UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA A MEDICINA E BIOLOGIA

IODETO DE MERCÚRIO PRODUZIDO POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE: CRISTAIS OBTIDOS USANDO ETANOL E TETRAHIDROFURANO, E FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS USANDO POLÍMEROS ISOLANTES.

JULIO CÉSAR UGUCIONI

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Física Aplicada a Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO
São Paulo - Brasil
Julho - 2009

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA A MEDICINA E BIOLOGIA

IODETO DE MERCÚRIO PRODUZIDO POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE: CRISTAIS OBTIDOS USANDO ETANOL E TETRAHIDROFURANO, E FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS USANDO POLÍMEROS ISOLANTES.

JULIO CÉSAR UGUCIONI

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mulato

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Física Aplicada a Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO
São Paulo - Brasil
Julho - 2009

"Se o Senhor não edificar a casa, em vão trabalham os que a edificam; se o Senhor não guardar a cidade, em vão vigia a sentinela."
Sl 127.1

Dedico este trabalho aos meus pais, Alberto e Terezinha.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, que permitiu que este trabalho fosse parte da minha vida, me dando toda capacidade para realizá-lo e me ajudando a crescer cada dia.

Agradeço aos meus pais Alberto e Terezinha pelo apoio e compreensão da minha falta em diversos momentos. Aos meus primos Marcelo e Maria e sua filha Ana por proporcionarem momentos alegres durante meu doutorado. Aos meus familiares, em especial minha avó Antonia, que sentiram minha falta durante os anos que morei em Ribeirão Preto. A todos, meus maiores agradecimentos e pelo auxílio em diversas áreas, sem o qual este trabalho não seria possível.

Ao meu grande amigo José Luis Lemes pela amizade e pelo apoio em momentos dificeis. Aos meus amigos da cidade de Lençóis Paulista, Bauru, e Ribeirão Preto, dos quais eu sempre tive apoio para chegar até aqui. Aos amigos e irmãos da Igreja Presbiteriana Independente de Lençóis Paulista, que com suas orações me suportaram durante este período. Aos meus amigos da graduação da USP de Ribeirão Preto e Unesp de Bauru. Aos amigos da pós-graduação.

Aos meus amigos e colegas de grupo, os alunos Thaís, Simone, Angélica, José Fernando, Pablo Diniz, Gláucio e Ademar, Tobias, Eder, Natalia. A todos os meus sinceros agradecimentos por todos os momentos felizes e tristes que passamos juntos. Vocês foram indispensáveis nos diversos momentos, me ajudando a construir este trabalho.

A todos os meus professores, desde o primário até a pós-graduação, em especial meus dois orientadores, os professores José Humberto Dias da Silva, meu orientador da graduação, e o professor Marcelo Mulato. A este minhas estimas de amizade e agradecimentos por tudo. Sem todos, especialmente o meu orientador professor Marcelo

Mulato, não seria possível a realização deste trabalho, nem meu crescimento profissional.

A todos que tornaram no Departamento de Física e Matemática este trabalho possível, aos funcionários da computação, oficina(Leo, Aziane, Elcio, Marcilio, etc) e química(Carlão, Rodrigo,etc). Todos foram imprescindíveis para a conclusão deste trabalho.

À Capes, CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro.

A todos, inclusive os que porventura não foram citados aqui. Devo minha estimada gratidão a todos.

Muito obrigado!!

Sumário

RESUMO xiv
SUMMARY xvi

1 Introdução **2**
1.1 Objetivos deste trabalho 3
1.2 O iodeto de mercúrio 3
1.3 Teoria dos semicondutores resumida 6
1.4 Princípio de funcionamento de detectores de radiação. 7
1.5 Matrizes planares de detectores e sua aplicação em imagens médicas. . . 9
1.6 Conteúdo deste trabalho 11

2 Cristais de iodeto de mercúrio **13**
2.1 Nucleações Espontâneas Isotérmicas 14
2.2 Descrição da técnica de evaporação de solvente. 17
2.3 Técnicas de caracterização. 19
2.3.1 Difração de raios-X (XRD) 19
2.3.2 Espalhamento Raman 19
2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura(MEV) 21
2.3.4 Fotoluminescência (PL) 21
2.3.5 Curva de densidade de corrente em função do campo elétrico . . . 22
2.3.6 Corrente de escuro em função da temperatura 23
2.3.7 Fotocorrente de raios-X 26
2.4 Resultados 28
2.4.1 Caracterização Estrutural 28
2.4.2 Caracterização morfológica 34
2.4.3 Caracterização Óptica 36
2.4.4 Caracterização Elétrica 45

2.4.5 Fotocondutividade 57
2.5 Conclusões parciais 59

3 Filmes híbridos de iodeto de mercúrio 61
3.1 Descrição das técnicas de obtenção dos filmes 62
3.1.1 Descrição da técnica de obtenção dos filmes 62
3.2 Descrição das técnicas de caracterização 63
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV) 63
3.2.2 Espetroscopia de transmissão 64
3.2.3 Densidade de corrente-campo elétrico 64
3.2.4 Fotocorrente de Ultravioleta 65
3.2.5 Fotocorrente de raios-X 66
3.3 Resultados e discussões 66
3.3.1 Caracterização morfológica dos filmes 66
3.3.2 Caracterização óptica dos filmes 67
3.3.3 Caracterização elétrica dos filmes 70
3.3.4 Caracterização de fotocorrente dos filmes 76
3.4 Conclusões parciais 79

4 Conclusões 84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 88

5 Anexos - O iodeto de mercúrio 96
5.1 Identificação do produto 96
5.2 Identificações de perigo 96
5.2.1 Riscos 97
5.2.2 Potencial de Efeito para a Saúde 97
5.3 Medidas de primeiros socorros 98
5.4 Ricos quando submetidos ao fogo 98
5.5 Acidentes durantes experiências 98
5.6 Manipulação e armazenamento 99
5.7 Propriedades Física e Químicas 99
5.8 Estabilidade e reatividade 99
5.9 Informações toxicológicas 100

5.10 Informações ecológicas 100

Lista de Figuras

1.1 Levantamento do número de referências por décadas de 1900 até os dias de hoje. Fonte: Web of Science acessado dia 05/05/2009. 4

1.2 Representação da célula primitiva do iodeto de mercúrio vermelho no qual observamos sua estrutura tetragonal. As esferas negras representam átomos de Hg e as esferas hachuradas representam átomos de I (1). 6

1.3 Esquema da estrutura de bandas de a) um material intrínseco e b) de um material com presença de impurezas (estados de energia dentro do *gap*), e defeitos e ligações pendentes na estrutura cristalina do material (cauda do *gap*). 8

1.4 Esquema da matriz de detectores planar (2). 11

2.1 Energia livre em função da dimensão do núcleo e sua transição de uma condição instável para estável 16

2.2 Taxa de evaporação para obtenção dos cristais nas diferentes condições estudas: claro e escuro. 18

2.3 Orientações para medidas de espalhamento Raman a) visão lateral e visão superfícial na b) orientação original e c) inclinado a 45° 20

2.4 Circuito usado nas medidas de densidade de corrente em função do campo elétrico e fotocorrente de ultravioleta. 23

2.5 Esquema e fotos do sistema para medida de corrente em função da temperatura 25

2.6 Esquema do circuito usado para medidas de fotocorrente de raios-X. . . . 27

2.7 Curva de calibração da dose relativa no ar em função do mAs para tensão no tubo de 22, 25, 30, 33 e 35kV. 27

2.8 Difração de raios-X para as amostras E100C, E100E e E100T comparado com a difração do pó inicial. 29

2.9 Modos de vibração E_g^3, B_{1g}^2 e A_{1g}^1 encontrados no HgI_2 (3; 4). 30
2.10 Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(x,x)z$^-$ e z(x',x')z$^-$. Gráfico *inset* temos as relações A_{1g}^1/E_g^3 e B_{1g}^2/E_g^3 para as orientações apresentadas. 31
2.11 Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(x,x)z$^-$ e z(x',x')z$^-$ realizada 24 horas depois da medidas anterior. Gráfico *inset* temos as relações A_{1g}^1/E_g^3 e B_{1g}^2/E_g^3 para as orientações apresentadas. 32
2.12 Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(y,y)z$^-$ e z(y',y')z$^-$. Gráfico *inset* temos as relações A_{1g}^1/E_g^3 e B_{1g}^2/E_g^3 para as orientações apresentadas. 33
2.13 Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(y,x)z$^-$ e z(y',x')z$^-$. Gráfico *inset* temos as relações A_{1g}^1/E_g^3 e B_{1g}^2/E_g^3 para as orientações apresentadas. 33
2.14 Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(x,y)z$^-$ e z(x',y')z$^-$. Gráfico *inset* temos as relações A_{1g}^1/E_g^3 e B_{1g}^2/E_g^3 para as orientações apresentadas. 34
2.15 MEV para amostras E100T (a e b), E100C (c e d) e E100E (e e f). 35
2.16 MEV para amostras T100C (a ,b e c) e T100E (d, e e f). 36
2.17 Curva típica de fotoluminescência indicando as regiões de importantes transições eletrônicas. 37
2.18 Espectro de fotoluminescencia mostrando a Banda I para uma de nossas amostras juntamente com as gaussianas(1 e 2) que somadas geram a Banda I. 38
2.19 Fotoluminescência de E100E, E100T e E100C para diferentes intensidades do laser incidente. 39
2.20 Fotoluminescência do HgI_2 para três diferentes processos de purificação encontrado no artigo do Manoel,E. R.(5). 40
2.21 Área integrada normalizada pela área da Banda I para E100E, E100T e E100C para diferentes intensidades de excitação do laser. 41
2.22 Fotoluminescência para amostra E100E em função da temperatura. 42
2.23 Variação do *gap* em função da temperatura para a amostra E100E. 43

2.24 Comprimento de onda para picos máximos da Banda I e Banda-cauda. . . 43
2.25 Contribuições de éxitons ligados e Banda-cauda. 44
2.26 PL para a amostra EC em função do tempo. 45
2.27 Áreas integradas dos picos de PL em função do tempo. 46
2.28 Curva de densidade de corrente em função do campo para a amostra E100E medidos a cada 1 minuto. Gráfico *inset*: resistividade em função do número de medidas. 47
2.29 Curva de densidade de corrente em função do campo para a amostra E100C medidos a cada 1 minuto. Gráfico *inset*: resistividade em função do número de medidas. 47
2.30 Transiente de corrente para amostra E100E e E100C nas voltagens -50 a 50V para medidas realizadas a cada 1 minuto. 48
2.31 Densidade de corrente em função do campo elétrico. Gráfico *inset*: resistividade para as condições E100E e E100C. 49
2.32 Curva de densidade de corrente em função do campo para a amostra T100C medidos a cada 1 minuto. Gráfico *inset*: resistividade em função do tempo. 49
2.33 Curva de densidade de corrente em função do campo para a amostra T100E medidos a cada 1 minuto. Gráfico *inset*: resistividade em função do tempo. 50
2.34 Transiente de corrente para as amostras T100C e T100E. 51
2.35 Comparação entre as curvas médias de densidade de corrente para T100C e T100E. 51
2.36 Comparação entre as densidades de corrente das amostras E90C, E70C, E50C, E30C e E10C. 52
2.37 Comparação entre as densidades de corrente das amostras E90E, E70E, E50E, E30E e E10E. 53
2.38 Comparação entre as amostras de cristais. 53
2.39 a)Curva de corrente de escuro em função da voltagem para E100E e b) gráfico do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura. 54

2.40 a)Curva de corrente de escuro em função da voltagem para E100C e b) gráfico do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura. 55
2.41 Curva do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura para obtenção da energia de ativação (E_a) para os cristais E90C, E70C, E50C, E30C e E10C. 55
2.42 Curva do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura para obtenção da energia de ativação (E_a) para os cristais E90E, E70E, E50E, E30E e E10E. 56
2.43 Energia de ativação para amostras em função da porcentagem de etanol na obtenção dos cristais. 56
2.44 Corrente de escuro e fotocorrente de raios-X para 4,6mGy de dose no ar e 30kV no tubo para as amostras E100E e E100C. 57
2.45 Fotocorrente em função da dose no ar para cristais E100C e E100E. . . . 58

3.1 Modelo da caixa de medidas para medidas FotoUV 65
3.2 Fotos de MEV para filmes PS020-18(a e b) e PS030-18(c e d) 67
3.3 Fotos de MEV para filmes PS100-18(a e b) e PS200-18(c e d) 68
3.4 Espectroscopia de transmissão para as amostras com PA, PC e PS com variação de temperatura de obtenção dos filmes de 10 à 100°C. 69
3.5 Espectroscopia de transmissão para as amostras de PS com variação de concentração de polímero e massa de HgI_2. 70
3.6 Densidade de corrente de escuro para filmes com PS para variação de temperaturas de 10 à 100°C. O gráfico da direita apresenta a resistividade em função da temperatura. 72
3.7 Densidade de corrente de escuro para filmes com PA para variação de temperatura de 10 à 100°C. O gráfico da direita apresenta a resistividade em função da temperatura. 73
3.8 Foto dos filmes de PC obtidos a temperatura de 10 e 26°C onde observamos o *stress* sofrido pelo filme. 74
3.9 Densidade de corrente de escuro para filmes com PC para variação de temperatura de 40 à 100°C. O gráfico da direita apresenta a resistividade em função da temperatura. 75

3.10 Densidade de corrente de escuro para filmes com PS com 50mg/ml de concentração e para as massas de HgI_2 de 0,6, 1,0 e 2,0g. O gráfico da direita apresenta a resistividade para essas condições. 76
3.11 Densidade de corrente de escuro para filmes com PS com 100mg/ml de concentração e para as massas de HgI_2 de 0,6, 1,0 e 2,0g. O gráfico da direita apresenta a resistividade para essas condições. 77
3.12 Densidade de corrente de escuro para filmes com PS com 200mg/ml de concentração e para as massas de HgI_2 de 0,6, 1,0 e 2,0g. O gráfico da direita apresenta a resistividade para essas condições. 78
3.13 Curvas de densidade de fotocorrente em função do campo elétrico para as amostras com concentração de PS de 50,100 e 200mg/ml para 0,6; 1,0 e 2,0g de HgI_2. O gráfico a direta apresenta as razões de fotocorrente em relação a corrente de escuro. 79
3.14 Curvas de fotocorrente de raios-X e corrente de escuro para as amostras a)PS200-06 e b)PS200-20. O gráfico c) apresenta a razão da fotocorrente em relação a corrente de escuro os dois filmes. 80
3.15 Curvas de fotocorrente de raios-X em função da dose absorvida no ar. . . 81
3.16 Curvas de fotocorrente de raios-X em função do kVp do equipamento. . . 81

Lista de Tabelas

2.1 Amostras de cristais de HgI_2. 18

3.0 Amostras de filmes de HgI_2 com PS, PA e PC com variação de temperatura. 63

3.0 Amostras de filmes de HgI_2 com variação de massa e concentração de PS. 64

IODETO DE MERCÚRIO PRODUZIDO POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE: CRISTAIS OBTIDOS USANDO ETANOL E TETRAHIDROFURANO, E FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS USANDO POLÍMEROS ISOLANTES.

