
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP

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

Fabricação e caracterização de filmes finos de iodeto de chumbo e cristais de iodeto de mercúrio.

Ademar Marques Caldeira Filho

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
2008

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP

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

Fabricação e caracterização de filmes finos de iodeto de chumbo e cristais de iodeto de mercúrio.

Ademar Marques Caldeira Filho

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
2008

Resumo

Nos últimos anos, acentuou-se o interesse em materiais semicondutores com alto número atômico e alto *gap* de energia para aplicações na detecção de radiação ionizante à temperatura ambiente, usando o método direto de detecção. Alguns materiais como o iodeto de chumbo (PbI_2) e iodeto de mercúrio (HgI_2) apresentam um *gap* de energia superior a 2,0 eV, operam à temperatura ambiente com baixo ruído, com baixa corrente de fuga, com alta mobilidade de cargas e com alto poder de frenagem da radiação ionizante. Métodos alternativos que permitam a fabricação desses materiais em grandes áreas, que minimizem o tempo de deposição e que diminuam o custo da fabricação dos dispositivos usados em aplicações médicas são buscados por vários pesquisadores. Neste sentido, apresentamos dois métodos para fabricação dos detectores. Para a deposição de filmes de PbI_2 é proposta a técnica de evaporação térmica a qual é desenvolvida e construída na própria instituição. As propriedades dos filmes são investigadas variando a altura de deposição. Para formar os cristais de HgI_2 a técnica de evaporação isotérmica de solvente, usada pela primeira vez com o solvente orgânico N.N-dimetilformamida (DMF) é apresentada. As propriedades dos cristais são investigadas como função das diferentes concentrações de DMF e temperatura de crescimento. As propriedades estruturais dos filmes e dos cristais foram investigadas juntamente com a morfologia e a estequiometria. As propriedades e qualidades ópticas foram obtidas tanto para os filmes quanto para os cristais. A energia de ativação de transporte elétrico foi investigada para os filmes e os testes como sensores (usando raios-X de energia mamográfica), foram realizados para os cristais de iodeto de mercúrio e também para os filmes de iodeto de chumbo.

Como resultado o trabalho apresenta as características de dois materiais semicondutores na forma de filme para o iodeto de chumbo e de cristal milimétrico para o iodeto de mercúrio. Os filmes apresentam planos cristalinos de crescimento ao longo da direção (110) e morfologia em forma folicular vertical, diferente de outros resultados da literatura. A composição é de $\text{PbI}_{2,5}$. A morfologia somada com a configuração co-planar de coleta de cargas diminui a sensibilidade de detecção a radiação-X. Mesmo assim, a razão da densidade de corrente irradiado pela de escuro é da ordem de 1,53. O melhor filme obtido foi produzido a 5 cm de distância da fonte, apresentando valores de *gap* de energia de 2,39 eV e energia de ativação de 1,1 eV. Com o aumento dessa distância as propriedades estruturais, ópticas e elétricas se deterioram, inclusive com variação da composição do material.

No caso dos cristais de iodeto de mercúrio, para qualquer taxa de crescimento a forma dos mesmos é sempre quadrada, com morfologia superficial que depende da taxa de evaporação (a superfície pode ser lisa ou apresentar buracos macroscópicos). Os melhores resultados foram obtidos para crescimento na estufa a 80°C, produzindo filmes com *gap* de energia de 2,2 eV e resistividade da ordem de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, indicando dopagem não intencional ou excesso de defeitos. A composição obtida é de HgI_3 , e a razão da fotocorrente pela corrente de escuro quando na faixa de raios-X mamográficos é da ordem de 25.

Com as otimizações indicadas no texto e na conclusão do trabalho esses materiais seriam fortes candidatos para aplicações comerciais em imagens médicas para energias na faixa mamográfica.

Abstract

In the last years there has been a growing interest in semiconductor materials with high atomic number and optical band gap for applications as ionizing radiation detectors at room temperature, using the direct method of detection. Some materials such as lead iodide (PbI_2) and mercury iodide (HgI_2) have an optical band gap above 2,0 eV, operate at room temperature with low noise and low leakage current, present a high carrier mobility and high stopping power for ionizing radiation. Alternative methods are investigated by several researchers for the fabrication of these materials on top of large areas, with low fabrication time and costs as desirable for applications in medical imaging. In this sense, we present two methods for the development of the detectors. Thermal evaporation, with the development of the deposition system and chamber, is used for the fabrication of lead iodide thin films. The properties of the films were investigated as a function of deposition height. On the other hand, isothermal evaporation was used for the fabrication of mercury iodide milimetric crystals, for the first time using the organic solvent N,N-dimetilformamide (DMF). The properties of the crystals are investigated as a function of concentration and growth temperature. The structural, morphological and compositional properties of the films and crystals were investigated. The optical and electrical properties were also investigated for both films and crystals. The activation energy for electric transport and the test of the materials as sensors (using X-rays in the mammographic region) were studied.

This work presents the main results for both materials: films of lead iodide and milimetric crystals of mercury iodide. The crystalline planes of the films have a preferential orientation along the (110) direction, and a morphology of vertical leaves, not similar to other reported results. The obtained composition is $\text{PbI}_{2,5}$. The combination of the morphology and the configuration of co-planar contacts for charge collection reduce the sensitivity to X-rays exposure. A current density ratio (illuminated to dark) of the order of 1.53 was obtained. The best film was deposited at a distance of 5 cm to the source, and it has an optical gap of 2,39 eV and activation energy of 1,1 eV. With increasing deposition distance a degradation of the structural, optical and electrical properties was observed, even with the variation of the composition of the films.

For mercury iodide, for any growth rate the shape of the crystals is always cubic. The morphology of the surface depends on the evaporation rate (it can be smooth or present macroscopic holes). The best results were obtained for a growth at 80°C , what leads to a crystal with optical gap of 2.2 eV and electrical resistivity of the order of $10^8 \Omega\text{cm}$, what suggests non-intentional doping or excess of defects. The obtained composition was HgI_3 , and the current ratio (illuminated by mammographic X-rays to dark) was about 25.

According to the discussions in the text and in the conclusions, the suggested optimizations could lead to the development of materials that might be useful for technological applications in medical imaging for the mammographic energy range.

Agradecimentos

Em especial, aos meus pais, Ademar e Ana, que sempre estiveram ao meu lado.

À minha irmã Suzana Caldeira.

Ao meu lindo filho Aurélio Caldeira que tanto amo.

À Nadia Luisa mãe presente que cobriu e compreendeu a minha falta como pai. Muito obrigado por cuidar tão bem do nosso filho.

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

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

Aos colegas da casa da pós-graduação 3 (ponto G) Gláucio, Gláucia, “Pancinha”, Camilo, João Paulo, Juliana, Flavio e principalmente para meu grande “literalmente” amigo e companheiro de quarto Roberto Ruller.

À Daniela Pessuti, amor que me enche de felicidades e de paz e sua prima Débora Jovenato. Muito Obrigado.

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

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

Aos professores Drs. Mauro Luciano Baesso, Antonio Medina Neto e Antonio Bento pelo apoio experimental no DFI/UEM.

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 docentes e funcionários do DFM/FFCLRP/USP.

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
Capítulo 1: Introdução	14
Capítulo 2: Materiais Semicondutores e Dispositivos de Detecção de Radiação	18
2.1 Teoria de semicondutores	18
2.2 Iodeto de chumbo (PbI ₂)	21
2.3 Iodeto de mercúrio (HgI ₂)	24
2.4 O dispositivo detector de radiação	27
Capítulo 3: Metodologia de Fabricação e Procedimentos Experimentais	34
3.1 Métodos de fabricação.	34
3.2 Deposição por evaporação térmica (DET)	35
3.2.1 Câmara de evaporação	36
3.2.2 Sistema de vácuo	37
3.2.3 Calibração da corrente na barra	39
3.2.4 Teoria aproximada para espessura de deposição	40
3.3 Evaporação isotérmica de solvente (EIS)	43
3.4 Procedimentos Experimentais	44
3.4.1 Preparação das amostras de PbI ₂	44
3.4.2 Preparação das amostras HgI ₂	47
Capítulo 4: Métodos Experimentais de Caracterização	51
4.1 Caracterização estrutural, morfológica e composicional	51
4.1.1 Difração de raios-X (DRX)	51
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia	52
4.2 Caracterização óptica	52
4.2.1 Espectroscopia UV-VIS	53
4.2.2 Espectroscopia fotoacústica (EFA)	54
4.2.3 Fotoluminescência (PL)	55
4.3 Caracterização eletrônica	58
4.3.1 Densidade de corrente X campo elétrico	58
4.3.2 Transporte elétrico em função da temperatura	59
4.3.3 Caracterização da fotocondutividade	63
Capítulo 5: Resultados e discussões para os filmes finos de PbI₂	67
Capítulo 6: Resultados e discussões para os cristais de HgI₂	86

Capítulo 7: Conclusões e perspectivas finais	102
Capítulo 8: Anexo A (ZnO)	105
Referências	110

Índice de Figuras

Figura 2.1 a) Diagrama da densidade de estados e distribuição de energia de Fermi–Dirac para um semiconductor intrínseco na temperatura T , sendo N_c e N_v a concentração de elétrons e buracos respectivamente. b) Energias discretas criadas pela presença de impurezas doadoras e aceitadoras no <i>gap</i> do silício. c) Estruturas de bandas e posicionamento do nível de Fermi para um semiconductor do tipo n.	22
Figura. 2.2. Pressão de vapor para o PbI_2 em função da temperatura.	23
Figura 2.3. Representação da estrutura hexagonal com agrupamento compacta. A célula unitária (em vermelho) possui $a=b$, com ângulo de 120° . O eixo c é perpendicular ao plano formado entre a e b .	24
Figura 2.4. Diagrama de fase para o HgI_2 .	25
Figura 2.5. Representação da estrutura α - HgI_2 . Em a) observa-se a estrutura tetragonal, em b) as esferas brancas são os espaços intersticiais entre os átomos de mercúrio (preto) e de iodo (hachurados).	26
Figura 2.6. Coeficientes de absorção óptica em função da frequência, para a transição direta e indireta.	28
Figura 2.7. Método indireto a) e direto b) de detecção de radiação.	29
Figura 2.8 Esquema em cortes de um painel plano detector de raios-X para ser usado na aquisição de radiografias digitais.	31
Figura 2.9. Estrutura de um foto-resistor para detecção de raios-X.	32
Figura 3.1. Representação lateral da montagem da evaporadora térmica. Câmara de evaporação, eletrodos.	36
Figura 3.2. Eletrodos de corrente (<i>lead-through</i>)	37
Figura 3.3. Curva de pressão em função do tempo para a Câmara (válvula aberta) e para Bomba de vácuo (válvula fechada).	38
Figura 3.4 Curva de calibração do ponto de fusão versus corrente da barca	40
Figura 3.5. Curva teórica e experimental da razão da espessura (para δ entre 0 a 7,5cm).	42
Figura 3.6 fotografia da montagem experimental da evaporadora térmica.	43

Figura 3.7 Fotografia de um substrato de vidro com trilhas (fitas) de paládio (Pd).	46
Figuras 3.8. Fotografia de um dispositivo (20x10 mm) construído a partir de PbI_2 depositado pela evaporadora térmica sobre substrato de vidro (<i>corning glass</i>) com contatos de paládio.	47
Figura 3.9. Fotografia de um cristal de HgI_2 com os contatos laterais e sem adesivos epóxi.	50
Figura 4.1 Esquema usado na fotoacústica para detecção sobre excitação contínua de luz.	55
Figura 4.2. Diagrama de caixas representando a disposição dos equipamentos na montagem experimental para medida de transporte elétrico variando a temperatura.	60
Figura 4.3 – Representação gráfica da energia dos elétrons em função da densidade de estados para um semicondutor cristalino, mostrando as bandas de valência e de condução, bem como a energia de ativação (E_a).	62
Figura 4.4. Esquema dos experimentos de fotocondutividade para filmes e cristais.	64
Figura 4.5 – Representação detalhada caixa onde se posiciona nos detectores PbI_2 e HgI_2 .	64
Figura 4.6 – 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 é adotada.	65
Figura 4.7 – 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 é adotada.	65
Figura 5.1. a) b) e c) MEV da superfície do filme de PbI_2 depositado através da evaporadora nas alturas de 5, 10 e 15 cm, respectivamente, crescimento em forma de folhas que se entrelaçam e não favorece um recobrimento completo do substrato. d) MEV da lateral do filme de PbI_2 depositado a 5 cm, imagem lateral das folhas crescendo a partir de uma pequena camada de filme.	68
Figura 5.2. a), b) e c) Espectros de raios-X para os filmes de PbI_2 evaporados em 5, 10 e 15 cm, respectivamente. Orientação preferencial para o plano (110) independente da altura de deposição. d) comparação entre os espectros do pó, filme literatura e filme depositado pela evaporadora. Os filmes da literatura crescem com planos que acompanham o do pó, mas os filmes desse trabalho têm planos de crescimento diferentes.	70

Figura 5.3. Experimento de EDS para os filmes finos de PbI_2 depositados nas alturas de 5, 10 e 15cm. Os cálculos para estequiometria mostram uma variação na porcentagem de chumbo e de iodo que aumenta com a altura de deposição.	73
Figura 5.4. Espectros de transmitância para os filmes depositados nas alturas de 5, 10 e 15cm, juntamente com o espectro de <i>bulk</i> obtido da literatura. Com o aumento da altura ocorre uma diminuição no valor do início da absorção de 2,32 para 2,25 eV.	75
Figura. 5.5. Determinação dos valores de <i>gap</i> de energia para os filmes depositados em 5, 10 e 15 cm. A energia do <i>gap</i> aumenta até 2,39 eV para altura de 5cm de deposições.	77
Figura 5.6. Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para os filmes depositados nas alturas de 5, 10 e 15 cm. Os valores da resistividade estão na ordem de $10^8 \Omega \cdot cm$ e aumentam ligeiramente para valores de menores alturas.	78
Figura 5.7. Logaritmo da corrente elétrica em função do inverso da temperatura para os filmes depositados nas alturas de 5, 10 e 15cm. Os valores de energia de ativação indicam um único processo de transporte para os filmes na altura de 5 e dois mecanismos de transporte para os filmes a 10 e 15cm.	79
Figura 5.8. Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nos terminais no filme evaporado a 5cm. As curvas lineares são nas condições de escuro e com irradiação com raio-X de energia efetiva de 14 KeV e com exposição de 430mR.	82
Figura 5.9. Densidade de corrente em função da exposição para diferentes campos elétricos aplicados nos terminais do filme evaporado a 5cm. As curvas inicialmente lineares tendem a saturar para exposições acima de 800 mR.	83
Figura 5.10. Densidade de corrente em função da exposição para diferentes tensões no tubo do equipamento de mamografia. As curvas são semelhantes às apresentadas anteriormente e não apresentaram nenhuma distinção para as energias efetivas do feixe.	84
Figura 6.1. a), b), c) e d) MEV da superfície dos cristais crescidos com 3,6,8 e 10ml de DMF na temperatura de 80°C, respectivamente, apresentam rugosidades e algumas deformidade . e) imagem do cristal crescido com 40°C mostra buracos centrais. f) imagem da superfície do cristal crescido com DMF +éter, lisa e homogênea.	87
Figura 6.2. a), b), c) e d) espectros de raio-x para os cristais evaporados a 80°C com 3, 6, 8e 10 ml de DMF. Orientação preferencial para o plano (006). e) Cristal crescido com DMF+éter, único pico preferencial (114).	89

Figura 6.3 Sinal fotoacústico do cristal de HgI ₂ crescido com 8ml de DMF puro a 80°C como função da energia do fóton, com e sem laser de excitação. O ponto onde cruza os espectros determina o valor de E _g (2,22±0.01) eV.	91
Figura 6.4 Sinal fotoacústico do cristal de HgI ₂ crescido com DMF+éter como função da energia do fóton, com e sem laser de excitação. O ponto onde cruza os espectros determina o valor de E _g que para esse cristal é 2,15±0.01 eV.	92
Figura 6.5. Espectro de PL para os cristais crescidos com DMF e DMF+éter na temperatura de 15K, com um laser de excitação de 3.8 eV. O cristal com qualidade óptica um pouco melhor é o com DMF puro.	94
Figura 6.6. Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nos terminais nos cristais crescidos com DMF e DMF+éter. As curvas lineares são nas condições de escuro e irradiadas com raio-X de energia efetiva de 14 KeV e com exposição de 430mR.	96
Figura 6.7. Densidade de corrente em função da exposição para diferentes campos elétricos aplicados nos terminais dos cristais crescidos com DMF puro e com DMF+éter. As curvas permanecem lineares em toda a região de exposição.	98
Figura 6.8. Densidade de corrente em função da exposição para diferentes tensões do tubo de raios-X, mantendo um campo elétrico de 50v nos cristais com DMF puro e com DMF+éter. As curvas permanecem lineares em toda a região de exposição.	99
Figura A.1. a) Filme de Zn puro b), c) e d) filmes de Zn depositados na altura de 15, 10 e 5cm respectivamente com tratamento térmico na temperatura de 300°C. d), e) e f) são filmes de Zn depositados na altura de 5cm com tratamento térmico na temperatura de 300, 400 e 500°C.	106
Figura A.2. a) Morfologia superficial do filme de Zn depositado sobre substrato de vidro na altura de 5 cm. b) e c) Imagens dos filmes de ZnO depositado em 5 e 10cm, respectivamente, tratados termicamente a 500 °C.	107
Figura A.3. Espectros da absorção óptica dos filmes de ZnO depositados nas alturas de 5,10 e15cm e tratados termicamente.	108
Figura A.4. Sinal da corrente contendo dreno em função da tensão fonte dreno para os pHs de 4, 7,10 e 12. Dentro está a linearidade da corrente em função do pH obtida para uma tensão de 4 volts, localizada na região saturada.	109

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades de alguns materiais semicondutores que podem ser usados como detector a temperatura ambiente.	26
Tabela 3.1: Parâmetros de deposição para os filmes finos de PbI_2 utilizando a evaporadora térmica.	45
Tabela 3.2: Parâmetros de crescimento dos cristais de HgI_2 usando a evaporação de solvente isotérmica	49
Tabela 5.1. Resultados obtidos das caracterizações para os filmes de PbI_2 evaporados nas alturas de 5,10 e 15cm.	85
Tabela 6.1. Resultados obtidos das caracterizações com os cristais de HgI_2 crescidos com DMF-puro e DMF+éter.	100

CAPÍTULO 1

Introdução

O presente trabalho refere-se aos resultados obtidos e analisados durante o período de abril de 2004 a maio de 2008, para a tese do programa de Doutorado em Ciências na área de Física Aplicada à Medicina e Biologia no Departamento de Física e Matemática (DFM) da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto FFCLRP/USP, sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Mulato. As pesquisas foram desenvolvidas no laboratório de Bio-sensores e Materiais (Sensormat) situado no DFM, juntamente com a colaboração de outros pesquisadores que serão citados posteriormente.

A pesquisa com materiais que modificam suas propriedades físicas, passíveis de medição e padronização, quando expostos à radiação ionizante tem sido desenvolvida pelo autor desde o mestrado quando estava inserido no grupo de física radiológica coordenado pela Prof. Dra Adelaide de Almeida. Durante o mestrado, o material pesquisado para detecção de radiação foi o Gel Fricke Xylenol ^[1], o qual apresenta modificação da intensidade do espectro de absorção óptica quando exposta à radiação ionizante. No doutorado o estudo da detecção de radiação foi baseado em materiais semicondutores de cristalinos de iodeto de chumbo (PbI₂) e iodeto de mercúrio (HgI₂). Essa nova frente de pesquisa segue no objetivo de melhorar profissionalmente as experiências com detectores, unido ao desenvolvimento acadêmico e fabricação de novos métodos de detectores cada vez mais eficientes e com reduzidos custos de produção.

Nos últimos anos, esforços contínuos têm sido realizados no desenvolvimento de dispositivos semicondutores com altos *gaps* de energia (será chamado nesse trabalho como *gap* de energia (em inglês *band gap*), a região de diferença de energia entre a banda de

valência e de condução nos semicondutores), para aplicá-los principalmente em dispositivos de imageamento que operem em temperatura ambiente e nas energias da ordem de raios-X e γ [2,3]. Atualmente a física do estado sólido tem participado de importantes avanços na área médica, principalmente no que se refere à interação e detecção da radiação ionizante. Alguns exemplos dos dispositivos semicondutores aplicados nessa área são: os dosímetros, os dispositivos destinados à calibração e ao controle de qualidade do feixe de radiação e atualmente, com maior interesse, os dispositivos de conversão da radiação em imagens médicas que estão substituindo os filmes radiológicos, pois melhoram a qualidade da imagem, processamento e armazenamento dos dados e conseqüentemente o diagnóstico.

Para essas diversas aplicações, os compostos semicondutores que têm atraído consideráveis interesses são aqueles que possuem alto *gap* de energia, alto número atômico, alta densidade e conseqüentemente alto *stopping power* [4,5]. Alguns semicondutores como GaAs, PbI₂, HgI₂, CdTe, CdZnTe etc, possuem essas características e são encontrados comercialmente com diversos valores de graus de pureza. Dentre esses, o PbI₂ e HgI₂ são produzidos como filmes finos para imagens médicas ou cristais com particular interesse na detecção de raios-x na faixa de energia até 150kVp. Estes estão presentes no laboratório Sensormat, que há seis anos vem estudando e pesquisando a aplicação do PbI₂ e HgI₂ como dispositivos de detecção, sendo que até o momento foram produzidos principalmente pela técnica de *spray pyrolysis*. Esses dois semicondutores foram os escolhidos e utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

As aplicações desses semicondutores têm grande dependência com a técnica e a forma de crescimento dos dispositivos. Os pesquisadores de diversas áreas buscam métodos alternativos para minimizar o custo e o tempo de fabricação, sempre mantendo ou melhorando a qualidade final do material. Isso não é diferente neste trabalho. O método de Bridgeman-Stockbargé é um processo eficiente para a produção primária de cristais de PbI₂ e HgI₂, já a técnica de evaporação térmica é bastante difundida para a deposição de PbI₂ e HgI₂ na forma de filmes finos. Contudo, tais técnicas são dispendiosas e de colaborações inviáveis. Portanto, como objetivo complementar, foi proposto desenvolver e construir uma evaporadora térmica de baixo custo para depositar os filmes de PbI₂. Filmes finos de HgI₂ não foram crescidos com a evaporadora térmica, porque anteriormente, foi descoberto um novo solvente que impulsionou a investigação do crescimento de cristais de HgI₂ com o uso

da técnica de evaporação isotérmica de solvente. Mais detalhes serão descritos nos próximos capítulos.

O principal objetivo deste trabalho é investigar os filmes de PbI_2 crescidos com a evaporadora térmica, através das propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e elétricas e as influências dos parâmetros de crescimento nessas propriedades. Acrescentando ao objetivo principal é proposto investigar o HgI_2 na forma de cristal crescido com a técnica de evaporação isotérmica de solvente, utilizando pela primeira vez o solvente orgânico N-N, Dimetilformamida (DMF) e avaliar as influências das concentrações do solvente e temperaturas de crescimentos nas suas propriedades físicas.

No início do doutorado é realizado um aprofundamento no tema da pesquisa com o estudo 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 da nova evaporadora para deposição de filmes finos constando da usinagem e montagem dos componentes.
- iii) Obtenção dos filmes finos de PbI_2 depositados e os cristais de HgI_2 crescidos com DMF com evaporação de solvente em estufa.
- iv) Caracterização das propriedades estruturais, elétricas e ópticas das amostras produzidas.
- v) Caracterização do dispositivo quando expostos aos raios-X na faixa de diagnóstico médico.
- vi) Escrita e defesa da tese. A apresentação da tese está disposta em capítulos que seguem a seqüência a partir deste.

No capítulo 2 é apresentado:

- i) A base da teoria de semicondutores cristalinos.
- ii) As propriedades físicas do PbI_2 e HgI_2 .
- iii) Os aspectos da construção e características do dispositivo detector de raios-X.

No capítulo 3 é descrita a metodologia de fabricação:

- i) A montagem do sistema de deposição de filmes finos.
- ii) A técnica de evaporação de solvente.
- iii) Os procedimentos experimentais com as alturas de deposição dos filmes de PbI_2 .
- iv) As concentrações nos crescimentos dos cristais de HgI_2 .

O capítulo 4 mostra os métodos experimentais de caracterização:

- i) A difração de raios-X (DRX).
- ii) A microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- iii) A espectroscopia de dispersão de energia (EDS).
- iv) A espectroscopia Ultra violeta –Visível (UV-VIS).
- v) A espectroscopia fotoacústica (EFA).
- vi) A fotoluminescência (PL).
- vii) A densidade de corrente *versus* campo elétrico.
- viii) O transporte elétrico em função da temperatura.
- ix) A caracterização da fotocondutividade.

Nos capítulos 5 e 6 são apresentados, respectivamente, os resultados e discussões dos filmes de PbI_2 depositados com a evaporadora térmica e dos cristais de HgI_2 , usando DMF como solvente, crescidos através da evaporação isotérmica de solvente. O capítulo 7 é destinado às conclusões deste trabalho. As referências são apresentadas no capítulo 8 e o anexo A traz a caracterização da câmara de evaporação, usando ZnO para este fim.

CAPÍTULO 2

Materiais Semicondutores e Dispositivos de Detecção de Radiação

2.1 Teoria dos semicondutores

O uso dos semicondutores cresceu nos anos cinquenta e teve grande importância na segunda grande guerra onde estes foram destinados principalmente ao uso bélico. Após o surgimento dos semicondutores foram desenvolvidos o diodo e o transistor. Este último, inventado por Walter Brattain e John Barden nos laboratórios Bell em 1947, substituiu a válvula, permitindo a redução do tamanho dos circuitos. A descoberta de novos materiais semicondutores impulsionou o desenvolvimento de novos componentes microeletrônicos^[6]. Inicialmente as pesquisas concentraram-se principalmente no uso de semicondutores cristalinos^[6], mas posteriormente, já no final dos anos 60 os semicondutores amorfos^[7] também começaram a receber atenção por parte dos pesquisadores. Neste trabalho, tanto os filmes de finos PbI_2 como os pedaços milimétricos de HgI_2 estão organizados estruturalmente na forma cristalina, portanto uma descrição com maior atenção será dada para os semicondutores cristalinos sólidos.

Uma rede cristalina tem como característica apresentar um alto grau de periodicidade atômica, em um arranjo regular dos átomos ou íons que compõem a própria

rede. A rede, é uma representação construída a partir da repetição da célula unitária^[6], definida na base de três vetores unitários **a**, **b** e **c**. O comprimento das arestas (a, b e c) da célula unitária, conhecidas como parâmetro de rede e os ângulos entre as arestas dão a estrutura da rede cristalina. Já as representações dos planos de crescimento são fornecidas pelos índices de *Miller*, representados por (*hkl*) e indicam as posições e os eixos que o plano corta. Durante a formação do cristal os átomos têm que ter tempo e condições suficientes para se agruparem periodicamente e quanto mais regular a repetição da célula unitária em toda extensão do cristal, menor será a energia eletrostática total do conjunto^[8].

Atualmente os cristais são classificados como mono ou poli cristais. Se durante a formação do material cristalino houver uma única direção preferencial de crescimento em toda sua extensão, o cristal é denominado de monocristal ou simplesmente cristal. No entanto, se houver um crescimento não preferencial numa direção, mas sim em diversas, o material é denominado de policristal. Como os comprimentos das ligações são constantes num material cristalino, existe uma periodicidade de distribuição atômica no mesmo. Conseqüentemente a função do potencial eletrostático que os elétrons são submetidos também é periódica no espaço e acompanha a periodicidade da rede. A equação de onda para o elétron nos cristais periódicos surge quando se resolve a equação de Schrodinger para um potencial periódico no espaço, teorema de Bloch^[6,8]. A solução dada pela função de Bloch é uma onda plana multiplicada por uma função periódica do próprio potencial eletrostático. A teoria descrita para os elétrons, nos cristais, também é válida para as buracos^[8] (ausência de elétrons na rede, porém comportando-se efetivamente como um portador de carga positiva). Portanto, os mecanismos de transporte elétrico dos portadores de carga estão relacionados com a cristalinidade ou com a qualidade estrutural da rede. Nesse sentido é importante conhecer os defeitos que podem aparecer nos cristais de maneira a prejudicar a cristalinidade ou a configuração cristalina.

A interpretação dos mecanismos de transporte elétrico, fazendo uso do teorema de Bloch é possível desde que o material esteja livre de defeitos e apresente alta periodicidade. Em caso do material não ter um alto grau de organização, o teorema de Bloch não é mais válido e a função de onda para o elétron ou buraco não é mais prevista pela função de Bloch. Alguns defeitos estruturais que favorecem a desordem atômica são citados como: dopagem substitucional, a qual afeta a composição do material e ocorre quando átomos de

outros elementos, não pertencentes aos da rede, ocupam posições substitucionais e aleatoriamente; dopagem intersticial, a qual dá origem a um átomo de dimensão diferente dos da rede, ocupa uma posição no espaço, alterando o potencial local; vacâncias ou lugares vazios deixando ligações incompletas (*dangling Bonds*); ligações distorcidas, que modificam os ângulos e comprimentos da rede etc. Esses possíveis defeitos estruturais na rede cristalina dos semicondutores criam estados de energia dentro do *gap*, que por sua vez, alteram as propriedades de condução dos portadores elétricos.

Essas bandas de energia nos quais os portadores se locomovem majoritariamente são criadas na formação do cristal. Durante o crescimento de um cristal ocorre uma aproximação espacial de um grande número de átomos. As funções de onda dos elétrons que compõem os átomos do cristal começam a se sobrepor e uma grande quantidade de níveis de energia se aproximam uns dos outros, formando as bandas de energia.

A quantidade de portadores nas bandas de condução e de valência e a diferença de energia entre as bandas (*gap* de energia ou E_g) é o que diferencia os materiais como isolantes, condutores e semicondutores.

Os isolantes, materiais com altíssima resistividade, não possuem nenhum elétron na banca de condução, nenhum estado disponível na banda de valência e o *gap* de energia é grande o suficiente para nenhum elétron transitar da banda de valência para a banda de condução, quando induzido, por exemplo, pela temperatura.

Os condutores possuem na banda de condução um número significativo de elétrons, estados disponíveis na banda de valência, além de ter um *gap* de energia pequeno onde as bandas de condução e valência quase se superpõem. Para os metais a probabilidade de encontrar os estados de energia ocupados com elétrons em uma temperatura absoluta T é dada pela distribuição de Fermi e Dirac^[8], onde surge o conceito de nível de Fermi que representa o nível de energia acima do qual não há estados ocupados pelos elétrons. O nível de Fermi é localizado dentro da distribuição de energia e depende da forma da banda e da temperatura que influencia exponencialmente na concentração de elétrons que ocupam um estado de energia^[9]. O nível de Fermi somente tem fundamentação para os metais, contudo, a representação do nível de Fermi também está presente na teoria dos semicondutores.

Os semicondutores, como o nome já os traduz estão fisicamente situados entre o isolante e o condutor. Nesses materiais o número de elétrons presente na banda de condução é menor que do condutor e mais significativo em relação ao isolante. Mas é no valor do *gap* onde

está a principal diferença entre esses materiais. Para o semicondutor o *gap* de energia tem um valor menor que os isolantes de tal forma que para temperaturas próximas da ambiente, existe uma população de elétrons na banda de condução, que leva à uma condutividade intermediária entre o isolante e o condutor. Fica claro, então, que nos semicondutores as propriedades de condução são determinadas principalmente pela quantidade de elétrons na banda de condução ou de buracos na banda de valência.

