do resultado de DRX, de 38 a 41°, no qual aparecem os picos de DRX referente aos planos 003 e 110. Note que existe uma inversão com relação à intensidade dos picos em função da concentração de PbI_2 em solução. Em (b) podemos verificar detalhadamente essa inversão para ambos os planos cristalográficos. Esses resultados nos mostram que essas duas direções de crescimento dos filmes são levemente dependentes da concentração de PbI_2 em solução.

Figura 6.19 – Detalhes dos resultados de DRX mostrando (a) os picos referentes ao crescimento na direção perpendicular aos planos 003 e 110 e (b) as intensidades máximas do sinal em função da concentração, para os planos 003 e 110.

Esperávamos que os filmes depositados em maiores concentrações (50 g/l) teriam seu crescimento prejudicado devido a uma maior taxa de deposição (crescimento agressivo) e conseqüentemente haveria uma diminuição da cristalinidade. No entanto a situação real nos mostra que os filmes depositados com concentrações maiores apresentaram maior sinal de difração de raios-X, fato que mostra não depender somente da variação da espessura do material, mas também de uma variação da cristalinidade. A figura 6.20 nos mostra uma variação linear da área integrada em todos os ângulos de difração, em função da concentração de PbI_2 em solução. Neste caso, o aumento da concentração conduz ao aumento da porcentagem de material cristalizado nos filmes. O aumento da concentração da solução favoreceu o aumento proporcional da espessura do filme. Com isso, e com base nos estudos anteriores sobre a influência da taxa de solução, é conclusivo que a degradação da qualidade cristalina varia muito com o volume de solução sobre os substratos (varia com a taxa de solução) e varia pouco com a concentração de PbI_2 em solução.

Figura 6.20 – Área integrada abaixo das curvas de DRX em função da concentração de PbI_2 em solução.

As curvas de DRX para filmes depositados com solução em concentrações de PbI_2 distintas, mostram que os filmes são do polítipo 4H com os planos típicos deste polítipo presente em todos os resultados. A figura 6.21 nos mostra o detalhe da curva de DRX para o filme depositado na concentração de 35 g/l, no qual podemos observar a presença destes planos de crescimento.

Figura 6.21 – Detalhe do resultado de DRX para um filme depositado com concentração de 35 g/l. Note que a parte para ângulos menores que 18 graus foi excluída para melhor visualização dos picos de menor intensidade.

Foram obtidas curvas de densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada para as amostras objeto deste estudo. Posteriormente, essas curvas foram usadas na determinação da resistividade do material. Tal experimento foi conduzido à temperatura ambiente, variando o campo elétrico de 25 a 225 V/cm e com as amostras mantidas no escuro. A densidade de corrente variou linearmente com o campo elétrico, para todas as amostras como podemos observar na figura 6.22.

Figura 6.22 – Densidade de corrente (nA/mm^2) em função do campo elétrico aplicado para filmes depositados com concentração de PbI_2 variando de 10 g/l até 50 g/l.

Como indicativo da variação do valor da resistividade, note que as retas de ajuste linear possuem inclinações distintas. Note que a curva com maior coeficiente angular apresenta menor resistividade. Neste sentido, a resistividade é inversamente proporcional a concentração de PbI_2 em solução. A partir dos valores de coeficiente angular no gráfico anterior e com base no modelo anteriormente descrito, foi possível determinar a dependência da resistividade elétrica dos filmes em função da concentração de PbI_2 em solução. Tal dependência é mostrada na figura 6.23 (a). Note que os filmes crescidos numa menor concentração de solução apresentam maiores valores de resistividade, indicando uma melhor qualidade eletrônica se comparado aos depositados com maiores concentrações de solução. Neste caso a resistividade diminui drasticamente num comportamento aproximadamente linear até 35 g/l, com uma tendência a valores constantes acima desta concentração. Na figura 6.23 (b), podemos observar a mesma dependência da resistividade com o aumento da taxa média de crescimento dos filmes. Neste sentido, para altas

taxas de crescimento os mecanismos de transporte elétrico poderiam estar competindo em função da variação da cristalinidade ou em função da densidade de defeitos no material. Assim como no caso do estudo da variação da taxa de solução, o aumento da taxa de crescimento poderia contribuir para o aparecimento de defeitos estruturais, os quais possibilitam o surgimento de estados de energia disponíveis no *gap* e contribuem para o aumento indesejável da corrente elétrica no escuro com a diminuição da resistividade. Com relação ao aparecimento de defeitos estruturais, particularmente a presença de ligações pendentes abre precedente para que outros átomos de outros elementos que não são da rede façam ligações com átomos da rede durante o crescimento do filme, havendo uma possível dopagem no material. Neste sentido, este fato seria uma ligação entre o transporte elétrico e a estrutura do material depositado.

Figura 6.23 – Valores de resistividade elétrica em função da (a) concentração de PbI₂ em solução e b) taxa média de crescimento (em Å/s).

Para estudar o efeito da concentração de PbI₂ em solução, nos mecanismos de transporte elétrico, fizemos medidas de corrente elétrica no escuro em função da temperatura na amostra. Escolhemos amostras depositadas com solução de 10 g/l e 50 g/l (nos extremos da faixa adotada). Apesar de o comportamento para ambos os casos ser típico de materiais semicondutores, existem grandes diferenças quanto aos mecanismos de transporte elétrico.

As curvas do logaritmo neperiano da corrente elétrica em função do inverso da temperatura para filmes depositados com diferentes concentrações são apresentadas na figura 6.24. Um campo elétrico de 125 volts/cm foi aplicado aos terminais do dispositivo.

Figura 6.24 - Logaritmo da corrente elétrica em função do inverso da temperatura para dois filmes depositados com concentrações de PbI_2 de a) 10 g/l e b) 50 g/l.

Ambos os resultados apresentam dois mecanismos distintos de transporte elétrico com diferentes valores de energia de ativação. A distinção entre tais mecanismos é mais acentuada no filme depositado com concentração de 10 g/l. Neste caso, uma energia de ativação de 0,26 eV foi obtida para temperaturas menores que a temperatura ambiente e para temperaturas acima de 50 °C, um comportamento ativado levando a uma energia de ativação de aproximadamente 1,12 eV foi obtido (ver figura 6.24 (a)). No entanto para filmes depositados com concentração de 50 g/l obtivemos uma energia de ativação máxima de 0,71 eV acima da temperatura ambiente e para temperatura abaixo de 20°C a energia de ativação é de apenas 0,31 eV (ver figura 6.24 (b)). Para as duas diferentes amostras e em regiões de baixas temperaturas, transições entre níveis localizados mostram ser dominantes.

Como já foi discutido anteriormente, quando do estudo da taxa de solução, valores de energia de ativação menores que a metade do *gap* revelam dopagem não-intencional ocasionada por defeitos intrínsecos no material e/ou alta presença de ligações pendentes. Com base nisso podemos intuir que para temperaturas maiores (e em ambos os casos) transições envolvendo níveis doador e aceitador são dominantes. Porém os filmes depositados com concentração de 10 g/l são notavelmente melhores, sendo que sua energia de ativação chega a 1,12 eV, mostrando menor grau de dopagem se comparado aos filmes depositados com concentração de 50 g/l. Neste

sentido, materiais depositados com baixa concentração são também eletricamente melhores, caracterizando um material final com menos defeitos na sua estrutura cristalina.

Dependendo da espessura final desejada para aplicação do filme como sensor, podem-se depositar os filmes com menores concentrações, objetivando reduzir a formação de defeitos na rede cristalina. A obtenção de filmes espessos crescidos com baixa concentração de solução pode ser viabilizada aumentando o tempo de deposição dos filmes. No próximo tópico apresentaremos os resultados obtidos quando da variação da distância bico injetor-substrato com o uso de DMF como solvente.

6.5 Variação da distância bico injetor-substrato

Os filmes finos depositados com o uso de água como solvente, quando depositados a maiores distâncias entre o bico injetor e o substrato, apresentaram melhores propriedades estruturais e elétricas. Esses resultados foram obtidos durante o período de mestrado. Tais filmes foram depositados a uma distância máxima de 16,5 cm, limite do sistema. No novo sistema de deposição, foi possível alterar essa distância máxima para aproximadamente 20 cm. Com a adoção do DMF como solvente, e devido à mudança da densidade e viscosidade da solução, salientamos que eventualmente fosse possível haver diferenciações quanto a dependência da estrutura dos filmes em função das distâncias bico injetor-substrato. Desse modo, resolvemos investigar essa possível mudança nas propriedades estruturais dos filmes. Os filmes foram depositados com temperatura de substrato fixa em 225°C durante 2,5 horas e com fluxo de solução mantido fixo em aproximadamente 0,16 cm³min⁻¹. Os filmes depositados em menores taxas de solução apresentaram os melhores resultados, com um crescimento mais lento e organizado. No entanto, esse valor de taxa de solução (0,16 cm³min⁻¹) foi adotado com o propósito de obter filmes relativamente mais espessos. Foi usada solução de PbI₂ na concentração de 40 g/l. A escolha desse valor de concentração não foi realizada em função dos resultados obtidos no estudo anterior, visto que cronologicamente os estudos foram conduzidos paralelamente. A deposição dos filmes foi realizada em quatro diferentes deposições com distâncias bico injetor-substrato variando entre 14,6 e 19,8 cm. Os resultados de difração de raios-X para as quatro diferentes distâncias são apresentados na figura 6.25.

Podemos notar que esses resultados não apresentam deslocamento em relação ao ângulo 2θ em função da distância. O pico principal 001 aumenta consideravelmente em função do aumento da distância. Com base nos valores da razão entre os picos 001 e 003 para todos os filmes, concluímos que o crescimento na direção 003 não é proporcional ao crescimento na direção preferencial 001. Para filmes depositados na mínima distância usada (14,6 cm) a razão entre as intensidades é de 3,5 e para filmes depositados na máxima distância esse valor vai para aproximadamente 7,0. A razão entre as intensidades não se mantém constante e aumenta com o aumento da distância, mostrando que para maiores distâncias a deposição privilegia o crescimento na direção 001. Esses resultados nos mostram que o filme depositado a 19,8 cm é cristalograficamente melhor, se comparado aos depositados a menores distâncias. Resultado qualitativamente similar foi obtido com filmes depositados usando água como solvente. Neste estudo, nos concentraremos apenas na análise estrutural. Os picos de sinal DRX relativos às direções 001 e 003 são mostrado com maiores detalhes na figura 6.26 em (a) e (b), respectivamente.

Figura 6.25 – DRX para filmes depositados em quatro diferentes distâncias bico injetor-substrato e com temperatura de 225°C durante 2,5 horas na concentração de 40 g/l. O fluxo de solução foi mantido em aproximadamente $0,16 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Figura 6.26 – Resultados de DRX, para filmes depositados em diferentes distâncias bico injetor-substrato, mostrando os picos 001 e 003, nos gráficos (a) e (b) respectivamente.

A figura 6.27 nos mostra a dependência da área integrada sob as curvas de DRX em função da distância bico injetor-substrato. Os filmes depositados nas distâncias de 14,6 cm e 19,8 cm apresentaram espessuras de 22 μm e 40 μm respectivamente. Neste sentido, a alteração da distância bico injetor-substrato leva a uma diferenciação da taxa de deposição ou velocidade de crescimento dos filmes.

Figura 6.27 – Área integrada sob as curvas de DRX em toda a faixa de ângulo de espalhamento para diferentes distancias bico injetor-substrato.

O crescimento dos filmes finos de PbI_2 ocorre camada a camada, sendo que após a deposição das primeiras camadas, as camadas seguintes serão depositadas sobre a rede cristalina já formada. Para diferentes distâncias bico injetor-substrato ou diferentes taxas de crescimento, poderemos ter variações no grau de arrumação dessas camadas, em virtude da variação da velocidade de crescimento. Então, teoricamente essas variações estruturais em função da distância bico injetor-substrato são previstas.

No presente estudo, da variação da distância bico injetor-substrato, seria intuitivo esperar que o sinal de difração de raios-X e a espessura dos filmes fossem superior para filmes depositados a menores distâncias. Caso fosse essa a situação real, para menores distâncias o substrato ficaria sujeito a uma menor área do cone de solução e maior volume de solução e deveria apresentar sinal de difração de raios-X no mínimo igual àquele depositado em maiores distâncias (caso não houvesse variação na cristalinidade com a altura). No entanto a situação real, obtida experimentalmente, nos mostra o contrário, ou seja, obtivemos um maior sinal de difração de raios-X justamente para filmes depositados a maiores distâncias (ver figura 6.27). E a outra única explicação restante seria uma eventual diminuição da cristalinidade para menores distâncias. Porém esta explicação somente seria possível se à distância bico injetor-substrato for fator determinante na pressão de solução sobre o substrato e conseqüentemente sobre as camadas de PbI_2 já depositadas. Este caso seria possível se o *spray* de solução estivesse tendo um papel de remover (lavar) parte do filme durante o crescimento. O mesmo comportamento foi obtido para filmes depositados com o uso de água como solvente em estudo realizado durante o período de mestrado.

Os resultados obtidos nos levam ao seguinte entendimento sobre o processo de crescimento. Para filmes depositados a longas distâncias (19,8 cm) a cristalinidade é maior, pois: i) o processo de deposição é menos intenso e nesse caso o substrato fica submetido a um volume de solução menor, quanto maior for essa distância bico injetor-substrato, caracterizando um processo lento de crescimento do filme. ii) a pressão que a solução de PbI_2 exerce sobre o substrato é menor quanto maior for essa distância, caracterizando também um processo lento de deposição do filme. iii) a distribuição de solução dentro da câmara de deposição é maior quanto maior for a distâncias bico injetor-substrato, sendo que para distâncias menores a distribuição tende a ser anisotrópica. Esses três fatores fazem com que a eficiência no ordenamento dos átomos seja maior a maiores distâncias.

Em resumo, é conclusivo que a degradação da qualidade cristalina está relacionada com a pressão da solução exercida sobre o material já depositado, comprovado através da variação da distância bico injetor-substrato e com o volume de solução sobre os substratos, comprovado através da variação da taxa de solução. Salientamos ainda que, a degradação da qualidade cristalina não está relacionada com a concentração de PbI_2 em solução, conforme já mostramos anteriormente.