Autor: JÚLIO CÉSAR UGUCIONI

Orientador: Prof. Dr. MARCELO MULATO

RESUMO

O iodeto de mercúrio(HgI_2) vem sendo largamente estudado com o objetivo de utilizá-lo em detectores de radiação -X e -γ. Filmes e cristais de iodeto de mercúrio (HgI_2) vem sendo largamente estudados nas últimas décadas. Este material semicondutor apresenta propriedades interessantes que o tornam um grande candidato a esta aplicação em relação a outros materiais. Suas propriedades são larga faixa de energia proibida (2,13 eV), alto número atômico (Z_{Hg} = 80; Z_I = 53) e alto coeficiente de absorção para comprimentos de onda da ordem de energia do raios-X e -γ. Este, também, pode apresentar três fases quando sólido: fase vermelha (ou α-HgI_2), fase amarela (ou β-HgI2) e fase laranja. Cada uma destas fases é associada com diferentes estruturas cristalinas. O α-HgI_2 é tetragonal, o HgI_2 laranja é também tetragonal, diferindo da fase vermelha somente na posição dos átomos de mercúrio, e β-HgI_2 é ortorrômbico.

A obtenção de filmes e cristais usando uma técnica de baixo custo foi abordado neste trabalho. Para cristais foi usada a técnica de evaporação de solvente. Esta técnica vem sendo estudada por vários pequisadores na obtenção de cristais. Abordamos um estudo utilizando solventes que não foram antes usados: etanol e THF. Usando estes solventes obtivemos cristais com diferentes estruturas e tamanhos. Estes cristais foram

submetidos a caracterização estrutural, morfológica, óptica, elétrica e de fotocorrente através de diferentes técnicas. Como resultados, observamos que os cristais obtidos com etanol apresentam os melhores resultados, sendo o cristal E100E(obtido no escuro) apresentou mais alta resistividade e energia de ativação.

Filmes híbridos de iodeto de mercúrio foram obtidos usando a técnica de *casting*. Para isso utilizamos os polímeros isolantes poliestireno (PS), poliamida (PA) e policarbonato (PC). Foi realizado estudos de fabricação de filmes em função da temperatura de 10 a 100°C para PS, PC e PA; da concentração de polímero de 20 a 200mg/ml e da massa de iodeto de mercúrio de 0,6 a 2,0g somente para PS. Os filmes foram caracterizados por técnicas morfológicas, ópticas e elétricas. Diferentes resultados foram obtidos para estes.

MERCURIC IODIDE PRODUCED BY SOLVENT EVAPORATION: CRYSTALS OBTAINED BY ETHANOL AND TETRAHYDROFURAN, AND HYBRIDS FILMS OBTAINED BY ISULATOR POLYMERS.

Author: JÚLIO CÉSAR UGUCIONI

Adviser: Prof. Dr. MARCELO MULATO

SUMMARY

Recently, attention has been devoted to the study of mercuric iodide (HgI_2) because this material is a strong candidate for the development of X- and γ-ray detectors. This material has an optical gap of 2.13 eV, high atomic number (Z_{Hg} = 80; Z_I = 53) and high absorption coefficient for radiation in the wavelength region of X- and γ-rays. When solid, three phases can be obtained: red (or α-HgI_2), yellow (or β-HgI_2) and orange. Each of these phases has a different crystalline structure: α-HgI_2 is tetragonal. Orange-HgI_2 is also tetragonal with difference in mercury atoms positions. However the β-HgI_2 is orthorhombic.

Mercuric iodide crystals and films has been studied in last decades. The films and crystals were obtained using a low coast technique. For crystals was used solvent evaporation technique. This technique has been studied by lots of researchers in crystal acquisition. In this work was used ethanol and tetrahydrofuran (THF) as a solvents. By this solvents different crystal structure and size was observed. The crystal characterization were structural, morphological, optical, electrical and studies of photocurrent by different techniques. As a results, it was observed crystals built with ethanol display the

best results. Finally, crystal E100E (obtained in dark) showed the higher resistivity and activation energy.

Hybrids films of mercuric iodide were obtained by casting technique. It was used insulator polymers like polystyrene (PS), polyamide (PA) and polycarbonate(PC). It was obtained films with temperature from 10 to 100°C for PS, PC and PA; with concentration of polymer from 20 to 200mg/ml and mercuric iodide mass from 0.6 to 2.0g. The films were characterized by morphological, optical and electrical techniques. Different results were obtained for these films.

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho apresenta os resultados das pesquisas realizadas no período de julho de 2005 a junho de 2009, como tese de doutorado no programa de pós-graduação em Física Aplicada a Medicina e Biologia, sob orientação do prof. Dr. Marcelo Mulato. Este trabalho foi feito no laboratório de Biossensores e Materiais (Sensormat), que se localiza no Departamento de Física e Matemática(DFM) que pertence a Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto(FFCLRP), Universidade de São Paulo (USP).

Os estudos com este material iniciaram com o trabalho de mestrado apresentado na dissertação sob título "Iodeto de Mercúrio(HgI_2) para aplicações em detectores de radiação"(defendida em 23 de fevereiro de 2005). Neste trabalho abordamos a obtenção de filmes e cristais de HgI_2 através das técnicas de *spray pyrolysis* e evaporação de solvente. Como contribuição científica foram abordados estudos estruturais para os filmes e cristais obtidos. Observamos para a técnica de *spray pyrolysis* alguns resultados não adequados como filmes muito finos e facilmente removíveis da superfície do substrato. Portanto, a técnica de *spray pyrolysis* não se mostrou adequada na obtenção de filmes de HgI_2.

No entanto, a técnica de evaporação de solvente, que levou a bons resultados no mestrado, continuou sendo atacada, agora com mais efeito, em busca de obter um material com solventes pouco ou nunca estudados na literatura. Nesse caso, buscamos um melhor entendimento da técnica e da formação dos cristais.

Diversos desafios foram encontrados na obtenção de materiais que se adequassem na aplicação como detectores de radiação. Neste sentido, foram testadas novas técnicas de obtenção de filmes, para substituir os filmes obtidos por *spray pyrolysis*. Assim na busca de uma técnica de baixo custo e eficiente, decidimos utilizar a técnica de *casting*. Assim, iniciamos nosso estudos com filmes híbridos nunca antes estudados para o HgI_2.

O ganho científico deste trabalho está na obtenção de cristais regulares usando etanol e tetrahidrofurano (THF), um solvente nunca antes usado para essa técnica. Além disso, filmes híbridos do HgI_2 não foram antes estudados por nenhuma técnica de deposição. As caracterizações dos cristais e filmes levaram a importantes resultados que são apresentados nessa tese.

1.1 Objetivos deste trabalho

Os objetivos deste trabalho são a obtenção, caracterização e estudo estrutural, morfológico, óptico e elétrico de cristais e de filmes híbridos de HgI_2 obtidos com técnicas de baixo custo e simples manuseio, já que seria um passo para a aplicação industrial destes detectores em grande áreas e larga escala.

A técnica de obtenção usada foi a evaporação de solvente, tanto para obtenção de cristais como de filmes híbridos.

Por sua vez, cristais e filmes foram caracterizados por técnicas estruturais (difração de Raios-X, espectroscopia Raman) e mofológicas(microscopia eletrônica de varredura), ópticas (fotoluminescência e espectoscopia de transmissão), elétricas (curvas de desidade de corrente em função do campo elétrico e corrente em função da temperatura) e de fotocorrente (curvas de fotocorrente de UV e raios-X).

1.2 O iodeto de mercúrio

O iodeto de mercúrio(HgI_2) é um semicondutor que apresenta algumas características importantes para aplicação em detectores de radiação ionizante, ou seja, raios-X e raios -γ. Foi primeiramente investigado em 1903 (6) para ser utilizado com gelatina na formação de uma emulsão fotográfica tendo o mesmo papel do cloreto de prata nas emulsões fotográficas de hoje. Após alguns anos descobriu-se sua propriedade fotocondutora que rendeu algumas publicações(de 1916 à 1955)(6; 7). Em 1957, Richard H. Bube publicou a primeiro artigo de revisão sobre as propriedades optoeletrônicas do HgI_2, que vem sendo usado como base para os demais estudos realizados para este material.

Após a publicação de R.Bube, diversos trabalhos tem sido desenvolvidos até os

dias de hoje, sendo que nas últimas décadas o interesse em pesquisas com esse material aumentou com o advento da tecnologia digital. O gráfico da figura 1.1 mostra o número de publicações envolvendo esse material a cada década e observamos que de 1970 aos dias de hoje os avanços em pesquisas com o HgI_2 tanto como detector ou catalizador de reações foram mais intensos.

Observamos uma queda nas publidações nos últimos anos, que acreditamos

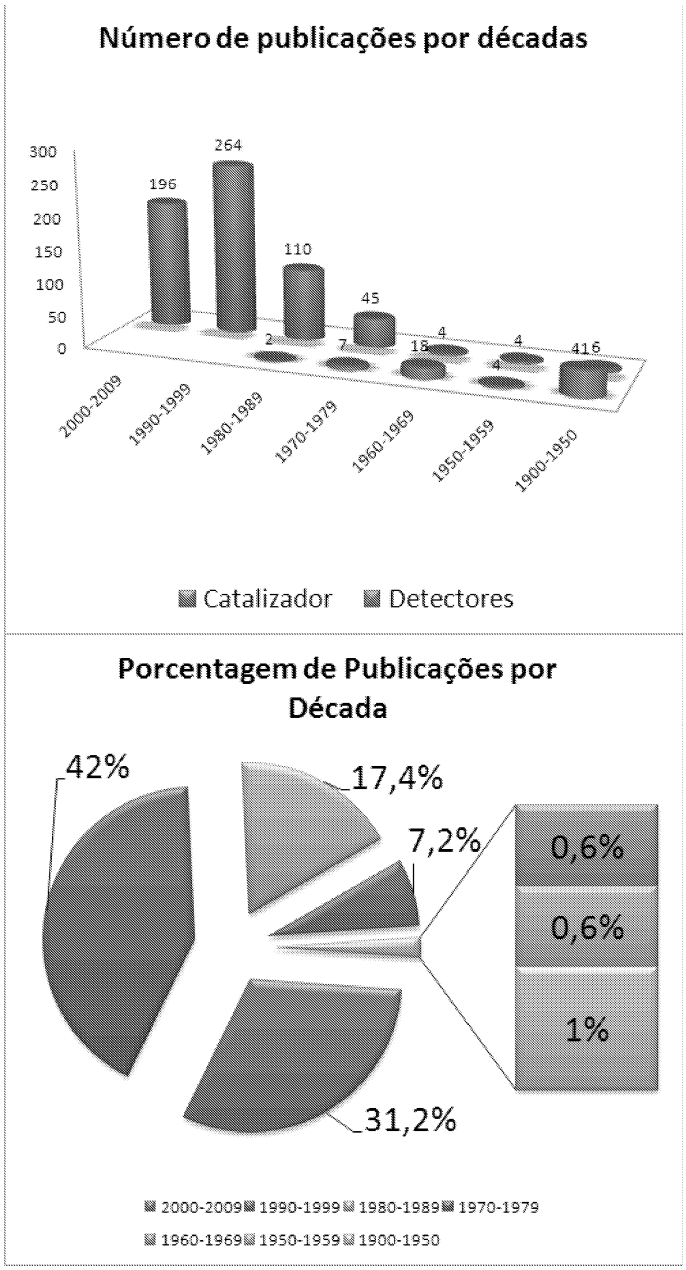

Figura 1.1: Levantamento do número de referências por décadas de 1900 até os dias de hoje. Fonte: Web of Science acessado dia 05/05/2009.

que seja decorrente a alta complexidade deste material e desafio na obtenção de cristais e filmes com características adequadas. Além disso, neste ano (2009) ainda não observa-

mos nenhuma publicação em revistas científicas com este material até o dia 22 de junho, que nos encoraja a explorar muitos pontos que ainda não são muito bem entendidos como a obtenção de filmes através de técnicas de baixo custo. Uma proposta na busca de novas técnicas seria a obtenção de filmes híbridos de iodeto de mercúrio.