Outra maneira de alterar a quantidade de portadores nas bandas e modificar as propriedades de transporte nos semicondutores é propositalmente colocar impurezas (elementos dopantes conhecidos) que modificam a estrutura do semicondutor. Os semicondutores sem qualquer dopagem são denominados intrínsecos e a interpretação da estrutura de bandas e da posição do nível de Fermi é mais fácil de visualizar. No processo de dopagem os semicondutores deixam de ser intrínsecos e são denominados agora como dopados ou extrínsecos. A presença de impurezas num cristal modifica o potencial eletrostático periódico, quebrando a simetria e produzindo funções de ondas localizadas próximas a impurezas. Quando se resolve as funções de ondas para os potenciais das impurezas, aparecem estados de energia discretos dentro do *gap* do material intrínseco. Essa nova configuração distorce as bandas de energia e muda a distribuição de portadores que consequentemente altera a posição do nível de Fermi, Fig. 2.1.

Os semicondutores dopados com impurezas doadoras, as quais proporcionam o excesso de elétrons são chamados **tipo n** (de negativo) e os dopados com impurezas aceitadoras, trazem uma concentração maior de buracos e são chamados **tipo p** (de positivo).

As estruturas de bandas em função da densidade de estados e a distribuição de Fermi-Dirac para os semicondutores intrínseco e extrínseco são comparados na Fig. 2.1. Para o intrínseco, Fig.2.1 a), o nível de Fermi se encontra justamente no meio do *gap* de energia, considerando que as bandas de condução e valência são simétricas e o número de elétrons na banda de condução (N_c) e o número de buracos na banda de valência (N_v) são iguais. Na Fig. 2.1 b) está o E_g para o silício e as energias discretas que surgem devido a dopagem com impurezas doadoras (Sb, P e As) e com impurezas aceitadoras (B, Ga, In etc). Os níveis discretos podem ser rasos quando estão próximos às bandas ou profundos quando estão localizados próximo ao meio do *gap* de energia. Estados de energia, rasos ou profundos, também são criados pelos defeitos nas estruturas, citados anteriormente,

contudo, estes são como armadilhas de portadores de cargas que diminuem a mobilidade dos portadores no semicondutor.

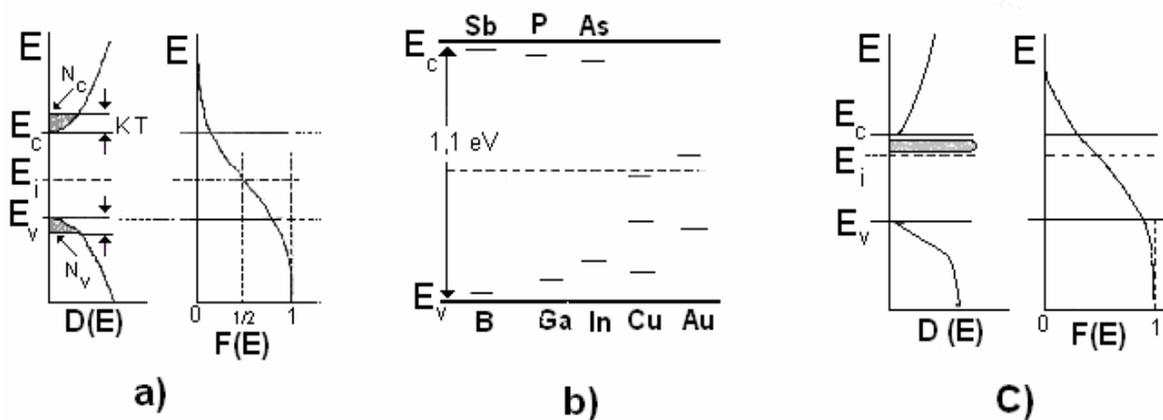


Figura 2.1^[8]- **a)** Diagrama da densidade de estados e distribuição de energia de Fermi-Dirac para um semicondutor intrínseco na temperatura T , sendo N_c e N_v a concentração de elétrons e buracos respectivamente. **b)** Energias discretas criadas pela presença de impurezas doadoras e aceitadoras no gap do silício. **c)** Estruturas de bandas e posicionamento do nível de Fermi para um semicondutor do tipo n .

Para um semicondutor do tipo n as configurações das bandas são representadas na Fig.2.1 c). As impurezas doadoras do tipo n , localizam as energias dos estados próximos à banda de condução e deixam o número de elétrons superior aos dos buracos e mais concentrados nesses estados doadores, isso leva o nível de Fermi próximo à banda de condução. Já para um semicondutor do tipo p , o nível de Fermi se localiza próximo à banda de valência, sendo que a concentração de buracos é maior que elétrons e os níveis de energia dos aceitadores estão próximos a banda de valência.

A dopagem possibilitou um avanço tecnológico com a criação do diodo e transistor. Os semicondutores mais utilizados, para tais dispositivos, eram o silício (Si) e o germânio (Ge). No caso de materiais semicondutores usados como sensores de radiação o Si e Ge foram também cotados por apresentarem baixo defeito estrutural, bom transporte e coleta de cargas. No entanto, esses materiais possuem pequeno *gap* de energia o qual impossibilita medidas de detecção de radiação de alta energia a temperatura ambiente. Para tais dispositivos de detecção são escolhidos semicondutores com *gap* largo como TlBr, GaAs, CdTe, CdZnTe e os semicondutores, escolhido para o presente trabalho, PbI₂ e HgI₂ cujas qualidades e características serão apresentadas a seguir.

2.2 Iodeto de Chumbo (PbI₂)

O PbI₂ é um sal que vem sendo investigado desde a década de 60^[10]. Possui propriedades como: ponto de fusão igual a 402°C, constante dielétrica igual a 21, densidade igual a 6,2 g/cm³, resistividade elétrica do monocristal da ordem de 10¹³ ohms-cm, Eg de 2,34 eV a temperatura de 300K medido por absorção óptica, eficiência quântica elevada, baixo ruído, baixa corrente de fuga tornaram-no promissor para aplicações como sensor de radiação devido ao seu alto poder de frenamento para fótons de alta energia à temperatura ambiente com baixo ruído^[10]. A pressão de vapor do PbI₂ é de aproximadamente 10⁻¹ Torr em seu ponto de fusão, como representado na Fig.2.2 e não apresenta nenhuma mudança de fase entre a temperatura ambiente até a de ponto de fusão (estabilidade estrutural em função da temperatura). Outro fato mostrado em experimentos de transporte elétrico é que o PbI₂, como filme fino, tem como portador majoritário os buracos que o deixam com características de condução do tipo p ^[10].

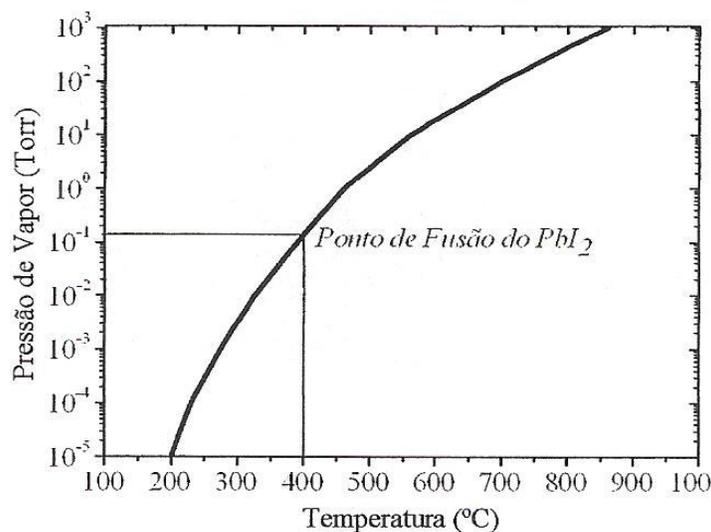


Figura. 2.2^[11]. Pressão de vapor para o PbI₂ em função da temperatura.

É necessário e importante ressaltar que o material PbI₂ necessita de cuidados especiais em sua manipulação, pois é altamente tóxico^[11].

O PbI_2 possui estrutura cristalina lamelar hexagonal em camadas de Pb e I em planos perpendiculares ao eixo cristalográfico c ^[10,11]. No cristal de PbI_2 , as ligações entre os átomos das cadeias são iônicas e as forças de interação entre as camadas são fracas (interações moleculares do tipo dipolo), as quais possibilitam diferentes deslocamentos entre as camadas, resultando no politipismo ^[11] e uma clivagem em planos perpendiculares ao eixo c . A representação da estrutura hexagonal é representada na Fig. 2.3. 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 ^[12].

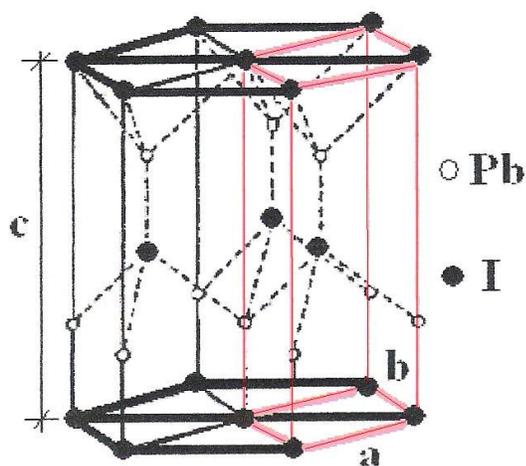


Figura 2.3^[11]. Representação da estrutura hexagonal com agrupamento compacto. A célula unitária (em vermelho) possui $a=b$, com ângulo de 120° . O eixo c é perpendicular ao plano formado entre a e b .

2.3 Iodeto de Mercúrio (HgI_2)

O HgI_2 é um sal tóxico que foi investigado a partir da década de 30^[13]. Este material se tornou também promissor para aplicações como sensor de radiação a temperatura ambiente, pois apresenta um número atômico alto, aproximadamente igual a 186 (que dá um alto poder de frenamento para fótons de alta energia), ponto de fusão igual a 259°C , densidade igual a $6,4\text{ g/cm}^3$, resistividade elétrica do monocristal da ordem de 10^{12} ohmscm , gap de $2,13\text{ eV}$ a temperatura de 300K , alta, eficiência quântica, baixo ruído, baixa corrente de fuga ^[13]. Ao contrário do PbI_2 , experimentos de transporte elétrico

mostram que o HgI_2 têm como portador majoritário os elétrons que o deixa com características do tipo n [13,14].

No semiconductor HgI_2 existe a mudança de fase estrutural que depende da temperatura e pressão [14]. Na Fig.2.4 é apresentado o diagrama de fase para esse material. A fase mais estável é conhecida como $\alpha\text{-HgI}_2$ que se encontra abaixo da temperatura de 127° , tem coloração vermelha e estrutura tetragonal. A próxima estrutura é conhecida como $\beta\text{-HgI}_2$, com coloração amarela e estrutura cristalina ortorrômbica é encontrada acima da temperatura de 127°C . Finalmente a estrutura do HgI_2 laranja, que possui uma estrutura muito similar ao $\alpha\text{-HgI}_2$, sendo diferenciada pela posição dos átomos de mercúrio [14, 15, 16]. De todas as fases conhecidas para este material, o $\alpha\text{-HgI}_2$ apresenta a melhor janela óptica de detecção, tendo assim a fotocorrente consideravelmente maior que a corrente de escuro [16,17].

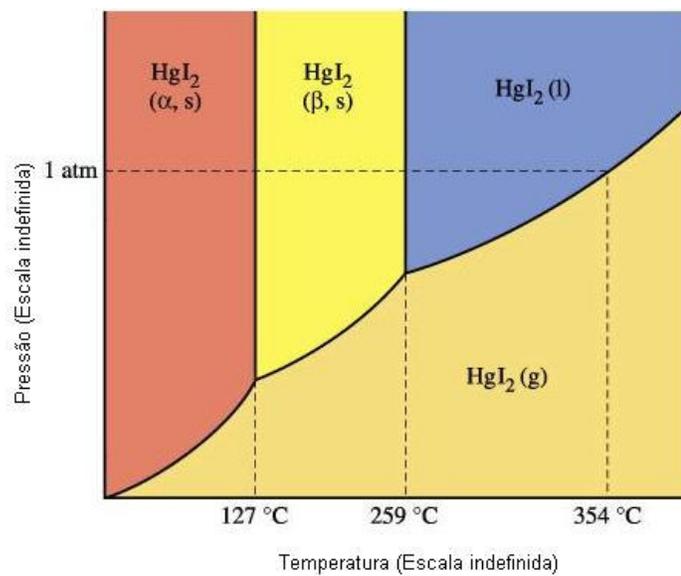


Figura 2.4 [17]. Diagrama de fase para o HgI_2

O HgI_2 na fase α , possui estrutura cristalina lamelar tetragonal em camadas de Hg e I similarmente a estrutura do iodeto de cádmio [13]. No cristal de HgI_2 , as ligações entre os átomos são iônicas, mas a força de interação entre as camadas é fraca e do tipo dipolo. A estrutura da fase $\alpha\text{-HgI}_2$ é representada na Fig. 2.5.

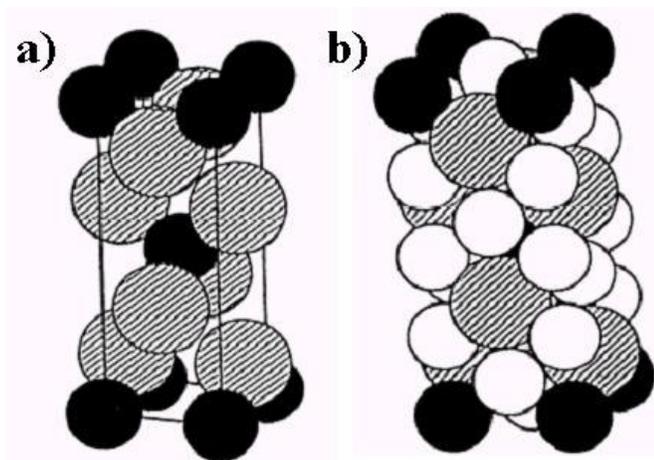


Figura 2.5^[13]. Representação da estrutura α -HgI₂. Em a) observa-se a estrutura tetragonal, em b) as esferas brancas são os espaços intersticiais entre os átomos de mercúrio (preto) e de iodo (hachurados).

Para uma idéia geral e comparativa, a tabela 2.1 apresenta algumas propriedades físicas de materiais semicondutores cotados como candidato no uso de detectores de radiação. Entre esses o PbI₂ é o material que apresenta maior energia *gap* de energia e maior resistividade.

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

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

Os semicondutores apresentados na tabela 2.1 possuem aplicações tecnológicas como dispositivos de detecção de radiação de alta energia^[18]. No próximo tópico será apresentada a base dos dispositivos de detecção.

2.4 O dispositivo detector de radiação.

A base dos dispositivos fotodetectores feitos com semicondutores está na criação dos pares elétron-buraco, gerados pela absorção de radiação e da coleta desses portadores para formar um sinal de corrente elétrica correspondente. Simplificando, é um dispositivo que converte radiação num sinal elétrico. Os dispositivos fotodetectores fabricados com semicondutores podem ser de *gap* direto, por exemplo, o PbI_2 e HgI_2 ou de *gap* indireto como o Ge e o Si.

Nos materiais de *gap* direto a absorção de radiação proporciona a formação de par elétron-buraco com uma transição direta do topo da banda de valência para o mínimo da banda de condução. Fótons com energia menor que o *gap* de energia atravessam o semicondutor sem sofrerem absorção, por outro lado os fótons com energia maior que o *gap* tem grande probabilidade de serem absorvidos devido aos estados disponíveis acima da banda de condução.

Nos materiais de *gap* indireto a transição de um elétron de topo da banda de valência para o mínimo da banda condução ocorre com a absorção de um fóton juntamente com a absorção de um fônon de energia pela rede do semicondutor^[8]. Por tal motivo, a transição indireta tem menor probabilidade de ocorrer do que a direta, a qual não envolve a contribuição do fônon. Conseqüentemente, o coeficiente de absorção óptico para os materiais de *gap* direto e indireto têm comportamentos diferentes em função da energia do fóton. Na Fig. 2.6 é observada a predominância do coeficiente de absorção para os materiais de *gap* direto, isto indica uma maior absorção do fóton incidente e uma melhor eficiência na formação de pares elétrons.

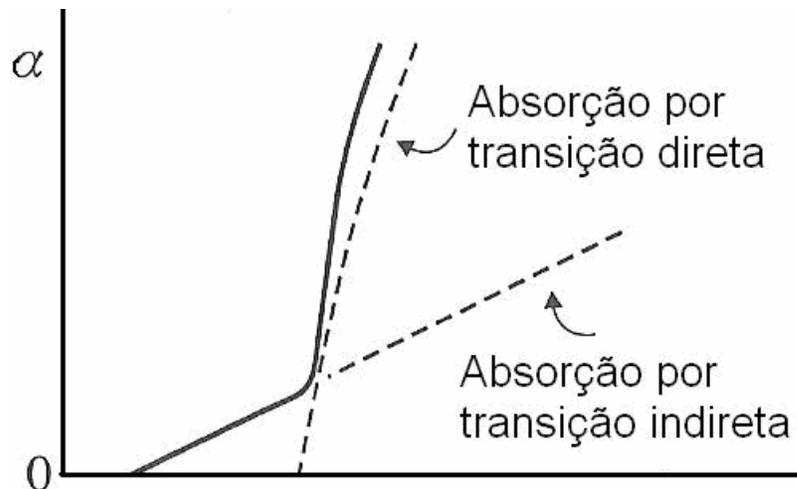


Figura 2.6^[8]. Coeficientes de absorção óptica em função da frequência, para a transição direta e indireta.

Os materiais semicondutores de *gap* direto ou indireto fazem a detecção da radiação através do método direto ou indireto dependendo do valor do *gap* de energia. Para dispositivos que utilizam materiais semicondutores de pequeno *gap*, faz-se a detecção através do método indireto de medida, no qual necessita-se de um sistema cintilador, posicionado acima do semicondutor que converta a radiação de alta energia em energias menores, como esquematizado na Fig.2.7 a) ^[10,11]. Neste sistema de conversão, um maior erro no sinal elétrico do detector pode acontecer, pois a radiação que atinge o cintilador em um determinado ponto pode ser espalhada e absorvida em um detector (píxel) vizinho, gerando um sinal elétrico falso. Para semicondutores de *gap* maiores a detecção da radiação é feita através do método direto, como apresentado na Fig. 2.7 b). Neste método o semicondutor absorve diretamente a radiação de alta energia e gera um par elétron-buraco que tem alta probabilidade de ser coletado no mesmo píxel que é gerado.

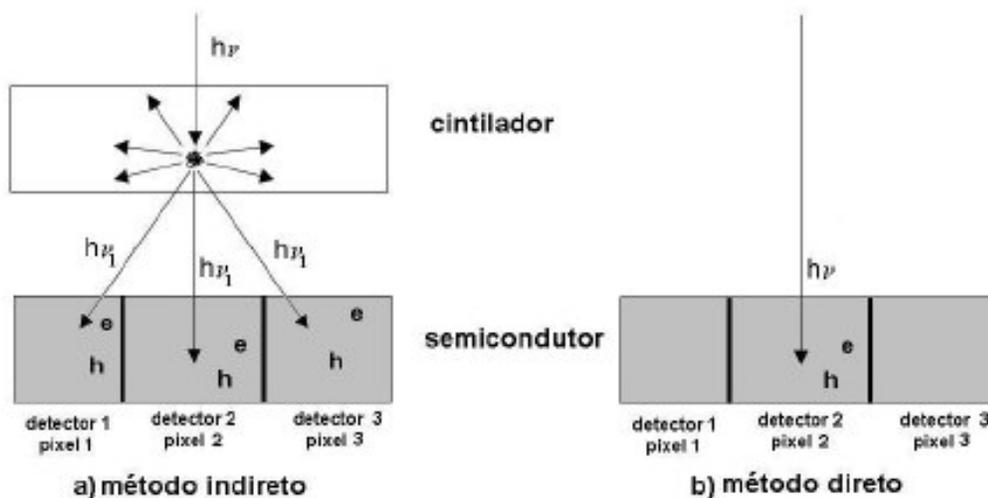


Figura 2.7. Método indireto a) e direto b) de detecção de radiação

Os semicondutores de PbI_2 e HgI_2 devido suas características já apresentadas, são ótimos candidatos para construção de detectores de radiação por conversão direta. É visado o desenvolvimento desses semicondutores como dispositivos de detecção de radiação para aplicações de imagens médica com filmes finos planos conhecidos como Active Matrix Flat Plane Imaging (AMFPI's) e para aplicações de detecção de radiação como sensores de estado sólido para aparelhos de radiografias ou teleterapias ^[19].

Os semicondutores geralmente usados na fabricação de AMFPI, produzem um sinal elétrico maior em comparação com detectores de Gd_2O_2S phosphor (AGFA MR). Protótipos de dispositivos detectores de raios-X a partir de filmes finos de PbI_2 depositados por evaporação térmica ^[20] apresentam uma taxa de 30 imagens por segundo com administração de baixa dose e resolução adequada para aplicações em fluoroscopia. Medidas com os filmes de PbI_2 usando exposição aos raios -X na faixa de diagnóstico mamográfico mostram que é 15 vezes superior às respostas apresentadas pelos detectores de alta resolução de fósforo ^[21].

A conversão direta dos raios-X em sinais elétricos para o processamento das imagens, sejam estáticas ou dinâmicas, necessita de quatro componentes essenciais, que são ^[21].

i) Elemento conversor de raios-X, o qual transforme a energia dos fótons em par elétron-buraco. As cargas positivas e negativas (pares) são geradas proporcionalmente ao

nível de exposição. Ao se aplicar uma voltagem no material semiconductor as cargas geradas são deslocadas no campo elétrico como uma corrente fotoelétrica e coletadas 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 áreas (píxeis) do painel. As dimensões de cada píxel dependem da resolução espacial necessária para cada aplicação. Para aplicações em radiografias digitais precisa-se de píxeis com área máxima da ordem de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Portanto para um protótipo de dispositivo de 25cm^2 são necessários em torno de 250 000 píxeis situados em um substrato. Caso a aplicação seja em mamografia, píxeis de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ são usados. 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 a leitura da carga acumulada é feita como um sinal elétrico.

iii) Processador de sinal de alta velocidade, o qual ativa um sinal sequencialmente 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 Fig.2.8 apresenta o esquema em corte do protótipo do dispositivo detector de raios-X para aplicações médicas, mostrando o elemento conversor de raio-X (por exemplo PbI_2) com quatro píxeis enfileirados e a matriz de endereçamento que inclui os capacitores, os TFT's e os amplificadores de sinal. A parte superior do dispositivo é recoberta por um eletrodo metálico, que pode ser de diferentes materiais dependendo do semiconductor usado no dispositivo. O intuito é obter um contato ôhmico entre o eletrodo superior e o material semiconductor. No caso do PbI_2 ou HgI_2 usa-se paládio ou grafite como eletrodo ^[8,13]. Para o eletrodo inferior (gate), recomenda-se o uso de indium tin oxide (ITO).

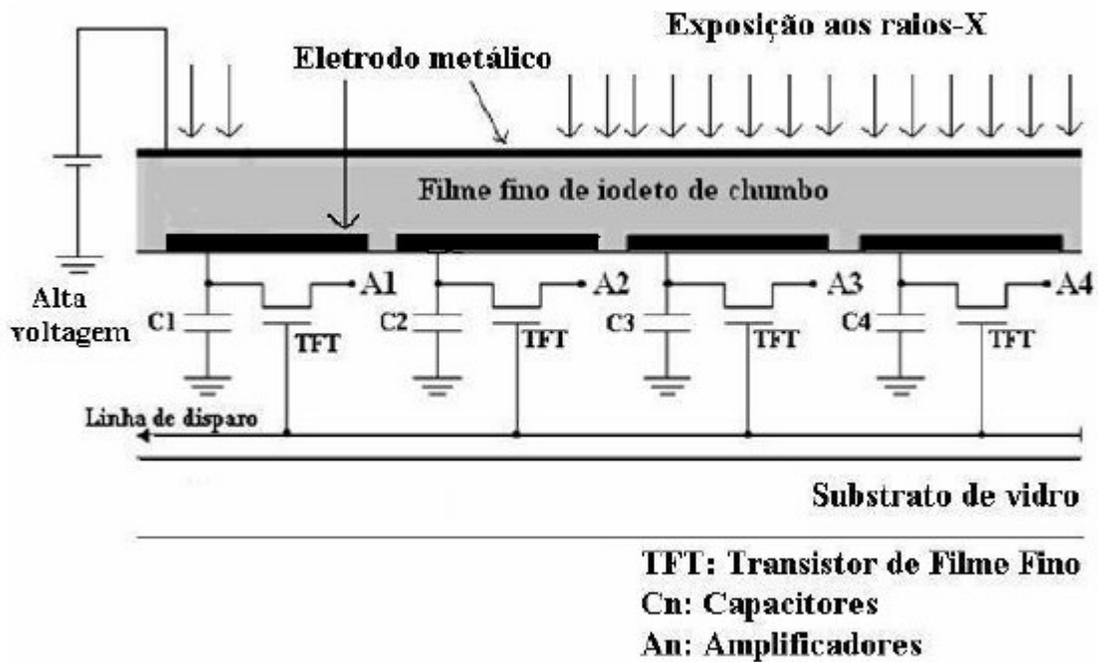


Figura 2.8 Esquema em cortes de um painel plano detector de raios-X para ser usado na aquisição de radiografias digitais.

Os filmes finos de PbI_2 desenvolvidos no trabalho são caracterizados, visando sua aplicação futura como sensores de radiação em AMFPI's. Por outro lado, o HgI_2 está na forma de cristal e é caracterizado visando sua futura aplicação como um foto-resistor de estado sólido voltado à detecção de exposição a raios-X de alta energia. O foto-resistor é o dispositivo mais simples dos fotodetectores. A estrutura de um foto-resistor é constituída de uma base de um semicondutor intrínseco (como o HgI_2) tendo nas extremidades dois eletrodos metálicos para a aplicação de uma diferença de potencial, como apresentado na Fig. 2.9.

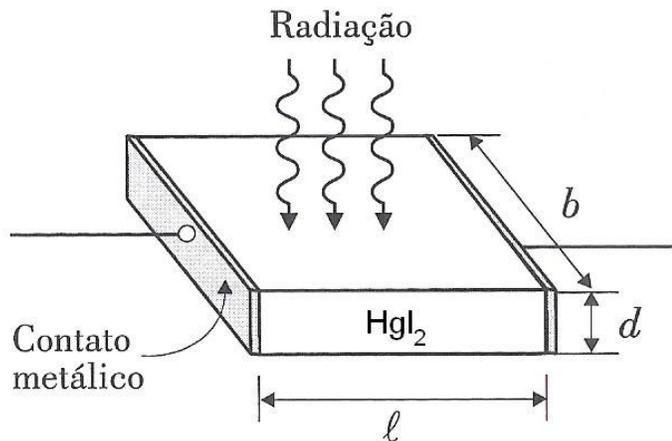


Figura 2.9. Estrutura de um foto-resistor para detecção de raios-X.

Na ausência da exposição à radiação, a corrente gerada pela diferença de potencial é pequena, pois o número de portadores é baixo. Mas, uma vez irradiado, o número de portadores aumenta por causa da criação dos pares elétron-buraco e conseqüentemente a resistência diminui muito em relação ao valor inicial antes da irradiação, fazendo com que a corrente entre os eletrodos aumente.

Outro importante fator, nos dispositivos semicondutores, é o contato metálico. É aconselhável estabelecer contato ôhmico na junção entre o metal e o semicondutor. O contato ôhmico é definido como sendo um contato que não apresenta uma impedância para a estrutura na qual este faz parte ^[22]. 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 e do semicondutor escolhido. Para ter uma junção metal-semicondutor ôhmica é necessário um estudo do acoplamento das bandas da junção ^[22,23]. Na prática, o contato ôhmico é somente aproximado. Segundo S. M. Sze ^[22], um contato direto entre um metal e um semicondutor geralmente não leva a um contato ôhmico, principalmente quando a resistividade do semicondutor é alta. Em alguns casos é usada uma camada do material semicondutor altamente dopado entre as camadas de metal e do semicondutor (metal-n⁺-n ou metal-p⁺-p). Alguns metais que estabelecem contato ôhmico com o PbI₂ e HgI₂ são o ITO, paládio e grafite são usados principalmente na produção de contatos elétricos, visando minimizar os efeitos das barreiras de potencial responsáveis pelo desequilíbrio na densidade de portadores de carga.

Este capítulo descreveu as características e propriedades dos materiais semicondutores utilizados no trabalho, PbI_2 e HgI_2 , juntamente com a base de funcionamento dos dispositivos de foto-deteccção. Será apresentado no próximo capítulo, a metodologia de fabricação dos filmes de PbI_2 e dos cristais de HgI_2 e as técnicas de caracterização dos materiais usados no trabalho.

CAPÍTULO 3

Metodologia de Fabricação e Procedimentos Experimentais

3.1 Métodos de fabricação.

Distintas técnicas são empregadas para a fabricação dos dispositivos semicondutores como: Deposição por Evaporação Térmica (DET) ^[24,25 e 26] e *Sputtering* ^[27], *Chemical Vapour Deposition* (CVD) ^[28], Sol-Gel ^[29], *Dip Coating* ^[30], *Spin Coating* ^[31,32], *Spray pyrolysis* e Evaporação Isotérmica de Solvente (EIS) ^[33,34]. No trabalho as técnicas de deposição por evaporação térmica e evaporação isotérmica de solvente são utilizadas para a formação de filmes finos de PbI_2 e cristais de HgI_2 , respectivamente. A formulação do projeto, a construção e a caracterização da evaporadora térmica para deposição de filmes finos são apresentadas e alguns resultados, em anexo (anexo I), mostram a eficiência da evaporadora. Também é aqui descrito o método de evaporação isotérmica de solvente bem como os equipamentos utilizados.

3.2 Deposição por evaporação térmica (DET)

As técnicas para deposição de filmes finos variam de simples aparatos como a EIS até sofisticados e caros equipamentos como a técnica de *sputtering* e a DET. Os dispositivos confeccionados por filmes finos com melhor resultado prático são produzidos pelas técnicas de DET, *sputtering* e CVD. Esta qualidade está relacionada com a baixa quantidade de defeitos e contaminantes nos filmes^[26].

No grupo Sensormat, existiam somente técnicas como o *spray pyrolysis*, *dip coating* e *spin coating*, que auxiliaram na obtenção de diversos resultados com a produção de filmes finos, tanto de semicondutores, quanto de materiais orgânicos, no entanto, são técnicas cujos processos só envolvem soluções. Havia a necessidade de uma técnica que depositasse filmes finos por um processo alternativo, como por exemplo, deposição por evaporação ou sublimação. É proposta então, a construção e a caracterização de uma evaporadora térmica, uma vez que o custo e a dificuldade de construí-la são menores quando comparados com a construção de um *sputtering*. Outro fator que também colaborou para a escolha da construção de uma evaporadora térmica é que diversas técnicas como: *dip coating*, *spin coating*, CVD etc produzem filmes homogêneos, com boa qualidade e espessura somente em pequenas áreas (1 x 1 cm)^[2,4,5,24,], impossibilitando a aplicação desses dispositivos, como por exemplo, nos sensores de radiação em AMFPI onde requer uma grande área homogênea recoberta pelo filme (5x5cm)^[25,26]. Isso limita o uso de diversas técnicas, mas é alcançada pela deposição através da evaporação térmica utilizada no trabalho. Todas essas justificativas valem o esforço para o desenvolvimento da evaporadora térmica.

A aquisição de uma evaporadora térmica comercial cotada na BOC EDWARDS foi de aproximadamente 45 mil dólares em 2004. A Evaporadora apresentada nesse trabalho, funcionando com um vácuo de câmara vazia de 8×10^{-6} mbar e temperatura da barca atingindo aproximadamente 1173 K, não ultrapassou, em 2005, os 38 mil reais. O sistema da câmara de evaporação foi desenvolvido na própria oficina mecânica do DFM/FFCLRP/USP e precisou de exato três mil reais, os outros 345 mil reais foram necessário para a aquisição do sistema e bomba de vácuo.

3.2.1 Câmara de evaporação

O esquema da câmara de evaporação é apresentado na Fig. 3.1. A câmara consiste em um cilindro de vidro com volume de 4L, que cobre todo o sistema de deposição. O cilindro é fixado em duas placas de aço inox e vedado através de *O'rings*. Na base, os furos para a saída de vácuo e para os eletrodos são de rosca NPT e são selados com cola para alto vácuo. Uma haste de altura variável prende o substrato acima do eixo da barca, permitindo alterar a taxa de deposição com a altura.