A redução da cristalinidade no material depositado implica no aumento do grau de imperfeição da rede cristalina ou no aparecimento de defeitos estruturais devido às mudanças nos ângulos e comprimentos de ligações, bem como à formação de ligações pendentes. Essas últimas aumentam a densidade de estados no intervalo de energia de *gap* nos materiais semicondutores, que implicam por mudar as propriedades ópticas e eletrônicas desse material. Devido a esse fator, parâmetros físicos intrínsecos do sistema de deposição convêm serem estudados, consistindo de uma medida de otimização para a nossa aplicação. Etapa esta necessária para os testes do material quanto a exposição à radiação. No caso do PbI_2 , cujos mecanismos de aprisionamento e recombinação de portadores modificam a eficiência do dispositivo e cuja aplicação na área médica depende dos processos de interação da radiação com a matéria, o controle de parâmetros do sistema de deposição, que alterem as propriedades eletrônicas e ópticas devem ser levados em consideração. Neste caso o presente estudo nos mostra que os filmes devem ser depositados a maiores distâncias com o intuito de melhorar a dinâmica de crescimento, minimizando a formação de defeitos estruturais. Para a faixa de variação da distância adotada, não foi observado um limite superior da melhora da qualidade cristalina do material.

6.6 Tratamento térmico dos filmes

No início das atividades de deposição dos filmes finos de PbI_2 trabalhando com água deionizada, foi realizado tratamento térmico nos filmes com o intuito de obter materiais com melhores propriedades estruturais, ópticas e elétricas em vista do uso como sensor de radiação. Esse melhoramento nas propriedades físicas dos filmes poderia se dar devido à reorganização estrutural do filme quando aquecido. Esse tratamento térmico foi realizado de duas formas distintas, em atmosfera ambiente e em atmosfera controlada com nitrogênio (gás inerte), ambos

na temperatura de 300°C. Estes filmes, pouco espessos, tratados sob atmosfera de nitrogênio (N₂) apresentaram melhoras devido à reorganização estrutural dos grãos cristalinos sobre o substrato, conforme já foi discutido no capítulo 5. No entanto, os filmes tratados termicamente em atmosfera ambiente apresentaram um forte efeito devido à oxidação do PbI₂ [34]. Diante deste aspecto, este último tratamento (atmosfera ambiente) não foi interessante para ser aplicado aos filmes de PbI₂. Para os filmes depositados com DMF e em vista das razões apresentadas anteriormente foi adotado apenas o tratamento em atmosfera controlada com nitrogênio.

O tratamento térmico nos filmes depositados com DMF foi realizado em filmes originalmente depositados em quatro temperaturas de deposição entre 175°C e 250°C. Estes filmes foram depositados para o estudo da influencia da temperatura de deposição e usados também no estudo da influencia do tratamento térmico. Estes filmes foram depositados durante 3,0 horas usando taxa de solução de 0,16 cm³/min e concentração de solução de 40 g/l. À distância bico injetor substrato foi mantida em aproximadamente 20 cm. Tais filmes foram tratados a 300°C durante 1,5 h e 3,5 h. O tratamento térmico foi realizado na mesma câmara usada para a deposição dos filmes com o fechamento do bico de entrada de solução. Foi usado um fluxo de nitrogênio de aproximadamente 3,0 x 10³ cm³ min⁻¹ durante todo o tempo de tratamento. Após o tratamento térmico foi verificado que as paredes de vidro da câmara ficam ligeiramente embaçadas devido ao desprendimento de material do filme durante o tratamento e a adsorção nas paredes. Esse desprendimento de material foi verificado em todos os filmes estudados. Fizemos um estudo da perda percentual de massa em relação a massa inicial em todos os filmes, sendo que para isso seguimos os seguintes procedimentos: i) Os filmes foram depositados em substratos de vidro cujas massas foram previamente aferidas. ii) Após a deposição e antes de iniciar o tratamento térmico, foram mensuradas as massas dos filmes finos (substrato + filme). iii) Após o tratamento térmico, foi medida a massa dos filmes (substrato + filme) com o intuito de calcular a variação de massa dos filmes em relação à massa inicial antes do tratamento. Com isso obtivemos informações sobre a perda percentual de massa relativa à massa inicial. Esses resultados, em função da temperatura de deposição, são mostrados na figura 6.28.

Este resultado indica que o filme perde pouca massa quando submetido ao tratamento térmico e que essa perda de massa aumenta com o aumento do tempo de tratamento. A perda de massa, quando do tratamento a 300°C, é de aproximadamente 0,40% e 0,70% para filmes tratados

respectivamente durante 1,5h e 3,5h. Os resultados indicam que não existe variação abrupta de perda de massa em função da temperatura de deposição na faixa de temperatura de 175°C a 250°C para ambos os tempos de tratamento considerado.

Figura 6.28 – Porcentagem de perda de massa em relação a massa inicial devido ao tratamento térmico a 300°C durante 1,5 e 3,5 horas para filmes finos de PbI_2 crescidos por spray pyrolysis usando DMF como solvente.

Os modos vibracionais dos filmes finos originais (depositados a 225°C) e daqueles tratados termicamente (durante 3,5 horas) após a deposição foram estudados através do experimento de espalhamento Raman a temperatura ambiente. Estes resultados de espalhamento Raman foram obtidos no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP. O equipamento pode ser usado somente com números de onda acima de 50 cm^{-1} e até 350 cm^{-1} . A excitação foi realizada com um laser de comprimento de onda de 514,5 nm. Ambos os espectros obtidos são bem similares, apresentando coincidência na posição das bandas em relação ao número de onda nas intensidades relativas dos picos como podemos observar através da figura 6.29. Os três picos que aparecem estão localizados em 95, 110 e 215 cm^{-1} e apresentam boa concordância com os espectros de Raman em filmes de PbI_2 obtidos por vaporização [71] e placas de PbI_2 [44]. No entanto, para os nossos filmes o modo de deformação em tesoura (*shear deformation*) em 75 cm^{-1} não pôde ser resolvido nesse experimento. Neste experimento conseguimos obter informações somente com relação aos modos longitudinais ópticos. O pico em 95 cm^{-1} é devido ao modo vibracional entre as camadas de iodo e intramolecular e o pico em 110 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional entre as camadas de iodo intermolecular. Com este

experimento não podemos dizer que os outros modos vibracionais não ocorrem ou se não são resolvidos.

Figura 6.29 – Experimento de espalhamento Raman para amostras originalmente depositadas a 225°C e tratadas termicamente após a deposição durante 3,5 horas a 300°C.

Usando o mesmo padrão de produção e tratamento das amostras usadas no experimento de espalhamento Raman, depositamos filmes os quais foram usados no estudo de absorção óptica a temperatura ambiente. Os filmes foram depositados em substrato de quartzo para evitar a absorção de radiação na faixa do ultravioleta (UV) caso fosse usado substrato de vidro. Esses filmes apresentam espessura de aproximadamente 50µm. Como resultado, o filme termicamente tratado apresenta um aumento na absorção para maiores comprimentos de onda se comparado ao filme original, como mostrado na figura 6.30. Essa diferença foi atribuída ao aumento da densidade de estados na banda proibida favorecendo a absorção para maiores comprimentos de onda. Em filmes finos de óxido de tungstênio, onde filmes termicamente tratados foram comparados com filmes originais, os quais foram produzidos por outros autores e depositados com o uso da mesma técnica, um resultado similar foi obtido [72], isto é um aumento da absorção óptica em filmes termicamente tratados. A energia de *gap* (E_g) do PbI_2 tem sido obtida através da técnica de espectroscopia fotoacústica, onde os espectros são obtidos diretamente através do aquecimento do material devido a processos de absorção não-radiativa [73]. Em nosso caso, através do método convencional de absorção mostrado na figura 6.30 e pelo método derivativo, valores de *gap* de 2,41 e 2,40 eV foram inferidos respectivamente para filmes originais e

termicamente tratados. O método derivativo consiste em localizar a posição de maior intensidade na curva da derivada da transmitância em relação à energia dos fótons [73]. Essa redução de 10 meV na banda proibida representa uma degradação do material, e deve prejudicar o transporte de portadores no mesmo.

Figura 6.30 – Espectro de absorção óptica em função do comprimento de onda para filmes originalmente depositados a 225°C e para aqueles submetidos a tratamento térmico a 300°C durante 3,5 horas em atmosfera de nitrogênio.

Os resultados de DRX mostram que não houve alteração nas direções dos planos cristalinos após o tratamento para ambos os filmes (figura 6.31). Porém diferem com relação à intensidade dos picos. A relação entre as intensidades dos picos 001 e 003 (I_{001}/I_{003}) para o filme termicamente tratado é de 3,6. Essa razão é de apenas 2,4 para o filme original, indicando uma melhor qualidade cristalina para os filmes termicamente tratados.

Esse resultado nos mostra que eventualmente o tratamento térmico está favorecendo a reorganização estrutural do material, favorecendo o crescimento na direção do plano cristalográfico 001. Note que, o pico de baixa intensidade na direção do plano cristalográfico 110 que aparece no resultado referente ao filme original, já não é evidenciado no resultado referente ao filme submetido a tratamento térmico. Quanto à variação na dimensão dos grãos cristalinos com relação à direção preferencial 001, foi obtido um aumento muito pequeno na dimensão dos grãos de aproximadamente 37 nm para 43 nm com o tratamento térmico. Este resultado sugere que o aumento na absorção óptica para maiores comprimentos de onda, seja devido a defeitos

provenientes da reorganização estrutural de alguns nanocristais. Possivelmente esses defeitos situam-se nas interfaces dos grãos.

Figura 6.31 – Resultado de difração de raios-X para filme original (curva inferior) e tratado termicamente (curva superior).

As imagens das superfícies de ambos os filmes, obtidas através de MEV, são apresentadas na figura 6.32. A imagem da superfície do filme mostrada em (a) corresponde ao filme original e podemos notar algumas formações em forma de *clusters* (à esquerda da figura) com alguns domínios cristalinos, nas dimensões de μm distanciados por algumas lacunas ou poros (à direita da figura). Analisando a imagem da superfície do filme tratado termicamente mostrada em (b), notamos a presença de domínios cristalinos também da ordem de μm , porém com uma formação mais densa e homogênea. Assim podemos concluir que a formação em *clusters* mostrada em (a) tendem a desaparecer com o tratamento térmico, mostrando que são termodinamicamente instáveis e/ou tendem a se reorganizar em domínios cristalinos que apresentam-se numa estrutura mais alongada. Provavelmente, essas variações das estruturas superficiais são também responsáveis pela massa perdida durante o tratamento térmico, conforme já foi discutido.

Quando da realização das medidas de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) nos filmes depositados usando água como solvente, notamos que estes apresentavam falta de iodo, levando a uma composição de 1,59 átomos de iodo para cada átomo de chumbo. Em contrapartida, os filmes depositados usando DMF como solvente apresentaram uma composição de 2,20 átomos de iodo para cada átomo de chumbo ($\text{PbI}_{2,20}$) e portanto com um excesso de iodo

em sua estrutura. Isso nos mostra que os filmes depositados por *spray pyrolysis* apresentam uma larga variação estequiométrica em função da mudança do solvente. No entanto, para o filme tratado termicamente durante 3,5 horas a 300°C, notamos que houve perda de iodo, levando a uma composição de 1,94 átomos de iodo para cada átomo de chumbo. Neste sentido a perda de massa durante o tratamento térmico, na verdade provoca variação estequiométrica devida diminuição da porcentagem de iodo nos filmes.

Eventualmente, essa diminuição da porcentagem de iodo poderia levar ao aumento do número de ligações pendentes no material e conseqüentemente uma dopagem não intencional devido à ocupação por átomos distintos dos átomos que compõem a rede do PbI_2 . Isso explicaria o aumento da absorção óptica em maiores comprimentos de onda, que seria devido a presença de níveis de energia na banda proibida, devido a presença de defeitos e/ou dopagem da amostra.

Figura 6.32 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de dois filmes distintos. A figura em (a) corresponde a um filme original e em (b) corresponde ao filme termicamente tratado.

Os experimentos de transporte elétrico em função da temperatura na amostra tem sido útil na caracterização elétrica dos filmes de PbI_2 . Essas caracterizações elétricas são constantemente usadas na elucidação dos processos de produção dos filmes tal como na influência a taxa de crescimento dos filmes decorrente da variação dos parâmetros de deposição do sistema.

Conforme já foi exposto neste capítulo, tanto no estudo da influência da taxa de solução quanto no estudo da influência da concentração de solução, um crescimento do filme menos agressivo tende a aumentar a energia de ativação para temperaturas maiores e tende a salientar a diferença entre dois mecanismos distintos de transporte elétrico. Os experimentos de transporte elétrico em função da temperatura mostram que as amostras submetidas a tratamento térmico diferenciam-se das amostras originais quanto aos mecanismos pelo qual se dá este transporte elétrico (ver figura 6.33). Neste sentido, um filme original depositado a 225°C apresenta: i) um comportamento ativado a baixas temperaturas, levando a energias de ativação de 0,32 eV e ii) um outro comportamento ativado com energia de ativação de 0,70 eV para temperaturas maiores (acima de aproximadamente 20°C). Este filme original, depositado com concentração de 40 g/l, apresenta valores de energia de ativação muito próximos aos valores obtidos para um filme depositado usando concentração de 50 g/l (figura 6.24 (b)). Com o tratamento térmico apenas um único mecanismo de transporte foi observado e com energia de ativação de 0,51 eV. Neste caso, acreditamos que as transições entre estados localizados são responsáveis pelo transporte elétrico em toda faixa de temperatura considerada e são fortemente ativos no material. Dessa forma o tratamento térmico favoreceu o surgimento destes níveis, que eventualmente são devidos a uma forte dopagem não-intencional ocorrida durante o tratamento térmico devido à criação de defeitos intrínsecos no material devido a ligações pendentes. Este resultado está em concordância com os resultados de EDS obtidos.

Figura 6.33 – Logaritmo neperiano da corrente elétrica no escuro em função do inverso da temperatura em filmes originais e termicamente tratados.

Dados de densidade de corrente em função da tensão aplicada, no escuro e sob exposição aos raios-X de 430 mR, foram obtidos para ambos os filmes e os resultados são mostrados na figura 6.34 em (a) e (b) respectivamente para filme original e termicamente tratado. A densidade de corrente varia de forma linear para ambos os filmes com as amostras mantidas no escuro e expostas aos raios-X. As duas amostras são fotocondutivas. No entanto a razão entre as densidades de corrente (J), medidas no escuro e quando exposto aos raios-X, para ambos os filmes, nos mostram que o filme original apresenta resposta superior ao tratado termicamente.

Figura 6.34 – Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado, no escuro e sob exposição de 430 mR, para filme a) original e b) termicamente tratado.