O iodeto de mercúrio, fórmula estrutural HgI_2, é um sal inorgânico a base de mercúrio e tóxico, que nos levou a tomar certos cuidados em sua manipulação (uso de máscaras, óculos, luvas, jalecos etc, em conformidade com a ficha de segunça do material, ou seja, MSDS - Material Safety Data Sheet, apresentado no anexo 1). Este sal começou a despertar o maior interesse na pesquisa de detectores de radiação ionizante a partir da década de 70, sendo estudado para aplicação em dosímetros de estado sólido ou matriz de detectores planos usados em imagens médicas.

O HgI_2 apresenta estrutura tetragonal, como visto na figura 1.2, e coloração vermelha, concedendo-lhe o nome de HgI_2 vermelho ou α-HgI_2. Esta fase é a mais estável para este sal. Na figura 1.2 observamos esferas negras que representam átomos de mercúrio e esferas hachuradas, que representam átomos de iodo. Além desta fase, o iodeto de mercúrio apresenta uma fase reconhecida como amarela(β-HgI_2) e outra laranja. Ao todo, são reconhecidas 9 fases diferentes com diferentes grupos de simetrias e parâmetros de rede (8), sendo a mais estável a α-HgI_2 . De todas essas fases reconhecidas, apenas a fase α-HgI_2 apresenta uma janela óptica entre fotocorrente e corrente de escuro adequada para detecção de radiação ionizante (6).

Além dessa propriedade, o HgI_2 apresenta um alto número atômico (Z_{Hg}= 80, Z_I= 53, total = 186) e um alto número atômico efetivo (Z_{ef} = 67,12) que faz com que esse material tenha uma alta seção de choque para radiações de alta energia (9–32). Usa-se o número atômico efetivo para prever como os raios -X interagem com o material (33). Sua densidade de massa é de 6,4g/cm^3 e também é responsável pela alta seção de choque (9–13; 15; 22–25; 27; 34; 35). Por fim, apresenta uma alta energia proibida (*gap* de energia), de aproximadamente 2,13eV a temperatura ambiente (25°C). Este *gap* de energia é chamado de *gap* largo, que confere a este material uma baixa corrente de fundo e uma alta resistividade (9–14; 16–18; 18–20; 22–29; 31; 35–47).

Uma das limitações para se trabalhar com este material está na temperatura. O HgI_2 apresenta ponto de fusão e ebulição baixos (259°C e 354°C respectivamente) (48–50). Além disso apresenta uma mudança de fase em 127°C para a fase amarela

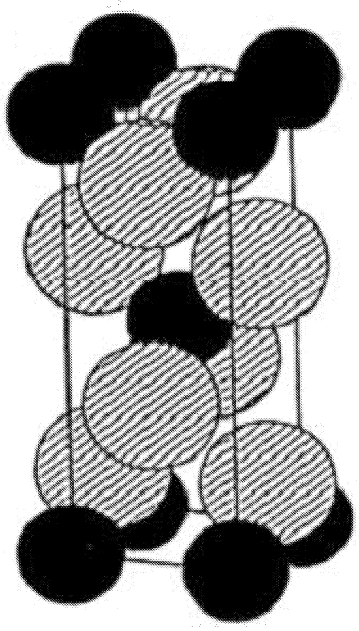

Figura 1.2: Representação da célula primitiva do iodeto de mercúrio vermelho no qual observamos sua estrutura tetragonal. As esferas negras representam átomos de Hg e as esferas hachuradas representam átomos de I (1).

(14; 51–54), baixando ainda mais a temperatura na qual temos que trabalhar com este material. Por conta disso optamos em trabalhar com temperaturas abaixo da transição de fase do HgI_2.

No próximo tópico abordaremos resumidamente a teoria dos semicondutores e na sequência apresentaremos a aplicação deste material em dispositivos de matrizes de detectores planos.

1.3 Teoria dos semicondutores resumida

A teoria dos semicondutores baseia-se na teoria de bandas de energia dos sólidos. Essa teoria está atrelada a estrutura física do material e tem fundamento somente do ponto de vista quântico (55; 56).

Quando tratamos de átomos e ligações químicas (iônicas, covalente, metálica, etc.) levamos em consideração interações de orbitais para podermos estabelecer algum tipo de ligação. Quanto a essas ligações, elas podem gerar orbitais ligantes (de menor energia) e anti-ligantes (de maior energia). Isto é possível para moléculas de gases, que apresentam ligações de poucos átomos. Ao tratamos de uma rede cristalina, observamos

que a distância entre os átomos é muito pequena, fazendo com que os orbitais ligantes e anti-ligantes se tornem em bandas com continuo de energias possíveis, ou seja, geram bandas onde os elétrons estão ligados a estrutura cristalina e bandas onde os elétrons estão excitados.

Estas bandas recebem os nomes de banda de valência (para orbitais ligantes) e banda de condução (para orbitais anti-ligantes) na teoria dos semicondutores inorgânicos. Além disto, a presença de energias não possíveis para os elétrons entre as bandas de condução e valência caracteriza um material semicondutor. Esta região, já anteriormente citada quando falamos sobre as características deste material, é a banda de energia proibida, ou *gap* de energia. Em cristais intrínsecos e perfeitos temos que a energia de *gap* é bem definida. Na natureza, por sua vez, não encontramos cristais perfeitos, mas sim encontramos cristais que podem apresentar defeitos causados pela falta de algum átomo na rede cristalina, gerando ligações pendentes, ou mesmo pela presença de átomos que não pertencem a aquela rede, que são denominados impurezas. Com a presença de defeitos nos cristais tem-se a presença de estados dentro do *gap* no material que diminuem a distância entre as bandas pela presença de "caudas". Estes defeitos diminuem a energia de *gap* fazendo com que as transições de elétrons necessite de uma energia menor para ocorrerem, aumentando assim a condutividade dos materiais. Além disso, a presença de impurezas gera estados dentro do *gap* que facilitam as transições eletrônicas, diminuindo, também, a energia de *gap*.

Por fim, as bandas de valência, condução e *gap* de energia são representadas no espaço recíproco onde tratamos do vetor número de onda dos elétrons e energia. Assim associamos elétrons que estão na banda de condução como elétrons livres no cristal, e elétrons na banda de valência, como elétrons ligados na rede do cristal (55; 56).

1.4 Princípio de funcionamento de detectores de radiação.

O princípio de funcionamento de detectores baseia-se na transferência de energia da radiação através da excitação ou ionização dos átomos ou moléculas presentes neste. Para radiação ionizante temos diferentes tipos de detectores que levam em

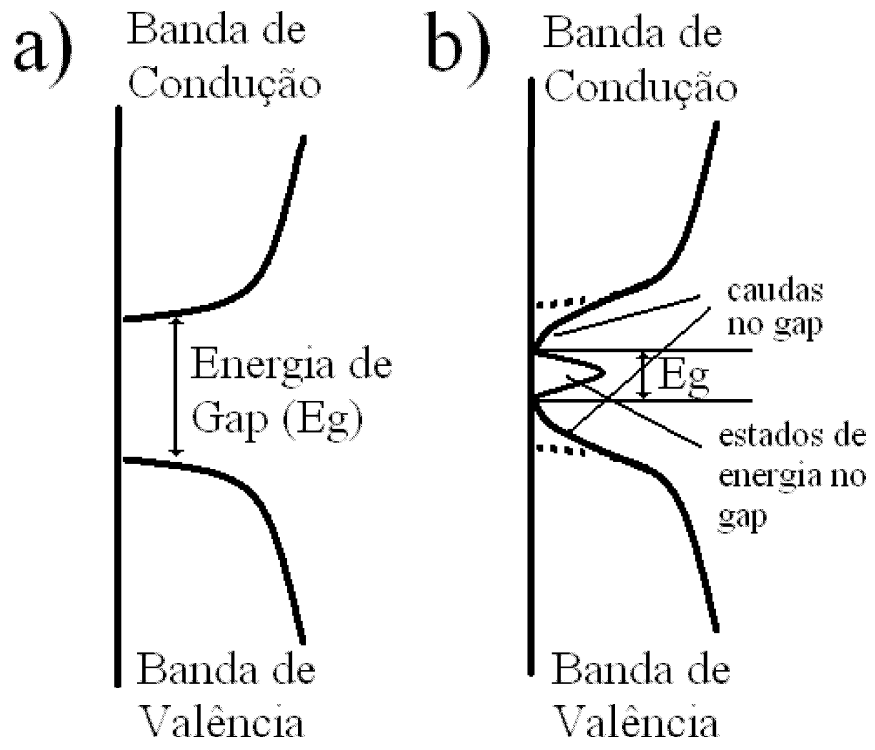

Figura 1.3: Esquema da estrutura de bandas de a) um material intrínseco e b) de um material com presença de impurezas (estados de energia dentro do *gap*), e defeitos e ligações pendentes na estrutura cristalina do material (cauda do *gap*).

consideração mudanças físicas ou químicas dos seus componentes. Alguns tipos de detectores conhecidos são detectores a gás, detectores cintiladores, de estado sólido, além de outros detectores que levam em consideração modificações químicas (57).

Destes diferentes tipos de detectores vamos focar em descrever os de estado sólido, que são baseados em semicondutores. Todo processo de detecção está envolvido na excitação dos elétrons presentes na banda de valência. Quando fornecemos energia suficiente, os elétrons transitam da banda de valência para a banda de condução. Assim, os elétrons podem ser detectados por um potencial elétrico. Esta mudança observada está ligada ao número de elétrons em movimento, ou seja, carga em movimento. Então observaríamos uma mudança na corrente destes materiais.

Então, para cada semicondutor específico temos uma aplicação para determinada radiação em todo espectro eletromagnético. Os semicondutores mais usados atualmente nesta função de detecção de radiação são o sílicio (Si), germânio(Ge) e arseneto de galio(GaAs), cristalinos ou amorfos. Para o nosso caso, os materiais a serem investigados deveriam conter características específicas para detecção de radiação ioniante. Os

materiais que encontramos na literatura para a aplicação em detectores de radiação ionizantes são: Si, Ge, GaAs, CdTe, CdZnTe, PbO, BiI_3, TlBr, PbI_2 e HgI_2, além de outros materiais que vem sendo investivados (9–12; 35; 51; 58). Os primeiros 7 materiais anteriormente citados apresentam um *gap* de energia óptico que varia de 0,7 a 1,9 eV. Os três últimos, incluindo o material que estudamos, apresentam um *gap* largo (acima de 2,0eV). Acima de 1,5 eV o material é considerado de *gap* largo. Abaixo desse valor, o *gap* é considerado estreiro.

Então, a diferença do material possuir um *gap* largo ou estreito faz com que esses materiais tenham diferentes aplicações, o que não quer dizer que o Si não poderia ser aplicado como detector de radiação ionizante. Para a utilização de semicondutores de *gap* estreito com radiação ionizante devemos observar as seguintes características. Primeiramente este semicondutores não podem ser utilizados a temperatura ambiente. A temperatura ambiente o *gap* é estreito e quando baixamos a temperatura de semicondutores observamos um alargamento do *gap* de energia. Esta primeira característica torna o detector com custo bastante alto pois o detector necessitaria de um sistema de resfriamento. Segundo ponto seria a utilização de materiais chamados cintiladores, ou seja, materiais que convertem a radiação incidente em uma radiação de energia menor, que pode ser detectada por esses tipos de semicondutores. Este método é chamado método de conversão indireta da radiação e podem levar a falsos diagnósticos devido ao espalhamento da radiação dentro do cintilador. Estes dois pontos dificultam a utilização deste materiais na detecção de radiação ionizante.

No entanto, materiais de *gap* largo podem ser utilizados a temperatura ambiente e sem uso de cintiladores. Isso motivou nosso grupo a realizar pesquisas nesta área. Os materiais estudados são o iodeto de chumbo(PbI_2) e brometo de tálio(TlBr), além do HgI_2 que é o material desta tese.

1.5 Matrizes planares de detectores e sua aplicação em imagens médicas.

Nas últimas décadas, pesquisas em matrizes planares de detectores tiveram uma atenção especial (2). O uso de detectores em imagens médicas segue o mesmo princípio

dos detectores de máquinas fotográficas digitais. Matrizes planares de detectores tem sido desenvolvidos com base em *display* que apresentam grandes áreas. Este *displays* é formado por varios detectores dispostos em forma de matriz como vemos na figura 1.4. Cada detector nesta matriz apresenta tamanhos da ordem de μm (2; 21; 59), seguindo uma resolução espacial desejada (por exemplo como 2840 x 3072 *pixeis*). Neste sentido cada detector de imagem recebe o nome de *pixel* de imagem, que é a menor unidade espacial para a formação da imagem. Um menor volume de um corpo, que é um *voxel*, é, portanto, associado a um *pixel* da imagem.

No caso de regiões com contrastes diferentes, determidadas áreas dos *pixeis* receberão radiações com intensidades diferentes. Após a detecção da radiação e com processamentos adequados, adquire-se a imagem no computador. A figura 1.4 apresenta um esquema do dispositivo (2; 59). Nesta imagem irradiamos os *pixeis* com a radiação desejada, que geram cargas e que são armazenadas em capacitores. Após um certo tempo é feita a leitura de cada *pixel* através do controle de escaneamento, que deixa esta carga acumulada sair através de um chaveamento por transistor. Adquire-se a imagem pelas linhas de aquisição, que são digitalizados e transferidos para um computador, onde é feito o processamento da imagem.

Esse método possui vantagens sobre os métodos tradicionais tais como a diminuição da dose de radiação no paciente e o fácil armazenamento desta imagem digital. Cuidados no processamento das imagens devem ser importantes para um resultado adequado. No entanto, a implementação destes sistemas ainda é de alto custo devido as técnicas de obtenção de materiais adequados e refriamento destes (59).