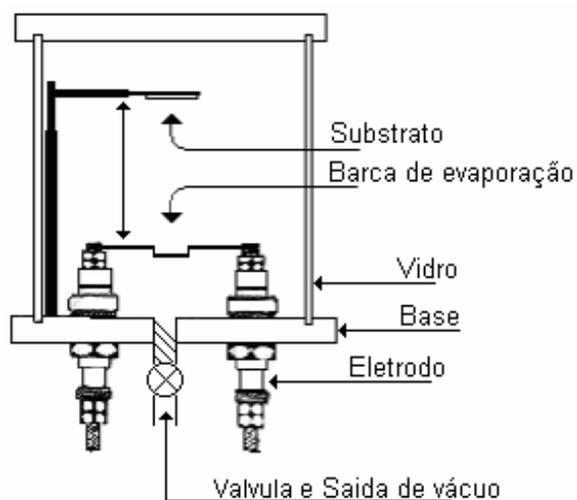


Figura 3.1. Representação lateral da montagem da evaporadora térmica. Câmara de evaporação, eletrodos.

O sistema de condução elétrica é a parte mais complexa da construção. Dois eletrodos do tipo *lead-through*, nos quais a corrente elétrica para o aquecimento da barca é conduzida para dentro da câmara, promovem um isolamento elétrico e térmico, eles também são equipados com um sistema de vedação para a manutenção do vácuo da câmara. O eletrodo é composto por uma barra cilíndrica de cobre inserida dentro de um tarugo de porcelana cuja função é isolar termicamente e eletricamente a barra de cobre. Esse conjunto fica dentro de uma base de aço inóx que mantém o vácuo dentro da câmara. As partes do eletrodo e suas disposições na câmara são vistas na Fig.3.2.

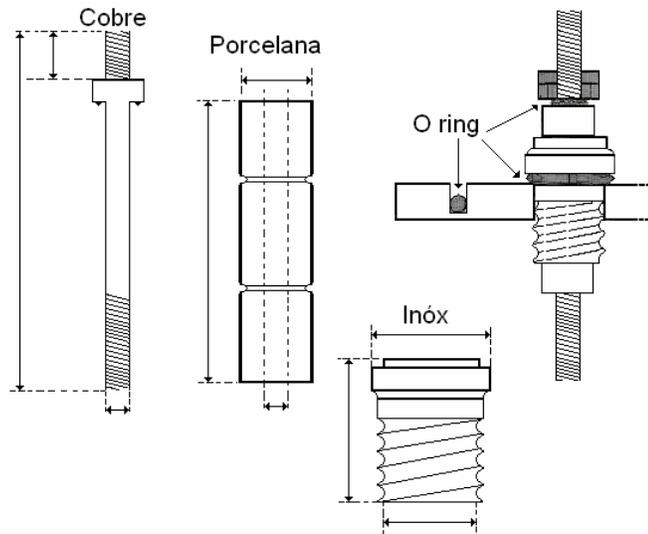


Figura 3.2. Eletrodos de corrente (lead-through)

Entre a porcelana e a base de inox, dois *O ring*'s são colocados, concêntricos à porcelana, para evitar a entrada de ar e não comprometer o vácuo dentro da câmara. Conectada aos dois eletrodos, a barca de tungstênio fica posicionada centralmente em relação a câmara. A barca de tungstênio suporta uma corrente de 100 A e possui um volume útil de aproximadamente 250 mm^3 para postagem das amostras. A corrente que passa pela barca é controlada por uma fonte de corrente da Bambozi modelo eletrônico NM-150 que fornece corrente de 25 até 150 A e a leitura de corrente é feita por um alicate amperímetro. Caso seja necessário uma corrente de menor valor que 25 A, um Variac controla a tensão de entrada da fonte de corrente. Todo processo de montagem e manufatura é feito na própria oficina do departamento.

3.2.2 Sistema de vácuo

O alto vácuo é o passo mais importante na elaboração de uma evaporadora térmica, pois a qualidade, tempo e formação de crescimento do filme depositado está ligado diretamente com o valor do vácuo presente na câmara de evaporação. O primeiro passo para um bom sistema é a bomba de vácuo. Duas bombas da BOC EDWARDS são usadas na evaporadora, a primeira é uma bomba primária de paletas rotativa E2M1.5 acoplada a uma bomba turbo molecular EXC 120 que juntas atingem um vácuo máximo de $1,6 \times 10^{-6}$

mbar (sem conectar a câmara de evaporação). O sistema utiliza um barômetro RS 232 Active Gauge Controller da BOC EDWARDS para leituras da pressão.

Durante a evaporação, os gases residuais presentes na câmara podem ter um importante efeito sobre a estrutura e pureza dos filmes depositados. Substâncias como vapores de hidrocarbono e água podem estar em grande quantidade na atmosfera e reagir quimicamente com os átomos condensados durante o processo de evaporação. Assim, o desempenho de um sistema de evaporação depende da qualidade do vácuo e também do tempo necessário para alcançar o vácuo requerido. A Fig.3.3 apresenta a curva de vácuo para a câmara de evaporação e para o sistema de vácuo (válvula fechada) em função do tempo.

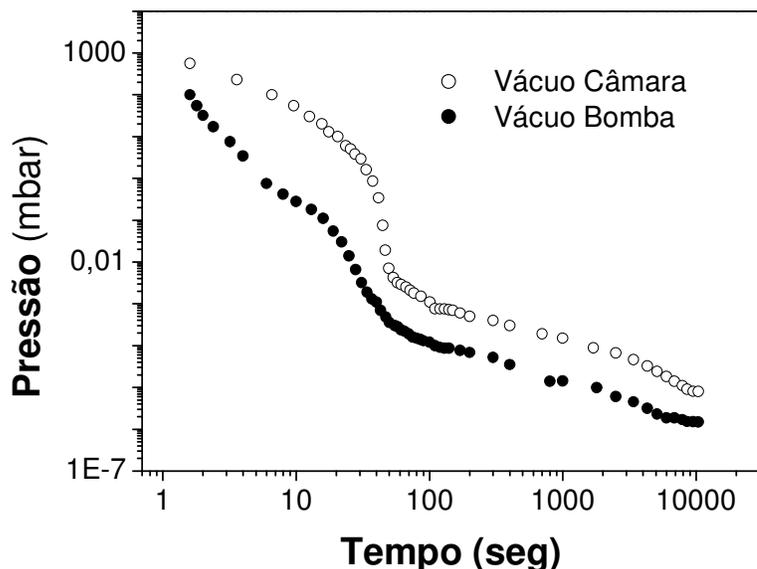


Figura 3.3. Curva de pressão em função do tempo para a Câmara (válvula aberta) e para Bomba de vácuo (válvula fechada).

Stahl e Wagener^[35] estudando a presença de contaminantes em câmaras de pressão modificaram que abaixo de 10^{-5} mbar as influências dos resíduos na câmara podem ser desprezadas para metais. O vácuo dentro da câmara de evaporação atinge um valor de 8×10^{-6} mbar em um intervalo de duas a três horas, nesse mesmo intervalo o vácuo na bomba, sem acoplar a câmara de evaporação, chega até a $1,6 \times 10^{-6}$ mbar.

3.2.3 Calibração da corrente na barca

Supondo que o sistema inicialmente esteja em uma temperatura uniforme T_0 , ao fornecermos uma corrente fixa I à barca, surgirá uma energia dissipada por efeito Joule na barca E_T . Parte dessa energia será absorvida pela barca E_{abs} provocando uma diferença de temperatura entre a barca e o eletrodo. Devido à diferença de temperatura, parte da energia será dissipada através da condução de calor para o eletrodo E_{com} e parte será perdida em forma de radiação térmica, sendo a perda de energia por convecção desprezada devido ao alto vácuo. Se a corrente fornecida à barca for pequena, a perda de energia irradiada será pequena e poderemos desprezá-la também, tendo então $E_T = E_{abs} + E_{com}$. Derivando com relação ao tempo temos $P_T = P_{abs} + P_{con}$. A energia total fornecida pela fonte de corrente serve para elevar a temperatura da barca até o ponto de fusão do material. A potência total e a potência conduzida são: $P_T = UI$ e $P_{con} = k\Delta T$ respectivamente.

Sendo U a diferença de potencial aplicada nos eletrodos, I é a corrente que atravessa a barca, k é a condutância total térmica e ΔT é definido como $T(t) - T_0$. A potência absorvida pela barca é dado por:

$$P_{abs} = C \frac{d\Delta T}{dt} = C \frac{d(T(t) - T_0)}{dt} \quad (3.1)$$

Onde C é a capacidade térmica da barca, considerada constante em todo o processo. Assim teremos.

$$UI = C \frac{d\Delta T}{dt} + k\Delta T \quad (3.2)$$

À medida que a barca absorve energia, a temperatura aumenta e, conseqüentemente, maior é a quantidade de energia conduzida para o reservatório de calor. Após um tempo suficientemente longo, toda energia fornecida à barca será conduzida para o eletrodo e a variação da temperatura na barca ficará estável. Teremos então: $UI = k\Delta T_{max}$. Com a condição de contorno inicial $\Delta T(0)=0$ e considerando que depois de um tempo muito longo a variação de temperatura é máxima, temos a solução da equação diferencial (3.2):

$$\Delta T = \Delta T_{max} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (3.3)$$

Onde definimos $\tau=C/k$

Medindo a variação de temperatura para uma potência UxI e determinando através de uma curva de calibração $\Delta T(t) \times t$ e o parâmetro τ é possível estimar o tempo necessário para atingir a temperatura necessária para a evaporação. Para temperaturas elevadas acima de 673K a contribuição da radiação térmica E_{irrad} torna-se relevante com σT^4 (σ a constante de Stefan-Boltzman) e a equação $P_T = P_{\text{abs}} + (1740 \Delta T + 5,67 \times 10^{-8} T^4)$ não tem solução analítica. Nessa montagem não é possível conectar o sistema para medir a temperatura da barca, assim a temperatura é estimada através de uma curva de calibração com a corrente. A Fig. 3.4 apresenta a temperatura do ponto de fusão de diferentes materiais *versus* a corrente aplicada na barca.

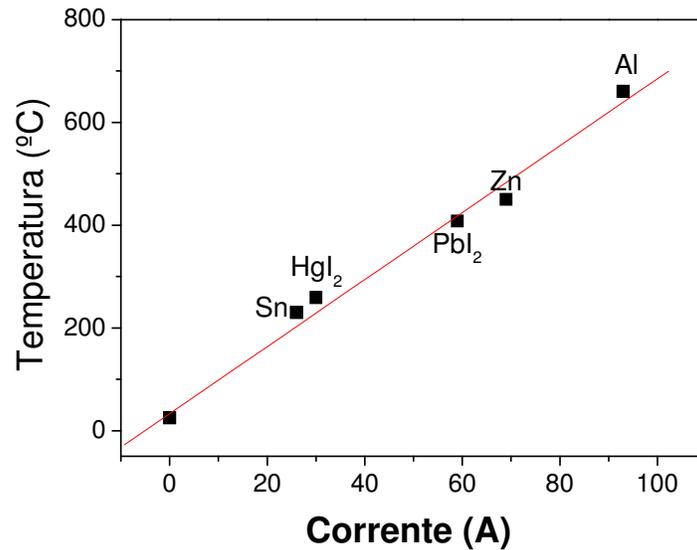


Figura 3.4 Curva de calibração do ponto de fusão versus corrente da barca.

3.2.4 Teoria aproximada para espessura de deposição

Considere uma pequena área dS_1 na qual o material é evaporado a uma taxa de mg/sec em todas as direções. Se o material evaporado atinge uma pequena área dS_2 , paralela à dS_1 , a deposição da massa em relação a área é dada por ^[35]:

$$dm = \frac{m \cos^2 \theta}{\pi r^2} dS_2 \quad (3.4)$$

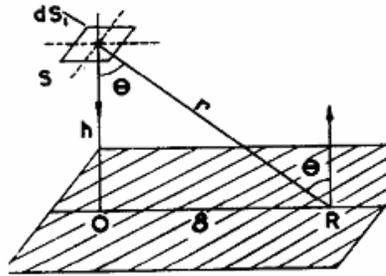
Sendo:

r : distância entre dS_1 e dS_2 .

θ : ângulo entre a normal da área dS_1 e r

Supondo que o material a ser evaporado tenha uma densidade ρ (g/cm^3) e que a espessura do filme por unidade de tempo é t (cm/s). O volume de material a ser depositado sobre dS_2 será $t \cdot dS_2$, então $dm = \rho \cdot t \cdot dS_2$. Assim a espessura da deposição t sobre os pontos correspondendo a área dS_2 é, portanto, dada pela expressão:

$$t = \frac{m \cos^2 \theta}{\pi \rho r^2} \quad (3.5)$$



A partir da equação 3.5, a espessura em R será: (veja figura acima)

$$t = \frac{m \cos^2 \theta}{\pi \rho r^2} = \frac{mh^2}{\pi \rho r^4} = \frac{mh^2}{\pi \rho (h^2 + \delta^2)^2} \quad (3.6)$$

A espessura da deposição no ponto O, logo abaixo da fonte, é $t_0 = m/\pi \rho h^2$. E a variação da espessura em função da posição de R é:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{h^4}{(h^2 + \delta^2)^2} = \frac{1}{[1 + (\delta/h)^2]^2} \quad (3.7)$$

Através da equação 3.7 é possível simular o comportamento da razão da espessura conhecendo a altura do substrato e a posição do ponto R. Medidas de microscopia eletrônica por varredura (MEV) foram realizadas para determinar as espessuras ao longo da distancia δ . A razão das espessuras do pó de PbI_2 evaporados em substratos espalhados em intervalos de 5mm de 0 a 7,5 cm são apresentadas na Fig.3.5.

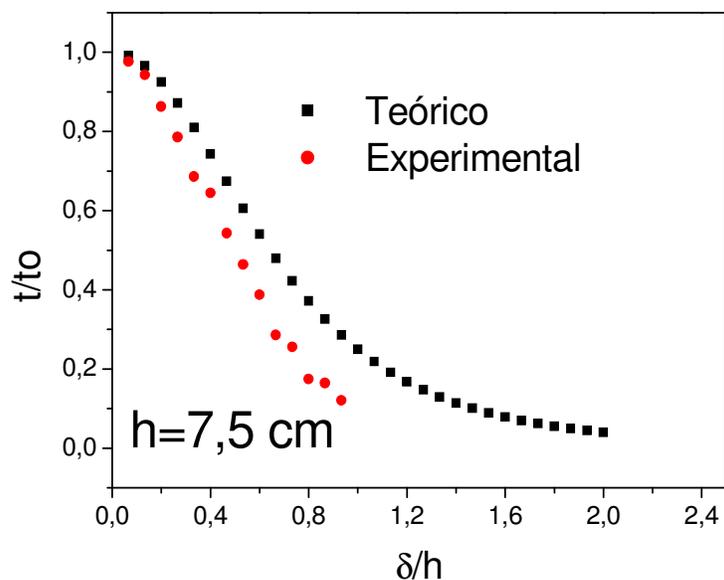


Figura.3.5. Curva teórica e experimental da razão da espessura (para δ entre 0 a 7,5cm).

A discrepância entre as curvas pode ser devida ao fato da concavidade da barca ser em formato semicircular, o qual não mantém a taxa de evaporação constante. Outro fato é que a barca utilizada pode estar verticalmente inclinada em relação ao substrato. Assim a forma mais precisa para determinar a espessura de uma amostra é através do resultado de uma técnica confiável como, por exemplo, a microscopia de varredura eletrônica. Uma fotografia do sistema completo da evaporadora térmica está apresentada na Fig. 3.6.

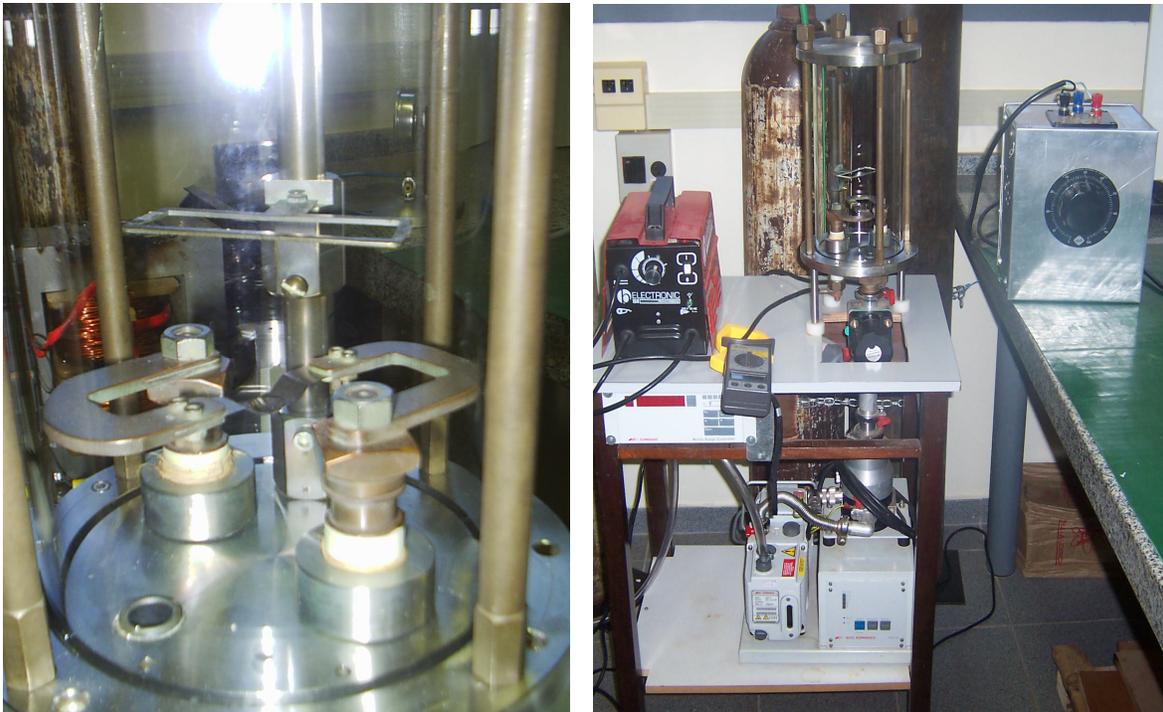


Figura 3.6 fotografia da montagem experimental da evaporadora térmica.

3.3 Evaporação isotérmica de solvente (EIS)

Os métodos de evaporação por solvente vêm se tornando métodos alternativos para a fabricação de filmes e cristais mono ou poli-cristalinos com potenciais para diversas aplicações^[33,34], inclusive as de interesse deste trabalho. Atualmente as técnicas de Bridgman e a de Czochralsky^[36,37] são as mais recomendadas para crescer cristais devido ao alto controle da orientação de crescimento, ao baixo grau de contaminação dos cristais e ao tempo e temperatura de crescimento bem controlados. Contudo, essas duas técnicas são muito caras para adquirir e de difícil acesso. Por outro lado, a EIS é uma técnica acessível, barata e com tempo de deposição relativamente baixo dependendo do solvente e temperatura. O método é simples e consiste em:

- i) preparar a solução do material a ser depositado com um solvente escolhido.
- ii) colocar a solução dentro de um béquer ou uma placa de *petry*.
- iii) cobrir o béquer ou *petry* total ou completamente para evitar contaminação.
- iv) colocar o béquer ou *petry* dentro da estufa na temperatura desejada e deixar o tempo necessário para a evaporação do solvente.

É válido novamente esclarecer que nesse trabalho a técnica de DET só foi usada para crescer filmes finos de PbI_2 . Filmes finos de HgI_2 crescidos com a evaporadora serão produzidos e caracterizados em trabalhos futuros por outros alunos do grupo. Por outro lado, com a técnica de EIS só foi possível obter cristais no formato de quadrados, com dimensões milimétricas, para o HgI_2 . Para o PbI_2 , quando crescidos pela EIS, foram encontrados cristais com formato de agulhas^[11] que para o objetivo deste trabalho não são interessantes.

Inicialmente, a idéia de utilizar a EIS era para produzir filmes finos, tanto de PbI_2 quando HgI_2 e comparar os resultados com as demais técnicas, contudo usando o solvente N.N-Dimetilformamida nenhum filme é obtido. Para o PbI_2 , diversas tentativas são feitas em condições de temperatura e concentrações distintas, mas sempre o resultado era o PbI_2 em forma de agulhas dentro do becker, estrutura que não interessa à aplicação do trabalho. Já para o HgI_2 , usando o solvente N.N-Dimetilformamida, nenhum filme é obtido também, contudo observa-se que cristais de HgI_2 são formados com dimensões e formato apropriados para o uso em detecção de radiação. Definidas as técnicas de DET e EIS, iniciou-se a produção de filmes finos de PbI_2 e cristais de HgI_2 , alterando alguns parâmetros experimentais de crescimento.

3.4 Procedimentos Experimentais

Durante o desenvolvimento desse trabalho são utilizados de partida sais em forma de pó de PbI_2 e HgI_2 de proveniências distintas.

3.4.1 Preparação das amostras de PbI_2

O primeiro material utilizado, por ordem cronológica, foi o PbI_2 da Aldrich Chem. Co. produzido nos Estados Unidos e rotulado com pureza de 99,999%. O preparo dos filmes finos através da evaporadora térmica inicia-se primeiramente com a limpeza da câmara de vácuo. Toda câmara de vácuo (cilindros, barca de tungstênio e os eletrodos) é limpa com detergente e palha de aço para retirar gordura e dejetos antigos, posteriormente um enxágüe com água, acetona e álcool etílico (todos P.A) é realizado para retirar a espuma e por final a

secagem. Em seguida é realizada a limpeza dos substratos. Dois tipos de substrato de vidro foram utilizados nesse trabalho. Para amostras produzidas para fins de caracterização estrutural, é utilizado vidro comum (lâmina de microscópio) como substrato. Já aquelas amostras confeccionadas para fins de experimentos de transporte elétrico são fabricadas usando *corning glass 7059* [38]. Os substratos de vidro são cortados em tamanho padrão de 1 cm x 2 cm. Todos são lavados com detergente e água corrente e em seguida são colocados em solução “piranha”. A solução piranha é formada pela mistura de H₂SO₄ e H₂O₂ para remoção de contaminação orgânica, a qual é adsorvida 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.

A segunda etapa começa com o preenchimento da barca de tungstênio com o pó de PbI₂. Para todas as amostras são utilizadas uma medida de 233 mg de PbI₂, necessária para completar a barca. Então os substratos são colocados no porta substrato e posicionados na altura requerida, sempre coincidindo seu centro com o eixo vertical do centro da barca. A evaporadora restringe as variações dos parâmetros de crescimento, pois não possui um controle de temperatura no porta amostras, a taxa de crescimento está limitada pela corrente, tempo e volume da barca e portanto, os parâmetros de crescimento são explorados alterando a distância de deposição.

A distância entre a barca e o substrato é medida através de um paquímetro. Feito o posicionamento dos substratos, a câmara de vácuo é então fechada e a bomba de vácuo é ligada até a pressão desejada. Os parâmetros de deposição para os filmes finos de PbI₂ estão na tabela. 3.1. Pode-se observar pela tabela 3.1 que o tempo necessário para atingir o mesmo vácuo torna-se maior na medida em que é usada a câmara de evaporação, isso é devido à maior contaminação que vai acumulando na câmara após cada deposição dos filmes.

Tabela 3.1: Parâmetros de deposição para os filmes finos de PbI₂ utilizando a evaporadora térmica.

Distância (cm)	Tempo de vácuo (horas)	Vácuo (10 ⁻⁶ mbar)	Corrente (A)	Tempo de deposição (min)
5	4	9	60-61	5
10	6	9	60-61	5
15	12	8	60-61	5

Os filmes depositados em substratos de vidro comum são retirados e levados para fazer a caracterização estrutural, já os filmes depositados nos substratos de vidro *corning 7059 glass* são levados à realização de experimentos de transporte elétrico. Contudo, para tais experimentos, é necessário fazer uma metalização com paládio (Pd) em cima desses substratos. O Pd é usado para fazer as trilhas metálicas, pois é um dos poucos materiais metálicos que estabelece contato ôhmico com o PbI_2 . O grafite também é usado e estabelece contato ôhmico com o PbI_2 apresentando resultado similar ao Pd ^[39]. Durante a deposição do filme, uma parte dos contatos metálicos são desprovidos de cobertura de PbI_2 para estabelecer contatos elétricos com os fios condutores de cobre, estes fios são necessários para estabelecer o campo elétrico entre as trilhas de Pd. 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 é 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 Fig 3.7.

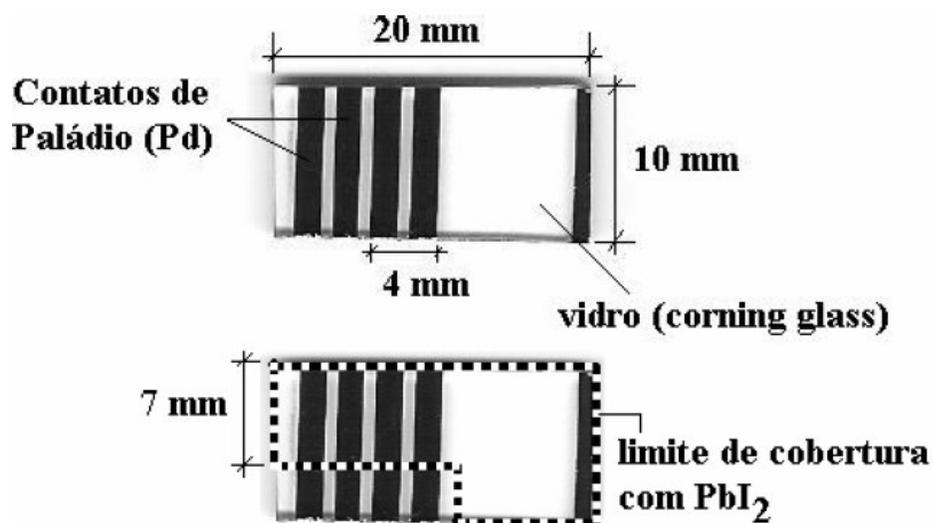
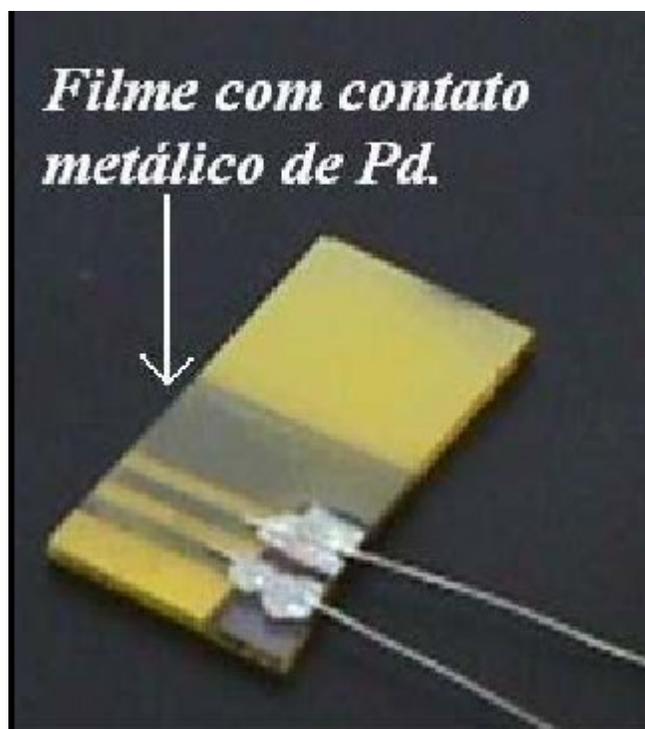


Figura 3.7 Fotografia de um substrato de vidro com trilhas (fitas) de paládio(Pd).

A Fig. 3.8 nos mostra a fotografia de um dispositivo usado nas caracterizações elétricas. O filme é depositado em substrato de vidro com fitas de paládio previamente evaporadas. A parte em cor cinza corresponde a região ocupada com PbI_2 .



Figuras 3.8. Fotografia de um dispositivo (20x10 mm) construído a partir de PbI_2 depositado pela evaporadora térmica sobre substrato de vidro (corning glass) com contatos de paládio.

3.4.2 Preparação das amostras HgI_2

A proposta inicial para o HgI_2 era formar filmes finos através da evaporadora térmica, mas antes da fabricação desses filmes, realizou-se algumas experiências de deposição de filme através da técnica de *Screen Printing*. Os semicondutores PbI_2 e HgI_2 foram misturados em algumas bases, que proporcionavam a pasta para a deposição no substrato, posteriormente com a secagem surgiria o filme fino. Nenhuma das tentativas para fabricar os filmes por esse método teve sucesso, mas em uma das bases na qual misturou-se o HgI_2 é observado uma grande capacidade de dissolução.

A base utilizada era o precursor tetraetóxisilano (TEOS), usado na rota de SOL_GEL. Junto ao TEOS, são inclusos alguns componentes como álcool etílico e a água que tem a capacidade de dissociar o HgI_2 . Contudo, esses dois solventes têm poder de dissociação na ordem de $6 \times 10^{-2} \text{mg/ml}$ e $31 \times 10^{-2} \text{mg/ml}$ para a água e álcool etílico respectivamente^[40,41], muito abaixo de valores 705 mg/ml que foi obtido na experiência. Consequentemente havia outro solvente que está contribuindo com a dissociação.

Investigações mostraram que o componente N.N-Dimetilformamida (DMF), o qual é também acrescentado junto ao precursor TEOS, é o responsável pela alta dissociação tanto de PbI_2 quanto de HgI_2 . O DMF nunca foi pesquisado ou investigado como um solvente para dissociar qualquer semicondutor, assim, surgiu o interesse e a motivação em usar o DMF como um novo solvente para dissociar o PbI_2 e HgI_2 e posteriormente, usá-lo para fabricar os dispositivos semicondutores de detecção. Para o PbI_2 , o estudo se direcionou ao crescimento de filmes finos, com a técnica de *spray pyrolysis*, usando a solução com DMF. Os filmes apresentaram melhores resultados elétricos e estruturais do que os filmes crescidos usando soluções a partir de água ou álcool etílico, resultados tais, que colaboraram para a conclusão da tese de doutorado de José Fernando Condeles ^[11]. O interesse se voltou então para o uso do DMF com o HgI_2 e o estudo dos possíveis dispositivos que poderiam ser formados. Os cristais de HgI_2 crescidos com DMF também apresentaram melhores resultados que os cristais crescidos com acetona, água e éter, os quais são estudados pelo doutorando Julio César Ugucioni ^[13].

O DMF é um solvente orgânico, incolor, cuja composição é $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ e tem um poder de dissolução para o HgI_2 , em temperatura ambiente, de 696,5mg/ml. Utilizando o DMF como solvente na técnica de EIS não foi possível, nas condições testadas, produzir qualquer filme de HgI_2 , no entanto, cristais cresceram de forma retangular e com espessura adequada que indicava uma possível aplicação como cristal detector. Iniciou-se a produção de cristais de HgI_2 alterando os parâmetros de crescimento como concentração de DMF e a temperatura de evaporação, os quais são apresentados na tabela 3.2.

Para o crescimento dos cristais, mede-se inicialmente a massa de 1,4g de pó de HgI_2 da VETC 99%, posteriormente coloca-se o pó em um béquer da LABORGLAS com volume de 50ml previamente limpo, reservado em local sem luz e bem fechado. Em seguida, a estufa é ligada e aquecida até a temperatura desejada. O próximo passo é medir o DMF com uma pipeta graduada de volume total de 10ml e misturar com o pó de HgI_2 dentro do béquer. Após isso, o béquer é tampado com uma placa de *petry* e levado à estufa. Estes procedimentos são feitos inicialmente mantendo a concentração de DMF e alterando a temperatura da estufa. Em outro lote a temperatura é mantida constante em 80°C e varia-se a concentração de DMF. Tentativas de crescimento dos cristais, não apresentadas nesse trabalho, foram feitas para temperaturas abaixo da mínima citada na tabela 3.2. Abaixo de

40°C nenhum cristal apareceu para qualquer concentração de DMF e acima de 100°C não foi realizada nenhuma tentativa devido à mudança estrutural do HgI₂.