A razão entre a densidade de corrente quando irradiado ($J_{\text{X-ray}}$) e a densidade de corrente no escuro (J_{dark}) nos fornece dados da eficiência da fotocondutividade. Esses dados foram plotados em função do campo elétrico aplicado, como podemos observar na figura 6.34. Podemos notar que essa relação tende a diminuir com o aumento da tensão aplicada e isso ocorre devido ao fato de que a geração de portadores de carga devido à aplicação de campo elétrico é comparável a geração de portadores devido à exposição aos raios-X. Neste sentido, para tensões baixas a razão entre as densidades de corrente é maior que para tensões altas. Sendo assim, os efeitos de geração de portadores devido à exposição são mais pronunciados a baixas tensões onde há baixa geração de portadores devido à aplicação de campo elétrico. No entanto, quando aumentamos o campo

elétrico essa relação tende a se estabilizar (campo elétrico acima de 125 V/cm) e obtivemos valores dessa razão de aproximadamente 5,0 e 2,0 vezes maior que a condutividade no escuro, respectivamente para os filmes originais e termicamente tratados. Esses dados são mostrados na figura 6.35. A eficiência na fotocondutividade poderia eventualmente ser comprometida, em função da presença de defeitos estruturais presentes no material, levando a uma diminuição da eficiência fotocondutiva principalmente em filmes termicamente tratados. Esses resultados sugerem que existem variações na eficiência fotoelétrica em função da presença de defeitos estruturais. A presença de defeitos estruturais poderia eventualmente contribuir para a formação de sítios de aprisionamento de portadores de carga e consequentemente levando a uma diminuição do sinal elétrico.

Figura 6.35 – Razão entre densidade de corrente quando exposto aos raios-X (430 mR) e densidade de corrente no escuro, em função do campo elétrico aplicado para um filme original e outro tratado termicamente. Os dados nos mostram a eficiência fotocondutiva dos filmes.

Apesar de haver uma diferença quanto à eficiência fotocondutiva, os dois filmes aqui estudados apresentam uma boa linearidade de resposta do detector, na faixa de exposição considerada, mostrando que o sinal elétrico em ambos os dispositivos é proporcional à exposição aos raios-X. Esses resultados são apresentados na figura 6.36. Um campo elétrico de 125 V/cm foi aplicado entre os terminais dos dispositivos. Note que, para o filme termicamente tratado, obtivemos valores de densidade de corrente muito maiores que para o filme original, apesar de apresentar razão entre as densidades de corrente menor (menor sinal relativo). Isso ocorre, devido

ao fato de a densidade de corrente no escuro, para o filme termicamente tratado, apresentar valores altos.

Figura 6.36 – Densidade de corrente em função da exposição para um filme(a) original e (b) outro termicamente tratado. A faixa de exposição considerada foi de 6 – 1450 mR (30 kVp) e um campo elétrico de 125 V/cm foi aplicado entre os terminais do dispositivo.

Podemos concluir que o tratamento térmico posterior ao crescimento dos filmes não é solução para a otimização do material. Este leva ao crescimento da organização estrutural do material, inclusive com uma fotocorrente, mas também provoca criação de defeitos ou aumento da dopagem, levando a variações estequiométricas devido à perda de iodo e diminuindo a razão $J_{x\text{-ray}}/J_{\text{dark}}$, o que limita seu uso em aplicações tecnológicas.

Com isso, a idéia é tentar mudar então a temperatura da amostra já durante o processo de deposição, como será discutido na próxima seção.

6.7 Variação da temperatura de deposição

Na produção dos primeiros filmes produzidos com o uso do DMF como solvente nos concentramos em verificar (*a grosso modo*) a influência da temperatura de deposição na formação superficial dos filmes. Notamos que os filmes depositados a 250°C apresentam melhor recobrimento superficial, com menor concentração de poros, se comparado aos demais filmes

depositados em temperaturas menores. Neste sentido, passamos a depositar filmes nas temperaturas de 225°C e 250°C nos estudos posteriores.

No início deste capítulo, fizemos um estudo comparativo entre os dois solventes usados, cujos resultados já foram discutidos. Posteriormente, estudamos a variação da taxa de solução, concentração de PbI_2 em DMF e distância bico injetor-substrato, nas propriedades físicas dos filmes produzidos. Ainda neste capítulo fizemos um estudo da influência do tratamento térmico nas propriedades estruturais, ópticas, elétricas e fotocondutivas dos filmes comparado com os filmes originais. No entanto, um dos principais parâmetros de estudo quando da deposição dos filmes por *spray pyrolysis* é a temperatura de deposição, e ainda não havia um estudo sistemático que nos desse maiores informações sobre a influência da temperatura de deposição nas propriedades físicas dos filmes produzidos. Nesta última parte do capítulo 6, apresentaremos o estudo da temperatura de deposição usando quase todas as otimizações obtidas anteriormente com o intuito de obtermos filmes propícios ao uso como sensor de radiação. No entanto, quando iniciamos a deposição destes filmes, o estudo sobre influência da concentração de solução ainda não era conclusivo. Com isso fizemos deposições adotando concentração de 40 g/l, sendo que uma melhor qualidade eletrônica foi obtida em filmes depositados com concentrações menores. Apesar disso, o uso de solução na concentração de 40,0 g/l contribuiu para trabalharmos com filmes mais espessos.

6.7.1 Caracterização estrutural dos filmes

Estes filmes foram depositados nas temperaturas de 175, 200, 225 e 250°C durante 3,0 horas, taxa de solução de aproximadamente 0,16 cm^3/min e mantendo a distância entre o bico injetor e o substrato em aproximadamente 20 cm. Os filmes depositados com menor taxa de solução apresentaram resistividade maior se comparado aos filmes depositados com maior taxa de solução. No entanto, a eficiência no crescimento destes filmes fica aquém do esperado para a produção de filmes espessos para serem usados como detectores de radiação. Com a escolha da taxa de solução de 0,16 cm^3/min , estamos aumentando a eficiência na deposição e ao mesmo tempo não estamos aderindo a um crescimento muito agressivo, o qual poderia eventualmente, ser responsável por defeitos estruturais que comprometam a eficiência do dispositivo.

6.7.1.a Espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi mensurada através de duas técnicas distintas: i) primeiramente calculada através do método gravimétrico, admitindo que o filme possua a mesma densidade do monocristal de PbI_2 que é de $6,2 \text{ g/cm}^3$. Esse método foi discutido com maiores detalhes nos procedimentos experimentais; ii) posteriormente medida através das figuras de MEV da lateral da amostra. A espessura quando realizada através de MEV dá a dimensão exata dos filmes formados. Porém, usando o método gravimétrico estamos considerando que o filme formado seja compacto e com densidade igual ao do monocristal, o que não é verdade. A comparação entre as espessuras medidas através dos dois métodos é útil, pois nos permite estimarmos a porosidade dos filmes produzidos. Com isso podemos quantificar a formação de poros em função da temperatura de deposição dos filmes.

Admitindo que a temperatura, na faixa adotada, não tivesse nenhum papel na eficiência de crescimento dos filmes, deveríamos obter filmes igualmente espessos em toda essa faixa de temperatura de deposição. No entanto, esta não é a situação real e uma maior eficiência no crescimento dos filmes foi obtida em temperaturas intermediárias (200°C e 225°C), sendo que para temperaturas maiores e menores que este intervalo, a eficiência de crescimento é bem reduzida. A princípio, para baixas temperaturas de deposição, as gotículas que chegam ao substrato chegariam com maiores dimensões e levariam maior tempo para evaporar-se, aumentando o impacto e interação da gota com as camadas já depositadas do filme. Para temperaturas intermediárias o crescimento poderia eventualmente dar-se de forma menos agressiva na interação com as camadas já depositadas, favorecendo o crescimento contínuo do filme sem perda do material anteriormente fixado. Para altas temperaturas o crescimento pode ser explicado através de subsídios obtidos com as imagens superficiais dos filmes, as quais serão mostradas posteriormente. Nessa interpretação, concluímos que o crescimento do filme ocorre com a formação de ilhas, as quais se iniciam com a formação de aglomerados pontuais e posteriormente a união destes. Este argumento será mais bem discutido posteriormente.

Através da relação entre as espessuras medidas por meio dos dois métodos foi possível encontrar valores de porosidade menor que 50%, sendo que existe uma pequena variação de decréscimo da porosidade em função do aumento da temperatura de deposição (ver figura 6.38). Assim, quanto menor for a razão entre espessura medida por MEV (Esp_{MEV}) e a espessura

medida por gravimetria (Esp_{GRA}) menor será a porosidade do filme. Com base nesse resultado podemos dizer que os filmes depositados a maiores temperaturas possuem menor porosidade e, eventualmente podem apresentar melhor qualidade estrutural para aplicação na construção de sensores de radiação.

Figura 6.37 – Espessura dos filmes finos de PbI_2 em função da temperatura de deposição, medida através de dois métodos distintos. Os filmes foram depositados durante 3,0 horas usando solução de DMF a 40 g/l e fluxo de solução igual a $0,16 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Figura 6.38 – Relativa porosidade dos filmes finos de PbI_2 , depositados com DMF, em função da temperatura de deposição.

6.7.1.b Superfície dos filmes

As imagens de MEV da superfície dos filmes para as quatro diferentes temperaturas consideradas neste estudo são apresentadas na figura 6.39. Podemos notar que existe uma nítida redução dos poros (buracos) na superfície dos filmes com o aumento da temperatura de deposição. Este resultado é condizente com os resultados apresentados na seção anterior, na qual os filmes depositados a maiores temperaturas apresentam-se menos porosos e fortalece as evidências de que os filmes depositados a 250°C apresentam melhor qualidade estrutural. Note ainda que, visualmente as superfícies dos filmes depositados a 200°C e 225°C, apresentam-se semelhantes quanto à porosidade e rugosidade superficial.

Figura 6.39 – MEV da superfície dos filmes finos depositados em quatro diferentes temperaturas de substrato.

A figura 6.40 nos mostra quatro imagens de MEV da superfície do filme depositado a 250°C, mostrado em diferentes escalas. Este filme apresentou um crescimento diferenciado dos demais filmes depositados a temperaturas abaixo desta. Em (a) podemos notar uma formação superficial com a presença de domos, visto em escala maior. Com a redução da escala, podemos observar a formação de grãos longos crescidos em direções paralelas ao plano do substrato (ver figura 6.40 (d)). Podemos intuir que neste caso o crescimento do filme ocorre inicialmente com a

formação de ilhas ou “clusters”, posteriormente ocorre o recobrimento do substrato com o aparecimento de regiões de picos e vales. Nós acreditamos que o mecanismo de crescimento dos filmes de PbI_2 muda em função da temperatura de deposição devido a diferenciações na dimensão da gota, a qual chega ao substrato. Neste sentido, para temperaturas menores, as gotas chegarão sobre o substrato com dimensões maiores e conseqüentemente o impacto sobre as camadas já depositadas é fator determinante na limitação do crescimento e o surgimento de defeitos estruturais. Em contrapartida, os filmes depositados a 250°C são estruturalmente melhores devido à menor dimensão da gota, ocorrendo mudança no mecanismo de crescimento do filme, com a formação de ilhas.

Figura 6.40 – MEV da superfície de um filme depositado a 250°C mostrado em diferentes escalas. Em (d) podemos visualizar a disposição dos domínios cristalinos superficiais.

As medidas de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) nos filmes depositados em diferentes temperaturas de substratos, apresentaram composição variando de 2,20 a 2,40 átomos de iodo para cada átomo de chumbo ($\text{PbI}_{2,20}$ a $\text{PbI}_{2,40}$), sem no entanto se apresentar proporcionalmente à variação de temperatura. Dessa forma as maiores proporções de iodo foram obtidas para filmes depositados a 200°C e 250°C . É conclusivo que a deposição de filmes por *spray pyrolysis* usando DMF leva a um excesso estequiométrico de iodo em qualquer temperatura de deposição da faixa estudada.

6.7.1.c Análise cristalográfica

A análise cristalográfica, realizada através de difração de raios-X, mostrou que no crescimento dos filmes podem ocorrer variações quanto às direções de crescimento em função da temperatura de deposição. Notamos também, que houve diferenciações quanto às intensidades relativas dos picos, principalmente na direção preferencial de crescimento 001 (ver figura 6.41).

Figura 6.41 – Difração de raios-X para filmes depositados em diferentes temperaturas de deposição.

Os resultados nos mostram que os filmes depositados em temperaturas intermediárias possuem intensidade do pico principal 001 muito superior, se comparado à intensidade do pico principal dos filmes depositados em temperaturas extremas (175°C e 250°C). Essa maior intensidade do pico principal 001 corresponde aos filmes com maior eficiência no crescimento, como podemos observar na figura 6.42 (a). Podemos notar de forma nítida que a eficiência no crescimento dos filmes acompanha a tendência de cristalinidade na direção preferencial (001). Isso nos mostra que a eficiência de crescimento, a qual depende da temperatura, está relacionada ao crescimento na direção perpendicular ao plano (001) e também na direção 003. Os resultados de difração para temperaturas extremas não apresentam grandes diferenças, mostrando que apesar de estes filmes apresentarem formas superficiais distintas, estes são cristalograficamente similares. Note ainda que, existe uma inversão de intensidades de picos para as direções cristalográficas (003) e (110), sendo que com a tendência de maior crescimento do filme, a intensidade do pico 110 tende a diminuir e a intensidade do pico 003 tende a aumentar como

podemos notar na figura 6.42 (b). Esse fato poderia eventualmente indicar uma tendência de existir em dois mecanismos de crescimento distintos para a faixa de temperatura de deposição considerada. Um crescimento típico para temperaturas intermediárias e outro para temperaturas extremas. Note que, a inversão destes dois picos de difração também foi observada quando do estudo da influência da concentração de PbI_2 em solução, onde o crescimento na direção 003 também acompanha a tendência de crescimento na direção preferencial 001 em filmes mais espessos.

Figura 6.42 - Detalhes do resultado de difração de raios-X em função da temperatura de deposição para o (a) pico principal 001 e (b) picos 003 e 110.

Conforme já foi discutido anteriormente neste trabalho, em uma primeira aproximação a área integrada (AI) pode ser usada como uma indicação da relativa cristalinidade da amostra. Neste sentido, a figura 6.43 nos mostra a área integrada sob a curva de difração de raios-X para as amostras depositadas em diferentes temperaturas de substrato. Podemos observar que a AI não depende linearmente da temperatura de deposição, possuindo um máximo para temperatura de deposição de 200°C. Uma drástica diminuição é observada para temperaturas acima desta. Nós acreditamos que o aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de deposição, desde 175°C até temperaturas intermediárias (200 e 225°C), seja devido à alta mobilidade dos átomos na superfície do substrato com uma dimensão de gota propícia ao crescimento do filme. Para temperaturas acima de 225°C podemos notar que a solução se aproxima sobre o substrato e evapora de modo mais agressivo ou rápido, resultando numa menor organização do material

depositado e constituindo um mecanismo de crescimento diferenciado. Neste sentido, na faixa de temperatura considerada, existe uma competição entre mecanismos distintos de crescimento. Note que essa diminuição da cristalinidade para temperaturas maiores foi observada para filmes depositados usando água como solvente e cujos resultados já foram discutidos [66]. Observe que os valores obtidos de AI em função da temperatura de deposição seguem a variação da espessura dos filmes, como no caso do estudo da influência da concentração de solução.