A busca de técnicas de baixo custo na obtenção de materiais com o perfil adequado para detecção de radiação é importante para o processamento industrial e para diminuição do custo destes detectores.

Assim, em resumo, nosso foco nesse trabalho foi o estudo do iodeto de mercúrio em suas diversas formas (cristal e filme) visando futura aplicação como detector de radiação ionizante em sistemas médicos. Buscamos técnicas alternativas de baixo custo e com possibilidade de recobrimento em grandes áreas.

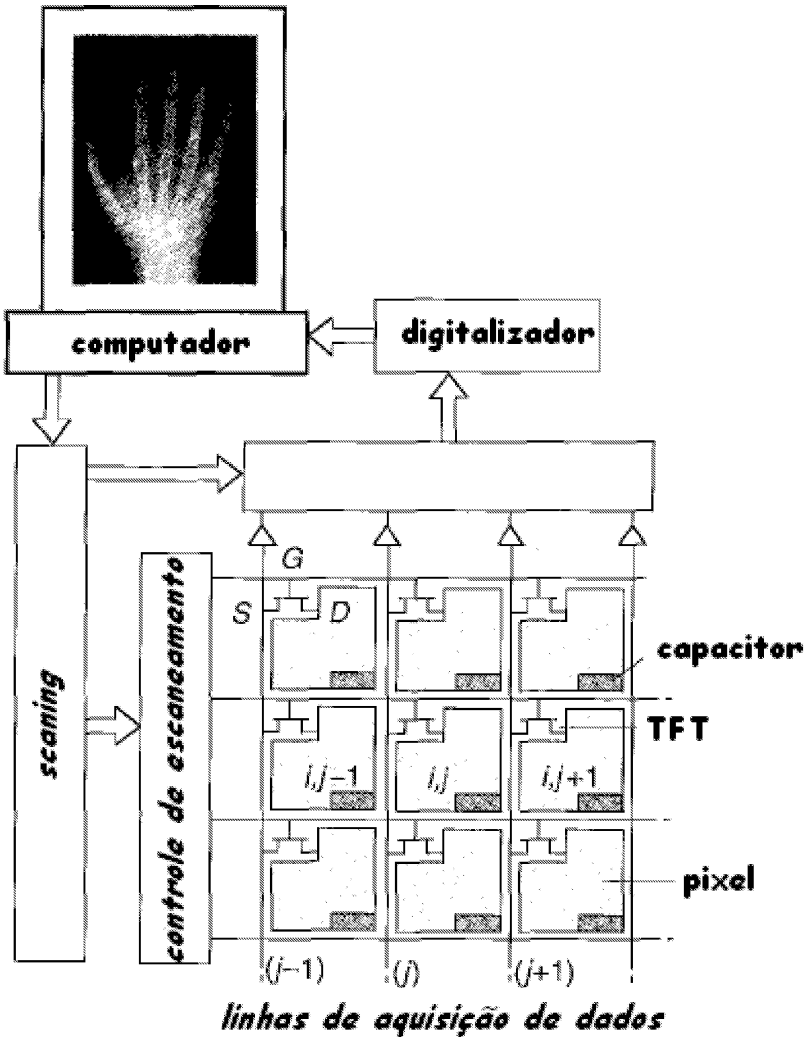

Figura 1.4: Esquema da matriz de detectores planar (2).

1.6 Conteúdo deste trabalho

Este trabalho está dividido em alguns capítulos. Além do **capítulo 1**, que abordamos o levantamento bibliográfico do HgI_2 e suas aplicações, apresentamos o **capítulo 2** onde mostramos a descrição das técnicas de obtenção de cristais, resultados e discussões. O **capítulo 3** traz as técnicas de obtenção de filmes, resultados e discussões. Tanto o **capítulo 2** como o **capítulo 3** trazem conclusões parciais para facilitar a leitura deste trabalho. Por fim apresentamos no **capítulo 4** as conclusões gerais deste trabalho. O anexo traz informações relevantes sobre cuidados na manipulação deste material.

Capítulo 2

Cristais de Iodeto de Mercúrio

Capítulo 2

Cristais de iodeto de mercúrio

A obtenção de cristais de HgI_2 tem sido largamente estudada nas últimas décadas e algumas técnicas como *physical vapour transport*, evaporação de solvente (*casting*), *temperature oscillation method (TOM)*, etc.(19; 50; 60–73), são utilizadas nesse processo. Dentre todas as técnicas escolhemos a evaporação de solvente devido a seu baixo custo e fácil manuseio na obtenção dos cristais.

Esta técnica baseia-se no fenômeno de nucleação, que trata do aparecimento de núcleos de uma nova fase em um sistema anteriormente homogêneo (solução). O aparecimento destes núcleos é consequência de flutuações das condições de equilíbrio metaestável de um sistema, como por exemplo, uma solução supersaturada, levando assim a uma condição de equilíbrio instável onde a sua homogeneidade não pode ser mantida, formando assim mais de uma fase. Para este caso denominamos nucleação homogênea (74).

Por se tratar de um fenômeno probabilístico, o processo de nucleação homogênea é de difícil controle, especialmente quando o objetivo do experimento é obtenção de cristais de grandes dimensões e, por sua vez, somente alguns núcleos vão se desenvolver no sistema de crescimento. Neste caso utiliza-se técnicas de nucleação induzidas ou de controle do número de núcleos.

Em algumas condições reais de cristalização, a presença de impurezas sólidas podem originar novos núcleos, ou formações nas paredes do recipiente onde ocorre a cristalização, ou ainda presença de corpos colocados propositalmente ao sistema com esta finalidade. Neste caso chamamos esta condição de nucleação heterogênea. Nos nossos experimentos levaremos em conta somente a nucleação homogênea, pois o grau de impurezas presentes é muito baixo e não influencia na criação dos núcleos.

Em relação as nucleações homogêneas espontâneas existem dois processos possíveis: processo adiabático e processo isotérmico. No primeiro caso, a nucleação seria um processo rápido e a troca de calor nessa transformação seria desprezível. Como há liberação do calor latente de solidificação no processo, a temperatura no interior do núcleo aumentaria provocando o aumento da entropia do sistema para tornar o processo espontâneo e irreversível. Por sua vez, o processo isotérmico é efetudado através de um processo lento onde existe troca de calor contínua do calor latente de solidificação entre o núcleo da nova fase e a solução (74). Neste caso a nucleação seria reversível. Neste trabalho vamos tratar somente da nucleação homogênea espontânea isotérmica pois em nosso sistema a evaporação do solvente é um processo lento e ocorre a temperatura contante.

2.1 Nucleações Espontâneas Isotérmicas

Quando tratamos de sistemas metaestáveis, por exemplo uma solução supersaturada, flutuações deste sistema geram pequenos aglomerados de moléculas, ou átomos, conhecidos como núcleos. A probabilidade de um núcleo crescer e tornar-se estável depende da mudança da energia livre do sistema (ΔG) associada ao seu crescimento (74). Neste caso temos:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V \tag{2.1}$$

onde ΔG$_S$ e ΔG$_V$ são a variação da energia livre de superfície (sempre positiva) e variação da energia livre devido ao volume (sempre negativa). A energia livre de superfície depende somente das dimensões do núcleo (r) e da tensão superficial específica (γ), ou seja:

$$\Delta G_S = \alpha \gamma r^2 \tag{2.2}$$

onde α é um fator de correção geométrico.

No entanto, a energia livre em função do volume do núcleo é dada pela diferença entre os potenciais químicos saturado (μ_S) e supersaturado (μ_{SS}) da fase sólida, ou seja:

$$\Delta G_V = (\mu_S - \mu_{SS})\, \Delta n \tag{2.3}$$

onde Δn é o número de moles da fase sólida, dado por:

$$\Delta n = \frac{\rho \Delta V}{M} = \frac{\alpha \rho r^3}{M} \tag{2.4}$$

onde ρ e M são a densidade e o peso molecular do soluto.

Podemos assim reescrever a equação (2.3) usando as definições da equação (2.4), isto é:

$$\Delta G_V = \frac{\alpha \rho r^3}{M} \left(\mu_S - \mu_{SS} \right). \tag{2.5}$$

Considerando que $\mu = RT \ln(A)$, onde R é a constante de universal dos gases perfeitos (8,314472 J K^{-1} mol^{-1}), T a temperatura e A é a atividade, podemos substituir na equação (2.5) e obtemos:

$$\Delta G_V = \frac{\alpha \rho r^3}{M} RT \ln \left(\frac{A_S}{A_{SS}} \right) = \frac{\alpha \rho r^3}{M} RT \ln \left(\frac{j_S C_S}{J_{SS} C_{SS}} \right) \tag{2.6}$$

Os sub-indices S é associada a atividade do sistema saturado e SS a atividade do sistema supersaturado. Para sistemas ligeiramente solúveis os coeficientes de atividade são independentes da concentração para pequenos intervalos, ou seja, $j_S = j_{SS}$. Assim a equação (2.8) torna-se:

$$\Delta G_V = \frac{\alpha \rho r^3}{M} RT \ln \left(\frac{C_S}{C_{SS}} \right) \tag{2.7}$$

Sendo $C_{SS} > C_S$, ΔG_V será sempre uma grandeza negativa. Retornando na equação (2.1), a energia livre total será:

$$\Delta G = \alpha \gamma r^2 - \frac{\alpha \rho r^3}{M} RTln \left(\frac{C_{SS}}{C_S} \right) \tag{2.8}$$

Na figura 2.1 podemos observar o gráfico de ΔG, ΔG_V e ΔG_S. Quando ΔG é máximo (ΔG_{max}), ou seja, $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$, obtemos um raio crítico r_c.

Este r_c trata-se do raio mínimo para um núcleo se desenvolver na solução. Se r for menor que r_c, o núcleo não se desenvolverá e não teremos a formação dos cristais. Então:

$$r_c = \frac{2\gamma M}{3\rho RTln(C_{SS}/C_S)} \tag{2.9}$$

Sendo, portanto:

$$\Delta G_{max} = \frac{4}{27} \alpha \gamma^3 \left(\frac{M}{\rho RTln(C_{SS}/C_S)} \right)^2 \tag{2.10}$$

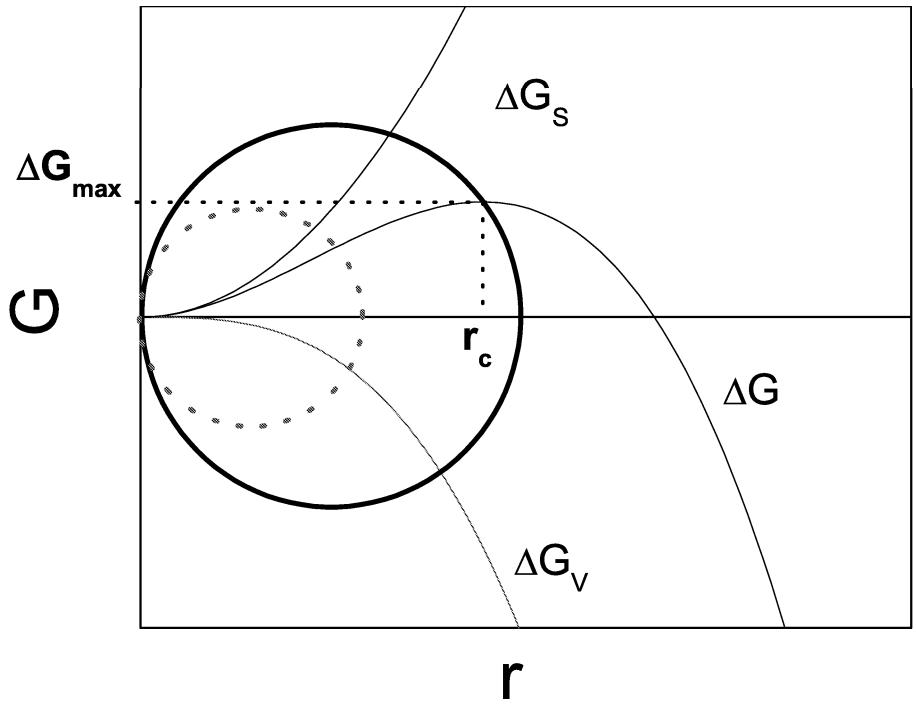

Figura 2.1: Energia livre em função da dimensão do núcleo e sua transição de uma condição instável para estável

Com estas equações, a característica de crescimento dos núcleos com o aumento da supersaturação explicam os resultados experimentais que evidenciam grandes quantidades de núcleos remanescentes em sistemas que apresentam altas metaestabilidades.

As equações anteriores representam relações termodinâmicas para os tamanhos dos núcleos, mas não fornecem informação sobre a taxa de nucleação. Com o uso da teoria de flutuações e das probabilidades de formação dos núcleos, que está relacionado com o trabalho que deve ser realizado para formação de nucleos (ΔG_{max}), a taxa de formação do núcleo (I) pode ser escrita como a equação (2.11) (74).

$$I = Kexp\left(-\frac{\Delta G_{max}}{kT}\right) = Kexp\left(-\frac{4\alpha N\gamma^3 M^2}{27(RT)^3(\rho ln(C_{SS}/C_S))^2}\right) \tag{2.11}$$

No nosso caso a taxa de nucleação é proporcional a taxa de evaporação de cada solução. Cada solução apresenta uma taxa de evaporação característica dependendo do solvente e sua proporção e concentração de soluto. As condições testadas são apresentadas na próxima seção.

2.2 Descrição da técnica de evaporação de solvente.

Em nossos experimentos foram usados os seguintes materiais na obtenção destes cristais: HgI_2 em forma de pó comercial das marcas Vetec S.A. (com 99,9% de pureza) e Labsynth Produtos para Laboratório Ltda. (com 99,9% de pureza). Os solventes usados foram etanol da Labsynth Produtos para Laboratório Ltda. (com 99,5% de pureza) e tetrahidrofurano (THF) da CAQ - Casa da Química Industria e Com. Ltda (Nuclear) (com 99% de pureza).