Foram observados que na superfície dos cristais apareciam estruturas na forma de fuligem que possivelmente vieram da atmosfera dentro da estufa. Para amenizar esse problema tentou-se diluir o DMF com o pó de HgI₂ com uma quantidade de 50ml de éter em um béquer de 100ml tapando-o com placa de *petry*. O éter é escolhido como solvente auxiliar, pois apresenta baixo poder de dissolução para o HgI₂ e foi usado no trabalho de mestrado, defendido pelo aluno Julio César Ugucioni.

O béquer é então levado para um local escuro na temperatura ambiente. Esse procedimento aumenta o tempo de evaporação para cinco dias. Agora o trabalho envolve duas maneiras de produzir os cristais: uma maneira relativamente rápida, que usa apenas o DMF e apresenta uma taxa de evaporação calculada na ordem de 0,9ml/hora, na temperatura de 80°C, e outra mais lenta com o DMF mais o éter que apresenta uma taxa de evaporação calculada na ordem de 0,37 ml/hora, na temperatura ambiente.

Tabela 3.2: Parâmetros de crescimento dos cristais de HgI₂ usando a evaporação de solvente isotérmica.

Concentração de DMF (ml)	Massa de HgI ₂ (g)	Tempo de evaporação (Horas)	Temperatura de evaporação (°C)
3	1,4	12	80
6	1,4	12	80
<u>8</u>	<u>1,4</u>	<u>12</u>	<u>80</u>
10	1,4	12	80
8	1,4	16	40
8	1,4	12	60
8	1,4	12	100

Concentração de DMF(ml)	Concentração de Éter (mL)	Massa de HgI ₂ (g)	Tempo evaporação (Horas)	de	Temperatura de evaporação (°C)
<u>8</u>	<u>50</u>	<u>2</u>	<u>120</u>		<u>25</u>

Das amostras apresentadas na tabela acima, duas são selecionadas para se fazer as medidas de transporte elétrico, uma é o cristal com 8 ml de DMF à temperatura de 80°C e a outra é o cristal de DMF mais éter na temperatura ambiente. A escolha dessas amostras é baseada nos resultados e será esclarecida posteriormente.

Paras as medidas elétricas é necessário fixar fios de cobre nas laterais dos cristais para proporcionar o campo elétrico e fazer as leituras de corrente elétrica. Os fios são fixados com pasta de grafite nas laterais dos cristais com o auxiliado de um microscópio e para não quebrar o contato, uma vez que é bastante delicado, usa-se adesivo epóxi para o encapsulamento dos contatos. A Fig. 3.9 apresenta um cristal de HgI_2 com os contatos nas laterais do cristal sem o adesivo epóxi o qual é fixado posteriormente.

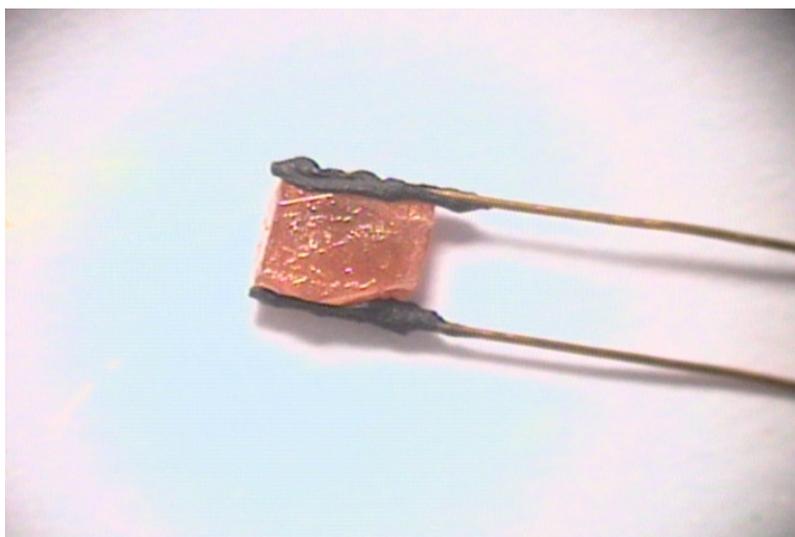


Figura 3.9. Fotografia de um cristal de HgI_2 com os contatos laterais e sem adesivos epóxi.

Nesse capítulo foram apresentadas às técnicas desenvolvidas e utilizadas para a produção dos filmes finos de PbI_2 e cristais de HgI_2 , tanto quanto os procedimentos e parâmetro de fabricação. Em seguida, apresentar-se-á os métodos experimentais de caracterizações estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas, tanto dos filmes finos quanto dos cristais.

CAPÍTULO 4

Métodos Experimentais de Caracterização.

4.1 Caracterização estrutural, morfológica e composicional

Todos os filmes de PbI_2 e todos os cristais de HgI_2 são caracterizados estruturalmente pela técnica de difração de raios-X, morfológicamente pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e composicionalmente pela técnica de espectroscopia de dispersão de energia.

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de DRX configurou-se como a principal ferramenta adotada neste estudo para caracterizar estruturalmente as amostras^[42]. Experimentos de DRX foram feitos 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 são acelerados estabelecendo-se uma diferença de potencial no tubo de 40 kV e corrente igual a 40 mA.

Para os filmes a varredura no ângulo 2θ é feita de 5 a 60° com passo de 0,02 graus a cada segundo. Através dos picos de DRX obtidos é estimada a cristalinidade dos filmes e também o tamanho dos grãos cristalinos (d) a partir da relação de Scherrer ^[42].

Para o espectro de DRX dos cristais são usados os parâmetros de varredura de 5 a 70° com passos 0,02 graus. Através dos picos de difração é estimada a orientação preferencial de crescimento.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de energia (EDS) são realizadas parcialmente no instituto de química de São Carlos (IQSC) e posteriormente na FFCLRP/USP.

As imagens de MEV foram obtidas para observar a morfologia superficial e lateral dos filmes de PbI_2 e dos cristais de HgI_2 em função da variação dos parâmetros de deposição e de crescimento ^[43]. Através dessas imagens laterais é possível estimar a espessura dos filmes finos, nos cristais, devido ao seu tamanho macroscópico, as dimensões foram medidas através de um paquímetro. Imagens da superfície dos filmes e dos cristais foram determinadas para analisar a existência de defeitos, rugosidade e dejetos.

As medidas de EDS ^[44] foram usadas no estudo da composição dos filmes e dos cristais. Com o resultado da porcentagem dos componentes foi possível calcular a composição relativa dos átomos dos filmes e dos cristais e estimar os defeitos estruturais.

4.2 Caracterização óptica

As caracterizações ópticas das amostras são conduzidas com o propósito de calcular o valor de *gap* de energia, ajudar a identificar os defeitos de energia presente dentro do *gap* e também correlacionar os resultados ópticos com os resultados de transporte elétrico.

Nesse sentido, foram realizados com o cristal de HgI₂ os experimentos de fotoluminescência (PL) e espectroscopia fotoacústica (EFA). Para os filmes de PbI₂ os espectros de absorção óptica (AO) foram obtidos pela técnica de UV-VIS.

4.2.1 Espectroscopia UV-VIS

Os espectros de absorção óptica para os filmes de PbI₂ foram determinados no DFM/FFCLRP com a colaboração do Prof Dr: Iouri Borissevitch que gentilmente forneceu o equipamento de espectroscopia UV-VIS ^[45]. Os espectros dos filmes em função da distância de deposição estão no intervalo entre 1,55 a 6,52 eV.

Para evitar a influência da absorção do feixe de luz pelo substrato, os filmes são depositados em substratos de quartzo de dimensão 1 x 1cm. Informações sobre os defeitos entre bandas e o início da absorção para os filmes são inferidos com o espectro de absorção óptica. Contudo, neste trabalho, os resultados são apresentados na forma de transmitância óptica, pois é uma das formas usadas para estimar o valor do *gap* de energia para semicondutores de *gap* direto.

Autores^[46], utilizam as curvas de transmitância óptica para calcular o coeficiente de absorção através da equação abaixo:

$$\alpha = \ln T/t,$$

Onde “T” é transmitância óptica.

“t” é a espessura do filme.

Usando o coeficiente de absorção ao quadrado *versus* a energia, α^2 *versus* $h\nu$, é possível estimar o valor do *gap* de energia.

Devido às espessuras milimétricas e ao formato dos cristais de HgI₂ seria necessário um aparato experimental para posicioná-lo corretamente como feixe de luz incidente do espectrofotômetro. Tendo em vista a dificuldade experimental e a necessidade de se obter o espectro de absorção óptica, foi proposto usar a técnica fotoacústica de feixe como alternativa. Vale enfatizar que essa técnica foi usada pela primeira vez nos cristais de HgI₂, crescidos com DMF por evaporação isotérmica de solvente.

4.2.2 Espectroscopia fotoacústica (EFA)

As medidas de absorção óptica para os cristais de HgI_2 foram realizadas em colaboração com o grupo de física da Universidade Estadual de Maringá que gentilmente fizeram as medidas com a EFA com a participação do Dr Nelson Guilherme Astrath.

A espectroscopia fotoacústica é usada extensivamente para determinar as propriedades ópticas dos materiais semicondutores pelo processo de transferência de energia que resulta na geração de calor. Recentemente foi proposto, através da EFA sobre condições contínuas de laser de excitação, uma maneira de fazer medidas diretas do valor de *gap* de energia dos semicondutores^[47]. Geralmente o valor do *gap* de energia, para um semicondutor de *gap* direto, é assumido como o ponto inicial da absorção obtido a partir da curva do quadrado do coeficiente de absorção *versus* a energia do fóton (α^2 *versus* $h\nu$, como realizado para os filmes de PbI_2) ou usando o ponto inicial de absorção da curva do quadrado do coeficiente de absorção vezes a energia *versus* a energia, $[(\alpha h\nu)^2$ *versus* $h\nu$], para semicondutores de *gap* indireto^[46,47]. Contudo, esse procedimento não é muito preciso, uma vez que o valor do coeficiente de absorção óptica na região onde ocorre a absorção óptica não é simples de ser obtido. Na EFA com excitação contínua de luz, o sinal fotoacústico gerado, muda para energias maiores e menores do que a energia do *gap*, mas o sinal pode ser considerado o mesmo na região onde os espectros das amostras não irradiada e irradiada com luz contínua, se cruzam. E nesse ponto onde ocorre o cruzamento dos espectros é considerado o valor do *gap* de energia^[46].

Inicialmente foi obtido um espectro fotoacústico da amostra onde a mesma é excitada somente pela luz modulada. Então, outro espectro é obtido agora com a luz modulada simultaneamente com a excitação através do laser de luz contínuo, como pode ser visto na Fig.4.1.

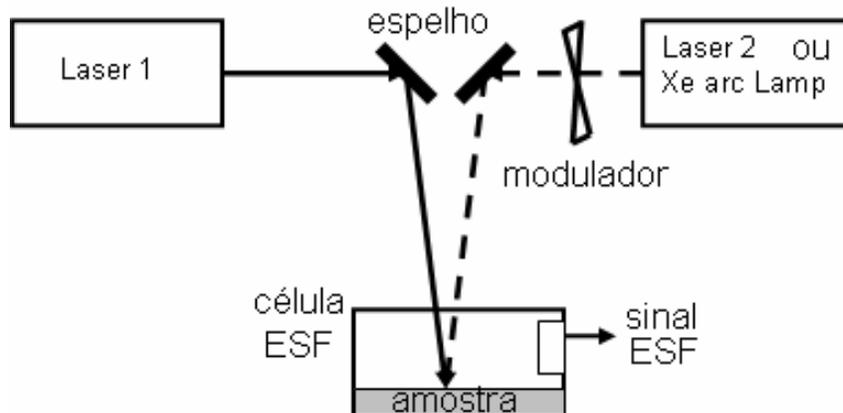


Figura 4.1 Esquema usado na fotoacústica para detecção sobre excitação contínua de luz

Para os cristais os espectros são medidos na região de energia entre 1.5 e 4.5 eV e normalizada com um fino pó de carvão. Os cristais são colocados dentro da célula fotoacústica como usado convencionalmente na EFA. Para modular a luz foi usada uma lâmpada de xenônio de 1000W modulada por um chopper com frequência de 20Hz. O sinal da EFA é detectado por um microfone BK e processado por um amplificador lock-in 5210 PAR. Para a fonte de luz de excitação contínua (laser 1) é usada o laser de íons de Argônio (Ar^+ íon) ajustado na energia de 2,72eV.

4.2.3 Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas apenas para os cristais de HgI_2 . Os espectros de PL foram obtidos no *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik* usando um laser de excitação em 3,8 eV, no intervalo entre 1,6 a 3,1 eV e mantendo as amostras na temperatura de 15K. O interesse de explorar os espectros de PL é devido a quantidade de informações sobre a presença de estados entre bandas, a origem e o posicionamento desses estados dependendo da posição dos picos de PL ^[48].

A técnica de PL consiste na detecção dos fótons emitidos através do processo de recombinação radiativa de portadores de carga foto-gerados. O método é largamente empregado na análise de materiais semicondutores e se constitui de uma técnica não-

destrutiva. No processo de absorção óptica, ocorre a formação de portadores livres ocupando estados das bandas, 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, tem-se 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 ^[48]

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

Onde Ex_n é a energia de ligação quantizada do éxciton, e é a carga dos elétrons, h é a constante de Planck, ϵ é a constante dielétrica do semiconductor e μ é a massa reduzida do par elétron-buraco dada por

$$\mu^{-1} = \mu_e^{-1} + \mu_b^{-1} \quad (4-2)$$

Sendo m_e a massa efetiva do elétron e m_b , a massa efetiva do buraco. Em materiais de *gap* direto a energia do fóton emitido na recombinação de um éxciton livre é dada por:

$$h\nu_n = Eg - Ex_n \quad (4-3)$$

Onde Eg 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^[8]. Devido ao fato da energia de ligação (Ex_n) ser quantizada, a emissão corresponde a uma série de linhas para diferentes valores de n , cuja intensidade diminui rapidamente 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 éxcitons livres deve necessariamente ser acompanhada da emissão ou absorção de um fônon. Neste sentido, a energia da emissão é dada por:

$$h\nu_{n,m} = Eg - Ex_n \pm m(\hbar\omega) \quad m = 1, 2, \dots \quad (4-4)$$

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

A formação dos éxcitons 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 (k constante de Boltzmann) seja maior que a energia de ligação do éxciton livre, onde a dissociação térmica do éxciton livre é bastante provável. Outros fatores que podem favorecer a dissociação dos éxcitons 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 éxcitons. 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:

$$E_i = \frac{m^* e^4}{2h^2 \epsilon^2 n^2} \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots \quad (4-5)$$

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

4.3 Caracterização eletrônica

Anteriormente foi descrito a preparação dos substratos com fitas de Pd, usados para caracterizações das propriedades de transporte elétrico dos filmes de PbI_2 . Estes substratos com contatos metálicos dispostos em configuração co-planar são usados nos experimentos de transporte elétrico em função da voltagem (tensão) aplicada e em função temperatura na amostra para uma tensão fixa, bem como nos experimentos de fotocondutividade quando submetidos à exposição aos raios-X. Para os cristais, foram realizados os experimentos de transporte elétrico em função da voltagem (tensão) aplicada e de fotocondutividade quando submetidos à exposição aos raios-X.

4.3.1 Densidade de corrente X campo elétrico

Medidas de transporte elétrico em função da tensão aplicada foram realizadas com o propósito de obter valores de resistividade do material (usando as configurações geométricas do dispositivo como espessura, comprimento e distância entre os contatos metálicos). Os valores foram obtidos a partir do inverso do coeficiente angular do ajuste linear dos pontos experimentais referentes à curva de corrente (I) em função da tensão (V). As medidas foram realizadas a com as amostras mantidas à temperatura ambiente ^[49].

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:

$$\rho = (RA)/l \quad (4-6)$$

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 do material. Nesses materiais os valores da resistividade são proporcionais à densidade de defeitos do material e/ou impurezas. Nesse caso, cristais semicondutores com crescimento bem ordenados e puros 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.

4.3.2 Transporte elétrico em função da temperatura

Os dispositivos detectores de raios-X são projetados para operar à temperatura ambiente. No entanto, para obter informações sobre os mecanismos de transporte elétrico para os filmes de PbI_2 , através da energia de ativação, é obtida a corrente elétrica em função da temperatura. Através do valor da energia de ativação pode-se avaliar os mecanismos pelos quais se dá o transporte de portadores de carga e associá-los com a estrutura interna do material ^[8,50].

A montagem experimental usada nas medidas da corrente elétrica variando a 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) uma bomba de vácuo turbomolecular (ALCATEL OME 25 S);
- iv) controlador de bomba de vácuo (ALCATEL ACT 200);
- v) medidor de vácuo (HPS Division, MKS Instruments, Inc);
- vi) armadilha de nitrogênio líquido acoplado a câmara;
- vii) multímetro digital (Wavetek Meternam, 235) usado na aquisição da leitura da temperatura;
- viii) microcomputador usado na aquisição automática de dados via porta serial com monitoramento em tempo real durante todo o experimento.

O diagrama de caixas mostrado na Fig.4.2 representa a disposição dos equipamentos na montagem experimental utilizada.

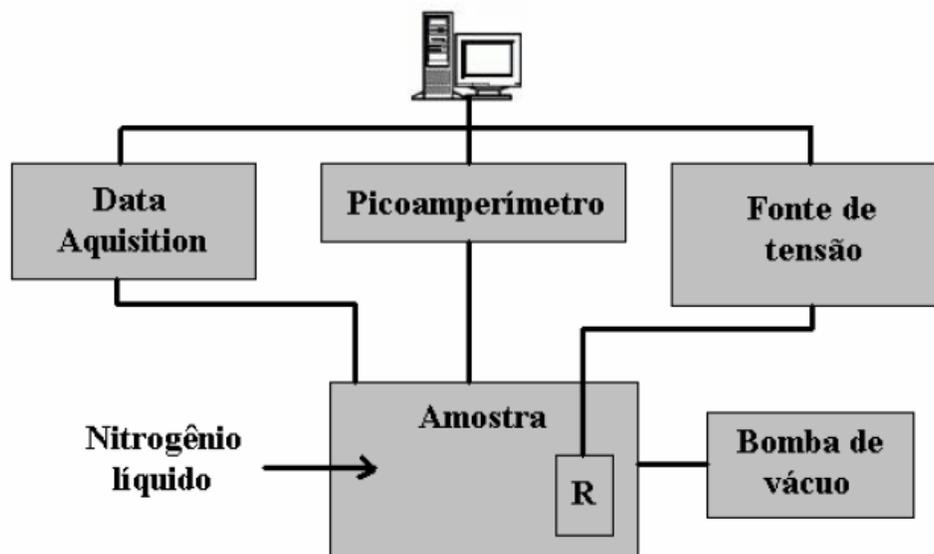


Figura 4.2. Diagrama de caixas representando a disposição dos equipamentos na montagem experimental para medida de transporte elétrico variando a temperatura.

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, foram adotados os seguintes procedimentos. A amostra foi inicialmente aquecida até aproximadamente 130°C com o propósito de eliminar possíveis resíduos adsorvidos na superfície que poderiam eventualmente influenciar na condutividade elétrica do filme. Um campo elétrico constante de 125 volts/cm foi estabelecido entre os contatos metálicos para

todas as amostras analisadas e a temperatura foi variável entre 20 e aproximadamente 80 °C. Os campos elétricos utilizados na literatura aplicados nas medidas de transporte elétrico variam muito com a dimensão do dispositivo de PbI₂ tendo valores 80 Volts/cm para cristas com largura de 2,5 cm até 2000 Volts/cm para píxes na ordem de micrometros^[25,27]. O campo elétrico usado para os filmes de PbI₂ deste trabalho é compatível com a distância das fitas de Pd e representa uma diferença de potencial de 50V nos terminais dos filmes . O para os filmes o limite mínimo da temperatura foi de 20 °C, isto porque abaixo desta temperatura ocorre uma flutuação na corrente do filme, que não possibilita uma medida confiável. A condutividade elétrica para materiais semicondutores é dada em função da temperatura através da expressão.

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp}^{-Ea/kT} \quad (4.7)$$

Nesta expressão, Ea 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 σ , também pode ser expressa em função da corrente I através da seguinte relação

$$\sigma = I l / VA = C.I \quad (4.8)$$

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 nos terminais do dispositivos. C é constante. Então a condutividade elétrica é igual à corrente I a menos de uma constante e a equação (4-8) pode ser escrita como

$$I = I_0 \text{Exp}^{\frac{-Ea}{kT}} \quad (4-9)$$

Tomando o logaritmo neperiano da corrente na equação (4-9) 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:

$$E_a = E_c - E_f \quad (4.10)$$

A Fig. 4.3 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) corresponde à metade do *gap* de energia e para um material dopado sempre será menor que a metade do *gap* e diminui com a concentração de dopagem^[50].

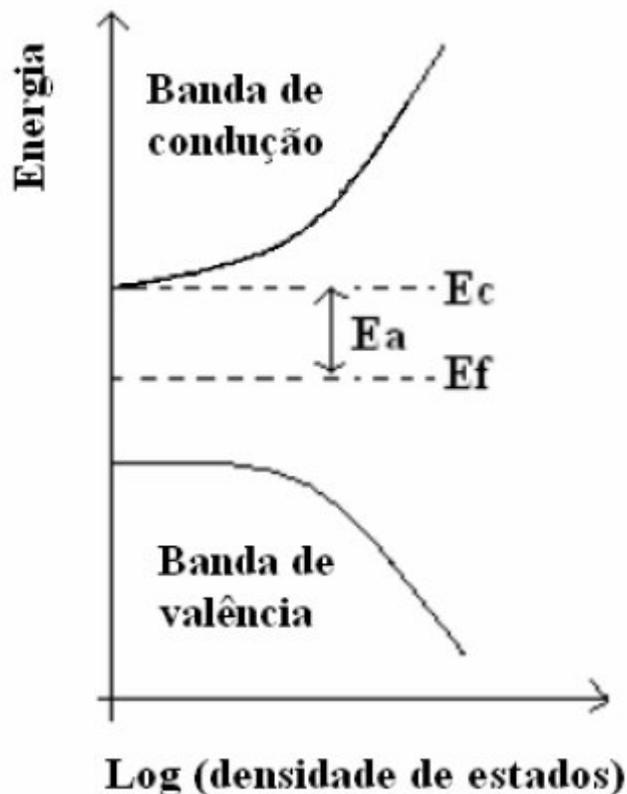


Figura 4.3 – Representação gráfica da energia dos elétrons em função da densidade de estados para um semicondutor cristalino, mostrando as bandas de valência e de condução, bem como a energia de ativação (E_a).

4.3.3 Caracterização da fotocondutividade

O estudo da resposta de fotocondutividade foi conduzido tanto para os filmes de PbI_2 quanto para os cristais de HgI_2 . Nos experimentos as amostras são expostas 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 dos filmes e dos cristais em função da temperatura. No entanto, as medidas restringiram-se ao uso dos mesmos à temperatura ambiente. Os experimentos foram feitos no Hospital das Clínicas da USP/RP, 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 20 kV a 36 kV e 15mA a 400mA, respectivamente. O equipamento controla automaticamente o tempo de exposição, dependendo do valor do mAs (produto da corrente pelo tempo de exposição) desejado, mas a tensão no tubo e a mAs são selecionadas no próprio equipamento.

Para a curva de resposta dos dispositivos em função da exposição foi necessário medir as exposições aos raios-X para várias mAs. Esse procedimento foi realizado com valores de tensão de 20, 25 e 30 kvp, em cuja faixa de kilovoltagem a energia efetiva do feixe variou entre 10 e 15 keV, valores estes, obtidos através da determinação prévia da camada semi-redutora (CSR).

As curvas de correlação entre a exposição (mR) e a mAs foram usadas para levantar as medidas de fotocondutividade dos filmes e cristais. As medidas das curvas de correlação 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 e o campo de abertura do feixe de raios - X foi de 10x10 cm. A resposta ou sinal elétrico do dispositivo construído com os filmes e cristais é medida com um eletrômetro (amperímetro) da Keithley modelo 610C. Outros equipamentos tais como: fonte de tensão DC, multímetro

e a caixa de localização do dispositivo são apresentados na Fig. 4.4. A representação esquemática da montagem experimental usada nas medidas de exposição é mostrada na Fig. 4.5. A caixa contendo o detector é mantida fechada com o intuito de evitar a absorção de radiação ambiente e é usado um resistor divisor de tensão como dispositivo de segurança.

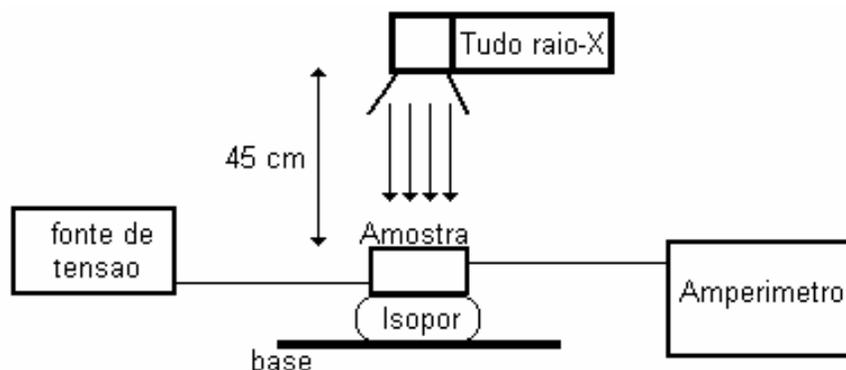


Figura 4.4. Esquema dos experimentos de fotocondutividade para filmes e cristais

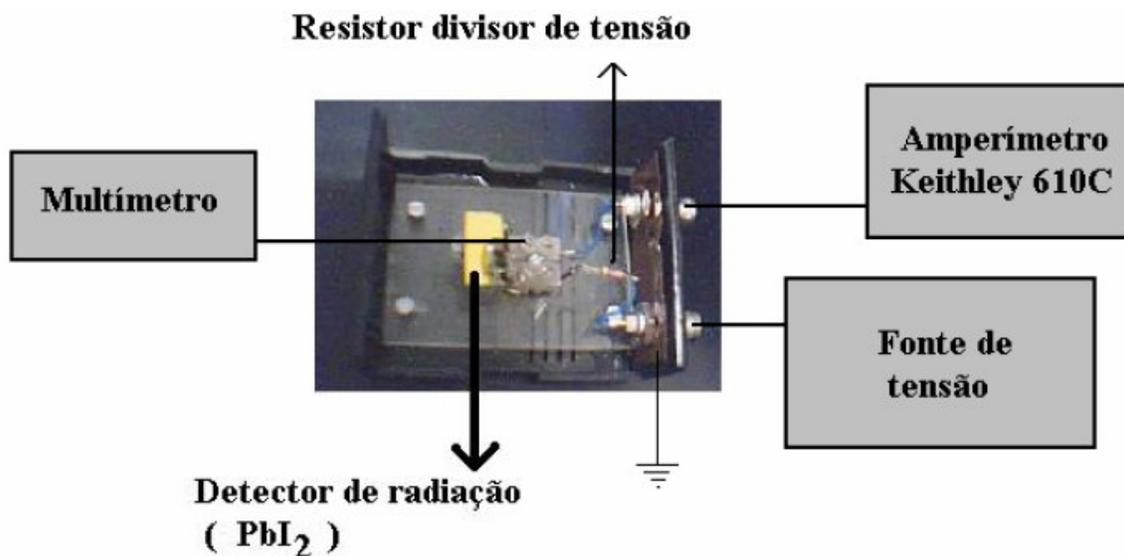


Figura 4.5 – Representação detalhada caixa onde se posiciona nos detectores PbI_2 e HgI_2 .

Como exemplo são selecionadas duas curvas de exposição em função da mAs nas tensões de tubo de 22 e 30 kVp, apresentadas respectivamente nas Fig. 4.6 e 4.7 e adquiridas com a câmara de ionização. A boa linearidade de resposta, usando a câmara de ionização, mostra que o rendimento do tubo de raios-X (mR/mAs) se mantém constante em toda a faixa de mAs para uma dada quilovoltagem.

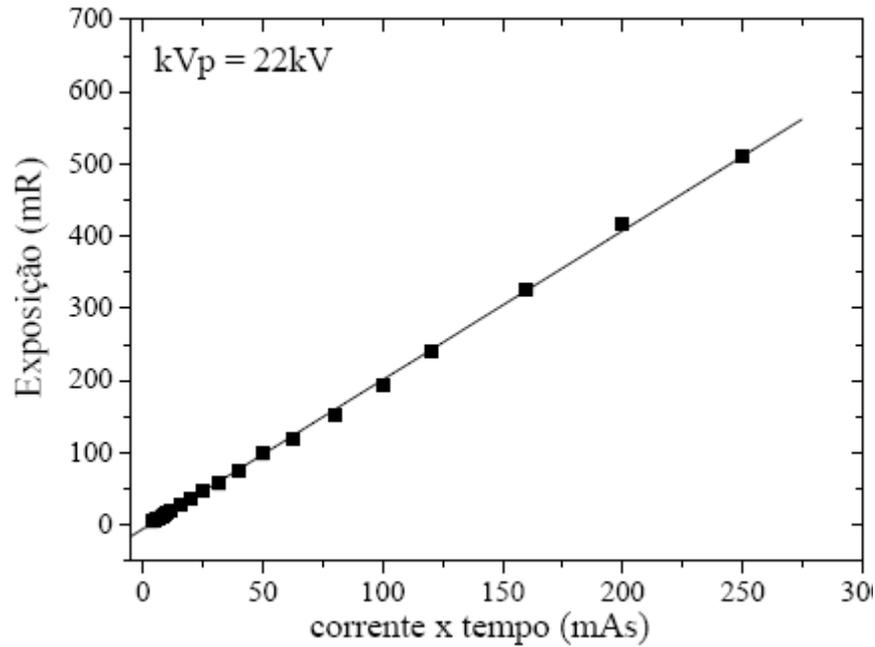


Figura 4.6 – Exatidão em função da mAs obtidas com a câmara de ionização (Radcal) situada a uma distância de 45 cm da fonte de raios-X. Uma tensão no tubo de 22 kV é adotada.

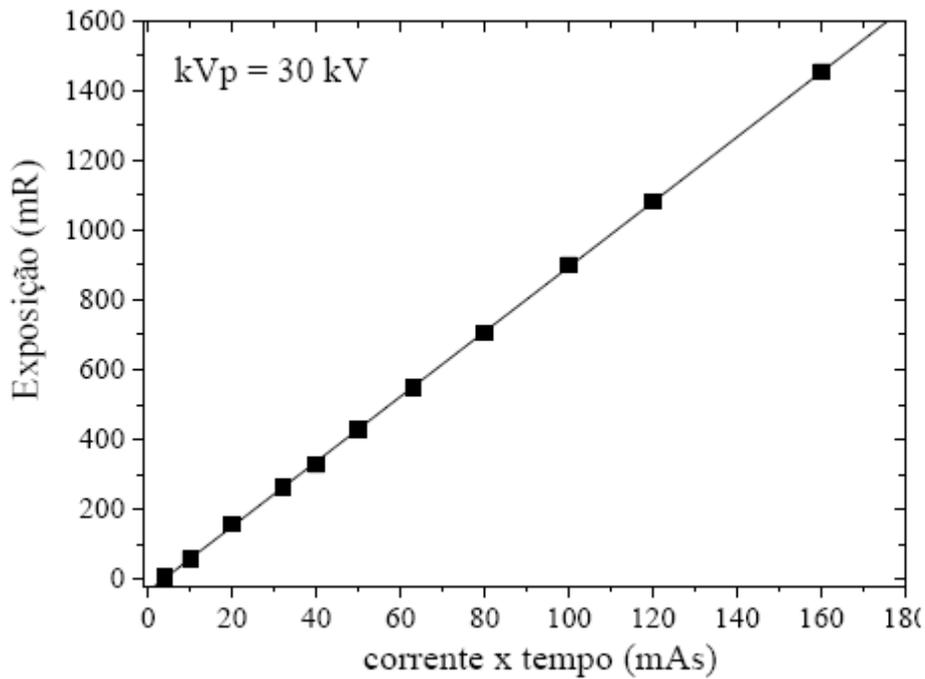


Figura 4.7 – Exatidão em função da mAs obtidas com a câmara de ionização (Radcal) situada a uma distância de 45 cm da fonte de raios-X. Uma tensão no tubo de 30 kV é adotada.