Figura 6.43 – Área integrada sob as curvas de DRX, em toda faixa de ângulo de espalhamento, em função da temperatura de deposição.

Quanto à distribuição da dimensão dos grãos em função da temperatura, não foi detectada nenhuma variação considerável, ao contrário daqueles depositados usando água como solvente. No entanto, o tamanho médio de grão estimado foi de aproximadamente 38 nm, sendo que para aqueles depositados com uso de água uma dimensão média de grãos de somente 26 nm foi obtida. Apesar de esse aumento ser baixo, consideramos um avanço em termos de aplicação desse material como sensor de radiação.

6.7.1.d Espalhamento Raman

Os modos vibracionais dos filmes finos de PbI_2 foram investigados através da técnica de espectroscopia Raman com o intuito de comparar os materiais depositados em diferentes temperaturas e relacioná-los com os materiais produzidos por outros autores e por diferentes

métodos. Outro aspecto da importância do uso da técnica está no fato de que podemos determinar os diferentes politipos do PbI_2 com base nos modos de vibração observados.

Os primeiros resultados de espectroscopia Raman foram obtidos com laser de comprimento de onda de 514,5 nm (2,41 eV) e portanto próximo a energia de absorção fundamental do PbI_2 que é de aproximadamente 2,44 eV.

As medidas foram realizadas para as quatro diferentes temperaturas de deposição adotadas neste estudo. Os resultados diferem pouco entre si e apresentam baixa resolução espectral como podemos observar na figura 6.44. Observamos três bandas na região entre 50 cm^{-1} até 350 cm^{-1} e elas estão localizadas em 95, 110 e 215 cm^{-1} . Picos similares aos aqui obtidos foram observados em micro placas (*platelets*) de PbI_2 [44] e PbI_2 crescidos por vaporização [71]. O modo de deformação em tesoura ou transversal, previsto em aproximadamente 70 cm^{-1} não pôde ser resolvido em todas as amostras e o modo de deformação em respiro em 95 cm^{-1} , o qual aparece em relativa alta intensidade corresponde à compressão entre as camadas de iodo na direção do eixo cristalográfico c , correspondente ao modo longitudinal óptico (LO). A baixa definição dos espectros não permitiu que pudéssemos visualizar diferenças apreciáveis a ponto de comparar os diferentes materiais. O pico em 95 cm^{-1} é devido ao modo vibracional entre as camadas de iodo e intramolecular. O pico em 110 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional entre as camadas de iodo intermolecular. Com este experimento não podemos dizer que os outros modos vibracionais não ocorrem nesse material ou se ocorrem, porém não são resolvidos.

Figura 6.44 – Medidas de espectroscopia Raman para amostras depositadas entre 175°C e 250 °C usando excitação em 514,5 nm (2,41 eV).

Posteriormente, usando um outro equipamento, foi realizado experimento de espectroscopia Raman com excitação em 647,1 nm (1,91 eV) e análise em menores números de ondas (menores que 50 cm^{-1}). No experimento, o laser de excitação incide na direção z e é retro-espalhado também na direção z em sentido contrário (z^{-}). O sistema permite a polarização nas direções x e y tanto para excitação quanto para detecção da radiação espalhada. No estudo da polarização foi adotada a notação de Porto (Prof. Dr. Sérgio Porto). Na notação de Porto ou na nomenclatura $z(x,y)z^{-}$ as letras entre parênteses significam respectivamente onda incidente polarizada em x e onda retro-espalhada detectada com polarização em y. As letras z e z^{-} representam os sentidos da onda incidente e retro-espalhada na amostra. Em nosso sistema, o eixo z é perpendicular à superfície do filme fino e as direções x e y estão paralelamente ao plano da superfície do substrato. O símbolo (°) sobre as letras significa que a amostra foi girada de 45° com relação à posição original. Deste modo, o sistema permitiu que fizéssemos medidas com polarização e em orientações distintas. A figura 6.45 ilustra o procedimento de inclinação da amostra adotado neste estudo.

Estudo da Polarização

Figura 6.45 – Orientação relativa das amostras adotada nas medidas de espectroscopia Raman.

A figura 6.46 nos mostra um espectro obtido na amostra *DMF_TE_03*, na temperatura de 300 K, com modos vibracionais em 14, 30, 50 (dois modos), 71, 95, 111 (dois modos) e 165 (dois

modos). Este espectro é típico do polítipo 4H, principalmente com aparecimento dos modos devido à deformação transversal em tesoura (*shear deformation*) [74].

Figura 6.46 – Espectro Raman de um filme de PbI_2 depositado a 225°C obtido a 300 K usando excitação em $647,1\text{ nm}$.

Para entendermos como ocorre a vibração na rede cristalina para os diferentes modos vibracionais, nós usamos um modelo simples e amplamente difundido baseado na presença de forças constantes entre as camadas de átomos no cristal, considerando forças elásticas representadas por molas de constante elástica k . A figura 6.47 exemplifica as forças na rede cristalina do PbI_2 , em que o índice superior indica o tipo de deformação da rede cristalina. Assim, os índices c significam que a deformação ocorre no sentido de comprimir as camadas de PbI_2 , tanto intramolecular como intermolecular na direção longitudinal, que coincide com o eixo cristalográfico c e com a direção de crescimento perpendicular ao plano 001. Os índices s representam os modos de deformação lateral ou transversal do PbI_2 no plano cristalográfico que compreende os eixos cristalográficos a e b . Dentre as interações apresentadas e segundo W. M. Sears et. al. [74], o maior valor de força está na constante K_0^c ($\sim 43\text{ Nm}^{-1}$) com número de onda em 111 cm^{-1} e com interações entre as camadas de iodo e chumbo. Outros modos vibracionais com deformação em compressão ocorrem entre as camadas de iodo, com constantes K_1^c e K_2^c . Essas interações ocorrem com números de onda de 30 cm^{-1} (intermolecular) e 95 cm^{-1} (intramolecular). Os modos de deformação lateral ocorrem com números de onda em 14, 50 e 71

cm^{-1} equivalente as constantes K_1^s , K_0^s e K_2^s . Os modos que aparecem em 14 e 50 cm^{-1} são exclusivos do politipo 4H [74]. A figura 6.47 nos mostra um diagrama esquemático com os tipos de interações que podem ocorrer na estrutura do PbI_2 .

A formação do politipo 4H ocorre devido ao deslocamento das camadas de PbI_2 na direção paralela ao plano dos átomos com o conseqüente aumento da célula unitária com duas camadas de PbI_2 na direção do eixo cristalográfico c . Esse deslocamento entre as camadas de PbI_2 favorece o aumento das forças nas direções transversais. Contudo, as linhas do espectro Raman em 14 e 50 cm^{-1} são um dos indicativos da presença do politipo 4H no material. A intensidade desses picos pode indicar proporcionalidade com a cristalização do politipo 4H. No entanto, isso não descarta a existência do politipo 2H no material.

Figura 6.47 – Diagrama mostrando as forças constantes entre as camadas do PbI_2 .

Os experimentos com espectroscopia Raman continuaram com obtenção dos espectros com polarização nas direções x e y das ondas incidentes e espalhadas, conforme podemos observar na figura 6.48. Note que, um mínimo valor foi obtido para a onda incidente polarizada na direção x e onda espalhada polarizada na direção y (x,y) e um máximo valor foi obtido para onda incidente polarizada na direção y e onda espalhada polarizada na direção x (y,x).

Figura 6.48 – Espectro Raman obtido com orientação original em diferentes polarizações das ondas incidentes e das ondas espalhadas.

Girando a amostra em 45° podemos observar que a sequência dos espectros se mantém. Porém note que fazendo a comparação entre as intensidades dos dois gráficos chegamos à conclusão que após girar a amostra as intensidades diminuíram drasticamente. Um maior sinal de emissão Raman é obtido com deformação na direção longitudinal, ou seja, na direção do eixo cristalográfico c . A diferença entre as intensidades relativas indica que a direção cristalográfica c é paralela à superfície do substrato, e uma vez que a amostra é girada temos diferenciação nas intensidades do espectro Raman.

Mantendo fixa a orientação da amostra, a razão entre as intensidades de $z(y',y')z$ e $z(x',x')z$ nos dá um valor de aproximadamente 1,3. Se esse fator fosse de 2,0 o efeito seria da grade cristalina. Portanto, com um valor diferente de 2,0 o efeito é atribuído à anisotropia do material.

Figura 6.49 – Espectro Raman obtido com orientação a 45° da orientação original em diferentes polarizações das ondas incidentes e das ondas espalhadas.

6.7.2 Caracterização óptica dos filmes

6.7.2.a Absorção óptica

Devido às diferenças estruturais e dos mecanismos de crescimento como sugerido no estudo anterior, em filmes depositados em função da temperatura, fizemos alguns experimentos de absorção óptica com o propósito de estudar sua resposta em função destes mecanismos de crescimento sugeridos. Porém o principal objetivo foi o de determinar o valor do *gap* dos filmes. Com isso fizemos deposições de filmes sobre substrato de quartzo nas temperaturas de 200°C e 250°C com o intuito de salientar as possíveis diferenças em função dos mecanismos de crescimento dos filmes, visto que os materiais depositados nessas temperaturas crescem de forma diferenciada.

O valor de energia da banda proibida (E_g) pode ser inferido por meio dos resultados da análise de absorção óptica dos filmes. O valor de E_g é um parâmetro importante em física de materiais semicondutores, uma vez que é um indicativo do uso desse material para uma determinada aplicação e está diretamente relacionado à resistividade elétrica do material. Foram obtidos valores de E_g de 2.42 eV para o filme depositado a 200°C e de 2.45 eV para o filme depositado a 250°C. Esses valores são bem próximos e dentro do esperado se comparado com os trabalhos já publicados na literatura da área [73]. Note que a diferença de 30 meV na banda

proibida pode ser significativa para mecanismos de transporte elétrico, visto que essa energia é da ordem de kT à temperatura ambiente (aproximadamente 25 meV).

Figura 6.50 – Dependência da transmissão em função da energia, para duas diferentes temperaturas de deposição.

6.7.2.b Fotoluminescência (PL)

Através das curvas de PL à temperatura ambiente em filmes crescidos em diferentes temperaturas de deposição, podemos notar que os mecanismos recombinativos ópticos ocorrem com maior frequência em filmes depositados a maiores temperaturas.

Figura 6.51 – Resultados do experimento de PL realizado a temperatura ambiente para filmes depositados nas diferentes temperaturas.

A área integrada abaixo das respectivas curvas nos dá uma informação quantitativa da ocorrência dos processos recombinativos ópticos. A figura 6.52 nos mostra que a área integrada cresce exponencialmente em função da temperatura de deposição. Porém, com vista na diferenciação dos mecanismos pelos quais se dá o crescimento dos filmes, evidenciados através das imagens superficiais de MEV e atribuídos a dois mecanismos distintos de crescimento dos filmes, podemos interpretar esse resultado como um crescimento aproximadamente linear até a temperatura de 225°C e um outro comportamento distinto para material depositado a 250°C. Tomando o ponto de máxima intensidade nas curvas de PL em função da temperatura de deposição, obtivemos um comportamento similar.

Figura 6.52 – Área integrada abaixo das curvas de PL em função da temperatura de deposição.

Foram realizados experimentos de PL à temperatura de 15 K usando diferentes filtros de densidades ópticas variadas, em um filme depositado na temperatura de 225°C (amostra DMF_TEM_03). Este estudo foi feito com o intuito de estudar as propriedades estruturais de filmes e associá-las com as possíveis transições eletrônicas.

Esses resultados são apresentados na figura 6.53. Em todos os gráficos são apresentadas as curvas relativas ao resultado obtido experimentalmente (curva superior em vermelho) bem como os ajustes numéricos das Gaussianas, as quais especificam as respectivas transições (curvas inferiores em preto). As linhas representadas por: E_F ; E_B ; D e G seguem as mesmas especificações atribuídas anteriormente neste capítulo e no capítulo 5. Cada valor de densidade óptica representa uma queda de fator 10 na intensidade do laser incidente, devido ao uso dos diferentes filtros. Deste modo um experimento realizado com filtro de densidade óptica 01 possui

transmissão 100 vezes maior que a intensidade obtida num experimento com filtro de densidade óptica 03.

Figura 6.53 – Curvas de PL de um filme depositado a 225°C (DMF_TE_3) com filtro de diferentes densidades ópticas. Os resultados experimentais são representados pelas curvas superiores em vermelho e os ajustes são representados pelas curvas inferiores em preto.

Analisando os gráficos (a), (b), (c) e (d) obtidos com densidades ópticas de 1 a 4, notamos que as transições são predominantemente devido a recombinação em níveis de defeitos no material (G), níveis doador-aceitador (D) e em níveis de excitons ligados (E_B). Com o aumento da densidade óptica do filtro (diminuição da intensidade do laser) as recombinações em maiores energias tendem a diminuir e as recombinações em menores energias tendem a aumentar. Neste sentido, num regime de baixa população de portadores fotogerados, os processos recombinativos tendem a ocorrer em transições com emissão de fótons de mais baixa energia e com o aumento dessa população de portadores fotogerados as transições passam a ocorrer em energias maiores. A contribuição devido à recombinação de excitons livres é maior para baixos valores de densidade óptica e torna-se insignificante para maiores valores de densidades ópticas do filtro, apresentando maior valor em (a). Note que existe um deslocamento na posição de pico das bandas D e E_B para menores energias em função do aumento da densidade óptica do filtro.

Mostrando que no regime de baixa intensidade de portadores fotogerados, existe uma tendência de ocorrer transições com emissão de fótons de mais baixa energia.

A figura 6.54 nos mostra dois gráficos com os valores das razões entre as áreas integradas sob as curvas dos ajustes devido às transições: i) D e E_B (gráfico (a)) e ii) G e E_B (gráfico (b)), para as quatro diferentes densidades ópticas usadas. Através destes resultados, note que existe uma tendência de aumento das transições das bandas D e G , com relação à banda E_B , em função do aumento da densidade óptica. No entanto, essa tendência de aumento ocorre com variações distintas nos dois casos. Note ainda que pode existir uma competição entre as transições em níveis de defeitos (banda G) e em níveis doador-aceitador (banda D).