Preparamos soluções de HgI_2 com concentração de aproximadamente 10mg/ml usando os solvente etanol e/ou THF e colocamos em béqueres devidamente cobertos com papel filme de PVC. O volume de solvente usado tanto para etanol como para THF foi de 50ml nas proporções que podem ser observadas na tabela 2.1 para cada béquer. Cobrimos os recipientes pois queremos ter o controle da taxa de evaporação. Em nossos trabalhos anteriores (20; 75), observamos que taxas de evaporação altas (maiores que 10^{-2}ml/h) forçam a formação de filmes finos não homogêneos na superfície da parede do béquer para o solvente etanol. Taxas de evaporação menores que o valor de 10^{-2}ml/h resultavam na formação de cristais. Portanto, o controle da taxa de evaporação leva a diferentes resultados e é importante para obtenção de cristais através desta técnica.

Além do controle da taxa de evaporação, quase todas as amostras foram submetidas a uma evaporação a temperatura ambiente (em 25°C), sendo que somente a amostra E100T foi submetida a uma temperatura de 40°C numa estufa.

Durante a obtenção destes cristais foram testadas a influência das condições ambientais. As condições testadas foram a presença ou não de luz ambiente durante o crescimento, a influência da temperatura neste crescimento, e , por fim, a influência do solvente usado. A tabela 2.1 apresenta as condições das amostras, porcentagem de etanol e THF usadas no preparo das soluções, tempo total de obtenção dos cristais (t) e a taxa de evaporação média (ΔV/Δt) juntamente com os nomes dados a cada amostra que serão usados para descrição destas neste capítulo. Além desta tabela apresentamos um gráfico de ΔV/Δt em função das amostras (figura 2.2) para as amostras obtidas na presença de luz ou escuro.

Na próxima subseção descreveremos as técnicas usadas para caracterização

Tabela 2.1: Amostras de cristais de HgI_2.

Sigla	Condição	etanol (%)	THF (%)	t(dias)	$\Delta V/\Delta t$(ml/h)x10^{-2}
E100C		100	0	68	6,12±0,01
E90C		90	10	54	7,76±0,01
E70C		70	30	38	11,00±0,14
E50C	Claro	50	50	31	13,60±0,26
E30C		30	70	26	15,90±0,28
E10C		10	90	12	33,10±4,76
T100C		0	100	7	57,00±6,08
E100E		100	0	55	7,62±0,10
E90E		90	10	50	8,32±0,88
E70E		70	30	38	11,00±1,35
E50E	Escuro	50	50	31	13,18±2,31
E30E		30	70	24	17,53±3,02
E10E		10	90	11	39,04±3,82
T100E		0	100	7	56,60±6,01
E100T	Estufa à 40°C	100	0	33	12,60±0,20

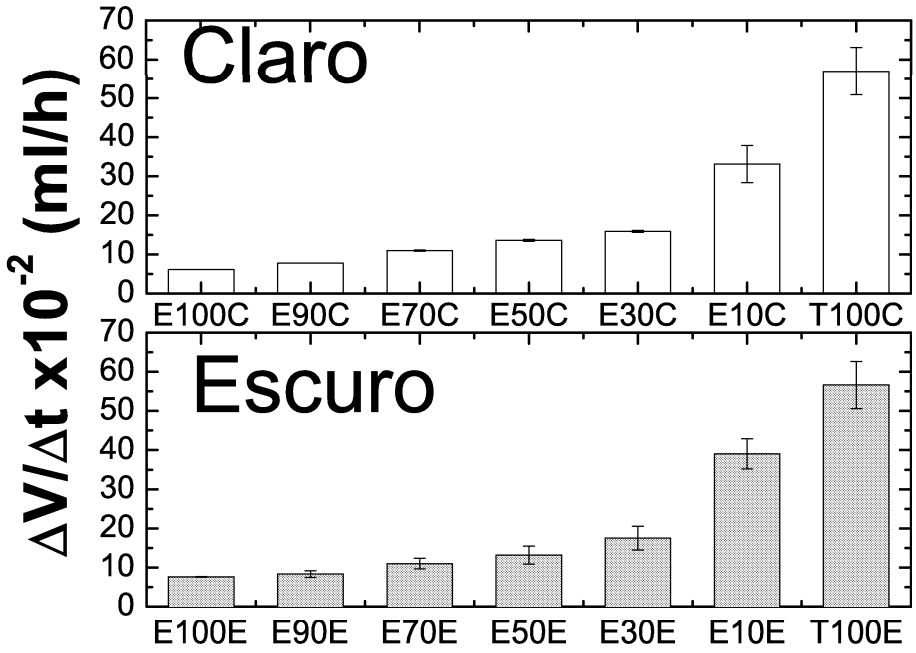

Figura 2.2: Taxa de evaporação para obtenção dos cristais nas diferentes condições estudas: claro e escuro.

destes cristais.

2.3 Técnicas de caracterização.

Estes cristais foram caracterizados estruturalmente, mofologicamente, eletricamente e observamos sua resposta diante radiações ultravioleta e -X na faixa de energia mamográfica. As técnicas usadas foram: difração de raios -X (XRD), espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), fotoluminescência(PL), além de técnicas elétricas, tais como curvas densidade de corrente-campo elétrico e corrente de escuro em função da temperatura. Por fim, foram realizados estudos da resposta do cristal diante de radiação -X em função da voltagem, dose, e energia média do feixe.

2.3.1 Difração de raios-X (XRD)

A difração de raios-X é uma importante ferramenta de estudo estrutural de cristais e filmes (76) e no nosso caso foi aplicada para estudos de planos preferênciais, se facilitariam ou dificultariam na condução de elétrons. Esta medidas foram realizadas para os cristais obtidos com etanol. O difratomêtro usado é da marca SIEMENS modelo D5005 (DQ-FFCLRP-USP), com potencial de aceleração dos elétrons no tubo de 40kV com corrente igual a 20mA. Este apresenta um feixe monocromático proveniente da camada K_α do anôdo de cobre e com comprimento de onda de 1,5406Å. A faixa de medida de 2θ para nossas amostras foi 10 a 65 graus. O técnico responsável na realização das medidas de difração foi Carlos A. Brunello.

2.3.2 Espalhamento Raman

O espalhamento Raman (77; 78) foi usado no estudo vibracional da estrutura cristalina da rede do HgI_2 obtido com etanol. As medidas foram realizadas na Alemanha com colaboração do Prof. Dr. Paulo Santos e Dr. Manfred Hanesteiner (Paul Drude Institut-Berlin) na faixa de 5 a 180 cm^{-1}. O comprimento de onda do laser de excitação é de 647,1nm (1,91eV). Neste experimento foram feitas medidas na orientação original e à 45° em relação a orientação original, como mostra a figura 2.3. As medidas foram feitas na direção z (perpendicular a superfície dos cristais) e a onda retroespalhada foi coletada nesta mesma orientação (z^-) com sentido contrário. As medidas foram relizadas com onda polarizada nas direções ora x, ora y e detectadas nas mesmas orientações. Usou-se a notação $z(x,y)z^-$ que foi pela primeira vez usada por Damen et.al. (79). Nesta notação,

z e z^{-} são a direção do laser incidente e retroespalhado, x é a direção de polarização da onda incidente e y seria a detecção da onda na direção de polarização y. Além disso usou-se o simbolo ' para indicar a orientação da amostra a 45°, como indicado na figura 2.3.

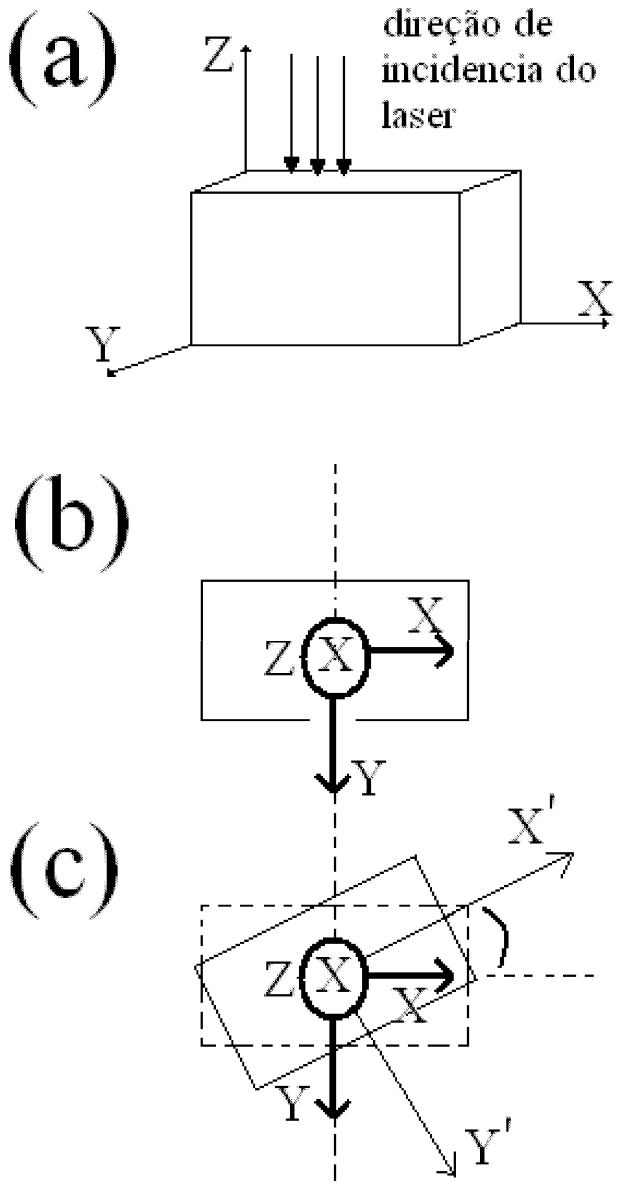

Figura 2.3: Orientações para medidas de espalhamento Raman a) visão lateral e visão superfícial na b) orientação original e c) inclinado a 45°

2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura(MEV)

Medidas de MEV da superfícies dos cristais foram feitas no Laborátorio de Microscopia Eletônica de Varredura(DQ-FFCLRP-USP) para os cristais E100C, E100E, E100T, T100C e T100E. O técnico responsável pela medida das amostras E100C, E100E e E100T foi o Dr. Luciano Montoro. As medidas para as amostras T100C e T100E foram feitas pelo aluno que esta apresentando este trabalho. Além do MEV, é possível a realização de medidas de espetroscopia de energia dispersiva(EDS). Todavia observamos que durante nossos estudo não se tratava de uma boa técnica para estudo deste material pois o HgI_2 sublimava quando incidido o feixe de elétrons sobre os cristais. Portanto, somente pudemos estar realizando estudos de superfície para nossas amostras.

2.3.4 Fotoluminescência (PL)

A técnica de PL é muito rica nas diferentes aplicações em estudos de semicondutores (**?**). Através desta técnica podemos estudar o comportamento das transições eletrônicas e o *gap* óptico, que são características importantes em semicondutores, bem como a presença de impurezas, ligações pendentes ou outros defeitos causados pelas técnicas de fabricação, que podem prejudicar na condução eletrônica destes materiais quando aplicados a detectores. Estas medidas foram realizadas na Alemanha como as medidas de Raman anteriormente descritas, também com a colaboração dos mesmos professores.

As medidas de PL foram feitas somente para os cristais E100C, E100E e E100T. Foi usado o laser de excitação de He-Cd de 325nm (3,81 eV) à tempetura de 15K com uma diminuição da intensidade do feixe do laser por um fator de 10 (10X), 100 (100X) e 1000 (1000X). A faixa de medida foi de 330 à 830nm para todas as amotras.

Outro estudo realizado foi variando a temperatura de 15K à 120K para amostra de E100E com um fator de diminuição da intensidade do laser de 1000X, nas mesmas condições dos estudos anteriores, somente para uma faixa de 570 a 670 nm, onde estão as mais importantes transições eletrônicas para o HgI_2.

Por fim, estudou-se através desta técnica o transiente de luminescência para a amostra E100C em função do tempo. O tempo de estudo foi de 0 a 39s, com passo de 4,5 segundos para cada medida a temperatura de 15K e com uma diminuição da intensidade do feixe de um fator de 100X.

2.3.5 Curva de densidade de corrente em função do campo elétrico

Curvas densidade de corrente em função do campo elétrico nos dão como informação a resistividade (ρ) nos materiais (55**?**). Sendo os semincondutores materiais que podem ser usados na detecção de radiação, esta medida só é possível quando a obtemos no escuro. Para isso usamos um porta amostra, como mostrado na figura 2.4. Nesta mesma figura apresentamos o aparato experimental usado para coleta das curvas densidade de corrente no escuro. É usado um picoamperímetro da *Hellett-Packard* modelo 4140B com fonte DC acoplada e um computador para coleta dos dados. Aplicamos uma voltagem em nossas amostras de -50 à 50 V usando uma fonte DC do próprio picoamperímetro e coletamos a corrente usando um programa de computador. Foram realizadas 10 medidas com passo de 1 min a cada medida para estudarmos a estabilidade da corrente em função do tempo. A esta medida demos o nome de transiente de corrente. Com as curvas que estavam mais estáveis eram feitas medidas de valores médios e calculada a resistividade do material.

Durante as medidas obtemos para nossas amostras curvas de corrente-voltagem linear que nos fornece a resistência (R_e) pela lei de Ohm. Sendo R_e dependende das dimensões da amostras, podemos graficar densidade de corrente em função do campo elétrico utilizando as dimensões dos cristais (área e distância entre os contatos) e obter ρ através da equação (2.12).

$$V = R_e i \Rightarrow \frac{V}{i} = \rho \frac{i}{S} \Rightarrow E = \rho J \tag{2.12}$$

onde S é a área do contato elétrico e l a distância entre os contatos.