Nesse capítulo foram descritos os procedimentos e métodos experimentais usados no trabalho para caracterizar as amostras de PbI_2 e HgI_2 . Nos próximos dois capítulos serão apresentados os resultados para PbI_2 e HgI_2 , respectivamente, junto com as discussões pertinentes.

CAPÍTULO 5

Resultados e discussões para os filmes finos de PbI_2

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) deram início aos resultados dos filmes finos de PbI_2 depositados através da técnica de evaporação térmica. Imagens das superfícies, obtidas para os filmes em função da altura de deposição com 5, 10 e 15cm, são apresentadas respectivamente na Fig.5.1 **a)**, **b)** e **c)** e devido a semelhança das imagens obtidas das laterais dos filmes, será apresentada apenas a do filme depositado a 5 cm, Fig.5.1 **d)**.

Os filmes cresceram com um formato inesperado, que, até onde pesquisado, não é relatada semelhança em nenhuma literatura, mesmo quando outras técnicas de deposição são usadas ^[51,52,53]. Geralmente, as imagens dos filmes apresentadas na literatura, quando depositados por TED, são de filmes maciços e compactos ^[54]. Já os resultados obtidos neste trabalho, mostram que em todos os filmes evaporados, independentemente da altura de deposição, surgem estruturas com aspecto de folhas ou paredes que se entrelaçam sem uma direção preferencial. Esse resultado sugere que as taxas de deposição usadas na formação dos filmes de PbI_2 não estão alterando o processo de nucleação e de crescimento. Essas folhas de PbI_2 crescem na vertical e não conseguem recobrir o substrato por completo. A imagem do filme depositado a 5cm mostra que a quantidade e a dimensão dos espaços negros, os quais representam a ausência de material, são menores que as dos filmes depositados nas demais alturas. A área em escuro, estimada através da Fig. 5.1, dos filmes depositados a 5, 10 e 15cm são respectivamente, 15, 19 e 32% da área total da imagem. O

melhor recobrimento na altura de 5 cm, deve-se ao fato de existir uma maior quantidade de PbI_2 depositada no substrato do que nas demais alturas. Processo natural, uma vez que a taxa de material evaporado que atinge o substrato aumenta quando se reduz a altura de deposição.

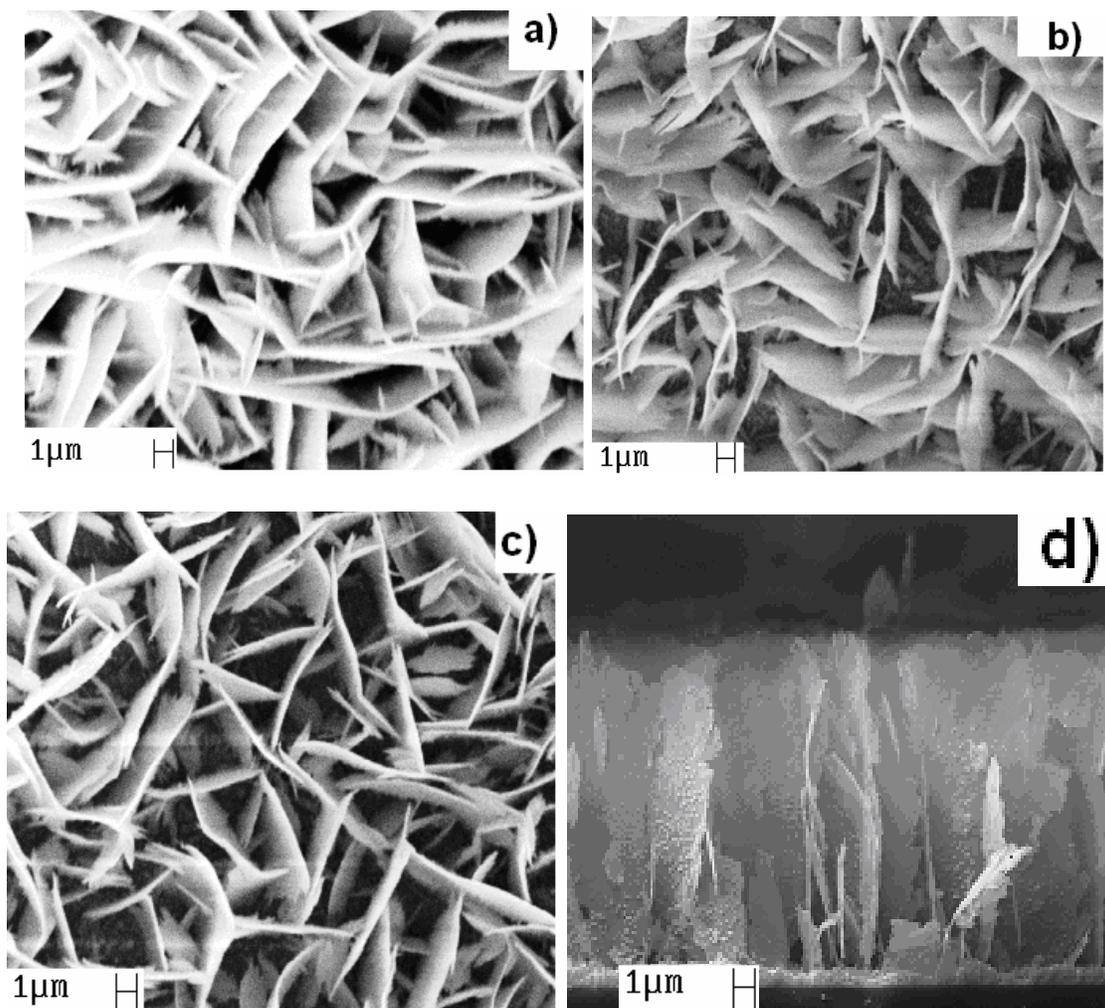


Figura 5.1. a) b) e c) MEV da superfície do filme de PbI_2 depositado através da evaporadora nas alturas de 5, 10 e 15 cm, respectivamente, crescimento em forma de folhas que se entrelaçam e não favorece um recobrimento completo do substrato. d) MEV da lateral do filme de PbI_2 depositado a 5 cm, imagem lateral das folhas crescendo a partir de uma pequena camada de filme.

Na Fig. 5.1 **d)** é visualizada a imagem da lateral do filme depositado a 5cm. As folhas não crescem diretamente no substrato, antes, aparece uma pequena camada de PbI_2 em cima do substrato, da ordem de 1 a 2 μm . A partir dessa camada surgem as folhas com orientação perpendicular ao substrato e com espessuras de parede entre 100 e 200 nm ,

estimadas através das imagens de MEV. Não é visualizada nenhuma mudança no valor das espessuras das folhas mesmo quando se muda a altura de deposição, no entanto a espessura dos filmes é alterada.

Através das imagens laterais de MEV são estimados os valores das espessuras dos filmes. Os valores de 76,38 e 20 μm são encontrados para os filmes evaporados nas alturas de 5, 10 e 15 cm, respectivamente. Para essas respectivas espessuras são estimadas as taxas de deposições com valores de 254,4; 128,4 e 69,0 nm/s . Vale ressaltar que, individualmente, as folhas têm alturas diferentes como mostrado na Fig. 5.1 **d**), mas os valores das espessuras apresentados são obtidos das imagens laterais com menores ampliações, onde não é possível obter a altura individual mas sim a estimativa média da altura. A espessura do filme depositado a 5 cm está dentro da faixa adequada usada nos dispositivos de detecção de raios-X para energias de 20 a 60 kVp ^[55]. Para comparação, os filmes fabricados através da técnica de *spray pyrolysis* usando PbI_2 e DMF como solução tem espessura máxima obtida de 60 μm ^[11, 52].

É possível, se pretendido, modificar a morfologia dos filmes evaporados. A primeira alternativa é colocar um porta substrato com controle de temperatura, uma vez que a temperatura de deposição encontrada na literatura varia de 80 a 250°C ^[56]. A segunda alternativa é controlar bem a taxa de deposição. Os valores das taxas calculadas neste trabalho, para os filmes de PbI_2 estão muito acima das encontradas na literatura (1,1 nm/s). Essa alta taxa, não fornece tempo suficiente para homogeneizar a deposição no substrato, podendo explicar o formato folicular.

A caracterização estrutural segue com as medidas de DRX. Os espectros de raios-X apresentados na Fig.5.2 **a**), **b**) e **c**), corresponde aos filmes evaporados em função da altura de deposição com 5, 10 e 15 cm, respectivamente. Uma comparação é apresentada na Fig.5.2 **d**) utilizando três espectros, o primeiro é do pó de PbI_2 utilizado, o segundo é de um espectro obtido da literatura e o terceiro é do espectro do filme evaporado em 5 cm.

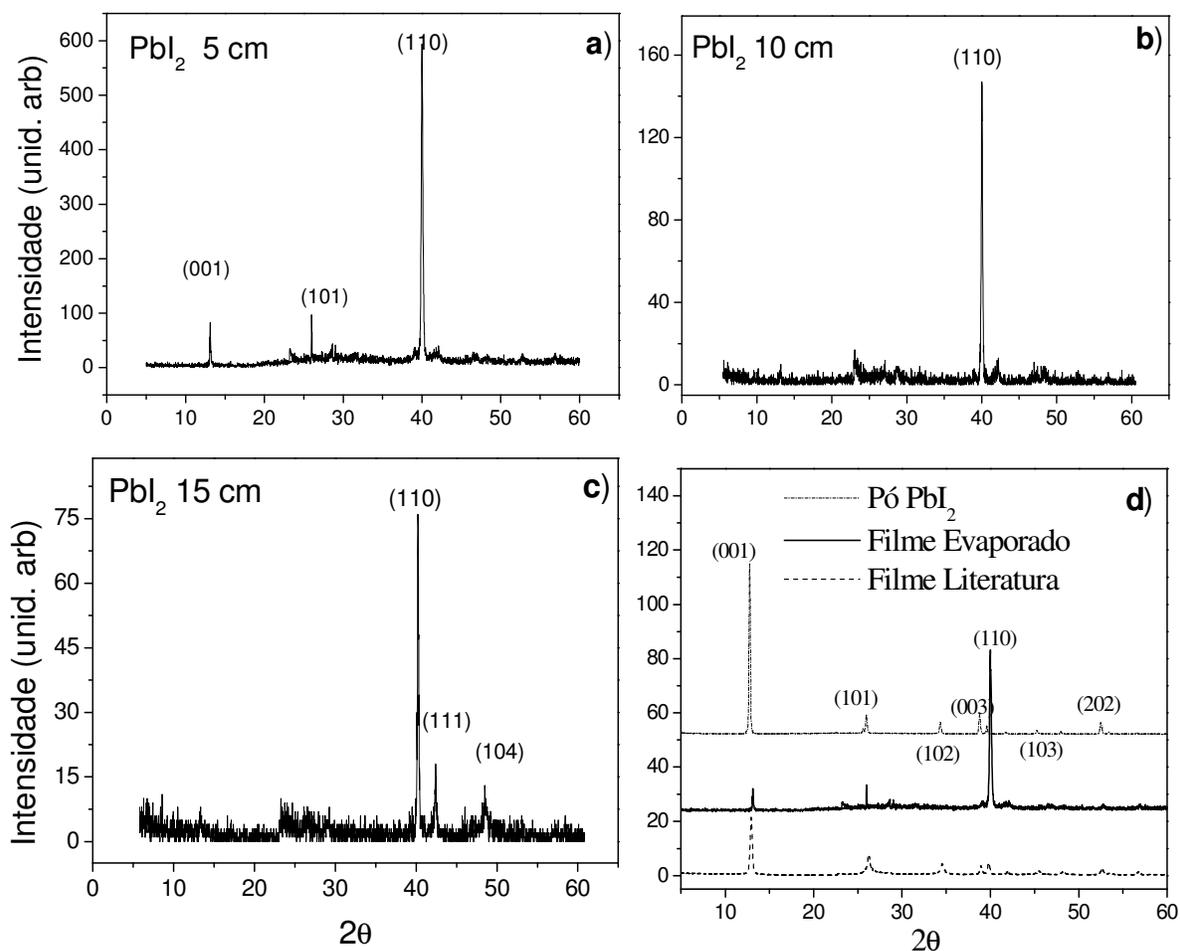


Figura 5.2. **a)**, **b)** e **c)** Espectros de raios-X para os filmes de PbI_2 evaporados em 5, 10 e 15 cm, respectivamente. Orientação preferencial para o plano (110) independente da altura de deposição. **d)** comparação entre os espectros do pó, filme da literatura e filme depositado pela evaporadora. Os filmes da literatura crescem com planos que acompanham o do pó, mas os filmes desse trabalho têm planos de crescimento diferentes.

É observado que o padrão de difração de raios-X é semelhante para todos os filmes evaporados independentemente das alturas de deposição usadas. Visualizando simultaneamente os três espectros em função da altura de deposição, são observados ao todo cinco picos, os quais representam os planos cristalográficos (001), (101), (110), (111) e (104) posicionados, em relação ao ângulo de espalhamento 2θ , em torno de 12,5; 25,4; 39,5; 41,6 e 47,9 graus, respectivamente. A identificação desses planos é correspondente à estrutura do PbI_2 obtida com a base de dados da *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) referência nº 07-0235 encontrada no próprio difratômetro de raios-X.

Pelos espectros pode-se inferir que os picos em baixo ângulo, menores que 39,5 °, como (001) e (101) são favorecidos para filmes depositados em alturas menores que 10 cm

e na medida em que se aumenta a altura de deposição os picos de baixo ângulo desaparecem, mas os planos de crescimento (111) e (104), situados acima de $39,5^\circ$ ganham preferência. Contudo, as intensidades desses picos são muito menores quando comparadas ao pico (110), o qual está presente e predominante em todos os espectros dos filmes depositados a 5, 10 e 15 cm de altura. A preferência para os planos presentes em baixos ou em altos ângulos se deve à diferença na mobilidade dos átomos na superfície do substrato. Quando se altera a altura de evaporação, o que se muda principalmente é a taxa de deposição, que é o fator que mais influencia na mobilidade, uma vez que a temperatura do substrato é constante e ambiente. Para alturas de deposições menores que 10 cm a taxa de evaporação é alta ($254,4 \text{ nm/s}$) mas a mobilidade é baixa, favorecendo os planos em baixo ângulo. Na medida em que se aumenta a altura de deposição, ocorre o oposto. Contudo, a taxa de deposição afeta a mobilidade de modo a alterar a preferência dos planos, mas não a influenciar na estrutura de crescimento. Isso vem a fortalecer a explicação da morfologia, apresentada na Fig.5.1, que se manteve inalterada com a altura de deposição.

A razão entre as intensidades dos picos fornece a distribuição de orientação de crescimento ao longo das direções cristalográficas. Para o filme depositado a 5 cm de altura a razão entre o pico (110) e (001) é de 7,15 e para o pico (101) é de 5,81. Já para o filme depositado a 15 cm a razão entre os picos (110) e (111) é de 4,23 e para o pico (104) é de 5,86. A razão mostra que a intensidade do pico (110) é de quatro a sete vezes maiores que as demais intensidades, o que corrobora o plano de crescimento preferencial para todos os filmes como sendo o (110).

Dos espectros de raios-X foram obtidas as áreas integradas (AI) relativa ao pico principal (110) para todas as alturas de deposição. A área integrada pode ser usada como uma indicação da cristalinidade relativa da amostra. O valor da AI diminui de 164,5 para 17,8 quando a altura de deposição aumenta de 5 para 15 cm. A massa de PbI_2 presente nos substratos também diminui com o aumento da altura de deposição. Para os filmes a 5, 10 e 15 cm as massas medidas de PbI_2 são respectivamente de 4,5; 2,7 e $1,2 \pm 0,02$ mg e a razão entre a AI e a massa é de 36,6; 13,0 e 14,6. Com esses resultados, pode-se inferir que a cristalinidade não muda quando os filmes são depositados em alturas acima de 10 cm, mas o valor da razão entre a área e a massa é maior para o filme a 5cm de altura, apresentando assim uma melhor cristalinidades que os demais.

Também com base no pico principal (110) é estimado o tamanho de grão para os filmes de PbI_2 depositados a 5, 10 e 15cm, através da equação de Scherrer. Os valores obtidos estão em torno 43 nm para todos os filmes. Com o aumento da altura de deposição, o cone de PbI_2 evaporado aumenta fazendo com que a taxa de material depositado no substrato diminua, mas não o suficiente para alterar os tamanhos dos grãos. A dimensão dos grãos cristalinos é um parâmetro muito importante na característica de transporte de cargas dos filmes, pois quanto maior o tamanho do grão menor será a densidade de defeitos e de armadilhas de cargas criadas devido ao contorno dos grãos. Particularmente, para a aplicação desse material como AMFPI é desejável se obter grãos acima de 100nm^[53, 55, 57], pois abaixo desse tamanho ocorrem problemas de ligações elétricas entre os grãos atrapalhando o transporte elétrico das cargas.

Quando comparado, o espectro de raios-X do filme depositado a 5cm com dois outros espectros obtidos com o pó de PbI_2 e com o da literatura, é observado que os resultados da análise cristalográfica não são similares, os três espectros são apresentados na Fig. 5.2 **d**). O espectro obtido por outros pesquisadores é de um filme depositado por evaporação térmica^[51] e se assemelha bastante ao espectro do pó de PbI_2 e do filme obtido pela técnica de *spray pyrolysis*^[52].

O espectro do filme retirado da literatura apresenta uma amostra mais policristalina com o plano principal de crescimento de (001), diferentemente dos filmes obtidos neste trabalho que apresentam como pico principal o (110). A diferença entre a preferência dos planos de crescimento pode estar relacionada principalmente com a temperatura de crescimento. Tanto para o filme de *spray pyrolysis* quanto para o da literatura, a temperatura do substrato é superior a 80°C, isto afeta a mobilidade dos átomos e a nucleação, o que, por sua vez, altera a preferência do plano de crescimento.

As análises da composição dos filmes obtido neste trabalho foram realizadas pela espectroscopia de dispersão de energia (EDS). A Fig. 5.3 nos mostra os espectros de EDS para os filme depositados a 5, 10 e 15cm.

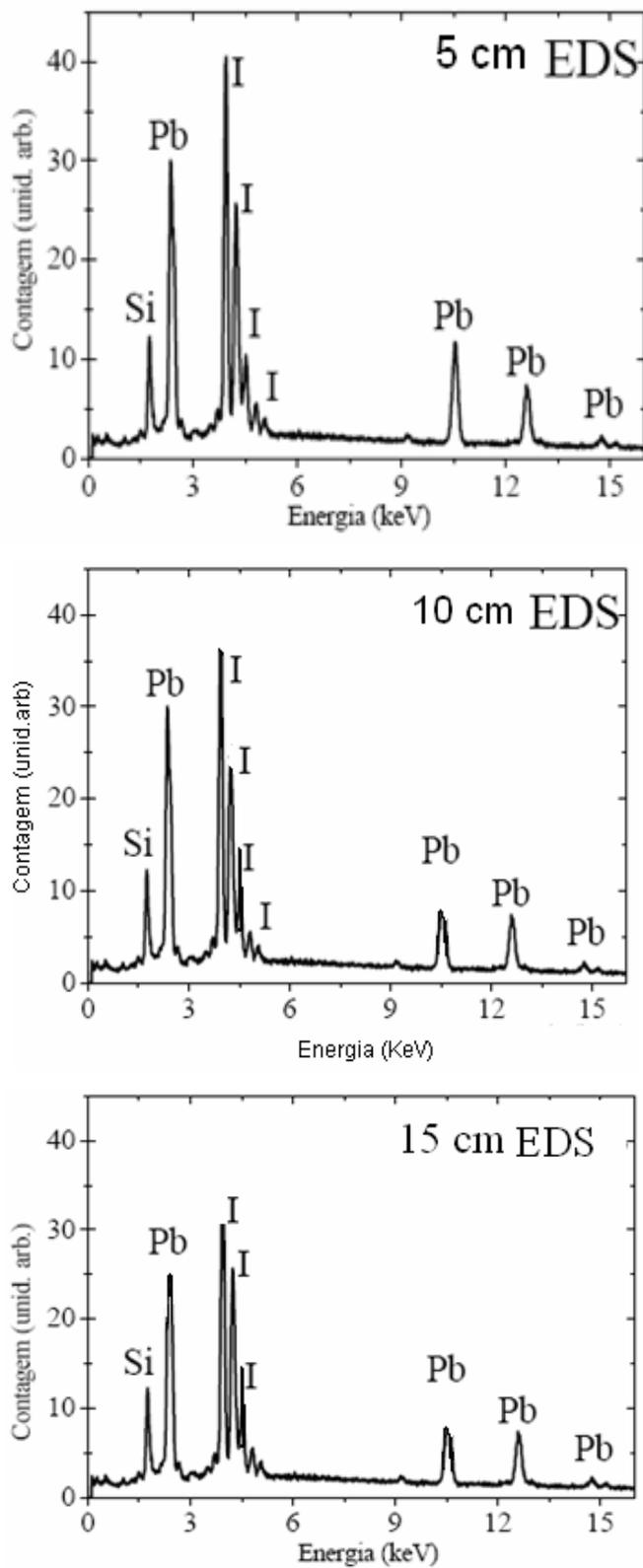


Figura 5.3. Experimento de EDS para os filmes finos de PbI_2 depositados nas alturas de 5 10 e 15cm. Os cálculos para estequiometria mostram uma variação na porcentagem de chumbo e de iodo que aumenta com a altura de deposição.

Note que todos os espectros apresentam picos bem definidos de chumbo e iodo e também revelam a presença de silício proveniente do substrato (SiO_2). Os dados importantes de EDS são as porcentagens de massa que o experimento fornece de iodo e de chumbo. Através dessas, pode-se calcular o balanço de átomos relativo ao chumbo e ao iodo. O procedimento segue dividindo as porcentagens de massa pelos respectivos pesos moleculares (massa atômica) o que fornece o número de mols dos elementos. A normalização dos valores de número de mols do iodo pelo chumbo fornece a razão da porcentagem de átomos. Os cálculos mostram que os filmes apresentam uma razão de átomos de iodo por chumbo maior do que um filme estequiométrico, mas com a redução da altura de deposição esta razão tende a se aproximar da estequiometria.

Para o filme depositado a 5cm, uma composição de 2,5 átomos de iodo para cada átomo de chumbo ($\text{PbI}_{2,5}$) é calculada, já para os filmes a 10 e 15 cm uma composição de $\text{PbI}_{2,81}$ e $\text{PbI}_{2,89}$ é encontrada respectivamente. Esses resultados são contrários aos obtidos com a técnica de *spray pyrolysis*. Em tais filmes, a porcentagem de chumbo é maior que a de iodo. A explicação para o desbalanceamento das proporções dos filmes na técnica de *spray pyrolysis* deve-se ao fato que o iodo quando atinge o substrato aquecido tende a ejetar por ser mais leve que o chumbo^[11, 58]. Ao contrário desta idéia, as desproporções dos filmes depositados com a evaporadora térmica são devidas às alturas de onde o substrato é posicionado, pois o chumbo, por ser mais pesado, não atinge o substrato na mesma proporção que o iodo. Isso pode esclarecer porque as proporções de átomos do filme depositado a 5cm são melhores que nas alturas maiores. No geral esse erro na proporção durante a produção dos filmes é intrínseco da técnica usada, a qual favorece a perda de chumbo durante tal processo.

Os resultados da cristalografia de raios-X e das imagens superficiais e laterais dos filmes não apresentaram mudanças significativas quando alterado as alturas de deposição dos filmes de PbI_2 . Contudo, para filmes depositados em alturas menores é observada uma melhora na razão dos átomos de chumbo e iodo e um maior recobrimento do substrato. A estequiometria dá uma referência da qualidade das bandas de energia e das quantidades de estados criados dentro do *gap* de energia, isso por que quanto mais afastado da estequiometria mais defeitos de ligações existirão no material^[59]. Medidas óticas são realizadas para determinar as bandas de absorbância e estimar o *gap* de energia dos filmes

e, se possível, confrontar os resultados obtidos de *gap* com os valores das razões dos átomos resultantes da EDS.

As medidas de absorção óptica, para os filmes de PbI_2 em função da altura, são realizadas com um espectrofotômetro UV-VIS no intervalo de energia de 1,55 a 6,52 eV. A intenção de obter os espectros de absorção óptica é para estimar o início da absorção, *gap* de energia e os possíveis defeitos inter-bandas. No entanto, para estimar os *gaps* dos filmes depositados em 5, 10 e 15cm, são apresentados os espectros de transmitância óptica, Fig.5.4. Para este experimento os filmes tiveram que ser evaporados em substratos de *quartzo* para não haver a influência da absorção da luz incidente na faixa do ultra-violeta (UV), a qual o vidro apresenta. Os espectros de absorção óptica dos filmes foram todos normalizados pelo espectro do substrato de *quartzo*.

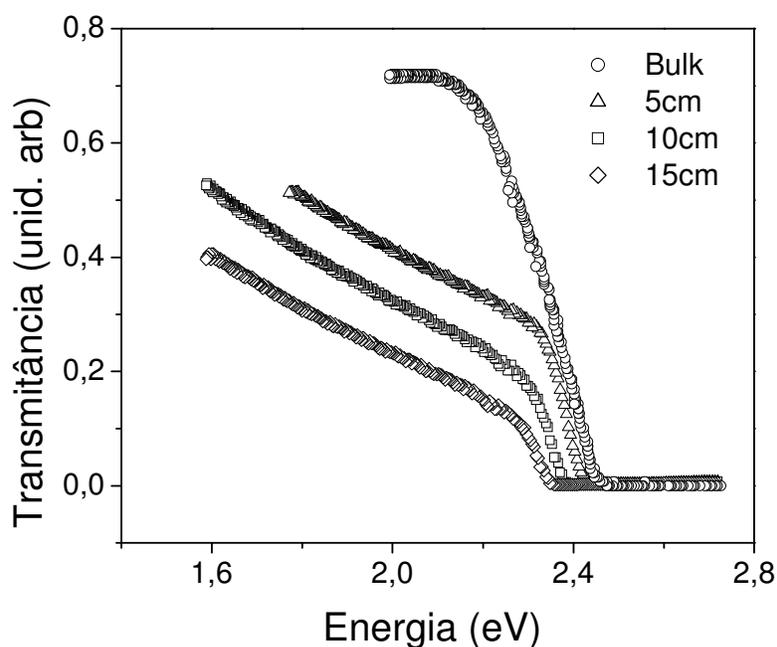


Figura 5.4 Espectros de transmitância para os filmes depositados nas alturas de 5, 10 e 15cm, juntamente com o espectro de bulk obtido da literatura^[60]. Com o aumento da altura ocorre uma diminuição no valor do início da absorção de 2,32 para 2,25 eV.

Pode ser claramente observado a partir dos espectros, que os filmes apresentam forte absorção óptica próximo da energia de 2,37eV (~520 nm) que caracteriza as absorções dos fótons com energias próximas da E_g . É também observada uma mudança no valor de energia do início da absorção óptica para cada filme, os valores, respectivamente, para as

alturas de 5, 10 e 15cm são 2,32; 2,28; 2,25 eV, isto é, os valores do início da absorção óptica diminuem na medida em que se aumenta a altura de deposição. Essas mudanças para energias de menores valores indicam uma possível redução no valor do *gap* de energia com o aumento da distância de evaporação.

O espectro do *bulk* (denominação do cristal com as melhores propriedades físicas) e dos filmes evaporados de PbI₂ têm comportamentos diferentes, para energia do fóton incidente menores que do início da absorção óptica. O *bulk* de PbI₂ é praticamente transparente quando incide uma radiação com energias menores do que a energia de início da absorção óptica e para energia incidente maiores que esse ponto, a transmitância óptica que era constante e com valor de aproximadamente 80 %^[60], cai rapidamente em torno do zero. Já para os filmes evaporados de PbI₂ existe uma diminuição linear na transmitância óptica quando a energia da radiação incidente se aproxima da energia de início de absorção óptica. Esse efeito indica a presença de estados de energia disponíveis dentro do *gap*, os quais são provocados possivelmente por defeitos na estrutura devido às ligações pendentes dos átomos chumbo e iodo. Conseqüentemente, o filme de PbI₂ mais afastado da estequiometria deve apresentar maior quantidade de defeitos e uma inclinação da transmitância óptica mais acentuada. O filme que apresenta menor inclinação e por tanto maior qualidade óptica é o evaporado na altura de 5 cm. Esse resultado está de acordo com o obtido na EDS, o qual mostra que o filme a 5 cm têm a proporção atômica mais próxima da estequiometria.

As curvas de transmitância óptica são utilizadas para calcular o coeficiente de absorção $\alpha = \ln T/t$, onde “T” é transmitância óptica e “t” é a espessura do filme. Usando o coeficiente de absorção ao quadrado *versus* a energia, α^2 *versus* $h\nu$, é possível estimar o valor do *gap* de energia no ponto onde se inicia a absorção da curva. Usando as espessuras, definidas pela MEV, para cada filme depositado nas alturas de 5, 10 e 15 cm são construídas suas respectivas curvas, apresentadas na Fig. 5.5 e estimados os valores de *gap* de energia de 2,39; 2,35 e 2,31eV. Os valores estão de acordo com os encontrados na literatura^[61] para o filme de PbI₂ e nota-se que o filme com maior *gap* de energia é para o filme depositado a 5cm. Isso confirma a idéia deste ser o filme otimizado para o sistema de deposição proposto. O valor do coeficiente de absorção deste filme está na ordem de 10³ cm⁻¹, para à energia onde inicia a absorção óptica. Esse valor é menor do que os valores

reportados na literatura (10^5 cm^{-1})^[56], possivelmente a redução do coeficiente de absorção óptico é devido a estrutura na forma de folhas e às impurezas presentes no filme.

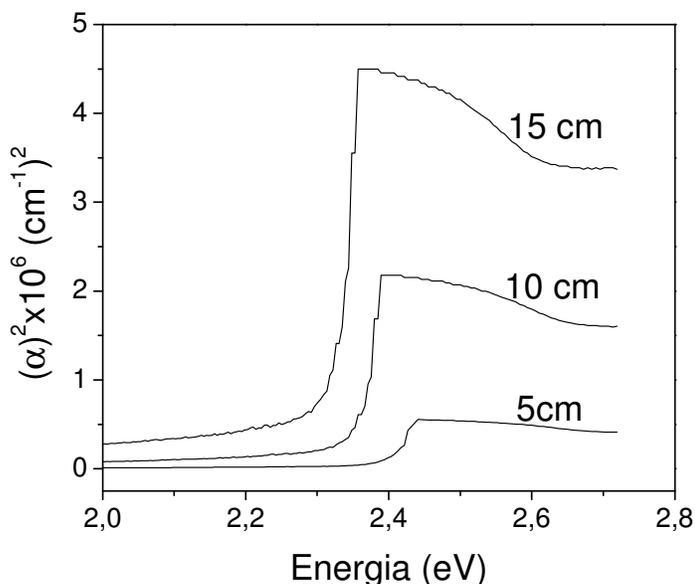


Figura. 5.5. Determinação dos valores de gap de energia para os filmes depositados em 5, 10 e 15 cm. A energia do gap aumenta até 2,39 eV para altura de 5 cm de deposições.

Devido ao forte vínculo entre as estruturas cristalinas e os mecanismos elétricos e sabendo que as estruturas dependem das formas de crescimento dos filmes é importante fazer um estudo da influência da variação da altura de deposição sobre os parâmetros elétricos dos mesmos.