Esse resultado confirma que, num regime de baixa população de portadores fotogerados, as transições em baixas energias são privilegiadas, se comparada às transições devido a recombinação de excitons ligados.

Figura 6.54 – Relação entre as áreas integradas sob os ajustes gaussianos das bandas: a) D e E_B (eixo y à esquerda) e b) G e E_B (eixo y à direita), em função da densidade óptica do filtro usado.

6.7.3 Caracterização elétrica e fotocondutiva dos filmes

6.7.3.a Densidade de corrente X campo elétrico

Os experimentos de transporte elétrico em função do campo elétrico aplicado e transporte elétrico em função da temperatura para uma tensão fixa, foram realizados com o intuito de estudar os mecanismos pelos quais ocorre o transporte elétrico nestes filmes em função da temperatura de deposição e associá-los com os mecanismos de crescimento dos filmes.

Os resultados de $I \times V$ para filmes depositados em diferentes temperaturas de deposição nos mostraram que existem dois mecanismos distintos de transporte elétrico. Um mecanismo que induz densidades de correntes elevadas para filmes depositados a 175°C, 200°C e 225 °C e outro mecanismo com baixa densidade de corrente para filmes depositados a 250°C, como podemos observar na figura 6.55. Neste último, a baixa densidade de corrente no escuro indica uma melhor qualidade eletrônica do material e indiretamente uma menor densidade de defeitos, os quais são responsáveis por aumentar a densidade de corrente devido à presença de níveis de energia na banda proibida. Considerando este argumento, a baixa densidade de corrente para filmes depositados a 250°C, poderia eventualmente ser devido à melhor qualidade estrutural do material. De fato, tais filmes apresentaram maior cobertura superficial, com reduzida porosidade. Lembramos que esta diferenciação na estrutura superficial dos filmes foi anteriormente observada e atribuída à mudança no mecanismo de crescimento em função da temperatura de deposição. O crescimento dos filmes a baixas temperaturas favorece o surgimento de poros, sendo que os mecanismos de transporte elétrico poderiam eventualmente se dar por percolação, nos quais os portadores de cargas buscam caminhos alternativos de escoamento. Os filmes depositados a temperaturas próximas a 250°C apresentaram resistividade de aproximadamente $2,8 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ enquanto que para os demais filmes a resistividade foi de aproximadamente $0,7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, somente. Com base nos resultados de PL para estes filmes podemos observar que existe uma competição entre os processos de recombinação radiativos e não-radiativos. Uma maior intensidade de PL foi obtida em filmes depositados a 250°C e este filme apresenta reduzida densidade de corrente no escuro. Assim, a baixa densidade de corrente deve-se ao fato de que neste material existe alta probabilidade de os portadores se recombinarem opticamente sugerindo menor quantidade de defeitos. Note que, no estudo da influência da taxa de solução mostramos que a diminuição do valor da resistividade varia em função do aumento da taxa de solução ou da taxa de crescimento dos filmes (crescimento mais agressivo).

Figura 6.55 – Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para temperaturas de deposição entre 175°C e 250°C.

6.7.3.b Transporte elétrico no escuro em função da temperatura

Com o intuito entender melhor os mecanismos de transporte elétrico nos filmes de PbI_2 fizemos medidas de transporte elétrico no escuro variando a temperatura na amostra para os quatro filmes depositados em temperaturas distintas. Neste experimento foi observada uma forte dependência da corrente elétrica com a temperatura da amostra, na faixa de -20°C a 72°C aproximadamente. Em todas as amostras, obtivemos um comportamento típico de materiais semicondutores. A curva do logaritmo da corrente em função do inverso da temperatura para filmes depositados em diferentes temperaturas é apresentada na figura 6.56. Um campo elétrico de 125 V/cm foi aplicado entre os contatos metálicos do dispositivo.

Figura 6.56 – Logaritmo da corrente elétrica no escuro em função do inverso da temperatura da amostra para filmes depositados nas temperatura de a) 175°C, b) 200°C, c) 225°C e d) 250°C .

Em (a) um comportamento ativado, levando a uma energia de ativação de aproximadamente 0.45 eV foi obtido em filmes depositados a 175°C em praticamente toda a faixa de temperatura considerada neste estudo. Este resultado indica que existe apenas um único mecanismo dominante de transporte elétrico e com baixa energia de ativação. Neste caso, assim como no caso do estudo da influência da taxa de solução, o baixo valor de energia de ativação obtido é um indicativo de que existe uma forte dopagem não-intencional, ou presença de defeitos intrínsecos da rede cristalina do PbI_2 . Para filmes obtidos com temperaturas de deposição acima desta (200°C, 225°C e 250°C) obtivemos dois mecanismos distintos de transporte elétrico, com uma tendência de uma ligeira diminuição da energia de ativação para baixas temperaturas e um aumento da energia de ativação para altas temperaturas. Para os filmes depositados a 200°C e 225°C obtivemos respectivamente: i) valores de energia de ativação de aproximadamente 0,62 eV e 0,70 eV para temperatura acima de 20°C; ii) valores de energia de ativação de ativação de aproximadamente 0,39 eV e 0,32 eV para temperatura abaixo de 20°C (ver figura 6.56 (b) e (c)). Podemos observar que tais filmes apresentam máxima energia de ativação acima do respectivo

valor obtido para o filme depositado a 175°C, que pode ser devido à estrutura menos porosa destes materiais. Em contrapartida, os filmes depositados a 250°C apresentaram um comportamento ativado com energia de ativação de 1,13 eV para temperatura acima de 55°C. Para regiões de baixas temperaturas uma energia de ativação de 0,31 eV é observada (ver figura 6.56 (d)).

Neste caso, para regiões de baixas temperaturas, transições envolvendo níveis localizados e/ou devido a níveis doador-aceitador provenientes de impurezas podem estar dominando, assim como no caso de filmes depositados em temperaturas intermediárias. No entanto, para temperaturas acima de 55°C, transições de banda para banda tem sido notado como principal contribuição. Neste sentido, altas temperaturas de deposição (250°C) poderiam levar a um material final com menos defeitos dentro da banda proibida e consequentemente com melhores propriedades eletrônicas. Esse resultado explica os baixos valores de densidade de corrente em filmes depositados a 250°C apresentados na figura 6.55. Os valores de energia de ativação em função da temperatura de deposição obtidos tanto para baixas temperaturas quanto para altas temperaturas na amostra são mostrados na figura 6.57.

Figura 6.57 – Energia de ativação em função da temperatura de deposição para os dois diferentes mecanismos de transporte elétrico.

Cronologicamente, o estudo da influência da variação da taxa de solução nas propriedades estruturais e eletrônicas dos filmes foi realizado anteriormente ao estudo da influência da variação da temperatura de deposição nas propriedades citadas. Com isso, embora no primeiro estudo a temperatura adotada tenha sido de 250°C, não havia indícios de benefícios em função das qualidades cristalinas e elétricas de se depositar filmes nessa temperatura. Note que, com as caracterizações elétricas e estruturais dos filmes até o presente momento, podemos dizer que os melhores filmes são aqueles depositados a 250°C usando taxa de solução de 0,11 cm³/min (menor taxa de solução adotada).

Na literatura, existem valores de energia de ativação os quais variam de 0,1 até 1,0 eV quando filmes finos de PbI₂ são dopados com prata (Ag) em concentrações de aproximadamente 5000 e 2800 ppm, respectivamente [64]. Esse resultado nos mostra que a energia de ativação pode ter uma ampla variação em função da quantificação da dopagem intencional e que uma possível dopagem não-intencional, e presença de ligações pendentes, pode estar contribuindo para as variações de energia de ativação observadas em nossos estudos. Outros autores obtiveram energias de ativação de 1,7 eV quando filmes de PbI₂ foram submetidos a temperaturas acima de 200°C [21]. No entanto, para temperaturas na mesma faixa da adotada em nosso trabalho, a energia de ativação encontrada foi de somente 0,3 eV, a qual mostra uma melhor qualidade eletrônica dos nossos filmes.

6.7.3.c Corrente transiente

O filme depositado a 200°C foi testado quanto à estabilidade da corrente elétrica após a aplicação de campo elétrico, até aproximadamente 13 minutos. Um campo elétrico de 125 Vcm⁻¹ foi aplicado entre os terminais do dispositivo. Similar ao resultado obtido quando do teste em um filme obtido com água, a densidade de corrente diminui com o tempo em dois regimes distintos. Um regime rápido com baixo tempo e outro regime lento por um longo período. O resultado experimental é mostrado na figura 6.58. A curva referente aos dados experimentais pode ser ajustada por uma função de decaimento com duas exponenciais, com constantes de tempo de aproximadamente 4 e 284 s. Este comportamento transiente foi modelado e explicado através do efeito de recombinação de dos elétrons livres e a reemissão térmica dos elétrons armadilhados em estados na banda proibida do PbI₂, devido provavelmente a defeitos estruturais e/ou devido a

rugosidade superficial dos filmes. A partir do ajuste da curva obtida experimentalmente e usando a teoria descrita no capítulo 2, uma densidade de portadores de aproximadamente 10^{16} cm^{-3} foi obtida para as bandas do semicondutor e uma densidade de 10^{17} cm^{-3} para elétrons armadilhados. Esses valores são bem próximos aos obtidos para os filmes depositados usando água como solvente.

Figura 6.58 – Densidade de corrente em função do tempo após a aplicação do campo elétrico.

6.7.3.d Exposição aos raios-X

A resposta do detector quando exposto aos raios-X foi analisada através da densidade de corrente (J) em função da exposição, mantendo os mesmos parâmetros usados quando da caracterização daqueles filmes depositados com água deionizada como solvente, para fins de comparação. A exposição aos raios-X variou de 6 mR até aproximadamente 1450 mR neste experimento, cuja calibração foi realizada com o uso de uma câmara de ionização conforme já especificado no capítulo referente aos procedimentos experimentais. A figura 6.59 nos mostra quatro gráficos, de (a) a (d) referentes aos filmes depositados a 175°C, 200°C, 225°C e 250 °C, respectivamente.

Estes gráficos nos mostram a variação da densidade de corrente em função da tensão aplicada com os filmes mantidos no escuro e expostos aos raios-X com exposição de 430 mR e tensão de pico no tubo de 30 kV. Podemos observar o aumento da densidade de corrente quando

os dispositivos são irradiados devido à fotocondutividade do PbI_2 . A relação entre a densidade de corrente quando irradiado e no escuro nos fornece dados da eficiência da fotocondutividade em função do campo elétrico aplicado, como podemos observar na figura 6.60 para o filme depositado a 250°C . Podemos notar que essa relação tende a diminuir com o aumento da tensão aplicada e isso ocorre devido ao fato de que a geração de portadores de carga devido à aplicação de campo elétrico é comparável à geração de portadores devido à exposição aos raios-X. Neste sentido, a relação entre as densidades de corrente é maior para tensões menores. Sendo assim, os efeitos de geração de portadores devido à exposição são mais pronunciados a baixas tensões onde há baixa geração de portadores devido à aplicação de campo elétrico.

Figura 6.59 – Densidade de corrente (nA/mm^2) em função da tensão aplicada (volts) com filmes expostos aos raios-X (430 mR) e no escuro, depositados a a) 175°C , b) 200°C , c) 225°C e d) 250°C .

Figura 6.60 - Relação entre a densidade de corrente quando irradiado (J_I) e a densidade de corrente no escuro (J_E) em função do campo elétrico aplicado para filmes depositados nas quatro diferentes temperaturas de deposição.

No entanto, quando aumentamos o campo elétrico essa relação tende a se estabilizar (campo elétrico acima de 125 V/cm). Obtivemos a maior razão igual a 20 para campo elétrico de 25 V/cm e, próxima a 10 para 80 V/cm e em torno de 7 para campos elétricos maiores. Os filmes depositados a 250°C são estruturalmente melhores que os demais e apresentam menores valores de densidade de corrente no escuro o que favorece a razão entre as densidades de corrente. Os outros filmes tiveram valores de razões um pouco inferiores.

Em um outro experimento foram obtidas curvas de densidade de corrente em função da exposição aos raios-X, com campo elétrico aplicado de 125 V/cm aplicado na amostra.

Figura 6.61 – Linearidade de resposta dos dispositivos quando irradiados na faixa de diagnóstico mamográfico (de 6 – 1450 mR), usando uma tensão de pico no tubo de 30 kVp e campo elétrico de 125 V/cm no dispositivo, para filmes depositados a a) 175°C, b) 200°C, c) 225°C e d) 250°C.

Através da figura 6.61, note que existe um comportamento aproximadamente linear para todos os dispositivos. No entanto, para filmes depositados a 200°C houve uma perda de linearidade para exposições acima de 800 mR aproximadamente. Notamos que essa perda na linearidade ocorre justamente no filme mais espesso dentre estes analisados (52 μ m). Como anteriormente descrito no capítulo referente aos procedimentos experimentais, essas medidas foram realizadas com contatos metálicos em configuração co-planar e mantendo constantes as distâncias entre os contatos, isto seria suficiente para sugerir que o campo elétrico seria o mesmo (125 V/cm) e uniforme caso a espessura do material fosse também constante. No entanto, devido às diferenças de espessura dos filmes as linhas de campo possuem distribuição diferenciada na direção da espessura do material, ou seja, existe um deslocamento das linhas de campo em função da espessura do filme. Deste modo, o filme mais espesso poderia formar uma quantidade maior de cargas para uma dada exposição, porém com uma eficiência de coleta de cargas aquém do

esperado, havendo a necessidade de se aumentar o campo elétrico entre os terminais do dispositivo para aumentar a coleta de cargas.

Os dispositivos detectores de raios-X para serem usados na aquisição de imagens médicas requerem que o material semicondutor fique depositado entre contatos metálicos em configuração de camadas sobrepostas. Nesta configuração, o campo elétrico fica uniforme na direção da espessura do material. No entanto, a aplicação de altos campos elétricos se faz necessário com o intuito de minimizar os efeitos de difusão lateral de cargas. A difusão lateral de cargas possibilita que fótons incidentes numa dada região do detector (pixel) contribua na coleta de cargas em outra região espacial (ou em outro pixel), não reproduzindo a situação real da exposição. Caso essa não seja a situação real a única hipótese viável para a perda de linearidade seria a saturação da corrente com o aumento da exposição ou indiretamente do tempo de exposição. A figura 6.62 possibilita compararmos as densidades de corrente em função do tempo de exposição aos raios-X para filmes depositados a 200°C e a 250°C. Note que para uma mesma quilovoltagem e corrente no tubo a densidade de corrente para o filme depositado a 200°C tende a ter um comportamento de saturação.