Os cristais de HgI_2 foram preparados para a medida com contatos a base de uma cola condutora coloidal a base de grafite chamada AQUADAG (80–82). Esta cola a base de grafite foi usada pois o iodeto de mercúrio é muito reativo a fabricação de contatos metálicos (83). Mesmo contatos de paládio, que é considerado um metal estável para ser usado em contatos metálicos, sofrem reação, como mostrou Medlin, D.L. et. al. no seu trabalho (83). Esta cola condutora é passada nas extremidades dos cristais e assim colado um fio de cobre de 0,5 mm que estabelece o contato metálico. Apesar de estabelecer um bom contato elétrico, infelizmente este contato é frágil e solta com facilidade da

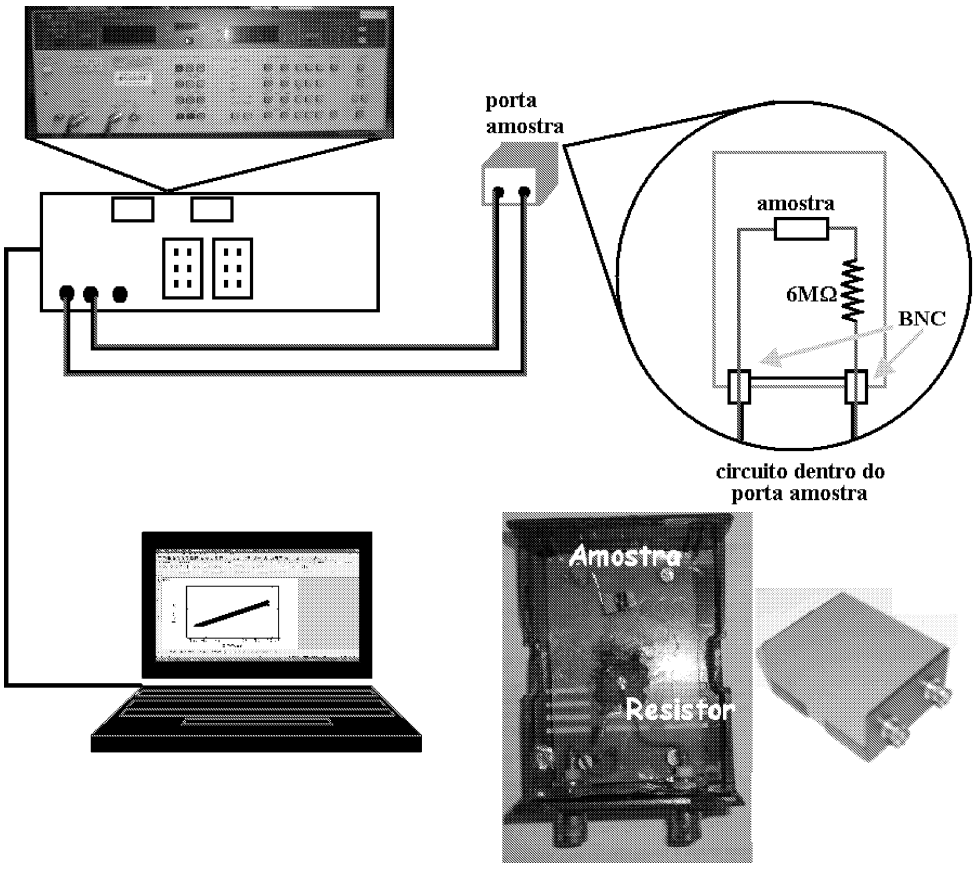

Figura 2.4: Circuito usado nas medidas de densidade de corrente em função do campo elétrico e fotocorrente de ultravioleta.

amostra. Por isso encapsulamos os cristais e contatos com resina epóxi comercial, que é um isolante e não influencia nas medidas elétricas. Este procedimento foi adotado para preparar amostras para medidas de densidade de corrente, bem como para todas as outras medidas elétricas e que envolveram contatos elétricos.

2.3.6 Corrente de escuro em função da temperatura

Estudando as curvas de corrente em função da temperatura podemos ter uma idéia da faixa de temperatura que o detector pode responder. No caso dos semicondutores quando baixamos a temperatura observamos uma abertura do gap do material (55**?**). Através desta técnica podemos observar qual é este comportamento e obter valores de energia de ativação (E_a). A energia de ativação é definida como uma energia mínima requerida para iniciar algum processo. Este termo é normalmente usado quando falamos de reações químicas. Em física de dispositivos usamos o termo energia de ativação quando

nos referimos a energias de transição eletrônicas, o qual vamos definir melhor no decorrer deste tópico.

Estas medidas são realizadas em nosso laboratório para todas as amostras em um sistema de aquisição composto por: i) um criostato da *Metra Inc.* onde fixamos nossa amostra em um dedo frio de nitrogênio com pasta térmica, ii) uma armadilha de nitrogênio líquido acoplado ao criostato, iii) picoamperímetro da *Hellett-Packard* modelo 4140B para geração de um potencial sobre a amostra e coleta da corrente, iv) um *data aquisition* da *Hellett-Packard* modelo 34970A para aquisição da temperatura fornecida por um termopar tipo K, v) uma fonte de tensão da marca *Tektronix* modelo PS2511G, vi) uma bomba de vácuo mecânica da *Franklin Electric* modelo 1101006414, vii) uma bomba de vácuo turbo-molecular da Alcatel modelo ATH 20/40, e viii) um medidor de vácuo da *HPS Division, MKS Instruments, Inc* com pirani. O controle e aquisição dos dados é feito com um microcomputador através de uma porta serial GPIB. A figura 2.5 apresenta um esquema do sistema junto com fotos dos equipamentos.

Sabe-se que a condutividade (σ) em um semicondutor é dada pela equação (2.13).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \tag{2.13}$$

Onde σ_0 é uma constante, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura (em Kelvin)(55).

Para cada temperatura podemos obter uma curva de densidade de corrente em função do campo elétrico. Para isso colocamos no sistema nitrogênio líquido até que o sistema abaixe a temperatura para -30°C. Com passo de 5°C o sistema chega a temperatura de 100°C, mas somente utilizamos até a temperatura de 80°C. Cada curva de densidade de corrente em função do campo elétrico foi medida de -50 à 50V variando de 5 em 5V. Para cada temperatura obtivemos um valor de condutividade σ(que é o inverso de ρ) através do coeficiente angular das curvas de desidade de corrente. Assim é possível graficar o logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura e com o coeficiente angular podemos calcular o valor da energia de ativação. Através do logaritmo neperiano calculado para a equação (2.13), obtemos a equação (2.14) que é o gráfico de uma reta decrescente onde o coefiente angular é E_a/k:

$$ln(\sigma) = ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{k}\frac{1}{T} \tag{2.14}$$

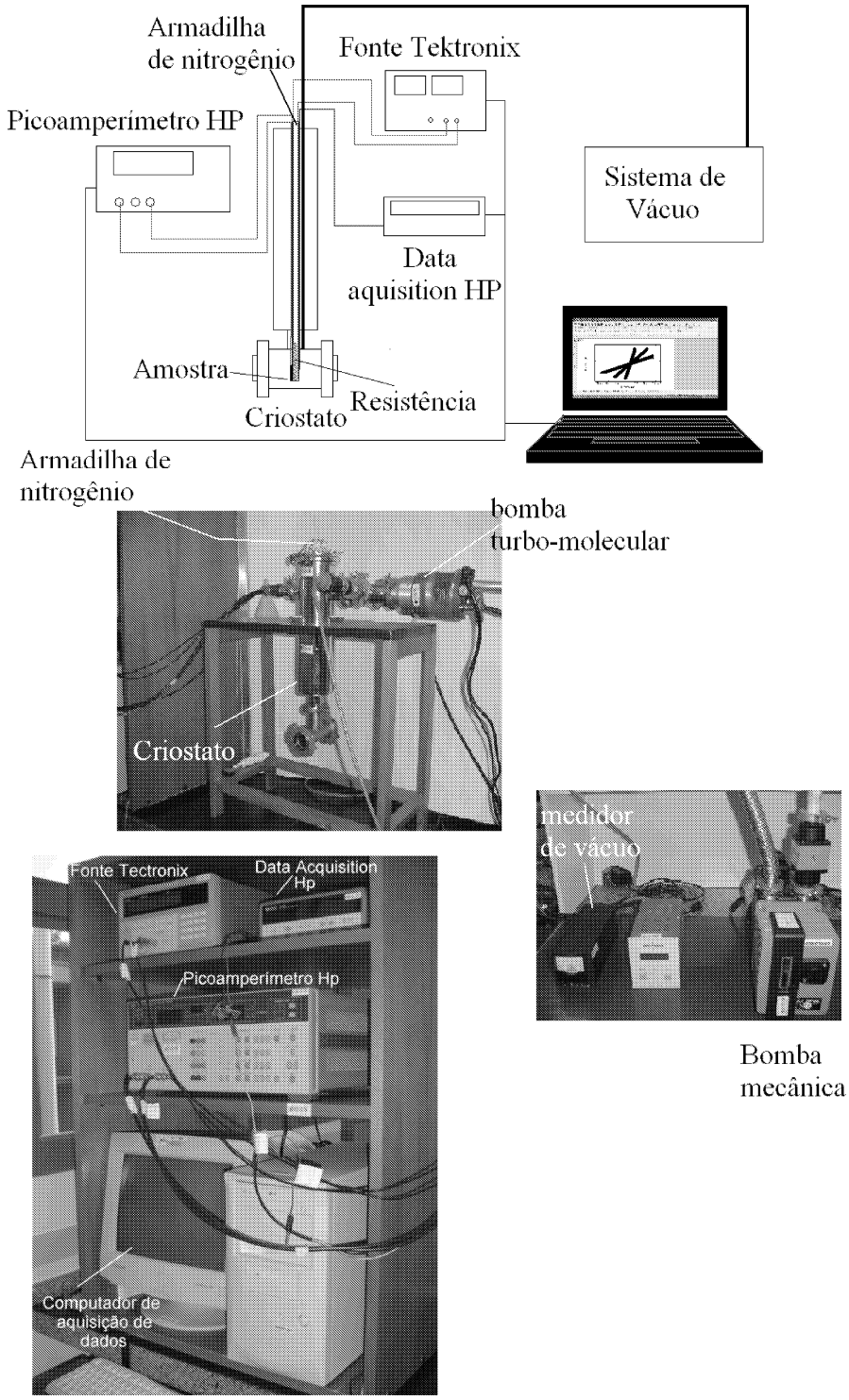

Figura 2.5: Esquema e fotos do sistema para medida de corrente em função da temperatura

É de praxe multiplicar 1000 aos valores dos inversos de temperatura por questão estética.

Num material intrínseco o valor da energia de ativação seia a metade do *gap* do material. Em materiais com dopagem, impurezas ou presença de ligações pendentes

este valor não é exatamente metade do *gap* e varia dependendo da dopagem, impureza ou presença de ligações pendentes (55).

2.3.7 Fotocorrente de raios-X

Por fim, foram obtidas as curvas de fotocorrente de raios-X. Neste caso pode-se fazer 3 estudos diferentes de variação da fotocorrente em função da voltagem na amostra, da dose relativa no ar e da energia média do feixe, somente para temperatura ambiente. Essas medidas foram realizadas no Hospital da Clínicas de Ribeirão Preto (HC-RP) com colaboração com o prof. Dr. Thomaz Ghilardi Neto. Para o estudo foi usado um mamógrafo da *General Eletric* modelo *Senographe 500T*(atualmente usado somente para fins de pesquisa), um eletrômetro da *Keithley* modelo 610C na função de leitura de corrente, uma fonte de alta tensão e porta amostra, como pode-se ver na figura 2.6. O tubo de raios-X é constituido de um anôdo de molibidênio(kα e kβ iguais a 17,5 keV e 19,6 keV respectivamente). Além desta informação, o mamógrafo apresenta uma tensão nominal de 22 a 36 kV e uma corrente no tubo de 150 a 400 mA. Salientamos que nesse mamógrafo é possivel selecinar somente a tensão no tubo e o mAs. Utilizou-se um filtro de Al de 0,5 mm para barrar a radiação gerada por Bremsstrahlung.

Como calibração do mamógrafo foram obtidos valores de energia média do feixe usando a técnica da camada semi-redutora (CSR), que variaram de 10keV a 15keV. Além desta calibração, obtivemos uma relação entre a dose relativa no ar em função do mAs usando o dosímetro da Radcal modelo 9015 com uma câmara de ionização modelo 10X5-6 (Radcal Corporation, Monrovia, CA), cujo volume interno é de 6,0 cm^3. O gráfico 2.7 apresenta as curvas de calibração para as tensões no tubo de 22, 25, 30, 33 e 35 kV.

Para a medida de fotocorrente em função da voltagem na amostra fixou-se o valor da dose no ar de 4,60mGy(50mAs) e tensão no tubo de 30kV e variou-se a tensão de 10 a 100V para amostras. Por sua vez, para medida de fotocorrente em função da dose no ar fixou-se a tensão na amostra de 50V para amostras E100C, E100E e E100T. Para as demais amostras utilizamos a tensão de 30V. Além disso, variou-se de 20mAs a 120mAs para as tensões no tubo de 22, 30 e 33kV e obtivemos a fotocorrente para as amotras E100C e E100E.