Na Fig. 5.6 são apresentadas as curvas de densidades de corrente no escuro em função do campo elétrico aplicado de 0 até 125 volts/cm nos filmes evaporados a 5, 10 e 15 cm. Os valores das resistividades são obtidos diretamente pelo inverso do coeficiente angular das curvas. A resistividade tem um papel fundamental na eficiência do dispositivo detector uma vez que quanto maior a resistividade menor será a corrente de escuro e, portanto maior a diferença da fotocorrente. Outro motivo importante é que a resistividade pode ser associada às impurezas presentes no material.

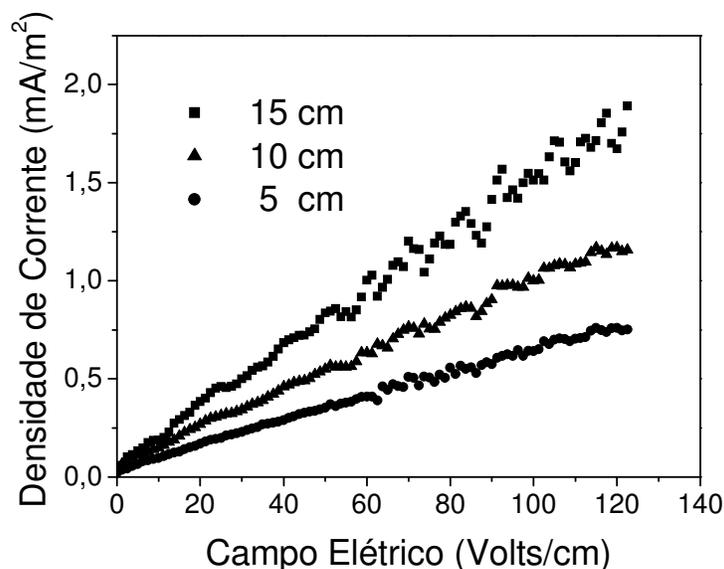


Figura 5.6. Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para os filmes depositados nas alturas de 5, 10 e 15cm. Os valores da resistividade estão na ordem de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ e aumentam ligeiramente para menores alturas.

O comportamento das curvas apresenta uma linearidade da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. A partir das curvas foi possível determinar a dependência da resistividade com altura de deposição dos filmes. Nota-se que a resistividade, diminui de $26 \cdot 10^8$ para $6,4 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, quanto aumenta-se a altura de deposição de 5 para 15cm. Assim as resistividades calculadas para qualquer filme têm valores bem próximos, mas com um valor ligeiramente maior para o filme depositado a 5cm.

Todos os filmes apresentam um valor de resistividade elétrica da ordem de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. O valor encontrado para a resistividade é muito inferior ao valor da resistividade do *bulk* cristal perfeito que é da ordem de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ e quando comparado a valores obtidos por outros autores^[11,25], que é de $1,7 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, tem-se um valor de três ordens de grandeza superior. Um grau de dopagem em materiais semicondutores ocasiona o aparecimento de uma maior concentração de portadores nas bandas de energia, o qual favorece a diminuição da resistividade do material. Essas impurezas podem ser introduzidas: durante o processo de crescimento do filme se a câmara de evaporação estiver contaminada, após o processo de deposição quando os filmes estiverem em contato com a atmosfera (uma vez que o filme não é encapsulado) ou até impurezas presentes no próprio pó. Como propostas para aumentar a resistividade do filme: a purificação do pó de PbI_2 com a técnica de refinamento zonal^[62] e o melhor vácuo dentro da câmara.

É observada que próximo de 60 volts/cm há uma flutuação na densidade de corrente para as três curvas. Uma explicação sugerida para esse efeito é que, abaixo de 60 volts/cm os portadores de carga têm um caminho preferencial através das folhas, acima desse valor o campo elétrico pode criar caminhos alternativos pelas folhas que provocam uma flutuação maior da medida da densidade de corrente. Outra sugestão para aumento do ruído da densidade de corrente é devido aos contatos elétricos com o filme, onde acima de 60 volts/cm a barreira de potencial da interface perturba o fluxo de cargas.

Um parâmetro que fornecem informações sobre os mecanismos de transporte relacionados à banda de condução, valência e aos defeitos dentro do *gap* é a energia de ativação (E_a). Os experimentos de transporte elétricos em função da temperatura têm sido bastante usados para determinar as energias de ativação dos filmes de PbI_2 . As curvas do logaritmo da corrente elétrica em função do inverso da temperatura para filmes depositados nas diferentes alturas são apresentadas na Fig.5.7, onde um campo elétrico de 125 volts/cm é estabelecido entre os contatos metálicos do dispositivo e a temperatura para a medida da condutividade elétrica foi estabelecida entre 20 e aproximadamente 80°C.

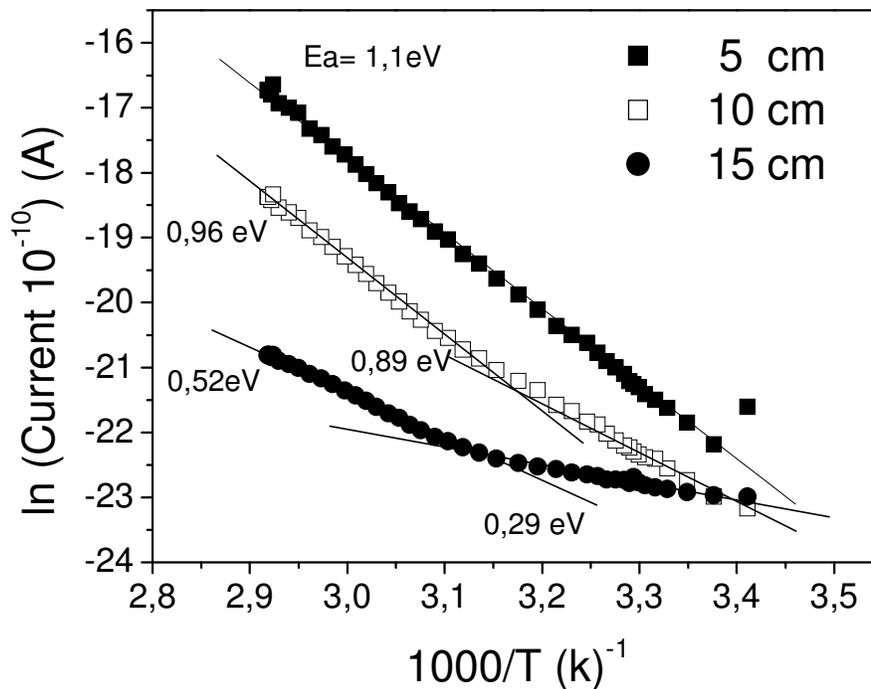


Figura 5.7. Logaritmo da corrente elétrica em função do inverso da temperatura para os filmes depositados nas alturas de 5, 10 e 15cm. Os valores de energia de ativação indicam um único processo de transporte para os filmes na altura de 5 e dois mecanismos de transporte para os filmes a 10 e 15cm.

Se o material semiconductor é intrínseco o valor da energia de ativação deve ser igual a metade da energia do *gap* o que revela que o mecanismo de transporte deve-se à banda de valência e a de condução. Se o valor da energia de ativação for menor que a metade da energia do *gap*, tem-se um material com dopagem, defeitos intrínsecos, ou com uma concentração de ligações pendentes na rede cristalina, os quais criam estados dentro do *gap* onde ocorre um transporte de cargas cuja intensidade depende da concentração de defeitos.

O filme depositado na altura de 5cm apresenta um único comportamento ativado na ordem de 1,1 eV. Neste caso, a energia de ativação tem um valor menor, mas próximo à metade do *gap* (2,39 eV), mostrando que o material não é intrínseco, mas a condução deve-se principalmente aos portadores elétron-buraco transportados da banda de valência ou de condução .

Para os filmes depositados a 10 e 15 cm dois mecanismos distintos de transporte elétrico estão presentes. Para o filme de 10 cm a E_a possui um valor 0,89 eV até 42 °C e acima desta temperatura a E_a aumenta para 0,96 eV. Estes valores indicam um filme com um grau de dopagem e/ou defeitos maior que o filme depositado a 5cm e com uma contribuição maior nos mecanismos de transporte de cargas através dos defeitos dentro do *gap*^[23].

O filme depositado a 15 cm é o que apresenta maior grau de dopagem quando comparado com os depositados nas demais alturas. Esse filme apresenta uma mudança no mecanismo de transporte na temperatura de 40°C, onde abaixo desta temperatura é encontrada uma E_a de 0,29 eV e acima a E_a aumenta para 0,52 eV. Para esses valores de E_a , a condução das cargas entre níveis localizados e/ou níveis doador-aceitador, provenientes de impurezas, fornece um peso maior para o transporte. Pelos valores das E_a pode-se inferir que os filmes depositados nas alturas de 10cm e principalmente na de 5cm são eletricamente melhores, caracterizando um material final com menor grau de defeitos na estrutura cristalina. Na literatura^[11,53] são reportados valores da E_a variando de 0,26eV para temperaturas próxima de 20°C até 1,3eV em temperaturas de 245°C, o que mostra que as E_a , obtidas nesse trabalho, estão de acordo com os reportados na literatura e que para o filme depositado a 5cm uma E_a de 1,1eV é encontrada entre 20 e 80°C, contra uma E_a de 1,3 eV obtido na temperatura de 245°C para o filme reportado na literatura^[23,51].

Para finalizar as caracterizações elétricas dos filmes de PbI_2 , medidas de fotocondutividade são apresentadas. O filme escolhido para as experiências de fotocondutividade é o evaporado a 5cm, pois apresenta as melhores propriedades estruturais, ópticas e elétricas. A exposição do filme aos raios-X é feita na faixa de energia de diagnóstico, sempre mantendo o mesmo arranjo experimental como: a distância entre o tubo de raios-X até o detector de PbI_2 de 45 cm, filtro de alumínio de 0,5 mm, base de isopor de 15 cm para evitar retroespalhamento e campo de 10x10cm. A unidade de exposição no sistema internacional (SI) é o C/kg, no entanto, por motivo de comparação com os trabalhos já publicados será usado o Roentgen (R). Onde a relação das unidades é: $2,58 \times 10^{-4} \text{ C/Kg} = 1\text{R}$.

A primeira análise do detector na faixa de raios-X diagnóstico é realizada para verificar a razão entre a densidade de corrente (sinal elétrico) no escuro e sob exposição de 430 mR. A tensão de pico usada no tubo de raios-X é de 30 kVp o que corresponde a uma energia efetiva, calculada pela camada semi-redutora de 14keV. O campo elétrico nos contatos do filme variou entre 0 a 250V/cm. O comportamento das duas densidades de corrente *versus* o campo elétrico são apresentados na Fig. 5.8. A densidade de corrente varia de forma linear para a amostra mantida no escuro ou quando exposta aos raios-X e a razão entre as densidades de corrente é de aproximadamente 1,53. Na literatura^[13,63] a razão atinge valores de até 26 para filmes com mesma espessura, indicando uma deficiência muito alta no ganho para os filmes de PbI_2 usados nesse trabalho. O que pode prejudicar o ganho é a morfologia folicular dos filmes, pois os contatos entre as folhas são poucos e de pouca área interfacial, de modo que dificulta o transporte das cargas, criadas pela exposição aos raios-X, até os contatos metálicos. Essa dificuldade no deslocamento das cargas entre as folhas, favorece a recombinação entre os portadores, a qual diminui a eficiência da coleta de cargas e conseqüentemente o ganho. Para tentar aumentar o ganho é necessário um maior preenchimento de PbI_2 , de modo a melhorar os contatos entre as folhas. Para esta morfologia, possivelmente seria melhor usar contatos paralelos abaixo e acima do filme na configuração sanduíche e não na forma co-planar como foi usado, isso acarretaria em um processo de condução que diminuiria a probabilidade de recombinação dos portadores. Outra forma de melhorar o ganho seria aumentando a resistividade do filme, isto reduziria a corrente de escuro e aumentaria a razão entre as densidades de corrente.

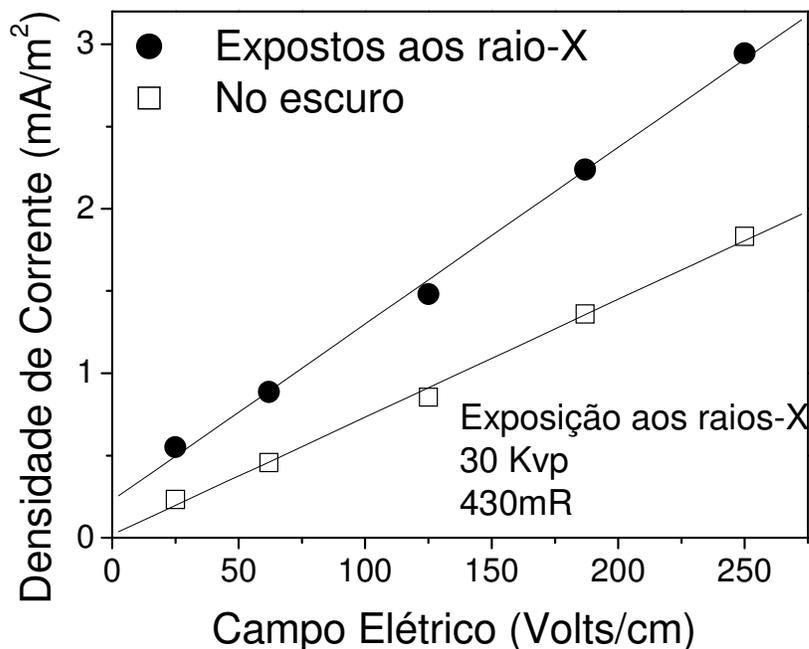


Figura 5.8. Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nos terminais no filme evaporado a 5cm. As curvas lineares são nas condições de escuro e com irradiação com raios-X de energia efetiva de 14 KeV e com exposição de 430mR.

A caracterização da resposta do dispositivo em função da tensão aplicada é realizada com uma exposição aos raios-X que varia de 79 mR até aproximadamente 1000 mR na energia de 30kVp. As densidades de corrente em função da exposição aos raios-X, para campos elétricos aplicados de 50, 125 e 200 volts/cm são apresentadas na Fig. 5.9. As curvas em função do campo elétrico possuem dois comportamentos, o primeiro é a linearidade com a exposição e o segundo é o regime de saturação. Devido à maior atração das cargas pelo campo elétrico, um leve aumento no intervalo de linearidade é observado e o início da saturação da densidade de corrente é estimada em 610, 690 e 710 mR para 50, 125 e 200 volts/cm, respectivamente. Talvez dois processos possam explicar a saturação: o filme possui uma eficiência (sensibilidade) estimada de $3,65\text{nA/Rmm}^2$, que se mantém constante e consegue gerar quantidades de cargas proporcional à exposição, contudo o transporte dessas cargas fica limitado nesses filmes, devido ao formato folicular, provocando a saturação na densidade de corrente. Característica semelhante de saturação é encontrada na literatura ^[64] para filmes de pequena espessura ($\sim 20\mu\text{m}$). O segundo processo é a eficiência de $3,65\text{nA/Rmm}^2$ diminuir com a exposição, isso pode ocorrer devido a

espessura da folha (100-200nm), que por ser muito fina não permite a uma geração de carga proporcional a intensidade de fótons. O valor da intensidade da densidade de corrente aumenta com o campo elétrico, devido a maior atração que campo exerce sobre as cargas.

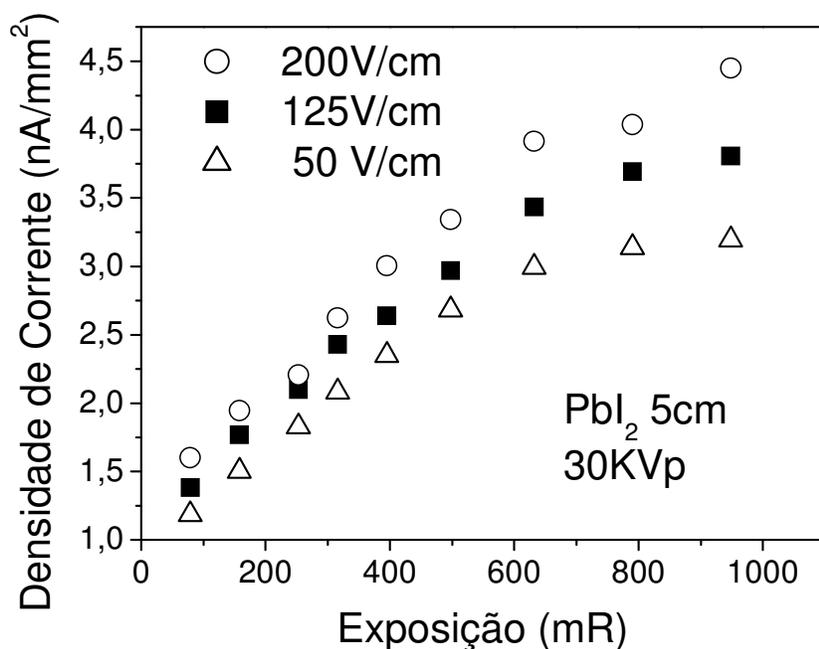


Figura 5.9. Densidade de corrente em função da exposição para diferentes campos elétricos aplicados nos terminais do filme evaporado a 5cm. As curvas inicialmente lineares tendem a saturar para exposições acima de 800 mR.

Para finalizar as medidas de exposição é realizado um estudo da dependência dos filmes com as tensões de pico no tubo de raios-X. Medidas da densidade de corrente em função da exposição, para as tensões do tubo de 22kV, 25 kV e 30 kV e com campo elétrico constante de 125 V/cm são mostradas na Fig. 5.10.

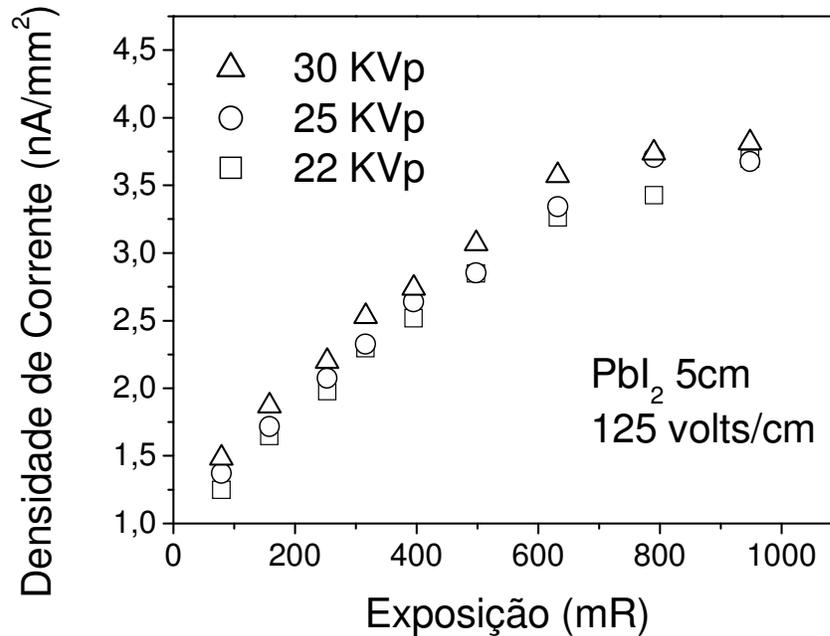


Figura 5.10. Densidade de corrente em função da exposição para diferentes tensões no tubo do equipamento de mamografia. As curvas são semelhantes às apresentadas anteriormente e não apresentaram nenhuma distinção para as energias efetivas do feixe.

Um comportamento bastante semelhante ao da Fig. 5.9 é observado, a linearidade é existente até próxima de 610 mR, a partir deste ponto sendo a saturação também constatada. Mas o principal é que não é observada nenhuma alteração nas curvas independentemente da energia do feixe. Quando se aumenta a voltagem do tubo de raios-X, aumenta o poder de penetração do feixe de raios-X, sendo então esperada uma quantidade maior de pares de cargas formados e/ou portadores criados ocupando estados de energia maiores, aumentando assim a densidade de corrente. Esse efeito não aparece nesse filmes porque as espessuras das folhas são muito finas, de modo que os fótons de raios-X atravessam o filme criando a mesma quantidade de carga, independentemente das energias utilizadas.

Até agora os resultados apresentados são referentes aos filmes finos de PbI₂ depositados através da técnica de evaporação térmica. A tabela 5.1 apresenta um resumo dos resultados encontrados nesse capítulo voltado aos filmes de PbI₂.

Tabela 5.1. Resultados obtidos das caracterizações para os filmes de PbI_2 evaporados nas alturas de 5,10 e 15cm.

Altura de deposição (cm)	% de recobrimento	Espessura do filme (μm)	Porcentagem dos átomos	Gap de energia (eV)	Energia de ativação (eV)
5	85	76	$PbI_{2,5}$	2,39	1,1
10	81	39	$PbI_{2,8}$	2,35	0,96 / 0,89
15	68	21	$PbI_{2,9}$	2,31	0,52 / 0,29

A morfologia e a resistividade são semelhantes para os filmes independente da altura de deposição. Mas através da tabela 5.1 é observado que o filme depositado na altura de 5cm é o que apresenta os melhores valores, sendo então o filme otimizado para esse trabalho. Para esse filme é verificado um comportamento linear antes da saturação da densidade de corrente, quando exposto aos raios-X. Já a densidade de corrente do filme quando irradiado com raios-X é de apenas 1,53 superior à densidade de corrente do filme no escuro e a sensibilidade é estimada de $3,65\text{nA/Rmm}^2$ para 30kVp de tensão no tubo de raios-X. As qualidades dos filmes de PbI_2 apresentadas neste trabalho podem ser melhoradas de modo geral, ajustando o processo de crescimento. Para tal, pode-se propor:

- i) Melhorar a qualidade do pó de PbI_2 retirando as impurezas.
- ii) Crescer os filmes com temperatura controlada e acima da ambiente juntamente com a redução da taxa de deposição.
- iii) Obter um melhor vácuo dentro da câmara de evaporação antes do processo de crescimento.

A evaporadora é desenvolvida para também formar filmes finos de HgI_2 , mas antes da fabricação desses filmes, realizou-se algumas experiências de deposição de filme através da técnica de *Screen Printing* onde verificou-se que o DMF tem uma grande capacidade de dissolução do HgI_2 e PbI_2 . Para o PbI_2 , o estudo junto com o DMF voltou-se ao crescimento de filmes finos, com a técnica de *spray pyrolysis*. Já para o HgI_2 e DMF o interesse se direcionou para os cristais de HgI_2 crescidos dessa mistura, onde os resultados serão apresentados no próximo capítulo. O uso da evaporadora térmica para HgI_2 fica como proposta para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 6

Resultados e discussões para os cristais de HgI₂

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) darão início aos resultados dos cristais de HgI₂ crescidos com DMF através da técnica de evaporação isotérmica de solvente. Os parâmetros de crescimento estão apresentados na tabela 3.2 do Capítulo 3. Imagens das superfícies obtidas para os cristais crescidos com 1,4g de HgI₂, usando 3, 6, 8 e 10ml de DMF na temperatura de 80°C são apresentadas, respectivamente na Fig.6.1 **a)**, **b)**, **c)** e **d)**. As imagens superficiais dos cristais crescidos nas temperaturas de 40 e 60°C são bastante semelhantes e, portanto será apresentada na Fig. 6.1 **e)** apenas a imagem superficial para o cristal crescido a 40°C. A imagem superficial para o cristal crescido na temperatura de 100°C não será apresentada, pois é semelhante a imagem da Fig.5.1 **c)** que corresponde ao cristal crescido a com 8 ml de DMF na temperatura de 80 °C.

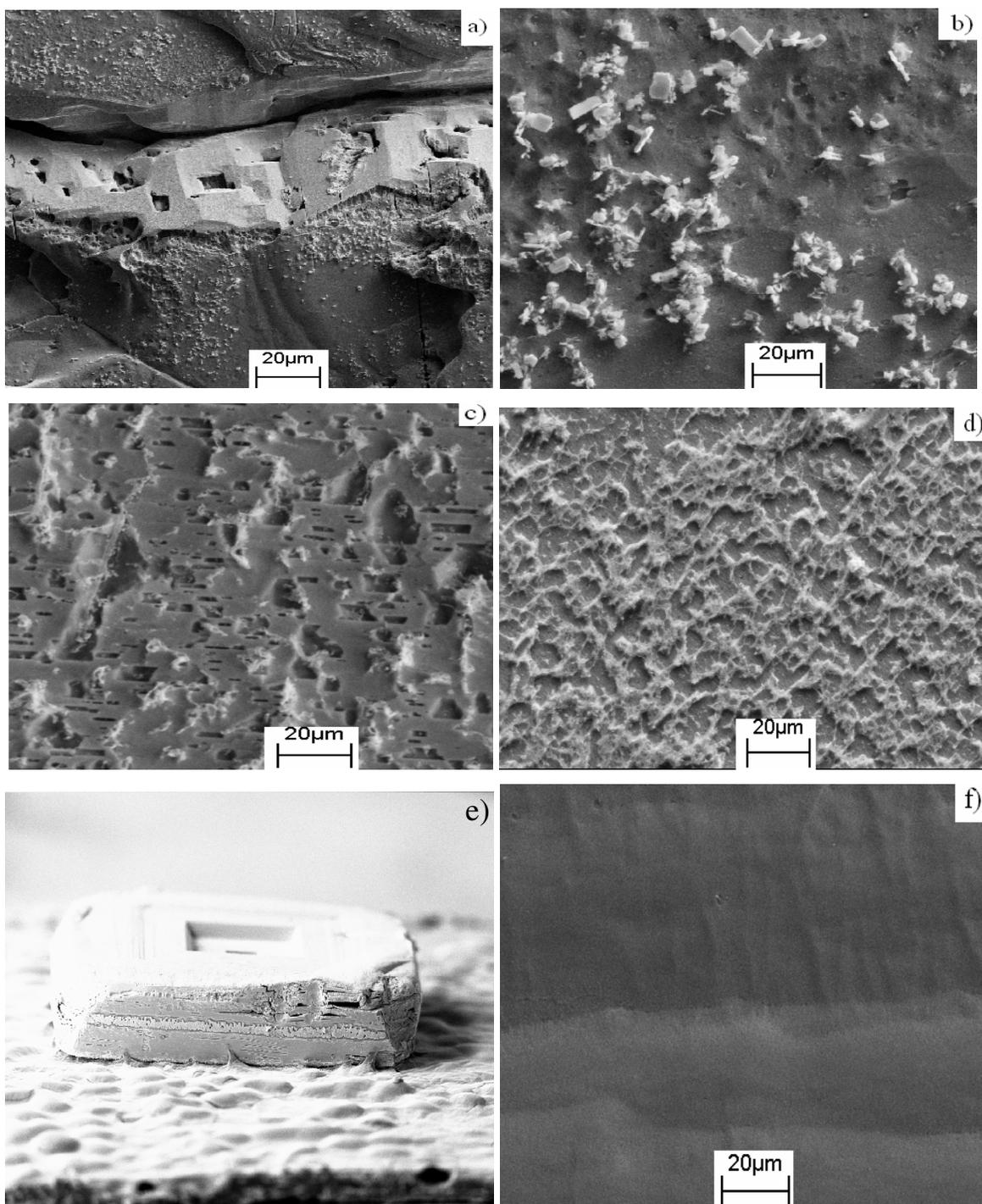


Figura 6.1. *a), b), c) e d)* MEV da superfície dos cristais crescidos com 3,6,8 e 10ml de DMF na temperatura de 80°C, respectivamente, apresentam rugosidades e algumas deformidades . *e)* imagem do cristal crescido com 40°C mostra buracos centrais. *f)* imagem da superfície do cristal crescido com DMF +éter em temperatura ambiente, superfícies lisas e homogêneas.

Os cristais das quatro primeiras imagens não apresentam melhoras na superfície quando se altera a concentração de DMF. Todas as imagens mostram superfícies bastante rugosas, com irregularidades e alguns *clusters* na superfície. Os cristais crescidos nas temperaturas de 40 e 60°C apresentam um buraco centrado que diminui de tamanho conforme se aprofunda no cristal (em alguns casos o buraco atravessa). Nas temperaturas de 80 e 100°C, não foram observados em nenhum momento o aparecimento desses buracos nos cristais. Todos os cristais evaporados nas condições da tabela 3.2 apresentaram um formato quadrado ou retangular (como observado na Fig. 6.1 e), com dimensões em torno de 3,0 x 3,1mm por 0,8mm \pm 0,05mm de espessura.

A imagem da superfície desse cristal crescido com 3 ml de DMF, 50ml de éter e mais 1,4g de HgI₂ é apresentada na Fig. 6.1 f), onde pode-se observar um superfície sem defeitos, rugosidades ou sujeira. Contudo os tamanhos dos cristais são menores (em torno de 1.7 x 1.3mm e espessura de 0.5 mm \pm 0,05mm) que os crescidos na estufa. As dimensões dos cristais são maiores do que as apresentadas por outros colaboradores que utilizam o mesmo método de crescimento, mas usam solventes como etanol e água [13,40,41].

Para facilitar a nomenclatura neste trabalho, serão chamados de DMF-puro os cristais crescidos na estufa a 80° C e de DMF+éter os cristais crescidos fora da estufa em temperatura ambiente com o éter.

Para as medidas de caracterização estrutural são usados os cristais crescidos com DMF-puro e o cristal DMF+éter. A temperatura de 80°C foi escolhida porque é uma temperatura intermediária entre as usadas e um pouco mais afastada da temperatura de transição estrutural do HgI₂. As temperaturas menores de 60 ou 40 °C não são escolhidas devido ao buraco central apresentado na superfície do cristal.

Os espectros cristalográficos apresentados na Fig.6.2 a), b), c) e d) correspondem aos cristais crescidos com concentrações de 3, 6, 8 e 10ml de DMF, respectivamente. Para o cristal crescido na temperatura ambiente fora da estufa o espectro de difração de raios-X é apresentado na Fig.6.2 e). A Fig. 6.2 f) apresenta os espectros de difração de raios-X do pó e do cristal de HgI₂ retirados do trabalho de Han-Tang Zhou et al^[65] e espectro de outro cristal de HgI₂ obtido do trabalho de Chen-Tsung Shih et al^[66].