Figura 6.62 – Densidade de corrente em função do tempo de exposição para tensão e corrente no tubo respectivamente iguais a 30 kV e 400 mA.

As medidas aqui realizadas em configuração co-planar mostraram resultados com boa linearidade. Essa boa linearidade é comparável com os resultados obtidos por outros autores,

usando dispositivos produzidos a partir de filmes depositados por evaporação térmica e caracterizados na mesma faixa de exposição aqui usada [15].

6.7.3.e Fotocondutividade em função da tensão do tubo de raios-X

Fizemos medidas de densidade de corrente em função da exposição para tensões de pico no tubo de raios-X (kVp) de 26kV, 30 kV e 36 kV, usando o dispositivo construído com filme depositado a 250°C e com um campo elétrico de 125 V/cm, conforme mostrado na figura 6.63. Chegamos a exposições de aproximadamente 4000 mR para energias efetivas do feixe variando entre 10 keV e 15 keV obtidas através de experimento de camada semi-redutora. Observamos um comportamento aproximadamente linear em função da exposição para todo o intervalo de energia adotado. Este resultado é desejável uma vez que não é interessante que haja diferenças do sinal elétrico em função da energia.

Figura 6.63 - Linearidade de resposta de um dispositivo construído com filme fino depositado a 250 °C, quando irradiado com raios-X com energia efetiva do feixe variando de 10 a 15 keV.

O uso da técnica de *spray pyrolysis* e a adoção do DMF como solvente se mostraram eficientes no crescimento dos filmes finos de PbI_2 . As caracterizações estruturais, ópticas e eletrônicas dos filmes indicaram que as variações dos parâmetros de deposição levam a estruturas distintas. Foi observado que à maior distância entre o bico injetor e o substrato a cristalinidade do material é superior devido ao crescimento menos agressivo. Filmes depositados com menores concentrações de solução são notavelmente melhores, principalmente devido aos mecanismos de

transporte elétrico. A taxa de solução adotada apresenta um papel importantíssimo visto que leva a estruturas variando deste um material poroso a outro com cobertura superficial compacta. O tratamento térmico não é solução para a otimização dos filmes e provoca a criação de defeitos estruturais que comprometem a eficiência fotocondutiva. Enfim, os estudo da variação dos parâmetros de deposição mostrou que a formação de defeitos estruturais, em maior ou menor grau, compromete a estrutura semicondutora do PbI_2 . Porém, algumas otimizações foram obtidas e podemos direcionar a produção dos filmes em vista da diminuição da densidade de defeito.

Dentre as otimizações realizadas em função das propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas, a obtenção de um filme otimizado segue os seguintes critérios: i) temperatura de deposição em torno de 250 °C, ii) baixa concentração de solução (10 g/l), iii) baixa taxa de solução (aproximadamente 0,11 cm³/min) e iv) maiores distâncias entre o bico injetor e o substrato (em nosso caso 19,8 cm).

No próximo capítulo apresentaremos os resultados obtidos quando da deposição dos filmes por evaporação de solvente em estufa, em substrato de vidro, usando DMF.

Capítulo 7: ***Filmes obtidos por evaporação em estufa usando DMF***

Nos capítulos anteriores vimos que os filmes depositados por *spray pyrolysis* usando água apresentavam baixa espessura (aproximadamente 3 μm). Devido a isso começamos a procurar novos solventes que pudessem ser usados com eficiência na dissolução do PbI_2 e que pudessem ser usados na deposição por *spray pyrolysis*. Após alguns testes de solubilidade, o N,N-dimetilformamida (DMF – $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$) apresentou alto poder de dissociação do sal podendo dissolver mais de 150 g do sal por litro de DMF. No início, o método foi adotado com o propósito de obtermos subsídios para compararmos os processos pelos quais ocorrem a cristalização do material e associá-los com o crescimento dos filmes obtidos por *spray pyrolysis*. Posteriormente, o método tornou-se atrativo em virtude das caracterizações obtidas e foi adotado com o intuito de obter filmes de PbI_2 com relativo baixo tempo de deposição, com propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas satisfatórias e que pudessem ser depositados em grandes áreas. Os primeiros testes de deposição foram realizados com o intuito de verificar a formação da rede cristalina do PbI_2 após a dissolução do material de partida em solvente orgânico, no caso o DMF.

Para isso os substratos de vidro foram colocados dentro de uma placa de petry e colocados dentro da estufa. Em seguida, estes substratos foram recobertos com solução de PbI_2 em DMF (150 g/l) e deixados durante 0,5 horas a 90°C. Essa temperatura de evaporação do solvente em estufa foi inferior a ponto de vaporização do DMF que é de aproximadamente 153°C. O DMF evapora lentamente deixando o PbI_2 depositado sobre o substrato. Inicialmente esses filmes mostraram-se interessante pela praticidade da técnica, facilidade de deposição dos filmes e por dispensar altas temperaturas para a deposição. Posteriormente esses filmes mostraram interessantes propriedades estruturais e eletrônicas, as quais os credenciava no uso com potencial

aplicação como dispositivo detector de raios-X. De antemão, o processo de deposição apresenta duas vantagens intrínsecas: i) estes podem ser facilmente expandidos para deposição em grandes áreas, como desejado para aplicações em sistemas médicos (Painel plano detector de raios-X). ii) o sistema apresenta um relativo baixo tempo de deposição com uma taxa média de deposição acima de 30 Å/s.

7.1 Caracterização estrutural dos filmes

7.1.1 Microscopia óptica

Uma fotografia de microscopia óptica da superfície do filme produzido é mostrada na figura 7.1 (a) e podemos observar alguns grãos dispersos na superfície. Note que na parte superior esquerda da figura 7.1 (a) existe uma nucleação com uma formação com crescimento radial. O aumento do volume de solução sobre o substrato de 200 μ l para 400 μ l aproximadamente, nos leva a obtenção de um filme onde as formações superficiais são mais relevantes como podemos notar no lado direito da figura 7.1 (b). Neste trabalho, focamos a atenção no material mais homogêneo apresentado na figura 7.1 (a).

Figura 7.1 - Microscopia óptica de amostras preparadas usando evaporação de solvente em estufa em (a) e (b) 150 g/l (PbI_2 em DMF) evaporado durante 0,5 horas a 90°C. Para(b) foi usado o dobro do volume de solução usado em (a).

No entanto, para ilustrar o efeito prolongado do tempo de deposição, um terceiro experimento foi realizado: uma solução foi preparada com uma concentração de 40 g/l, colocado em um *becker* e deixada para evaporar durante duas semanas no escuro em uma caixa e sob condições ambientes. Como resultado, obtivemos uma formação tridimensional em agulhas, como podemos observar na figura 7.2. O becker com a solução de PbI_2 em DMF é mostrado no lado direito inferior da figura 7.2.

Figura 7.2 – Material obtido por evaporação de solvente em condições ambiente. Concentração de solução igual a 40 g/l (PbI_2 em DMF) e com tempo de evaporação de 2 semanas.

7.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As discussões sobre as estruturas mostradas nas figuras 7.2 e 7.1 (b) poderiam ser tema de trabalhos futuros. E como já mencionado anteriormente, neste estudo daremos atenção aos filmes finos mostrados na figura 7.1 (a). Uma análise superficial detalhada desse filme foi realizada através de MEV (ver figura 7.3). A imagem de MEV mostra que existe um completo recobrimento do substrato. O pó de PbI_2 quando dissolvido em DMF é dissociado com a formação de íons de chumbo e iodo. Quando ocorre a evaporação do solvente dentro da estufa, estes íons são recombinados durante o processo de crescimento na superfície do substrato. A taxa de crescimento do filme e recobrimento superficial é dependente da capacidade destes íons se recombinarem. No entanto, alguns buracos podem

ainda ser observados. Observamos também uma distribuição anisotrópica de orientações de crescimento, com direção preferencial paralela ao plano do substrato (ver figura 7.3).

Figura 7.3 – MEV da superfície do filme de PbI₂ obtido por evaporação de solvente (DMF – 150 g/l). As imagens em a, b, c e d apresentam a superfície de um mesmo filme visto em diferentes escalas.

A imagem de MEV da lateral desse filme é mostrada na figura 7.4. Uma espessura do filme de aproximadamente 6 μm pode ser observada.

Figura 7.4 – MEV da lateral do filme obtido por evaporação de solvente em estufa a 90°C durante 0,5 horas e usando concentração igual a 150 g/l.

Experimento de EDS mostrou que, assim como no caso de filmes depositados por SP usando DMF, existe um excesso de iodo nesses filmes. No entanto, esse excesso de iodo neste caso é menor. Os resultados indicam uma proporção de 2,1 átomos de iodo para cada átomo de chumbo.

7.1.3 Difração de raios-X

Experimentos de difração de raios-X dos filmes produzidos por evaporação de solvente mostram que estes também são crescidos preferencialmente na direção (001). Outros picos são observados ao longo das direções cristalográficas (101), (102), (003), (110) e (202). A intensidade do pico (001) é 2,6 vezes maior que a intensidade do pico (101). Podemos notar que aqueles filmes depositados por *spray pyrolysis* usando água como solvente e por evaporação térmica [15], também são crescidos preferencialmente ao longo da direção (001). As direções cristalográficas foram identificadas usando a base de dados da JCPDS referência nº 07-0235. Uma dimensão de grão de aproximadamente 47 nm foi inferida com base no pico principal (001) do espectro de difração apresentado na figura 7.5 (a). Note que este resultado apresenta, em baixa intensidade pelo menos duas linhas típicas do politipo 4H (ver figura 7.5 (b)).

Figura 7.5 – Experimento de difração de raios-X para um filme fino de PbI_2 depositado por evaporação de solvente em estufa a 90°C usando DMF como solvente ($C=150\text{ g/l}$) e durante 0,5 horas.

7.1.4 Espalhamento Raman

Experimento de espectroscopia Raman no filme obtido por evaporação de solvente em estufa, na temperatura de 300 K, mostra que os modos vibracionais em 14, 30, 72, 95, 111 (dois) e 165 (dois) estão presentes no material. Como já especificado no capítulo 6, os modos em 30, 95 e 111 são devido à deformação em compressão. Esse resultado é similar ao obtido com filme depositado por *spray pyrolysis*, porém podemos notar algumas diferenças: i) o pico em aproximadamente 50 cm^{-1} não aparece neste caso, ii) existe diferença de intensidades relativas devido à diminuição do pico em 14 cm^{-1} . De maneira geral, dentre os três picos devido à deformação em tesoura (shear deformation), houve

redução em dois e o outro não aparece. A presença da banda em 14 cm^{-1} é o principal indicativo da formação do politipo 4H neste material. No entanto, com a baixa intensidade dos picos devido à deformação transversal acreditamos que a coexistência dos politipos continue ocorrendo, no entanto a proporção da forma 4H ocorre em menor porcentagem se comparado aos filmes depositados por *spray pyrolysis* usando DMF como solvente. Um resultado que reforça essa teoria são as intensidades relativas entre as bandas em 95 cm^{-1} e 14 cm^{-1} . Essa razão é de 1,2 para o filme depositado por *spray* usando DMF e de 2,5 para o filme depositado por evaporação de solvente. Isso nos mostra uma diminuição do modo de deformação transversal com relação ao modo de deformação em compressão em filmes depositados por evaporação de solvente, caracterizando uma tendência de diminuição da formação do politipo 4H neste material.

Os valores de composição obtidos para estes filmes e para aqueles depositados por SP, com um excesso de iodo, poderiam eventualmente ser um indicativo da ocorrência do politipo 4H nos filmes de PbI_2 .

Foi conduzida a obtenção dos espectros com polarização nas direções x e y das ondas incidentes e espalhadas, conforme podemos observar na figura 7.6 a qual mostra uma orientação original. Note que, um mínimo valor foi obtido para a onda incidente polarizada na direção x e onda espalhada polarizada na direção y (xy) e um máximo valor foi obtido para onda incidente polarizada na direção y e onda espalhada polarizada na direção x (yx), seguindo o comportamento observado quando das medidas em filmes depositados por *spray pyrolysis*. A comparação entre as intensidades de $z(xx)z$ e $z(yy)z$ nos dá um valor de 2,5. Se esse fator fosse de 2,0 o efeito seria da grade cristalina. Portanto, com um valor diferente de 2,0 o efeito é atribuído à anisotropia do material. Neste sentido, ambos os filmes depositados por *spray pyrolysis* e evaporação de solvente em estufa usando DMF, se mostram anisotrópico.

Figura 7.6 – Espectro Raman obtido com orientação original em diferentes polarizações das ondas incidentes e das ondas espalhadas.

Girando a amostra em 45° podemos observar que a sequência dos espectros se mantém, com diferenças entre as intensidades relativas para as duas orientações, com a obtenção de maior intensidade após mudança da orientação original em 45° . Assim como no caso dos filmes depositados por *spray pyrolysis*, o filme depositado por evaporação de solvente possui direção cristalográfica c paralela à superfície do substrato uma vez que quando a amostra é girada temos diferenciação nas intensidades do espectro Raman. Essa direção coincide com a direção de crescimento perpendicular ao plano cristalográfico 001.

Figura 7.7 – Espectro Raman obtido com orientação a 45° da orientação original em diferentes polarizações das ondas incidentes e das ondas espalhadas.

7.2 Caracterização óptica dos filmes

7.2.1 Fotoluminescência

Experimentos de PL à temperatura de 15 K com filtros de diferentes densidades ópticas, no filme depositado por evaporação de solvente em estufa mostraram resultados similares aos obtidos em filmes depositados por *spray pyrolysis*.

Analisando os gráficos (a), (b) e (c) da figura 7.8 obtidos com filtros de densidades ópticas 2, 3 e 4, notamos dois comportamentos distintos para baixa e alta concentração de portadores. As linhas seguem a mesma nomenclatura apresentada no capítulo 6.

Com base no cálculo da área sob as curvas dos ajustes, podemos dizer que para todos os valores de densidade óptica, as transições se dão principalmente devido a recombinações entre níveis de defeitos do material. Seguido das transições devido a recombinações entre níveis doadores e aceitadores e devido a excitons ligados.