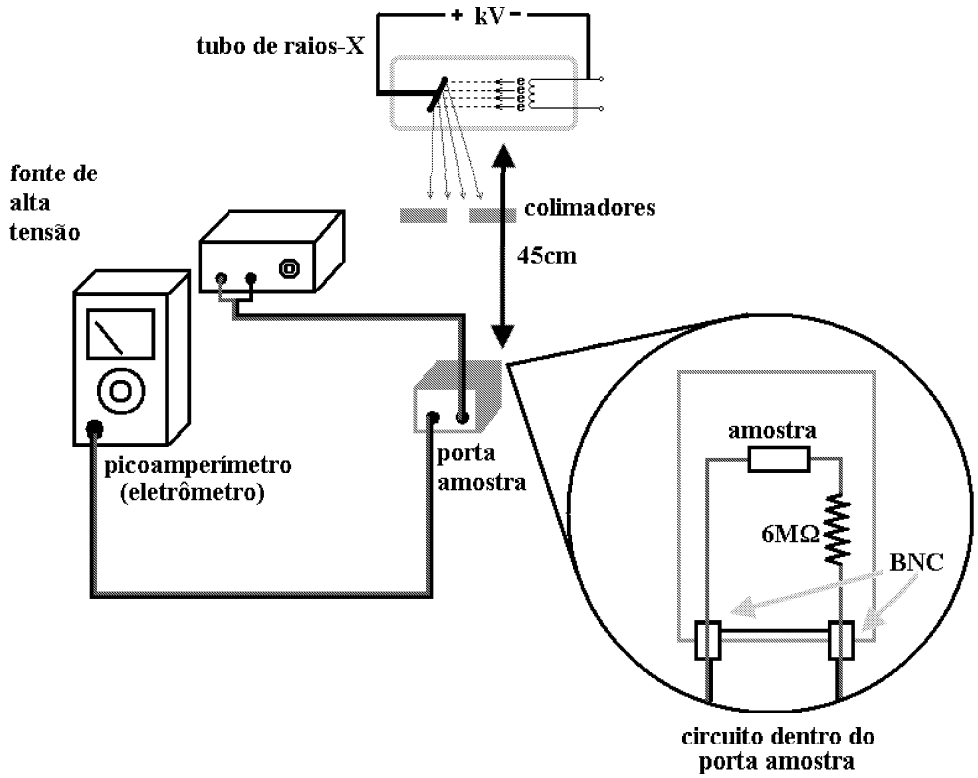

Figura 2.6: Esquema do circuito usado para medidas de fotocorrente de raios-X.

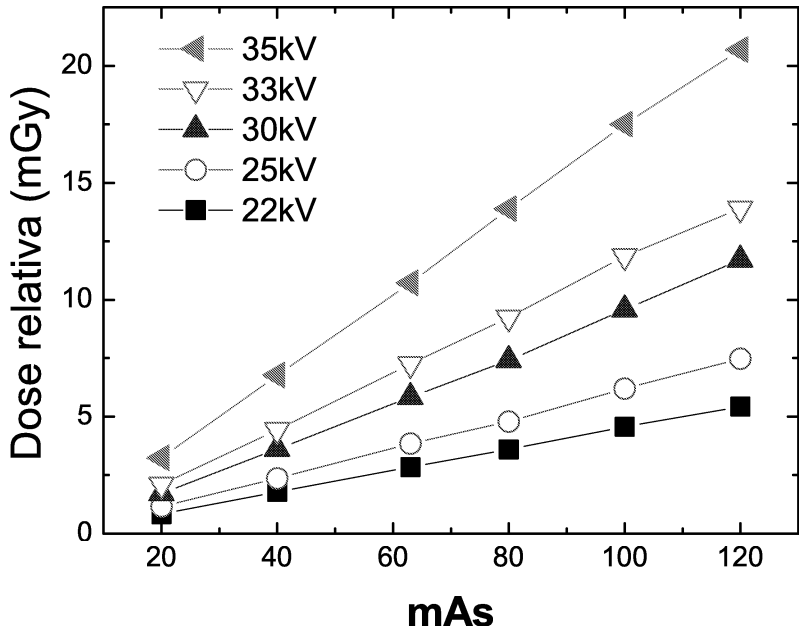

Figura 2.7: Curva de calibração da dose relativa no ar em função do mAs para tensão no tubo de 22, 25, 30, 33 e 35kV.

2.4 Resultados

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos cristais de HgI_2. Para melhor compreenção, estes resultados serão distribuidos nos seguintes tópicos: caracterização estrutural, mofológica, óptica, elétrica e de fotocondutividade.

2.4.1 Caracterização Estrutural

As técnicas usadas para caracterização estrutural foram XRD e Raman. A figura 2.8 apresenta a difração de raios-X para os cristais E100T, E100C e E100E comparado com a difração do pó inicial. Para as 3 condições vemos que os cristais apresentam orientações cristalinas diferentes e são monocristais. Para E100T, essa orientação obedece o plano (002) em 14,64^o de 2θ. Para E100C e E100E temos o plano (212) em 49,22^o e o plano (220) em 59,92^o, respectivamente, como principais. Aparentemente quando aumentamos a temperatura, o cristal tende a se cristalizar em planos para valores menores de 2θ. Isso foi anteriormente observado em nosso trabalho de mestrado com a técnica de *spray pyrolysis* (75). Nesta técnica os filmes eram submetidos as temperaturas de 40 à 80°C durante o crescimento e se orientavam no plano (002).

Outro ponto interessante deste resultado seria os picos diferenciados para os cristais obtidos a temperatura ambiente, mas dependente da presença ou não de luz ambiente. Essa diferença de orientação de mais de 10 graus entre os picos das amostras E100C e E100E poderia estar sendo influenciadas pela taxa de evaporação e/ou pela presença de luz ambiente. Como vimos na tabela 2.1 as taxas de evaporação não variam muito para as amostras E100E e E100C (da ordem de 10^{-2} ml/h). Neste caso a luz ambiente poderia estar excitando os íons e moléculas de HgI_2 evitando que ocorresse a nucleação e influenciando no tamanho dos cristais. Os cristais obtidos no escuro são maiores que os cristais obtidos na presença de luz, como observamos em nossa dissertação (75) através de fotos de microscopia eletrônica de varredura. Assim a luz influencia no crescimento de cristais de HgI_2, bem como na orientação cristalina em cada condição estudada.

Analizando os picos de difração, podemos obter a distância entre os planos através da lei de Bragg que é dada pela equação $\lambda = 2dsen\theta$, onde λ é o comprimento de onda do raios-X, θ o ângulo do pico e d a distância entre os planos (76). Assim, para

E100T obtemos uma distância entre planos igual a 6,04Å, para E100C temos 1,85Å e para E100E obtemos 1,54Å. Com isso vemos que o cristal E100T parece apresentar um menor empacotamento de átomos pois apresenta a maior distância entre os planos. Para E100E, por sua vez, temos a menor distância entre os planos nos mostrando que os cristais obtidos nesta característica teria uma maior empacotamento cristalino. Assim a temperatura seria responsável por uma evaporação mais rápida do solvente, não permitindo assim um maior empacotamento dos átomos. Por sua vez, uma menor taxa de evaporação levaria a cristais mais compactos como vemos para E100C e E100E.

Em relação as medidas de Raman; que foram também realizadas para as

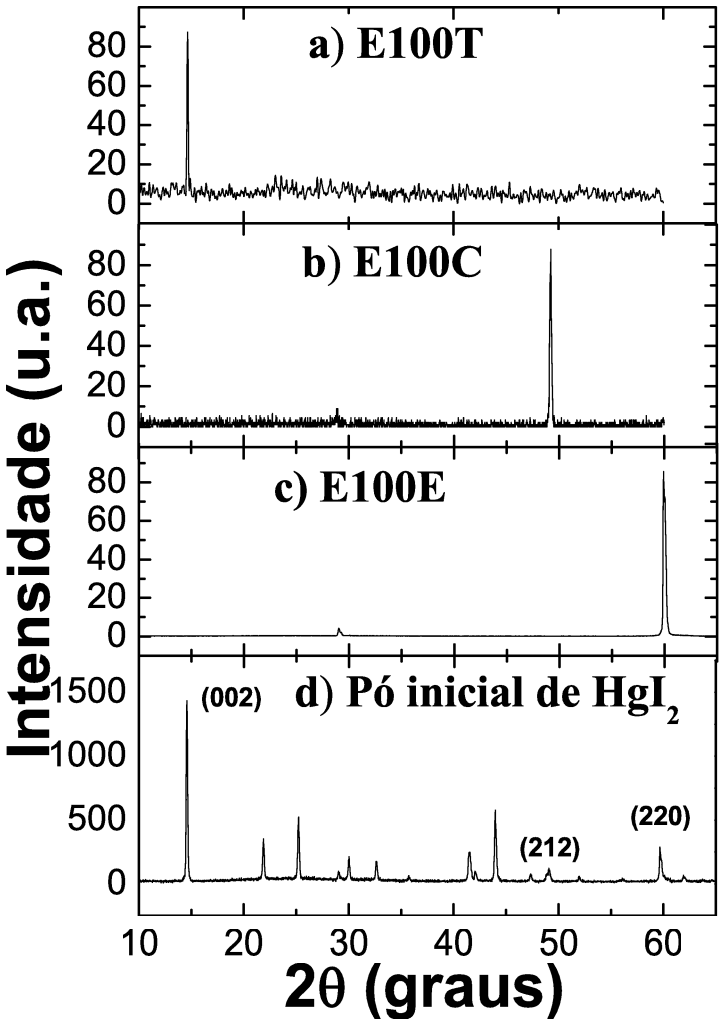

Figura 2.8: Difração de raios-X para as amostras E100C, E100E e E100T comparado com a difração do pó inicial.

amostras E100C, E100E e E100T; foram feitos estudos mais detalhados que tratam da polarização da onda e posição da amostra (normal ou a 45°). Em todas as medidas,

independente da polarização, foram encontrados os modos de vibração E_g^3, B_{1g}^2 e A_{1g}^1. A figura 2.9 apresenta as vibrações que correspondem a estes modos. Os modos correspondem a vibração no plano ab (para E_g^3) e eixo c (para B_{1g}^2 e A_{1g}^1) da célula unitária do HgI_2 (3; 4).

Como os cristais não possuem tamanhos parecidos, analizamos os espectros através das áreas integradas dos picos dos modos de vibração, nomalizando para a área integrada do pico E_g^3. Portanto B_{1g}^2/E_g^3 representaria as vibrações entre as camadas das moléculas de HgI_2 em relação a vibrações no plano c e A_{1g}^1/E_g^3 seriam as vibrações de modo "tesoura"entre os átomos de iodo em relação ao plano ab (figura 2.9).

Na figura 2.10(a) e (b) temos o espetro Raman para a medida a orientação

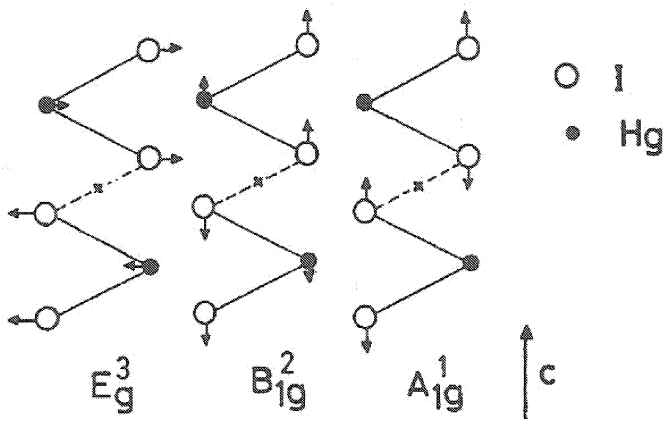

Figura 2.9: Modos de vibração E_g^3, B_{1g}^2 e A_{1g}^1 encontrados no HgI_2 (3; 4).

normal e a 45°, respectivamente, para polarização da onda no eixo x da onda incidente e refletida. Além dos espectros Raman, apresentamos os gráficos em detalhe para as duas orientações mostrando as relações das áreas integradas: A_{1g}^1/E_g^3 e B_{1g}^2/E_g^3. Nestas duas orientações o modo "tesoura"é mais expressivo que as vibrações entre as camadas de iodo. Além disso, observamos que para as diferentes condições é mais expressivo o modo "tesoura"para E100C, seguido de E100E e E100T.