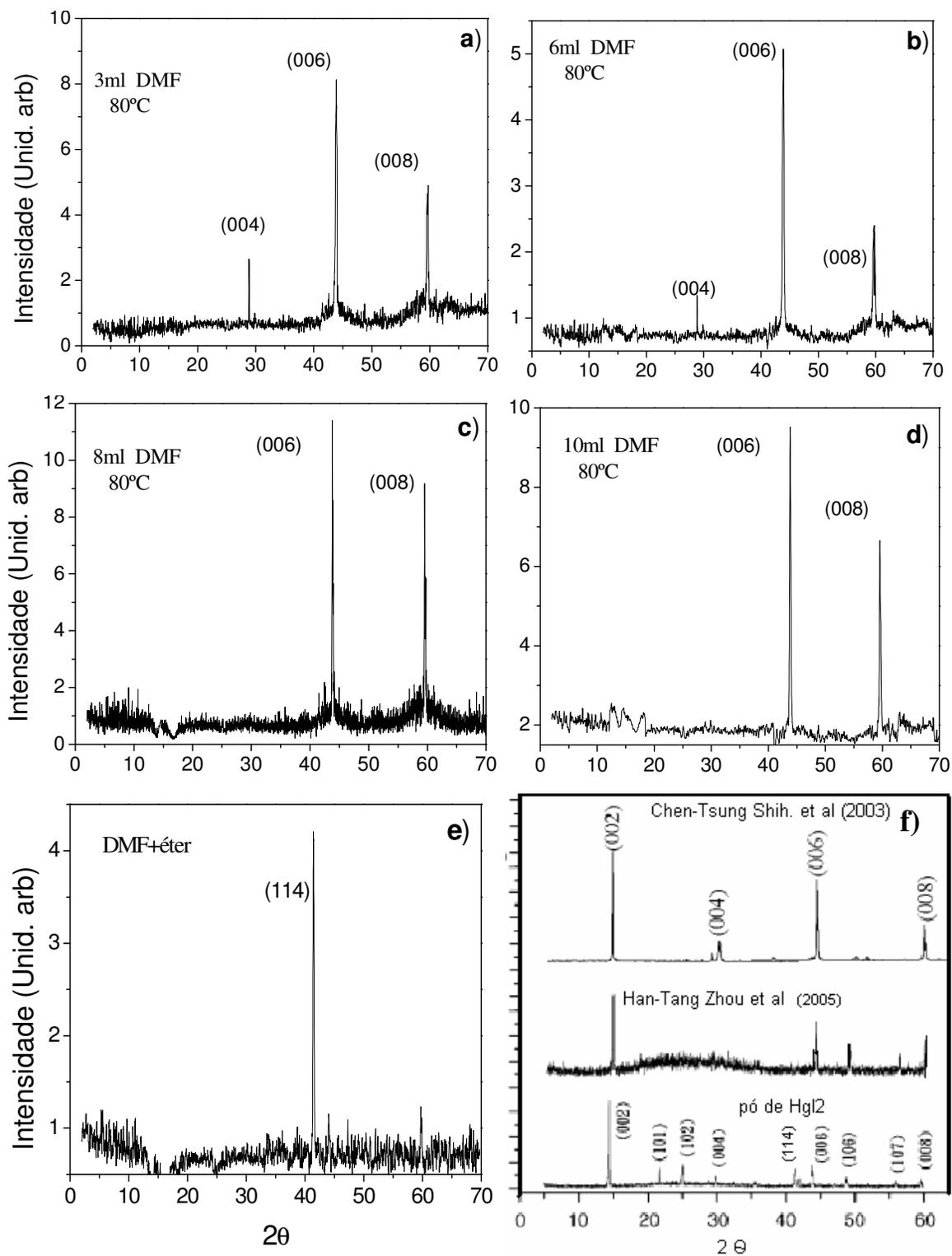


Figura 6.2. **a)**, **b)**, **c)** e **d)** espectros de raio-x para os cristais evaporados a 80°C com 3, 6, 8 e 10 ml de DMF. Orientação preferencial para o plano (006). **e)** Cristal crescido com DMF+éter, único pico preferencial (114). A Fig. 6.2 **f)** apresenta três espectros de difração de raios-X obtidos no trabalho de Han-Tang Zhou et al e Chen-Tsung Shih et al..

Um padrão de difração de raios-X semelhante é observado entre os cristais crescidos com 3 e 6 ml de DMF e entre os cristais crescidos com 8 e 10 ml. Visualizando os espectros em função da concentração de DMF existem ao todo três picos, os quais representam os planos cristalográficos (004), (006) e (008) posicionados em torno de 30; 44; 60° respectivamente. A identificação desses planos correspondente à estrutura do HgI₂ foi obtida com a base de dados da JCPDS referência nº 07-0235 encontrada no próprio difratômetro de raios-X. Todos os cristais apresentam o plano (006) como o de maior intensidade e sua razão com a intensidade do pico (008) possui o menor valor de 1,34 para o cristal 8 ml. Nas concentrações de 8 e 10 ml o plano (004) desaparece deixando apenas dois planos. Esses resultados mostram-se coerentes, uma vez que quanto maior a concentração de DMF mantendo a mesma temperatura haverá um maior tempo de crescimento e conseqüentemente uma melhor organização. Com a mesma explicação pode-se apresentar o motivo da presença de apenas um plano de crescimento para o cristal crescido com DMF+éter (114). A Fig. 6.2 f) apresenta os espectros dos cristal de HgI₂, crescido pela técnica de PVD ^[65] e crescido pela técnica de Bridgman ^[66]. Os cristais de HgI₂ crescidos pela técnica de IES apresentam uma estrutura mais organizada e um plano de crescimento preferencial diferente dos cristais apresentados na Fig. 6.2 f). A taxa de crescimento para os cristais crescido com DMF-puro e DMF+éter são de 0,62mm³/h e de 9,21.10⁻³ mm³/h, respectivamente e são menores que as taxas de crescimento apresentadas na literatura 0,9mm³/h ^[65].

A análise composicional dos cristais é obtida pela EDS. Os cálculos para inferir a proporção dos átomos nos cristais HgI₂ são os mesmos usados nos filmes de PbI₂. Os cálculos indicam para todos os cristais uma razão, entre os átomos de iodo e de mercúrio, maior que a razão esperada para um cristal estequiométrico (I/Hg=2)

Para todos os cristais analisados, uma composição de aproximadamente três átomos de iodo para cada átomo de mercúrio (~HgI₃) é calculada. Esta proporção apresenta um átomo de iodo a mais do que em um material estequiométrico. A falha na proporção estequiometria desses cristais pode ser explicada pela penetração do feixe de raios-X, usada na técnica de EDS, que não consegue penetrar totalmente no cristal e interagindo apenas com poucas camadas atômicas do cristal, onde pode haver uma falta de átomos de mercúrio.

As caracterizações ópticas dos cristais de DMF-puro e DMF+éter foram investigadas através dos experimentos de fotoacústica (EFA) e fotoluminescência (PL). Os resultados obtidos com essas técnicas mostraram a qualidade óptica dos cristais e os valores do *gap* de energia.

Para calcular os espectros de absorção óptica e posteriormente inferir os valores dos *gaps* de energia foi utilizada a técnica de fotoacústica, configurada para medir diretamente o *gap* de energia nas condições contínuas de laser de excitação. Contudo, devido à alta procura pela técnica, somente o cristal com DMF-puro e DMF+éter serão analisados. A Fig. 6.3 mostra os espectros do cristal de HgI_2 crescidos com DMF-puro, para o intervalo de 1,5 a 4,5eV, na presença ou não do laser contínuo de excitação. O espectro do cristal não irradiado mostra o início da absorção óptica na energia de 2,20 eV e o ponto onde acontece o cruzamento com o espectro excitado pelo laser é o valor do *gap* de energia $E_g=2,22\pm 0,01\text{eV}$. Detalhes do cruzamento dos espectros são visualizados dentro da Fig.6.3.

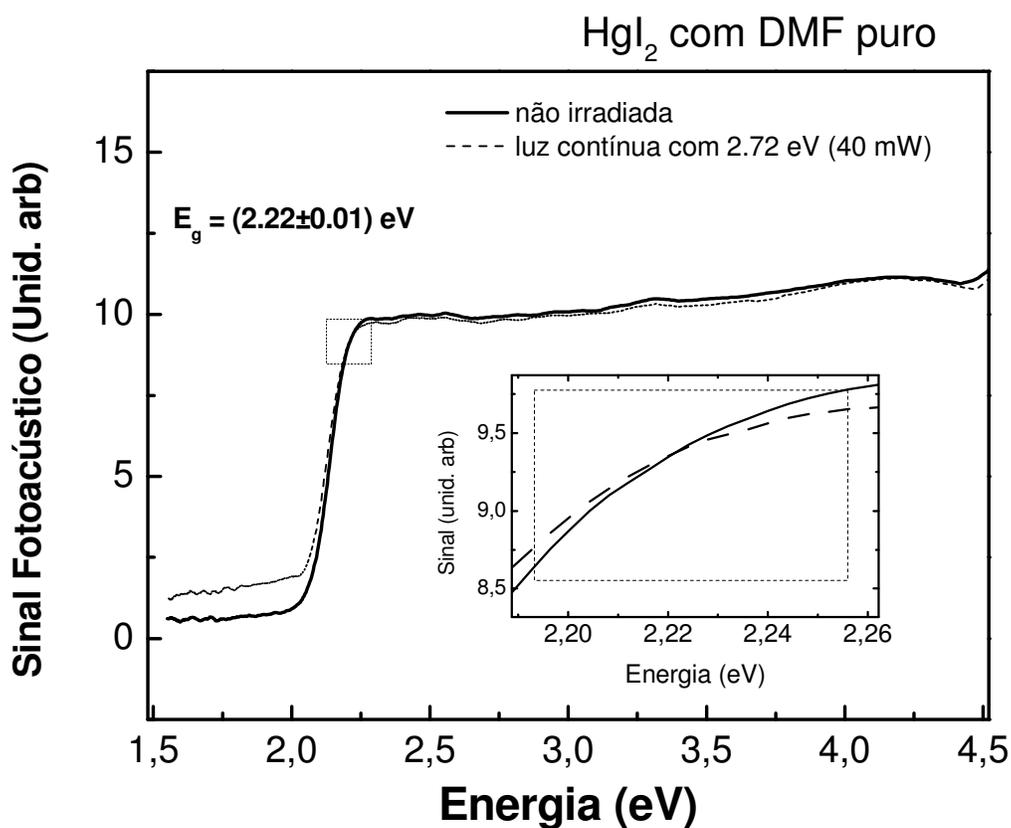


Figura 6.3 Sinal fotoacústico do cristal de HgI_2 crescido com 8ml de DMF-puro a 80°C como função da energia do fóton, com e sem laser de excitação. O ponto onde cruzaram os espectros determina o valor de E_g ($2,22\pm 0,01$) eV.

Na Fig.6.4 o mesmo procedimento e parâmetros usados para o DMF-puro são aplicados para analisar o cristal preparado com DMF+éter. Adotando novamente a região de cruzamento dos espectros irradiado e não irradiado como o valor do *gap* de energia, é encontrado um E_g de 2.15 ± 0.01 eV. Os valores encontrados pela EFA concordam com intervalo de valores de *gaps* de energia (2,13 – 2,31eV) encontrados na literatura ^[67]. O menor valor de *gap* de energia obtido para o cristal crescido com DMF+éter leva a crer que a estrutura desse cristal é pior e que contém mais defeitos do que o cristal crescido com DMF-puro. Isso possivelmente diminuiria o *gap* de energia.

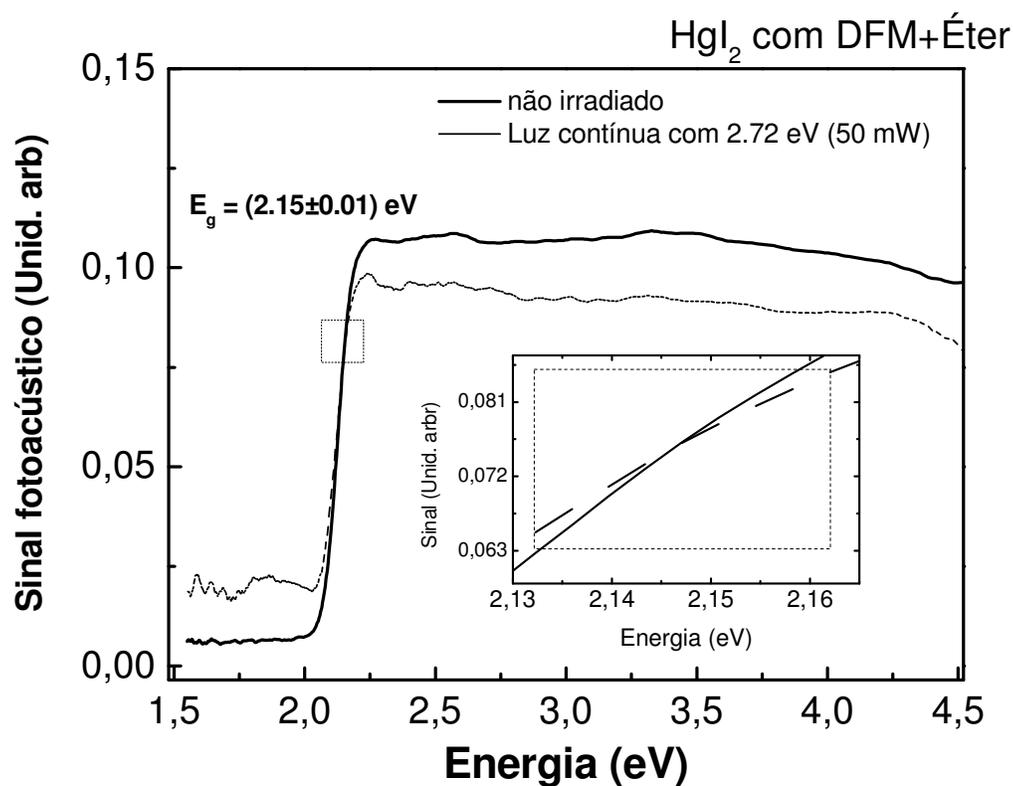


Figura 6.4 Sinal fotoacústico do cristal de HgI_2 crescido com DMF+éter como função da energia do fóton, com e sem laser de excitação. O ponto onde cruza os espectros determina o valor de E_g que para esse cristal é $2,15 \pm 0,01$ eV.

A qualidade óptica dos cristais crescidos com DMF-puro mais DMF+éter foram inferidas pelos espectros de fotoluminescência, nos quais são observadas as localizações dos defeitos dentro do *gap*. Os espectros mostrados na Fig.6.5 são obtidos com os cristais na temperatura de 15K, com um laser de excitação de energia de 3,8 eV e no intervalo do entre 1,6 a 3,1 eV. Medidas de PL em temperatura ambiente são também realizadas, mas não apresentaram resultados satisfatórios, pois não é possível distinguir a luminescência dos estados localizados.

Para ambos os cristais são observados três principais bandas de luminescência, cujos centros das energias estão em 2,3; 2,19 e em torno de 1,95 eV. Respectivamente, essas bandas são chamadas de banda I, banda II e obviamente banda III. A banda I representa a relaxação radioativa dos excitons livres, presentes nos estados da banda de condução, com os estados disponíveis na banda de valência^[68,69]. A banda II é a recombinação radioativa dos excitons ligados aos níveis doadores rasos com os níveis aceitadores rasos criados pelas impurezas e defeitos na estrutura. A última banda, com menor energia, aparece devido às recombinações de pares elétrons-buraco nos níveis profundos localizados mais no centro do *gap* de energia.

A banda I apresenta a maior intensidade dos espectros, isto indica que o processo dominante é a emissão pela recombinação dos excitons livres. Este resultado mostra que para baixas temperaturas, existem as recombinações entre os defeitos rasos e profundos (banda II e III), mas esses não são predominantes. Conforme aumenta a temperatura, próxima de ambiente, essas recombinações ganham maior preferência, aumentando a intensidade da banda II e III, de tal modo que as bandas se misturam impossibilitando suas identificações.

A largura completa na metade da altura (full width at half maximum, FWHM) para o pico principal de luminescência (banda I) são respectivamente de 30m eV e 50m eV, para os cristais com DMF-puro e DMF+éter. Com a FWHM é possível qualitativamente estimar os estados de energia criados dentro do *gap*, pois quanto maior os valores da FWHM mais estados estão presentes dentro do *gap* de energia.

A razão da intensidade entre a banda I e banda II para o cristal crescido com DMF-puro é 280 e para o cristal crescido com DMF+éter a razão é de 120. Isso mostra que o cristal com pior qualidade óptica, o qual apresenta mais quantidade de defeitos localizados

próximo ao meio do *gap* de energia, é o cristal crescido com DMF+éter. Esses resultados confirmam que o cristal DMF+éter apresenta um menor valor de *gap* de energia devido a maior quantidade de defeitos presentes na estrutura do cristal.

O pico de luminescência de menor intensidade (bandaIII) muda o centro de 1,9 eV do cristal crescido com DMF-puro para 2,1 eV no crescido com DMF+éter. Esse efeito pode ser explicado pela diferença entre os estados localizados de energia profundos dentro do *gap* de energia.

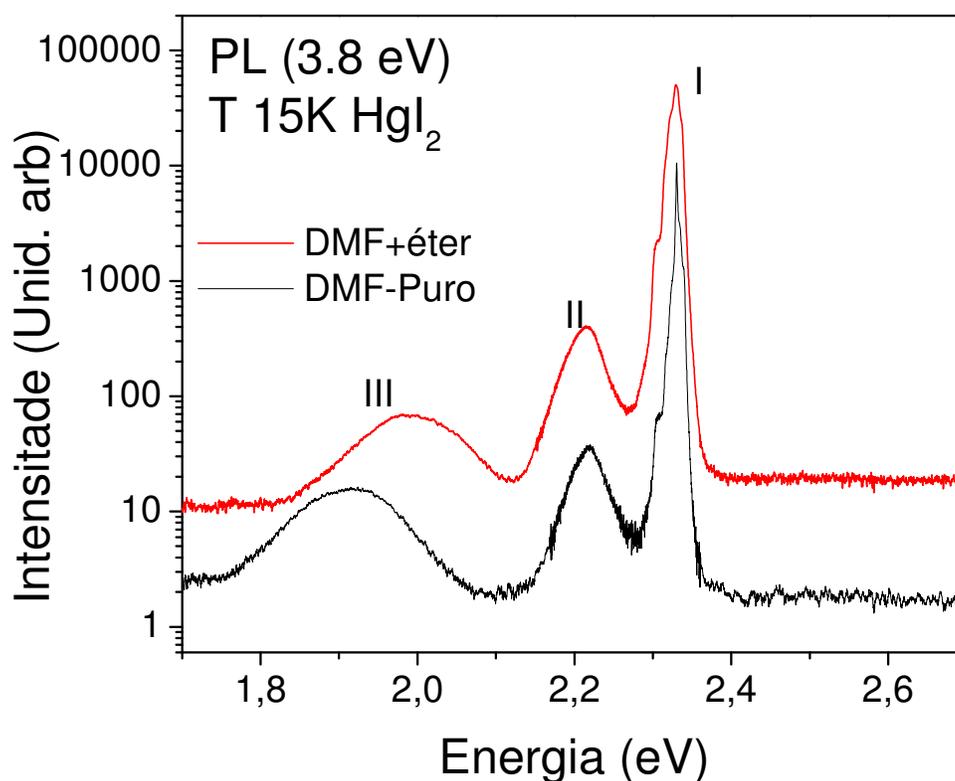


Figura 6.5 .Espectro de PL para os cristais crescidos com DMF e DMF+éter na temperatura de 15K, com um laser de excitação de 3.8 eV. O cristal com qualidade óptica um pouco melhor é o com DMF puro.

Para finalizar serão apresentadas as medidas de fotocondutividade dos cristais crescidos com DMF-puro e com DMF+éter. As exposições dos cristais aos raios-X são feitas na faixa de energia de diagnóstico, sempre mantendo o mesmo arranjo experimental usados nos filmes de PbI_2 .

A primeira análise da fotocondutividade é realizada para calcular a sensibilidade dos cristais através da relação da densidade de corrente (sinal elétrico) no escuro e sob

exposição a 430 mR. A tensão de pico usada no tubo de raios-X é de 30 kVp e o campo elétrico nos contatos do cristal variou entre 0 a 266 V/cm. Os resultados das densidades de corrente *versus* o campo elétrico aplicado, para ambos os cristais, são apresentados na Fig. 6.6. O comportamento da densidade de corrente é linear para ambos os cristais e as resistividades dos mesmos, foram obtidas a partir dessas curvas e apresentaram valores muito menores que a resistividade de $10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}$ presente no *bulk* de HgI_2 ^[11,13]. Para o cristal crescido com DMF-puro a resistividade no escuro é de $7,72 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ e para o cristal com DMF+éter é de $8,85 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ também no escuro. Isso confirma os resultados de PL que mostram que cristal crescido com DMF+éter possui mais defeitos na rede cristalina.

A razão entre as densidades de corrente quando irradiado e no escuro é de um fator 25 para os cristais crescidos com DMF-puro e aproximadamente 16 para o cristal com DMF+éter. Pode-se inferir que estes valores da razão das densidades de correntes para os cristais de HgI_2 estão na mesma ordem quando são comparados com o valor da razão de 26, reportado na literatura para o PbI_2 . Essa alta capacidade de diferenciar a densidade de corrente irradiada, com os fótons de raios -X, da densidade de corrente no escuro é devido ao alto coeficiente de absorção, que não foi possível estimar nesse trabalho, mas sabe-se que deve ter um valor alto, pois permite uma atenuação acima de 95% dos fótons incidentes na área do cristal. Isso é fato, uma vez que para os filmes de HgI_2 ocorre uma atenuação de 95% dos fótons para energias de 40kVp na espessura de $500 \mu\text{m}$ ^[63,65].

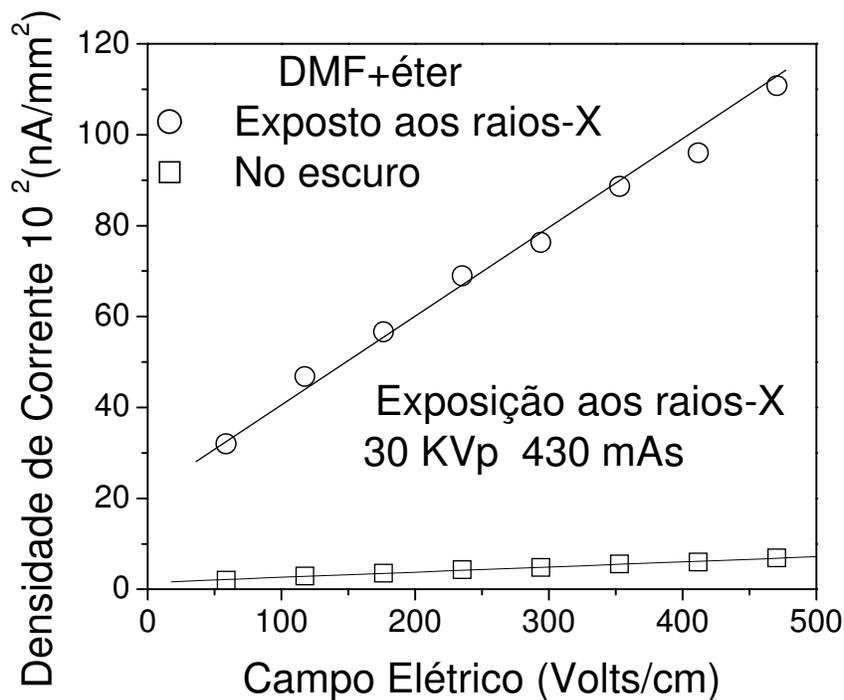
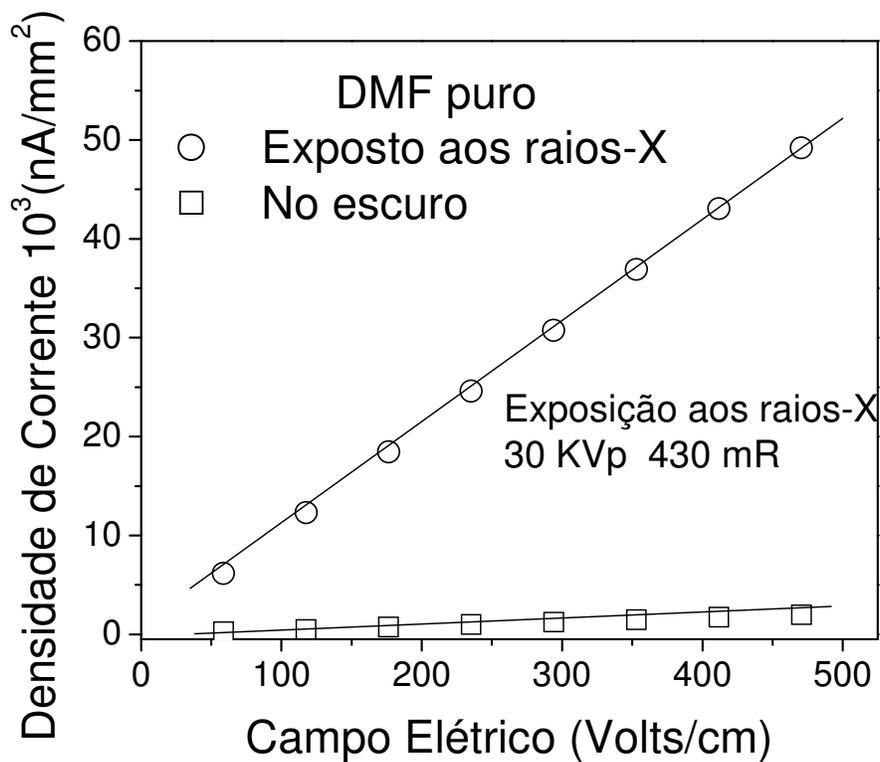


Figura 6.6. Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nos terminais nos cristais crescidos com DMF e DMF+éter. As curvas lineares são nas condições de escuro e irradiadas com raio-X de energia efetiva de 14 KeV e com exposição de 430mR.

A corrente de escuro para qualquer campo elétrico aplicado é constante em função do tempo, isso é uma característica desejável nos detectores, pois mesmo se a corrente tiver um valor alto é possível calibrar esse valor como sendo o *back ground* de corrente.

A caracterização da resposta do dispositivo em função da tensão aplicada nos terminais dos cristais é realizada com uma exposição aos raios-X que variou de 79 mR até aproximadamente 948 mR na energia de 30kVp para ambas as amostras. As densidades de corrente em função da exposição aos raios-X, para o campo elétrico de 64, 161 e 258 volts/cm são apresentadas a seguir na Fig. 6.7. Os resultados para os dois cristais apresentam uma boa linearidade para todos os valores de campo elétrico e de exposições. Para o cristal com DMF-puro e para o cristal com DMF+éter a sensibilidade obtida é respectivamente, de $25\mu\text{A}/\text{mRmm}^2$ e de $0,4\mu\text{A}/\text{mRmm}^2$. Essa diferença entre as sensibilidades deve-se ao transporte de cargas menos eficiente no cristal com DMF+éter, pois possibilita uma maior recombinação dos portadores devido a maior presença de impurezas. Na literatura a sensibilidade é obtida em termos de fluência de cargas por exposição, por exemplo, para um cristais de HgI_2 ^[63,65] exposto a 65kVp a sensibilidade é de $76\mu\text{C}/\text{Rcm}^2$. Considerando um tempo estimado de aproximadamente 10ms de exposição com 30kVp, para o cristal com DMF-puro, é encontrada a sensibilidade de $25\mu\text{C}/\text{Rcm}^2$, cujo valor está na ordem do obtido na literatura ^[63,65].

Um aumento no valor da densidade de corrente é observado com o campo elétrico aplicado, esse aumento é devido a maior atração dos portadores de cargas pelo campo elétrico que aumenta a mobilidade e diminui a recombinação. Não é observada nenhuma saturação na densidade de corrente, como foi registrado para os filmes de PbI_2 , pois os cristais são bastante espessos para atenuar os fótons e formar pares de cargas proporcionais à exposição.

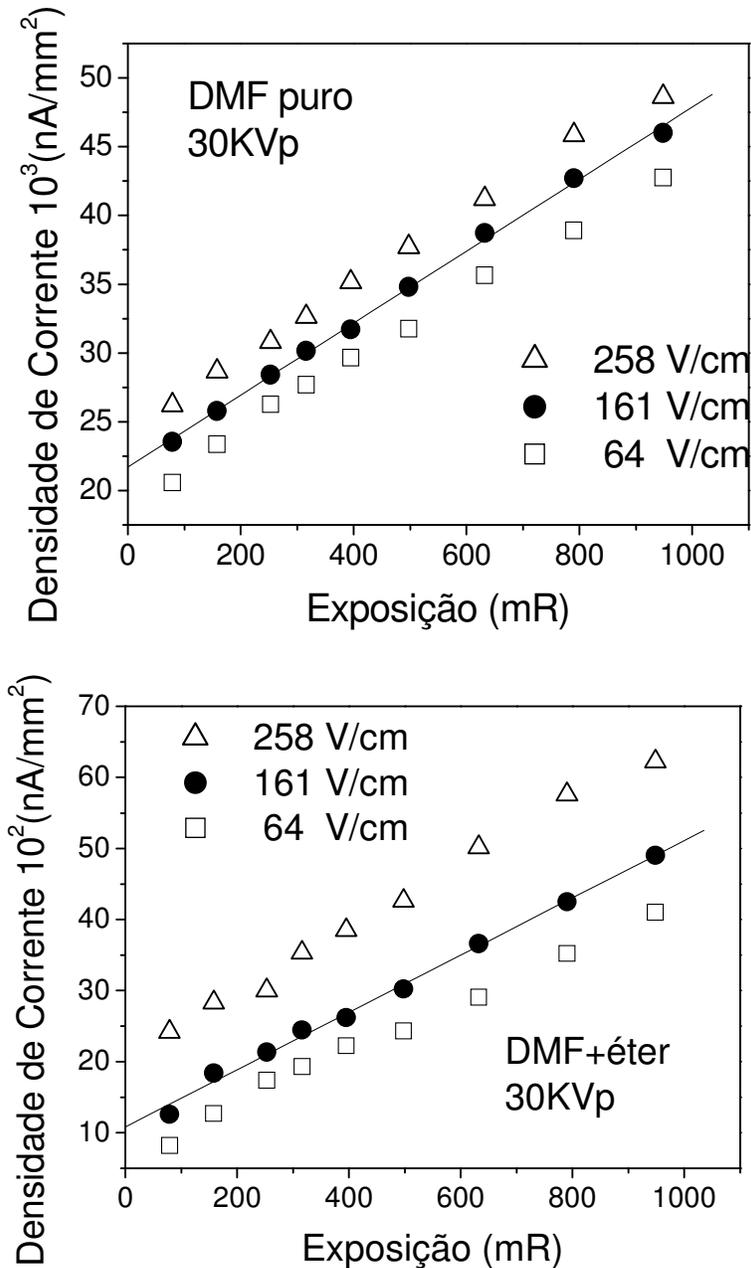


Figura 6.7. Densidade de corrente em função da exposição para diferentes campos elétricos aplicados nos terminais dos cristais crescidos com DMF puro e com DMF+éter. As curvas permanecem lineares em toda a região de exposição.

Para finalizar as medidas de fotocorrente é realizado o estudo da dependência da densidade de corrente, para os cristais crescidos com DMF-puro e crescidos com DMF+éter, variando as tensões no tubo de raios-X. A Fig. 6.8 apresenta as densidades de corrente para o intervalo de exposição de 79 até 1264 mR, quando uma tensão nos contatos

dos cristais é estabelecida em 161 V/cm. As tensões no tubo de raios-X são de 22, 25 e 30kVp.

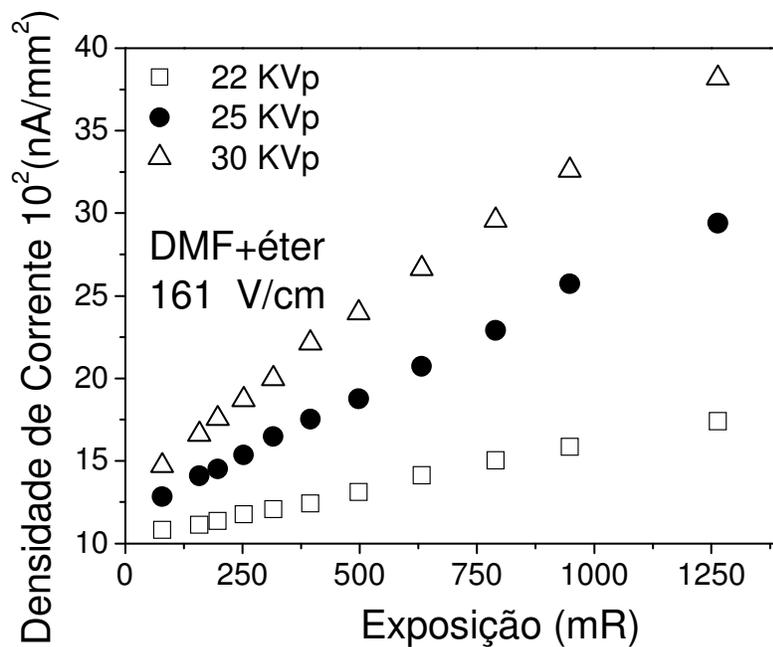
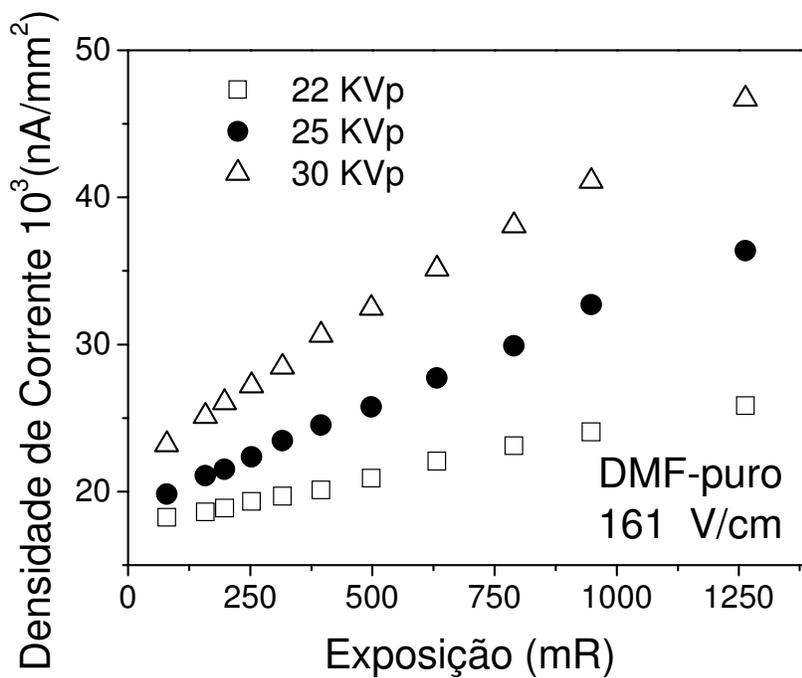


Figura 6.8. Densidade de corrente em função da exposição para diferentes tensões do tubo de raios-X, mantendo um campo elétrico de 161V/cm no cristais com DMF puro e com DMF+éter. As curvas permanecem lineares em toda a região de exposição.