Na figura 7.9 apresentamos os valores de razão entre as áreas integradas das bandas D e E_B , assim como das bandas G e E_B , em função da densidade óptica do filtro usado. Note que com o aumento da densidade óptica a relação entre as bandas D e E_B apresenta pouca variação, mantendo-se em torno de 1,0. No entanto, podemos observar que a relação entre a banda G e a banda E_B tende a aumentar. Esse resultado nos mostra que as transições em entre níveis de defeitos aumentam na medida em que aumentamos a densidade óptica do filtro e que num regime de baixa população de portadores foto gerados, a tendência é de aumento das transições com emissão de fótons de baixa energia. Lembremos, que esse comportamento foi também observado em filmes depositados por *spray pyrolysis*.

Figura 7.8 – PL para um filme de PbI_2 depositado por evaporação de solvente em estufa usando DMF. Em (a) foi usado filtro com densidade óptica 10 vezes menor que a densidade óptica em (b).

Figura 7.9 – Relação entre as áreas sob os ajustes Gaussianos em função da densidade óptica para: G/E_B e D/E_B .

7.3 Caracterização elétrica e fotocondutiva dos filmes

7.3.1 Densidade de corrente X campo elétrico

A caracterização elétrica dos filmes iniciou-se com as medidas de corrente elétrica no escuro em função da tensão aplicada. A figura 7.10 apresenta a curva de transporte elétrico no escuro, a temperatura ambiente. Uma resposta linear foi obtida. O inverso do coeficiente angular do ajuste linear dos pontos experimentais nos fornece o valor da resistência elétrica do filme fino do PbI_2 . Encontramos um valor de resistência elétrica de aproximadamente $1,65 \times 10^{11} \Omega$ para o filme depositado. Dado o valor da resistência elétrica, da espessura do filme e através das dimensões do filme depositado entre os contatos metálicos podemos estimar um valor para a resistividade do material depositado. O valor encontrado para a resistividade é de $1,7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Esse valor encontrado para a resistividade é muito inferior ao valor da resistividade para um cristal perfeito (monocristal) que é da ordem de $10^{13} \Omega$ e comparável com os valores obtidos nos filmes depositados por *spray pyrolysis*. Outros autores obtiveram o valor de $1,7 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ e portanto duas ordens de grandeza maior que o nosso valor de resistividade. Esses valores nos levam a concluir que o nosso filme poderia estar dopado com alguma impureza, a qual é interpretada como

presença de níveis de energia na banda proibida do material e que favorece a diminuição da resistividade do material.

Figura 7.10 – Transporte elétrico no escuro em função do campo elétrico aplicado nos terminais metálicos do filme fino produzido por evaporação de solvente em estufa.

7.3.2 Corrente transiente

Para um campo elétrico de 125 V/cm, a corrente elétrica no escuro foi monitorada em função do tempo após a aplicação do campo elétrico até aproximadamente 15 minutos. A densidade de corrente diminui com tempo em principalmente dois regimes distintos: i) um regime rápido durante os primeiros 5 segundos e ii) outro lento por um longo período. Este resultado é mostrado na figura 7.11 (a). A curva referente aos dados experimentais pode ser ajustada por uma função de decaimento com duas exponenciais, com constantes de tempo de aproximadamente 5 e 590 s. Este comportamento transiente pode ser explicado através da competição entre a recombinação de portadores livres e o desarmadilhamento térmico dos elétrons de estados no *gap* devido a defeitos, que podem ser associados a íons (Pb^{+}) presentes no volume do material ou rugosidade superficial. A partir dos dados dos parâmetros de ajuste da curva experimental e usando a teoria descrita no capítulo 2, uma densidade de portadores de aproximadamente $10^{15} cm^{-3}$ foi obtido para as bandas do

semicondutor, enquanto que para os portadores armadilhados, um valor de 10^{17}cm^{-3} foi obtido.

Comparando os valores de densidade de elétrons armadilhados para os filmes depositados por *spray pyrolysis* (água e DMF) e estes depositados com evaporação de solvente em estufa, podemos concluir que em todos os casos os valores são bem próximos e é da ordem de 10^{17}cm^{-3} . Considerando que esses valores são obtidos em um regime de ocupação total de armadilhas (saturação) podemos considerar que esses valores correspondem à densidade de defeitos do material. Os respectivos valores de densidade de portadores nas bandas do semicondutor mostram uma diferença de um fator 10 a menos para filmes depositados por evaporação em estufa e é da ordem de 10^{16}cm^{-3} .

Outros autores obtiveram um valor de densidade de defeito 10^{18}cm^{-3} em filmes finos de PbI_2 produzidos por evaporação térmica. Ainda considerando um regime de saturação de ocupação de armadilhas (independente da densidade de portadores nas bandas), as densidades de defeitos em nossos materiais são um fator 10 abaixo dos valores obtidos no trabalho citado [45]. Neste sentido, podemos considerar que as densidades de defeitos nos materiais produzidos neste trabalho estão dentro dos valores reportados na literatura.

Na figura 7.11 (b) podemos observar a densidade de corrente transiente ($J(t)$) normalizado em função da densidade de corrente inicial ($J(0)$), para os três diferentes materiais. Observe que o PbI_2 depositado em estufa sofre uma menor redução chegando a valores de 75% de $J(0)$ para um tempo de 800 s. Neste mesmo tempo o filme depositado por *spray pyrolysis* usando água como solvente apresenta um valor de 0,45% de $J(0)$. Assim, os filmes obtidos por evaporação de solvente mostra-se mais estável.

Figura 7.11 – Corrente transiente no escuro para filmes depositados por evaporação de solvente em estufa.

7.3.3 Exposição aos raios-X

Os filmes foram expostos aos raios-X na faixa de diagnóstico mamográfico. A densidade de corrente em função do campo elétrico foi adquirido de 75 até 325 V/cm para medidas no escuro e sob exposição de 430 mR. Estes resultados são apresentados na figura 7.12 (a). A fotocorrente é quatro vezes maior que a corrente no escuro e é considerada baixa. Nós acreditamos que o sinal fotoelétrico é limitado por: i) baixa espessura do filme depositado e ii) armadilhamento de portadores por níveis profundos no *gap*, isto é, centros com alta probabilidade de localização do elétrons como já discutido anteriormente. A densidade de corrente em função da exposição é apresentada na figura 7.12 (b). Esta exposição foi realizada na faixa de 5 até 1450 mR usando um campo elétrico de 125 V/cm. Uma resposta linear foi obtida em toda faixa com uma sensibilidade de aproximadamente 0,52 nA/mm² por mR.

Apresentamos aqui alguns resultados preliminares a respeito das caracterizações elétrica e estrutural dos filmes depositados com uma taxa média de deposição de aproximadamente 30 Å/s e relativa baixa temperatura de deposição, obtidos por evaporação de solvente em estufa usando DMF. Filmes espessos podem ser obtidos com o aumento da solução sobre o substrato, com baixo tempo de deposição. O método pode ser facilmente expandido para grandes áreas de substratos. Os filmes apresentaram uma resposta linear quando expostos na faixa de diagnóstico mamográfico. Acreditamos que um estudo mais detalhado em função dos parâmetros de deposição poderia levar a melhores resultados, com o aproveitamento de filmes mais espessos e aumentando assim a performance do detector.

Figura 7.12 – a) Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para filmes mantidos no escuro e sob exposição aos raios-X de 430 mR e b) densidade de corrente em função da exposição na faixa de diagnóstico mamográfico. Em ambos os experimentos uma tensão de pico no tubo de 30kV foi usada.

Capítulo 8: ***Conclusões e perspectivas***

O projeto busca a produção de filmes finos de PbI_2 , que possam ser usados como sensor de radiação na aquisição de imagens médicas digitais, a partir de técnicas alternativas de crescimento. No mestrado iniciamos o estudo da deposição de filmes de PbI_2 por *spray pyrolysis* (SP) usando água como solvente. Estes filmes foram otimizados com a variação de alguns parâmetros de deposição em função das suas propriedades estruturais e eletrônicas.

Durante o período de doutorado usamos duas técnicas de distintas para a deposição dos filmes de PbI_2 , sendo que a principal técnica explorada continuou sendo a técnica de SP. As pesquisas iniciaram com uma continuação natural do trabalho de mestrado na deposição dos filmes por SP usando água. No entanto, posteriormente migramos para o uso do DMF como solvente, o qual possibilitou obter filmes mais espessos. O uso do DMF também possibilitou a deposição de filmes usando a técnica de evaporação de solvente em estufa (ES), uma vez que este solvente permite preparar soluções concentradas de PbI_2 . A técnica de ES corresponde à segunda técnica explorada durante o período de doutorado. Em um determinado período as pesquisas seguiram paralelamente com o estudo dos filmes obtidos com o uso das duas técnicas distintas de deposição, sendo que na técnica de SP com os dois diferentes solventes.

Os resultados obtidos com os filmes depositados por SP usando água como solvente, abordado no capítulo 5, mostraram que estes são fotocondutivos quando expostos aos raios-X com uma boa linearidade de resposta para o filme depositado em condições de otimização. Para a nossa aplicação seria necessário aumentar o tempo de deposição objetivando obter filmes mais espessos, o que poderia ser eventualmente inviável industrialmente para a produção em larga escala, aumentando os custos de produção. No entanto, talvez esses filmes pudessem ser empregados na área de dosimetria. Para isso seriam necessários outros estudos da resposta do dispositivo em função das taxas de dose.

As propriedades estrutural, óptica e eletrônica dos filmes produzidos por SP usando DMF como solvente mostraram serem altamente dependentes dos parâmetros de deposição intrínsecos do sistema. Estes resultados foram abordados detalhadamente no capítulo 6 e em geral os resultados indicam que em situações de deposição não otimizada, ocorre um aumento na densidade de defeitos estruturais e/ou dopagem do material. Neste sentido, os experimentos realizados na determinação dos parâmetros otimizados de deposição são de fundamental importância para a produção dos filmes através da técnica. Em geral os filmes obtidos neste estudo apresentam propriedades físicas comparáveis aos materiais produzidos por outros autores e usando outras técnicas de produção relativamente mais caras em termos de produção e materiais. Ainda com relação aos filmes produzidos por SP usando DMF, foi observado que à maior distância entre o bico injetor e o substrato a cristalinidade do material é superior aos demais, devido ao crescimento menos agressivo nesta condição. Quanto à influência da concentração de PbI_2 em solução, podemos dizer que os filmes depositados com menores concentrações de solução são notavelmente melhores, evidenciado principalmente devido a uma melhor qualidade estrutural do material, aliado a redução de defeitos, os quais mostraram influenciar diretamente nos mecanismos de transporte elétrico material. As variações da taxa de solução e da temperatura de deposição apresentaram um papel importantíssimo na medida que em suas respectivas faixas obtivemos estruturas muito distintas, desde uma estrutura muito porosa a superfícies compactas com a maior presença de domínios cristalinos. O tratamento térmico nesses filmes não é solução para a sua otimização e provoca a criação de defeitos estruturais que comprometem a eficiência fotocondutiva do material. Experimentos de fotoluminescência mostraram que transições recombinativas envolvendo níveis na banda proibida, devido a defeitos estruturais são consideráveis nestes materiais e que as recombinações

com emissão em menores energias são mais evidentes em regime de baixa população de portadores fotogerados. Experimentos de espalhamento Raman mostraram que os filmes são anisotrópicos e do polítipo 4H.

Enfim, os estudo da variação dos parâmetros de deposição mostrou que a formação de defeitos estruturais, em maior ou menor grau, compromete a estrutura semicondutora do PbI_2 , em virtude do surgimento de níveis de energia ativos na banda proibida. Porém, algumas otimizações foram obtidas e podemos direcionar a produção dos filmes em vista da diminuição da densidade de defeito.

Dentre as otimizações realizadas em função das propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas, a obtenção de um filme otimizado segue os seguintes critérios: i) temperatura de deposição em torno de 250 °C, ii) baixa concentração de solução (10 g/l), iii) baixa taxa de solução (aproximadamente 0,11 cm³/min) e iv) maiores distâncias entre o bico injetor e o substrato (em nosso caso 19,8 cm).

A deposição de filmes por ES foi realizada sem um estudo sistemático da variação dos parâmetros de deposição, tais como temperatura, concentração de solução e volume de solução. No entanto, o material depositado a 90°C durante 30 minutos com concentração de 150 g/l, apresentou melhores propriedades estruturais e eletrônicas se comparado aos filmes obtidos por SP. Experimento de espalhamento Raman mostrou que a presença do polítipo 4H nos filmes produzidos por ES é menor que para os filmes produzidos por SP, indicando um maior grau de ordenamento cristalino nesse material.

Ambas as técnicas mostraram-se promissoras na produção de filmes de PbI_2 e com o uso do DMF como solvente acreditamos, com base nas propriedades estruturais, ópticas, elétricas e fotocondutivas, que estes filmes possam ser empregados na fabricação de sensor de raios-X para a aquisição de imagens médicas.

O próximo passo para a continuidade do trabalho seria a construção de matrizes de vários pixels de 4 x 4 aproximadamente para os primeiros testes acadêmicos e a partir de então buscar a miniaturização desses detectores.

Estes filmes estão sendo cotados e viabilizados para testes em aplicações como: i) na área de medicina nuclear na fabricação de sondas cirúrgicas, ii) na área de dosimetria das radiações e iii) na detecção de nêutrons térmicos.

Referências:

- [1] J. P. Andreta, *Cristalização: Teoria e Prática*, IFSC – SBI, 235, 164, (2000).
- [2] T.E. Schlesinger, R.B. James, M. Schieber, J. Toney, J.M. Van Scyoc, L. Salary, H. Hermon, J. Lund, A. Burger, K.T. Chen, E. Cross, E. Soria, K. Shah, M. Squillante, H. Yoon, M. Goorsky, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research A* 380, 193, (1996).
- [3] Charles Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, quinta edição, Editora Granabara Dois S. A, (1978).
- [4] D. S. McGregor, H. Hermon, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 395, 101, (1997).
- [5] J. T. Bushberg, J. A. Seibert, E. M. Leidholdt JR, J. M. Boone, *The essential physics of medical imaging*, segunda edição, (2001).
- [6] Luiz A. M. Scaff, *Física da Radioterapia*, Sarvier Editora de Livros Médicos Ltda, 1997.
- [7] Barbosa L. B., *Preparação de propriedades elétricas e ópticas de cristais de PbI₂*, dissertação de mestrado, (dissertação de mestrado), IFSC/USP, (1999).
- [8] Paul R. Bennett, Kanai S. Shah, Yuri Dmitriev, Mikhail klugerman, Tapan Gupta, Michael Squillante, Robert Street, Larry Partain, George Zentai, Raisa Pavyluchova, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 505, 269, (2003).
- [9] J.C. Ugucioni, M. Mulato, *Journal of applied physics*, 100, 043506, (2006).
- [10] I.B. Oliveira, J.F.D. Chubaci, M.J.A. Armelin, M. M. Hamada, *Cryst. Res. Technol.*, 39(10), 849, (2004).
- [11] E. Saucedo, V. Corregidor, L. Fornaro, A. Cuña, E. Dieguez, *Thin solid films*, 471, 304, (2005).
- [12] A. Owens, A. Peacock, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research A*, 531, 18, (2004).
- [13] P.R. Bennett, K.S. Shah, L. J. Cirignano, M.B. Klugerman, Y.N. Dmitriyev, M.R. Squillante, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 45(3), 417, (1998).
- [14] P.C. Montgomery, A. Benatmane, E. Fogarassy, J. P. Ponpon, *Materials Science and Engineering B*, 91, 79, (2002).
- [15] K.S. Shah, R. A. Street, Y. Dmitriyev, P. Bennett, L. Cirignano, M. Klugerman, M.R. Squillante, G. Entine, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 458, 140, (2001).

- [16] R. A. Street, S. E. Ready, K. Van Schuylenbergh, J. Ho, J. B. Boyce, P. Nylen, K. Shah, L. Melekhov, H. Hermon, *Journal of Applied Physics*, 91(5), 3345, (2002).
- [17] Tümay O. Tümer, Shi Yin, Victoria Cajipe, Henry Flores, James Mainprize, Gord Mawdsley, John A. Rowlands, Martin J. Yaffe, Eli E. Gordon, William J. Hamilton, David Rhiger, Safa O. Kasap, Paul Sellin, Kanai S. Shah, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 497, 21, 2003.
- [18] "The Image Processing Handbook", John C. Russ, CRC Press Inc., 1992, Boca Raton Florida - USA.
- [19] L. E. Antonuk, K.W. Jee, Y. El-Mohri, M. Maolinbay, S. Nassif, X. Rong, Q. Zhao, J. H. Siewerdsen, R. A. Street, K. S. Shah, *Medical Physics*, 27, 289, (2000).
- [20] Hiroshi Asahina, *Revista de Física Médica*, 1(1), 112-118, (2000).
- [21] Takashi Unagami, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (8), 3110, (1999).
- [22] E.R. Manoel, Crescimento de cristais de HgI_2 , PbI_2 , e $\text{PbI}_2\text{:HgI}_2$ para aplicações em detectores de radiação ionizante, (dissertação de mestrado) IFSC/USP, (1997).
- [23] R.J.M. Konings, E.H.P. Cordfunke, J.E. Fearon, R.R. van der Laan, *Thermochimica Acta*, 273, 231, (1996).
- [24] J.C. Lund, F. Olschner, A. Burger, *Semiconductors and semimetals*, 43, 447, (1996).
- [25] I. B. Oliveira, F. E. Costa, M.J. Armelin, L.P. Cardoso; M. M. Hamada, *IEEE Trans. on Nucl. Sci.*, 49(4), 1968, (2002).
- [26] I. B. Oliveira, F.E. Costa, M.J. Armerlin, M.M. Hamada, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 4, 1968, (2002).
- [27] R. Ahuja, H Arwin, A. Ferreira da Silva, C. Persson, J. M. Osório-Guillén, J. Souza de Almeida, C. Moyses Araújo, E. Veje, N. Veissid, C. Y. An, I. Pepe, B. Johansson, *Journal of Applied Physics*, 92(12), 7219, (2002).
- [28] K.S. Shah, F. Olschner, L.P. Moy, P. Bennett, M. Misra, J. Zhang, M.R. Squillante, J.C. Lund, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research A* 380, 266, (1996).
- [29] V. Deich, M. Roth, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 380(1-2) 169, (1996).
- [30] K.S. Shah, P.Bennett, M. Klugerman, L. Moy, L. Cirignano, Y. Dmitriyev, M.R. Squillante, F.Olschner, W. W. Moses, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 44(3), 448, (1997).
- [31] M. M. Hamada, I. B. Oliveira, M.J. Armelin, C.H. Mesquita, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research A* 505, 517, (2003).

- [32] M. Schieber, J. C. Lund, R. W. Olsen, D. S. McGregor, J. M. Van Scyoc, R. B. James, E. Soria, E. Bauser, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 377, 492, 1996.
- [33] P.C. Montgomery, A. Benatmane, E. Fogarassy, J. P. Ponpon, *Materials Science and Engineering B* 91-92, (2002), 79.
- [34] J. F. Condeles, T. M. Martins, T. C. Dos Santos, C. A. Brunello, J. M. Rosolen and M. Mulato, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338-340, 81, (2004).
- [35] J. Hao, S. A. Studenikin, M. Cocivera, *Journal of Applied Physics*, 90(10), 5064, (2001).
- [36] I.B. Oliveira, *Desenvolvimento do cristal semiconductor de brometo de tálio para aplicações como detector de radiação e fotocondutor*, (tese de doutorado), CTR/IPEN, (2006).
- [37] J.E. Bacia, *Development of pixelated HgI₂ radiation detectors for room temperature gamma-ray spectroscopy*, (tese de doutorado), University of Michigan, (2004).
- [38] W. Veiga, C. M. Lepienski, *Materials Science and Engineering A* 335(1-2), 6, (2002).
- [39] N. Preda, L. Mihut, M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 18, 8899, (2006).
- [40] P. W. Atkins, *Físico-Química*, 2, sexta edição, 1999.
- [41] E. Flahaut, J. Sloan, S. Friedrichs, A.I. Kirkland, K.S. Coleman, V.C. Williams, N. Hanson, J. L. Hutchison, M.L.H. Green, *Chem. Mater.*, 18, 2059, (2006).
- [42] Sergio M. Resende, *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora Universitária UFPE, 1996.
- [43] Brasil, M.J.S.P., *Estudo de níveis profundos em semicondutores por transiente de fotocorrente*, (tese de doutorado), IFGW/UNICAMP, (1989).
- [44] M. Baibarac, N. Preda, L. Mihut, , I. Baltog, S. Lefrant, J. Y. Mevellec, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 16, 2345, (2004).
- [45] R.A. Street, S.E. Ready, F. Lemmi, K.S. Shah, P. Bennett, Y. Dmitriyev, *Journal of Applied Physics*, 86(5), 2660, (1999).
- [46] Y. Kang, L.E. Antonuk, E. Youcef, L. Hu, Y. Li, A. Sawant, Z. Su, Y. Wang, J. Yamamoto, Q. Zhao, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 52(1), 38, (2005).
- [47] M. Schieber, H. Hermon, A. Zuck, A. Vilensky, L. Melekhov, R. Shatunovsky, E. Meerson, Y. Saado, M. Lukach, E. Pinkhasy, S. E. Ready, R. A. Street, *Journal of Crystal Growth* 225, 118, (2001).

- [48] Fornaro, E. Saucedo, L. Mussio, L. Yerman, X. Ma, A. Burger, Nuclear Instruments and methods in Physics Research A 458, 406, (2001).
- [49] T. Abe, T. Yamashina, Thin Solid Films, 30, 19, (1975).
- [50] E. Lifshitz, M. Yassen, L. Bykov, I. Dag, R. Chaim, J. Phys. Chem. 98, 1459, (1994).
- [51] S.D. Bhagat, Y. Kim, Y. Ahn, Applied Surface Science, 253, 2217, (2006).
- [52] Z. Cheng, B. Shi, B. Gao, M. Pang, S. Wang, Y. Han, J. Lin, Eur. J. Inorg. Chem. 1, 218, (2005).
- [53] K. Liang, D.B. Mitzi, M.T. Prikas, Chem. Mater, 10, 403, (1998).
- [54] D. Perednis, L. J. Gauckler, Journal of Electroceramics, 14, 103, (2005).
- [55] A. Bouzidi, N. Benramdane, A. Nakrela, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, A. da Costa, Materials Science and Engineering B95, 141, (2002).
- [56] G. Liu, S.J. Fonash, Applied Physics Letters, 62(20), 2552, (1993).
- [57] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, (1969).
- [58] J. F. Condeles, R. C. Z. Lofrano, J. M. Rosolen, M. Mulato, Brazilian Journal of Physics, 36(2A), 320, (2006).
- [59] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, second edition, Addison-Wesley (1978).
- [60] C. V. Raman e K. S. Krishnan, Indian J. Physics, 2, 387, (1928).
- [61] D. A. Long, in Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, Londres (1977).
- [62] A. Baldereschi, N. C. Lipari, Physical Review B, 3(2), (1971).
- [63] M. Matuchova, K. Zdansky, J. Zavadil, J. Maixner, D. Alexiev, D. Prochazkova, Materials Science in Semiconductor Processing, 9, 394, (2006).
- [64] J. P. Ponpon, M. Amann, Thin Solid Films 394, 277, (2001).
- [65] J.F. Condeles, Filmes finos de iodeto de chumbo (PbI_2) produzidos por spray pyrolysis, (dissertação de mestrado), FFCLRP/USP, (2003).
- [66] J.F. Condeles, T. Ghilardi Netto, M. Mulato, Nuclear Instruments and methods in Physics Research A, 577, 724, (2007).
- [67] I. Dag, E. Lifshitz, Journal Phys. Chem., 100, 8962, (1996).

- [68] F. Lévy, A. Mercier, J.P. Voitchovsky, Solid States Communications, 15, 819, (1974).
- [69] T. Shoji, K. Ohba, T. Suchiro, Y. Hiratate, IEEE Transactions on Nuclear Science, 42(4), 659, (1995).
- [70] L. Fornaro, E. Saucedo, L. Mussio, A. Gancharov, F. Guimarães, A. Hernandez, IEEE Transactions on Nuclear Science, 49(6), 3300, (2002).
- [71] S. Nakashima, Solid State Communications, 16, 1059, (1975).
- [72] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Journal of Applied Physics, 84(4), 2104, (1998).
- [73] A.F. Silva, N. Veissid, C.Y. An, I. Pepe, N. B. Oliveira, A.V. Batista da Silva, Applied Physics Letter, 69(13), 1930, (1996).
- [74] W.M. Sears, M.L. Klein, J.A. Morrison, Physical Review B, 19(4), 2305, (1979).

Lista de trabalhos publicados:

Artigo completo em periódicos

- J. F. Condeles, T. M. Martins, T. C. Santos, C.A. Brunello, M. Mulato, J.M. Rosolen, Fabrication and Characterization of Thin Films of PbI_2 for Medical Imaging, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338, 81-85, (2004).
- J. F. Condeles, R. C. Z. Lofrano, J.M. Rosolen, M. Mulato, Stoichiometry, surface and structural characterization of lead iodide thin films, *Brazilian Journal of Physics*, 36, 320-323, (2006).
- J. F. Condeles, T. Ghilardi Netto, M. Mulato, Lead iodide films as X-ray sensors tested in the mammography energy region, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 577, 724-728, (2007).
- J. F. Condeles, R. A. Ando, M. Mulato, Optical and structural properties of PbI_2 thin films, *Journal of Materials Science*, (*artigo aceito para publicação*) (2007).
- J. F. Condeles, M. Mulato, Polycrystalline lead iodide as X-ray detectors, *Brazilian Journal of Physics*, (*artigo submetido*), (2007).

Artigo completo publicado em anais de congressos

- J. F. Condeles, A. M. Caldeira Filho, M. Mulato, Raman and photoluminescence characterization of PbI_2 thin films grown using N.N-dimethylformamide as solvent, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, San Francisco, CA, USA., 994, F0305-1-F0305-6, (2007).
- J. F. Condeles, J. C. Ugucioni, M. Mulato, Evaluation of an alternative technique for the fabrication of direct detector X-ray imagers: spray pyrolysis of lead iodide and mercury iodide, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, San Francisco, CA, USA. 808, p. A4401-A4406, (2004).
- J. F. Condeles, T. M. Martins, T. C. Santos, C.A. Brunello, J.M. Rosolen, M. Mulato, Filmes de iodeto de chumbo para imagens médicas digitais, VIII Congresso Brasileiro de Física Médica, Porto Alegre, RS, Brasil, p. 414-419, (2003).
- J. F. Condeles, M. Mulato, C.A. Brunello, L. A. Montoro, J.M. Rosolen, A. R. Zanatta, Thin films of PbI_2 produced by spray pyrolysis, XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, Natal, RN, Brasil, 1365-1370, (2002).

Trabalhos apresentados em congressos

- J. F. Condeles, M. Mulato, Influence of solution rate and temperature on the properties of lead iodide thin films deposited by spray pyrolysis, 6th Brazilian MRS Meeting, Natal, RN, Brasil, (2007).
- A. M. Caldeira Filho, J. F. Condeles, M. Mulato, pH sensing membranes using thermally evaporated ZnO films, 6th Brazilian MRS Meeting, Natal, RN, Brasil, (2007).
- J. F. Condeles, M. Mulato, Polycrystalline lead iodide films as X-ray detectors, 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, São Paulo, SP, Brasil, (2007).
- J. F. Condeles, R. A. Ando, F. Iikawa, M. Mulato, Optical and structural properties of PbI₂ thin films. 5º Brazilian MRS Meeting, Florianópolis, SC, Brasil, (2006).
- J. F. Condeles, R. C. Z. Lofrano, J.M. Rosolen, M. Mulato, Stoichiometry, surface and structural characterization of lead iodide thin films, 12th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, São José dos Campos, SP, Brasil, (2005).
- J. F. Condeles, R. C. Z. Lofrano, J.M. Rosolen, M. Mulato, Análise Estrutural e Estequiométrica de Filmes Finos de PbI₂, XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Poços de Caldas, MG, Brasil, (2004).
- J. F. Condeles, M. Mulato, J.M. Rosolen, Filmes Finos de Iodeto de Chumbo Crescidos por Spray Pyrolysis, XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Poços de Caldas, MG, Brasil, (2004).
- J. F. Condeles, T. M. Martins, T. C. Santos, C.A. Brunello, M. Mulato, J.M. Rosolen, Fabrication and Characterization of Thin Films of PbI₂ for Medical Imaging, XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, MG, Brasil, (2003).
- J. F. Condeles, T. M. Martins, T. C. Santos, C.A. Brunello, J.M. Rosolen, M. Mulato, Fabrication and Characterization of Thin films of PbI₂ for Medical Imaging. 20 th International Conference on Amorphous & Microcrystalline Semiconductors (ICAMS 20): Science & Technology, Campos do Jordão, SP, Brasil, (2003).
- T. C. Santos, T. M. Martins, J. F. Condeles, C.A. Brunello, M. Mulato, Crescimento de Filmes Finos de PbI₂ para Aplicações Médicas, 11º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, São Carlos, SP, Brasil, (2003).