Um comportamento linear é observado para todos os campos elétricos usados no tubo de raios-X. Um aumento na inclinação é observado para nos dois cristais, alterando a sensibilidade de $6\mu\text{A/mRmm}^2$ para $21\mu\text{A/mRmm}^2$ nos cristais com DMF-puro e de $0,05\mu\text{A/mRmm}^2$ para $0,3\mu\text{A/mRmm}^2$ para os cristal com DMF+éter. Com o aumento da kVp, no tubo de raios-X, o feixe de fótons fica com um maior poder de penetração, aumentando a distribuição de energia dentro nos cristais e eventualmente gerando uma quantidade maior de pares elétron–buraco. Isso explicaria o aumento da sensibilidade em função da energia dos fótons, se considerar que a foto-atenuação (95 % absorção dos fótons para a energia de $40\text{kVp}^{[63]}$) não seja significativamente alterada neste intervalo de energia utilizada para irradiar os cristais.

Os resultados apresentados nesse capítulo 6 são referentes aos cristais de HgI_2 obtidos com a técnica de evaporação isotérmica de solvente dissolvidos no solvente orgânico DMF. A tabela 6.1 apresenta um resumo dos resultados obtidos dos cristais de HgI_2 .

Tabela 6.1. Resultados obtidos das caracterizações com os cristais de HgI_2 crescidos com DMF-puro e DMF+éter.

	DMF-puro	DMF+éter
Composição	1,4g de PbI_2 +8ml de DMF Temperatura 80°C	1,4g de PbI_2 +3ml de DMF+ 50ml de éter. Temperatura 80°C
Taxa de crescimento	$0,62\text{mm}^3/\text{h}$	$6,21 \cdot 10^{-3} \text{mm}^3/\text{h}$
Dimensões	3,0 x 3,1x 0,8 mm	1,7 x 1,3x 0,5 mm
% dos átomos	HgI_3	HgI_3
Gap de energia	2,2 eV	2,15eV
Resistividade	$7,7 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$	$8,8 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$
Razão das densidade de correntes	25	16
Sensibilidade a 30kVp com 161 V/cm	$25\mu\text{A/mRmm}^2$	$0,4\mu\text{A/mRmm}^2$

A tabela 6.1 mostra que o cristal que apresenta a maior resistividade, maior *gap* de energia, maior razão entre as densidades de corrente irradiadas aos raios-X e no escuro e melhor sensibilidade é o cristal crescido com DMF-puro. Contudo, para esses cristais é verificada através das imagens de MEV uma superfície mais rugosa e menos homogênea do que para os cristais crescidos com DMF+éter, o que talvez atrapalhasse a interface com os contatos elétricos. Como proposta para trabalhos futuros: a investigação de cristais crescidos nas outras condições de crescimento, o controle melhor nas condições de crescimento (temperatura, taxa de crescimento), melhorar a interface entre o contato elétrico e o cristal.

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas finais

O trabalho apresenta a produção de filmes finos de iodeto de chumbo e de cristais de iodeto de mercúrio, juntamente com a caracterização das propriedades estruturais, morfológicas, composicionais, ópticas, elétricas e de foto-deteccção de raios-X na faixa de energia de diagnóstico mamográfico (20-45kVp).

Duas técnicas distintas são usadas no trabalho para produzir as amostras. A técnica de evaporação térmica foi utilizada para a deposição dos filmes finos de iodeto de chumbo, sendo que esta técnica foi desenvolvida e construída dentro da própria instituição (DFM/FFCLRP-USP/RP) com um custo financeiro bem menor que o necessário para adquirir uma evaporadora térmica comercial. O crescimento dos cristais de iodeto de mercúrio foi realizado através da técnica de evaporação isotérmica de solvente usando pela primeira vez o solvente orgânico DMF. Essa técnica é bastante prática e com baixo custo de produção quando comparada com a técnica de Bridgman.

Os filmes de iodeto de chumbo foram depositados nas alturas de 5, 10 e 15 cm e suas propriedades foram investigadas usando as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de dispersão de energia, espectroscopia UV-VIS, transporte elétrico em função da temperatura e de foto-deteccção com raios-X nas energias de 22 até 30kVp.

Dos resultados obtidos foi verificado que o melhor filme, produzido pela evaporadora térmica é o depositado na altura de 5 cm. Este filme apresenta características melhores que os outros filmes depositados nas demais alturas, como: melhor distribuição

do recobrimento do substrato com 85% de preenchimento, maior resistividade na ordem de $26.10^8 \Omega.cm$, melhor composição do filme com $PbI_{2,5}$, maior *gap* de energia de 2,39 eV e maior energia de ativação de 1,1 eV. A determinação destes valores indica que o filme depositado a 5cm tem a melhor qualidade óptica, apresentando menores quantidade de estados de energia dentro do *gap* de energia, criados pelas dopagem não intencional e defeitos estruturais.

O estudo da foto detecção para o filme a 5cm mostra que a razão entre a densidade de corrente quando irradiadas com 430mR e 30kVp de tensão no tubo e a densidade de corrente no escuro é de 1,53 e para a eficiência na conversão de exposição para fluência de corrente foi obtido um valor de $3,65nA/Rmm^2$. Esses dois resultados foram fortemente influenciados pela combinação da morfologia folicular dos filmes com a configuração coplanar utilizada, os quais dificultam o transporte das cargas e a coleta das mesmas.

As qualidades dos filmes de iodeto de chumbo apresentadas neste trabalho podem ser melhoradas de modo geral, ajustando o processo de crescimento. Para tal, pode-se propor:

i) Melhorar a qualidade do pó de PbI_2 , por exemplo, usando a técnica de refinamento zonal^[13].

ii) Crescer os filmes com temperatura controlada e acima da ambiente juntamente com a redução da taxa de deposição. Modificando assim, a morfologia e os tamanhos de grãos.

iii) Obter um melhor vácuo dentro da câmara de evaporação antes do processo de crescimento. Isso diminuiria a concentração da dopagem não intencional no filme, melhorando a resistividade e reduzindo as armadilhas dentro do *gap*.

Para todos os cristais de iodeto de mercúrio foram usadas as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, e espectroscopia de dispersão de energia para inferir as propriedade dos mesmos. Mas as técnicas de espectroscopia fotoacústica, fotoluminescência e de fotocondutividade com raios-X nas energias de 22 até 30kVp foram utilizadas apenas para determinar as propriedades dos cristais crescidos com 1,4g de HgI_2 , 8 ml de DMF na temperatura de 80°C (DMF-puro) e para os cristais crescidos com DMF junto com o éter, fora da estufa em temperatura ambiente (DMF+éter).

Dos resultados obtidos foi verificado que o cristal que apresenta as melhores propriedades ópticas e elétricas é o cristal crescido DMF-puro, quando comparado com o crescido com DMF+éter. O cristal crescido com DMF-puro apresenta uma maior resistividade na ordem de $7,7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, um maior *gap* de energia de 2,22 eV, uma maior razão entre a densidade de corrente quando irradiadas com 430mR e 30kVp de tensão no tubo e a densidade de corrente no escuro de 25 e uma maior eficiência na conversão exposição para fluência de corrente da ordem de $3,65 \mu\text{A/Rmm}^2$.

As qualidades desses cristais podem ser melhoradas de modo geral controlando processo de crescimento com:

- i) A qualidade do pó de HgI_2
- ii) O controle das condições de crescimento (temperatura, taxa de crescimento)
- iii) A interface entre o contato elétrico e o cristal.

Futuros trabalhos devem investigar:

- i) A deposição de filmes de PbI_2 com controle de temperatura e menor distância de deposição que 5 cm. Além disso, filmes de HgI_2 devem ser produzidos com a evaporadora térmica.
- ii) A otimização dos filmes e dos cristais para no uso em imagem médicas e detectores de radiação, com melhoria de suas propriedades elétricas.
- iii) O estudo em outras faixas de energias de raios-X tanto dos cristais quanto dos filmes.

Capítulo 8

Anexo A

Após a construção e caracterização da evaporadora térmica foram realizados experimentos de deposição, usando o semicondutor óxido de zinco (ZnO), para verificar a qualidade dos filmes depositados pela evaporadora térmica construída neste trabalho. O principal objetivo dessa caracterização usando os filmes de ZnO são para fins comparativos com os resultados reportados na literatura. Foi decidido utilizar o ZnO devido as suas diversas finalidades tecnológicas, estava disponível no laboratório e foi usado no estudo da tese do aluno Pablo Diniz^[70].

O ZnO é um importante semicondutor usado em muitas aplicações, como exemplos pode-se citar os: emissores de luz azul e membranas sensíveis para transistores de gate estendido para a detecção de pH. No trabalho é investigada a influência das alturas de deposições e das temperaturas de oxidação sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes. Difração de raios X, microscopia eletrônica varredura e espectros ópticos de absorção foram utilizadas para determinar as propriedades dos filmes de ZnO. Uma aplicação do filme de ZnO depositado a 5 cm de altura, como sensor de pH, foi testada nos pHs de 4, 7, 10, 12.

O método de produção do filme fino de ZnO consistiu em duas etapas. Na primeira etapa, pó de Zn é evaporado e depositado na superfície do substrato de vidro ou silício, formando um filme de Zn. O pó de Zn (LABSYNTH Ltda 97,0%) foi evaporado no tempo de vinte minutos, com uma pressão dentro da câmara de $9,5 \times 10^{-6}$ mbar, mantendo a corrente elétrica fixa de 60A. Os substratos à temperatura ambiente foram fixados nas alturas de 5, 10 e 15 cm distantes da barca de tungstênio. Após esse procedimento, os filmes de Zn foram sucessivamente transferidos para forno térmico (LINDBERG / AZUL)

para oxidação. A oxidação térmica é realizada nas temperaturas de 300, 400 e 500 ° C com o fluxo de oxigênio 2 L / mim durante 2 horas.

A Fig. A.1 apresenta os espectros de RDX para os filmes de ZnO oxidados. O espectro de difração de raios-X **a)** é do filme Zn e revela uma estrutura policristalina hexagonal ^[71]. **b), c), d), e)** e **f)** são os espectros dos filmes de ZnO tratados termicamente nas temperaturas de 300, 400 e 500°C em diferentes alturas. Para o filme de ZnO três picos principais são observados nos espectros em 31,70, 34,32 e 36,20 °, os quais correspondem aos planos de crescimento (100), (002), (101) da estrutura hexagonal do ZnO.

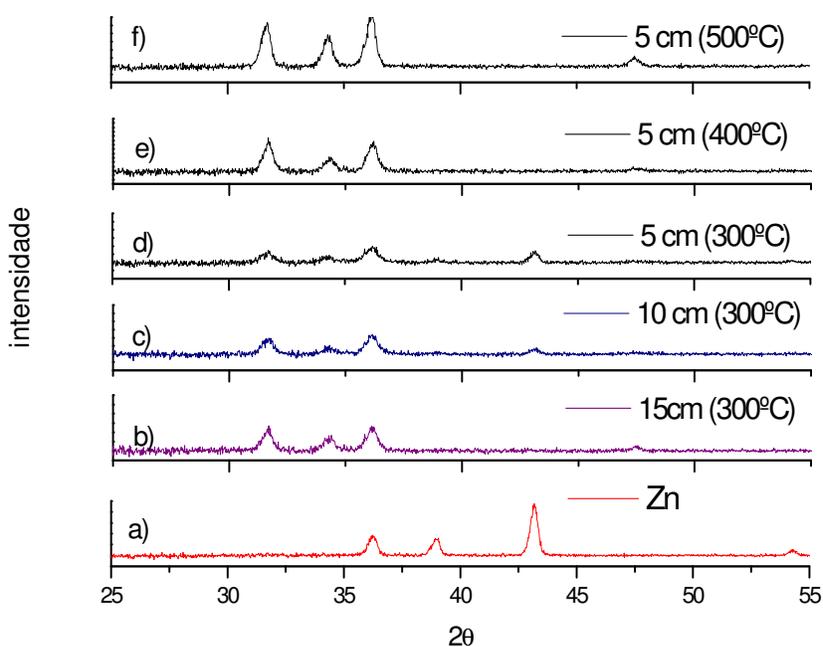


Figura A.1. **a)** Filme de Zn puro **b), c)** e **d)** filmes de Zn depositados na altura de 15, 10 e 5cm respectivamente com tratamento térmico na temperatura de 300°C. **d), e)** e **f)** são filmes de Zn depositados na altura de 5cm com tratamento térmico na temperatura de 300, 400 e 500°C.

Os filmes depositados na altura entre 5 e 10 cm, Fig. A.1 **c)** e **d)**, tratados termicamente na temperatura de 300°C mostra uma mistura dos picos difração do Zn e ZnO, indicando uma oxidação parcial do filme de Zn. Quando à distância de deposição é maior que 10 cm, para a temperatura de 300°C, é observado que o Zn é completamente oxidado em ZnO, Fig. A.1 **b)**. Isso ocorre, porque com o aumento da espessura do filme de Zn, devido a menor altura de evaporação, torna-se mais difícil à difusão do oxigênio através do filme de Zn e para a oxidação completa, seria necessário aumentar o tempo de oxidação.

Através da Fig. A1 e) e f) pode-se observar que acima da temperatura de 400 °C existe uma completa oxidação do Zn independente da altura de deposição. Trabalhos reportados nas literaturas [72] mostram que a taxa de oxidação e da difusão de oxigênio através de uma espessura de Zn aumenta com a temperatura, o que explica o fato de existir uma completa oxidação do filme de Zn acima de 400°C.

Como o aumento do tratamento térmico, os picos se tornam mais finos e intensos. Foi também observada uma mudança para ângulos menor, indicando que o tamanho do grau está aumentando com a temperatura. Para avaliar a dimensão média de grãos foi usada a fórmula Scherrer. Os valores calculados estão na ordem de 17, 20 e 29nm para amostras tratadas a 300, 400 e 500° C.

Com as imagens laterais dos filmes de Zn obtidas pela MEV foi possível avaliar as espessuras dos filmes, onde foi verificado que a espessura diminui de 40 a 10 µm com o aumento da distância de evaporação. Fig. A.2, apresenta as imagens das superfícies morfológicas do filme de Zn e ZnO sobre substratos de vidro. O Zn filme depositado a 5 cm de distância é composto de estruturas no formato de pétalas, com tamanho ~ 200 nm, as quais cobrem o substrato com uma certa uniformidade, Fig.A.2 a). O formato da morfologia do Zn, obtido pela evaporadora, é semelhante aos encontrados por técnicas de evaporação em condições semelhantes de deposição [70, 73]. Após o tratamento térmico a oxidação modifica significativamente a morfologia dos filmes.

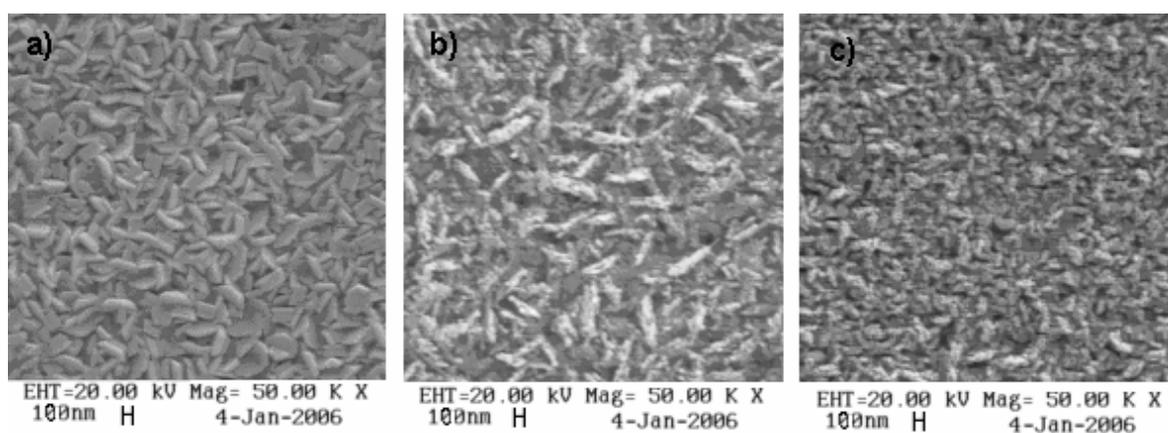


Figura A.2. a) Morfologia superficial do filme de Zn depositado sobre substrato de vidro na altura de 5 cm. b) e c) Imagens dos filmes de ZnO depositado em 5 e 10cm, respectivamente, tratados termicamente a 500 °C.

A superfície do filme depositado, a 5 cm de distância e tratado a 500° C são compostos por muitos *clusters* (~ 400 nm) sem direção preferencial. Aumentando a altura de deposição para 10 cm e mantendo o mesmo tratamento térmico, outra microestrutura é observada, onde os *clusters* diminuem de tamanho (~entre 100 a 200nm) e se ligam gerando uma superfície menos rugosa. Esses comportamentos são também encontrados nas imagens de MEV em filmes de Zn e ZnO reportadas em outros trabalhos [71,73].

Os espectros de absorção óptica dos filmes de ZnO, no intervalo de 330-420 nm são apresentados na Fig.A.3. Os *gap* de energias foram estimados através do espectro de absorção e possuem um valor aproximado de 3,27 eV, ligeiramente inferior ao *gap* de energia do material intrínseco [71,74]. Para os filmes tratados a 400 e 500°C a transmissão óptica é maior que 78% na região da luz visível. Para o filme depositado a 5cm e tratamento térmico a 300°C, ainda existe uma mistura de Zn com ZnO, produzindo uma redução na transmissão óptica de 66%.

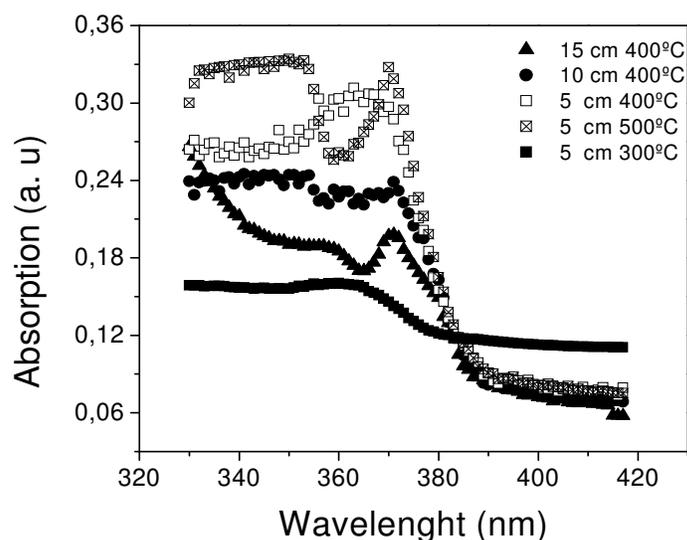


Figura A.3. Espectros da absorção óptica dos filmes de ZnO depositados nas alturas de 5,10 e15cm e tratados termicamente.

Devido sua maior espessura, o filme de ZnO depositado a 5cm de altura foi submetido como membrana para o *gate* estendido do transistor de efeito de campo (EGFET) para detectar diferentes pHs. O dispositivo é separado em duas partes. A parte sensível é depositada no substrato de Al (com superfície na ordem de 0,5 cm²), na altura de

5cm, tratados termicamente a 500°C até completa oxidação. A outra parte é o CI comercial D4007UB MOSFET. A combinação dos processos tem grande potencial nas aplicações como pH e bio-sensores [70]. A Fig. A.4 mostra a resposta do sensor na região de saturação, quando inserida em soluções com pH de 4, 7, 10 e 12.

A corrente fonte dreno aumenta linearmente quando o filme de ZnO entra em contato com o pH mais ácidos, isso se deve porque mais íons H^+ se ligam a membrana de ZnO [70], elevando seu potencial elétrico. Para um fixo $V_{ds} = 4$ volts a corrente diminui linearmente com o pH e a inclinação é apresentada na figura inserida na Fig. A.4 e possui um valor de 0,0415 mA / pH, do qual pode-se inferir uma sensibilidade menor que os demais sensores já estabelecidos na literatura [70,75].

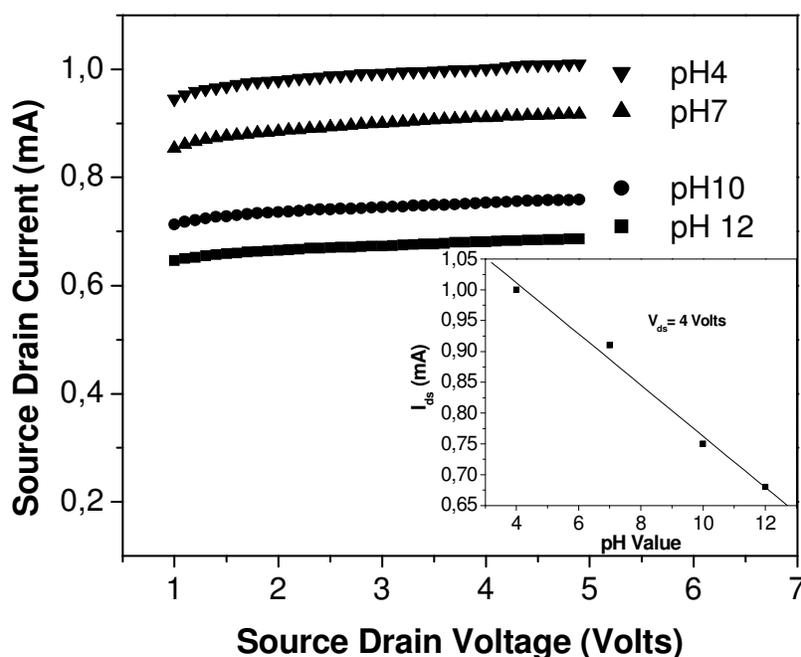


Figura A.4. Sinal da corrente fonte dreno em função da tensão fonte dreno para os pHs de 4, 7, 10 e 12. Dentro está a linearidade da corrente em função do pH obtida para uma tensão de 4 volts, localizada na região saturada

Em geral as qualidades estruturais, ópticas e morfológicas para os filmes obtidos através da evaporadora estão bem relacionadas com as dos outros filmes encontrados na literatura. Mostrando que a evaporadora desenvolvida está apta para depositar o semicondutor escolhido nesse trabalho.

Referências

- [1] A.M.F. Caldeira, A. de Almeida et. al. *Applied Radiation and Isotope.*, 65, 5, (2007), pg. 605-609.
- [2] M. Schieber, N. Zamoshchik, O. Khakhan and A. Zuck. *Journal of Crystal Growth. In press* (2008).
- [3] Ana Lia Noguera et. al. *Journal of Crystal Growth. In Press, Corrected Proof.* (2008).
- [4] P.C. Montgomery, A. Benatmane, E. Fogarassy, J. P. Ponpon. *Materials Science and Engineering. B.* 91, 79, (2002).
- [5] K.S. Shah, et. al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* 458, 140, (2001).
- [6] Charles Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido.* Segunda edição, ed. Granabara Dois S.A, (1978).
- [7] S. Maiti, B. Ghosh et al. *Materials Chemistry and Physics.* 109, (2008), pg. 169–173
- [8] Sergio M. Rezende. *Materiais e Dispositivos Semicondutores.* Segunda edição, Edição livraria da física (2004).
- [9] C.F. Rittera, S. S. Maklera, I.C. da Cunha Lima. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials. In Press, Corrected Proof.* (2008).
- [10] L. B. Barbosa. *Preparação de propriedades elétricas e ópticas de cristais de PbI₂,* dissertação de mestrado, IFSC/USP, (1999).
- [11] J. F. Condeles. *Filmes finos de iodeto de chumbo como detector de raios -X para imagens médicas,* FFCLRP/USP/RP (2007).
- [12] W. Veiga, C. M. Lepiensi, *Materials Science and Engineering A.* 335 (1-2), (2002).
- [13] J.C Ugucioni, *Iodeto de mercúrio (HgI₂) para aplicações em detectores de radiação.* FFCLRP/USP/RP (2005).
- [14] K. T. Chen et.al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* 380, 53 (1996).
- [15] M. Schieber et. al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* 428, 25 (1999).

- [16] H. Zhong and R. D. Vigil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 492, 387, (2002).
- [17] J.W Hill. *General Chemistry*. 3^o ed. Cap 11. figure 11.11, Prentice Hall (1999)
- [18] D. Alexier, N. Dytlewski, M. I. Reinhard. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 517, 226, (2004).
- [19] R.A. Street et al. *Sensors and Actuators A*: 140, 2, (2007), pg 185-193
- [20] G. Geronimo et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. 471, 1-2 (2001), pg 192-199
- [21] W. Huang. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. 431, 1-2, (1999), pg 273-284.
- [22] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, (1969).
- [23] T. Unagami. *Journal of The Electrochemical Society*. 146 (8), (1999), pg. 3311.
- [24] Y. Kang et al. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 52, 1, (2005) pg. 35.
- [25] M. Schieber et al. *Journal of Crystal Growth*. 225, 118, (2001).
- [26] Fornaro, E. Saucedo, L. Mussio, L. Yerman. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research A*. 458, 406, (2001).
- [27] T. Abe, T. Yamashina, *Thin Solid Films*. 30, 19, (1975).
- [28] A. Owens, A. Peacock. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research A*. 531, 18, (2004).
- [29] E. Lifshitz et al. *Journal Physics Chemical*. 98, 1459, (1994).
- [30] S.D. Bhagat, Y. Kim, Y. Ahn. *Applied Surface Science*. 253, 2217, (2006).
- [31] Z. Cheng, et al. *Europe Journa Inorganic Chemistry*. 1, 218, (2005).
- [32] K. Liang, D.B. Mitzi, M.T. Prikas. *Chemistry Material*. 10, 403, (1998).
- [33] J. F. Condeles, M. Mulato, et. al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 338, 81, (2004).
- [34] J. Hao, S. A. Studenikin, M. Cocivera. *Journal of Applied Physics*, 90, 10, (2001), pg. 5064.
- [35] Stahl and Wagener. *British Journal Applied Physics*. 15 (1964), pg. 1349-1352.
- [36] J. P. Andreta, *Cristalização: Teoria e Prática*, 164, (2000).
- [37] T.E. Schlesinger, et. al. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research A*. 380, 193, (1996).
- [38] G. Liu, S.J. Fonash. *Applied Physics Letters*. 62, 20, (1993), pg. 2552.

- [39] T. Unagami. *Journal of The Electrochemical Society*. 146, 8, (1999), pg. 3110.
- [40] J. C. Bailar. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. 3^o ed. Pergamon Press (1973).
- [41] F. A. Cotton. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5^o ed. Interscience publication (1989).
- [42] B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Second ed, Addison-Wesley (1978).
- [43] L. C. Duarte. *Pesquisas em Geociências*. 30, 2, (2003), pg. 4-13. (www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br/arquivos/pesquisas1.pdf).
- [44] F. Bagnoli, F. Dolce, M. Colavita, M. Bernabei. *Engineering Failure Analysis*. 15 (2008), pg755–765.
- [45] Encai Hão et al. *Materials Science and Engineering C*. 10 (1999), pg.119–122.
- [46] A. Mandelis et. al. *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors*. (North-Holland, New York, 1987).
- [47] N. G. C. Astrath, et al. *Applied Physics. Letter*. 89, (2006), pg. 231926.
- [48] A. Baldereschi, N. C. Lipari. *Physical Review B*. 3, 2, (1971).
- [49] David Halliday and Robert Resnick. *Fundamentos de Física: Eletromagnetismo*. vol.3, 7^o ed. (2005).
- [50] J. P. Ponpon, M. Amann. *Thin Solid Films*. 394, 277, (2001).
- [51] M. Schieber et al. *Journal of Crystal Growth*. 225 (2001), pg.118–123.
- [52] J.F. Condeles, T. Ghilardi Netto, M. Mulato. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research A*. 577, 724, (2007).
- [53] J.F. Condeles, T. Ghilardi Netto and M. Mulato. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. 577, 3, (2007), pg. 724-728.
- [54] P. R. Bennett, et. al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 505 (2003), pg.269–272.
- [55] G. Zentai, M. Schieber, L. Partain, R. Pavlyuchkova, C. Proano. *Journal of Crystal Growth*. 275, (2005), pg.1327–1331.
- [56] D.S. Bhavsar and K.B. Saraf. *Materials Chemistry and Physics*. 78, (2003), pg.630–636.
- [57] M. Matuchova, et al. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 9 (2006), pg. 394–398.
- [58] Condeles, José Fernando. *Filmes finos de iodeto de chumbo (PbI₂) produzidos por spray pyrolysis*. Dissertação de Mestrado (2004).

- [59] T. Hayashi, M. Kinpara, J.F. Wang, K. Mimura and M. Isshiki. *Journal of Crystal Growth*. 310, 1, (2008), Pg 47-50.
- [60] R.Mu, y. S. Tung, A, Ueda and D. O. Henderson. *Journal Physics Chemistry*. 100 (1996), pg. 19927-19932.
- [61] M. Schieber, N. Zamoshchik, O. Khakhan, and A. Zuck. *Journal of Crystal Growth*. In Press, Corrected Proof. (2008).
- [62] D.K. Xu, L. Liu, Y.B. Xu, E.H. Han. *Materials Science and Engineering A*. 443 (2007), pg.248–256.
- [63] M. Schieber. et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 458 (2001), pg. 41-46.
- [64] Paul R. Bennett et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 505 (2003), pg. 269–272.
- [65] Han-Tang Zhou et. al. *Materials Research Bulletin*, 38 (2003). pg. 1987–1992.
- [66] Chen-Tsung Shih et al. *Journal of Crystal Growth*, 280. (2005), pg.442–447.
- [67] B. K. Kardashev. *Journal of Alloys and Compounds*, 310, 1-2, (2000), pg 153-159.
- [68] H. L. Liu, M. Gu, R. Zhang. *Acta Physica Sinica*. 55, 12 (2006).
- [69] F. Ayres, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado, J. F. Justo. *Applied Physics Letter*.. 88, (2006), pg. 011918.
- [70] P.D. Batista, M. Mulato. *Applied Physics Letter*. 87 (2005), pg. 143508.
- [71] B.S. Li et al. *Applied Physics*. 91 (2002), pg. 501.
- [72] H. Delalu, J.R. Vignalou, M. Elkhatib. *Solids. State Science*. 2 (2002), pg. 229.
- [73] J. Zhao, L. Hu, W. Zhaoyang, Z. Yu, L.Xiuping. *Applied Surfaces Science*. 229 (2004), pg. 311-315.
- [74] J. Tauc, F. Abeles. *Optical Properties of Solids*. Amsterdam, North-Holand, 1971.