Após 24h, foi realizada novamente medida de Raman para esta amostra e observamos diferenças dos espectro apresentado na figura 2.10 e 2.11. Na orientação normal continuamos observando o modo A_{1g}^1 sendo o principal responsável pelas vibrações nos cristais, mas não observamos diferenças entre as condições. Por sua vez, na orientação 45° as amostras E100T e E100C apresentam A_{1g}^1 e B_{1g}^2 com valores próximos, tornado-se difícil de identificar qual modo seria privilegiado. Mas para E100E

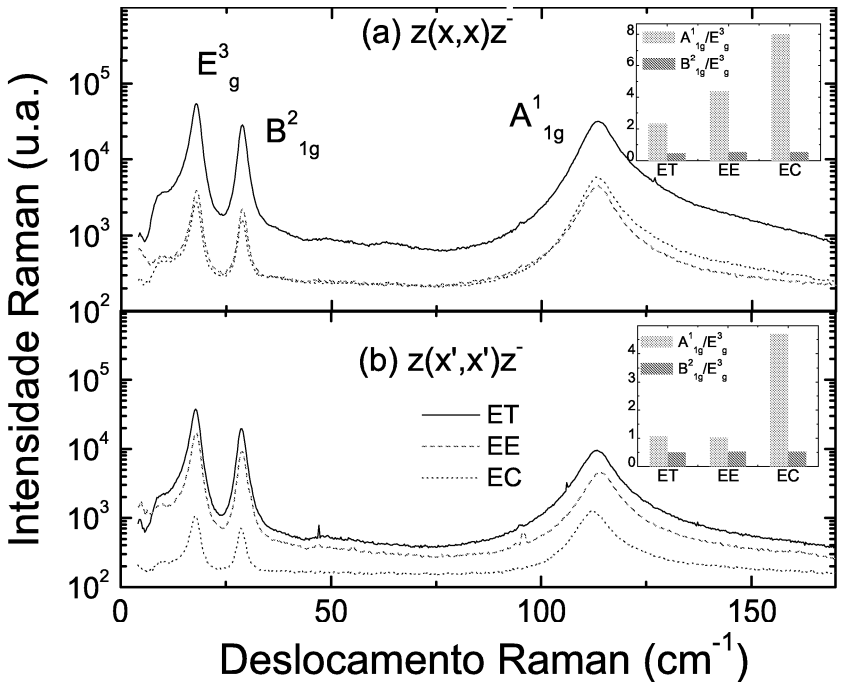

Figura 2.10: Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(x,x)z$^-$ e z(x',x')z$^-$. Gráfico *inset* temos as relações A^1_{1g}/E^3_g e B^2_{1g}/E^3_g para as orientações apresentadas.

o modo B^2_{1g} é privilegiado em relação ao modo A^1_{1g}. Neste caso, as amostras estariam evoluindo quando submetidas a medida de espectroscopia Raman. No artigo de Tung et al. (84) observamos uma evolução temporal das superfícies de cristais de HgI_2 quando submetidos a medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM). O autor relata observar um aumento de "crateras"sobre a superfície dos cristais que associa a evaporação de camadas superficiais. Neste caso este trabalho relata a alta pressão de vapor (de 10^{-2} Pa) que faz com que o HgI_2 apresente instabilidades de superfície. Acreditamos que o feixe de excitação poderia estar fazendo a amostras evoluirem com o tempo. Como a pressão de vapor do HgI_2 é baixa e igual a 10^{-2} Pa, observamos que este material pode sofrer sublimação a pressão ambiente. A evolução da superfície destes cristais ocorre acima da pressão de vapor deste material (84). Assim para evitar evoluções de superfície durante nossas medidas elétricas, encapsulamos nossas amostras com resina epóxi.

A figura 2.12 apresenta espectroscopia Raman para z(y,y)z$^-$ e z(y',y')z$^-$. Para esta orientação continuamos observando para todas as orientações e condições o modo A^1_{1g} é privilegiado. Também os modos B^2_{1g} para cada amostra continua sendo igual independente das condições ou orientações. Um ponto a destacar que a amostra E100C

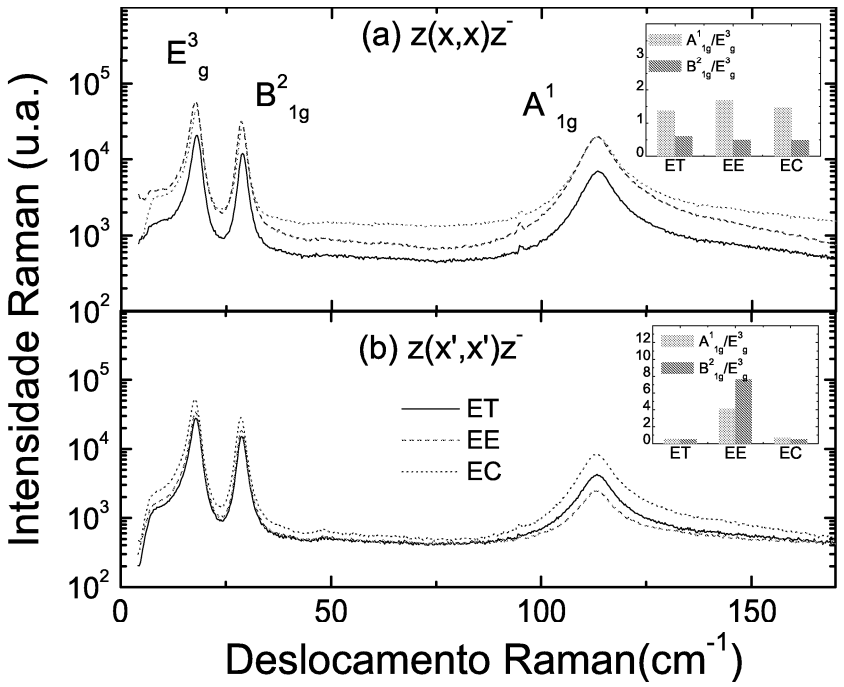

Figura 2.11: Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(x,x)z^{-} e z(x',x')z^{-} realizada 24 horas depois da medidas anterior. Gráfico *inset* temos as relações A^1_{1g}/E^3_g e B^2_{1g}/E^3_g para as orientações apresentadas.

continua tendo o maior valor de A^1_{1g}, seguido agora por E100T e E100E.

Na figura 2.13 observamos agora que para polarização cruzada não temos somente o modo A^1_{1g} como sendo privilegiado. Para a orientação normal observamos que somente para E100T, A^1_{1g} nas duas orientações é privilegiado sendo que para E100E os modos A^1_{1g} e B^2_{1g} possuem valores muito próximos, sendo na orientação normal B^2_{1g} privilegiado e na orientação de 45°, A^1_{1g}. Agora para E100C o modo B^2_{1g} é privilegiado. Todavia comparando os valores de B^2_{1g} vemos que não variam, tanto pelas orientações, como nos espectros anteriores.

Por fim, na figura 2.14 observamos que não temos novamente um modo como sendo o privilegiado. Para a orientação normal temos E100T e E100E os modos A^1_{1g} e B^2_{1g} sendo igualmente possíveis. Quanto para orientação 45° vemos que A^1_{1g} assume valores maiores que B^2_{1g}. Para E100C observamos agora que o modo B^2_{1g} é maior que A^1_{1g} nas duas orientações.

Concluindo os resultados das medidas Raman, observamos que os cristais apresentam anisotropia que depende da orientação da medida (se é x,x; x,y; y,x; ou y,y). Notamos que o modo privilegiado é o modo A^1_{1g} ou B^2_{1g} dependendo da medida,

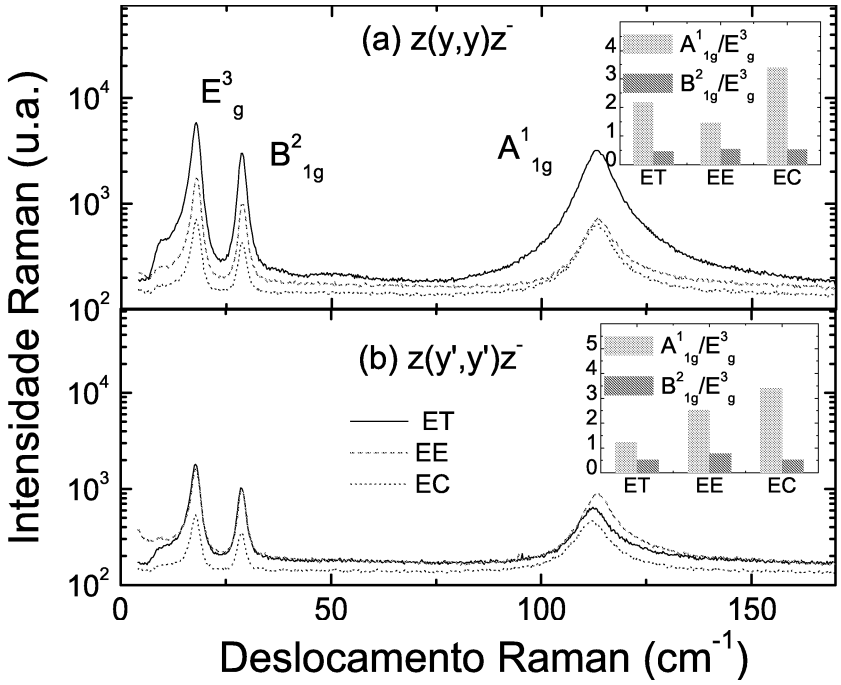

Figura 2.12: Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(y,y)z^{-} e z(y',y')z^{-}. Gráfico *inset* temos as relações A^1_{1g}/E^3_g e B^2_{1g}/E^3_g para as orientações apresentadas.

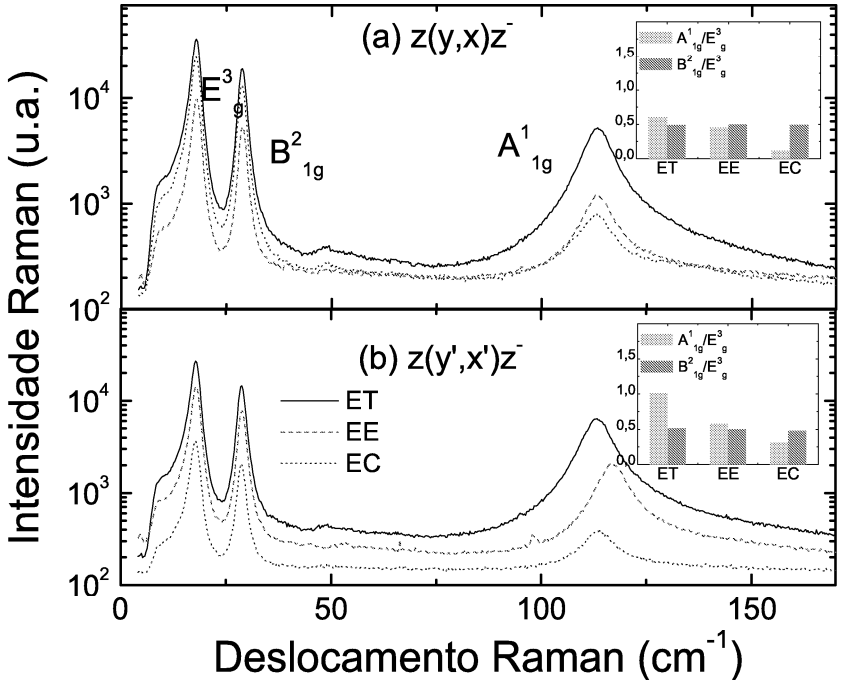

Figura 2.13: Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(y,x)z^{-} e z(y',x')z^{-}. Gráfico *inset* temos as relações A^1_{1g}/E^3_g e B^2_{1g}/E^3_g para as orientações apresentadas.

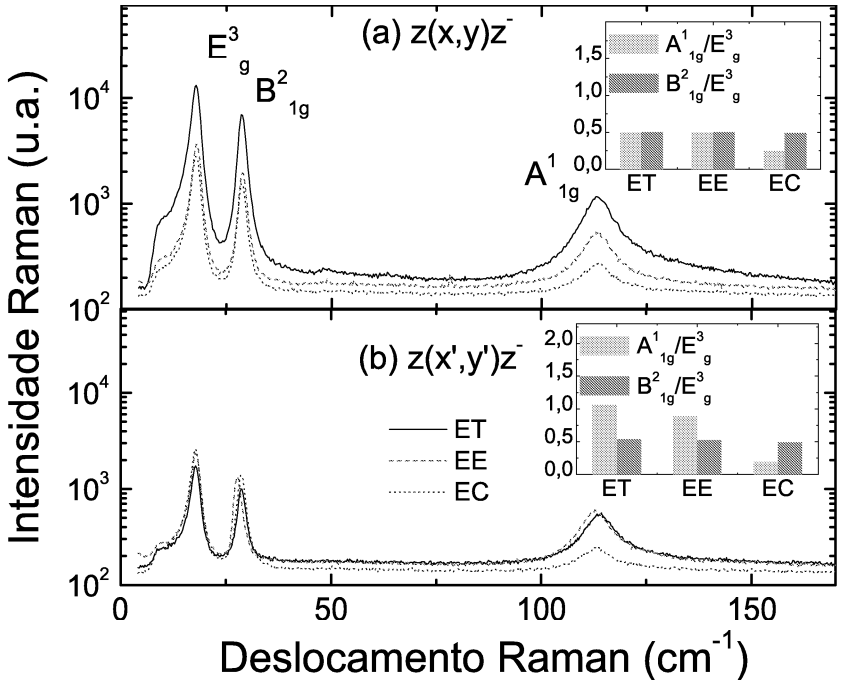

Figura 2.14: Espectroscopia Raman para amostras E100T, E100E e E100C para z(x,y)z^{-} e z(x',y')z^{-}. Gráfico *inset* temos as relações A^1_{1g}/E^3_g e B^2_{1g}/E^3_g para as orientações apresentadas.

sendo que A^1_{1g} mais expressivo. Por sua vez, o modo B^2_{1g} não variou para nenhuma da orientações e medidas assumindo um valor de 0,5, aproximadamente para todas as medidas.

2.4.2 Caracterização morfológica

Quanto a caracterização morfológica, obtivemos fotos de MEV que foram feitas para as amostras E100T, E100E, E100C, T100E e T100C. A figura 2.15 apresenta as microscopias das superfície dos cristais. Observamos em 2.15 a) e b) a superfície da amostra E100T, c) e d) para amostra E100C e e) e f) para amostra E100E. Temos a presença de uma superfície granular para E100T. Estes granulos tendem a diminuir para a amostra E100C e observa-se um aumento na rugosidade. Por fim, para E100E não notamos a presença de granulos superficiais pelo aumento da rugosidade na amostra. Isso pode ser efeito da taxa de evaporação. Na superfície do cristal observa-se transições, bem como influência nos processos de transporte de massa pelos mecanismos de convecção do líquido (74). Esse processo é mais homogêneo para a evaporação na estufa que para a temperatura ambiente.

Portanto vemos um aumento na rugosidade e uma diminuição dos granulos cristalinos.

Para THF temos a figura 2.16 que apresenta as fotos de MEV das superfícies

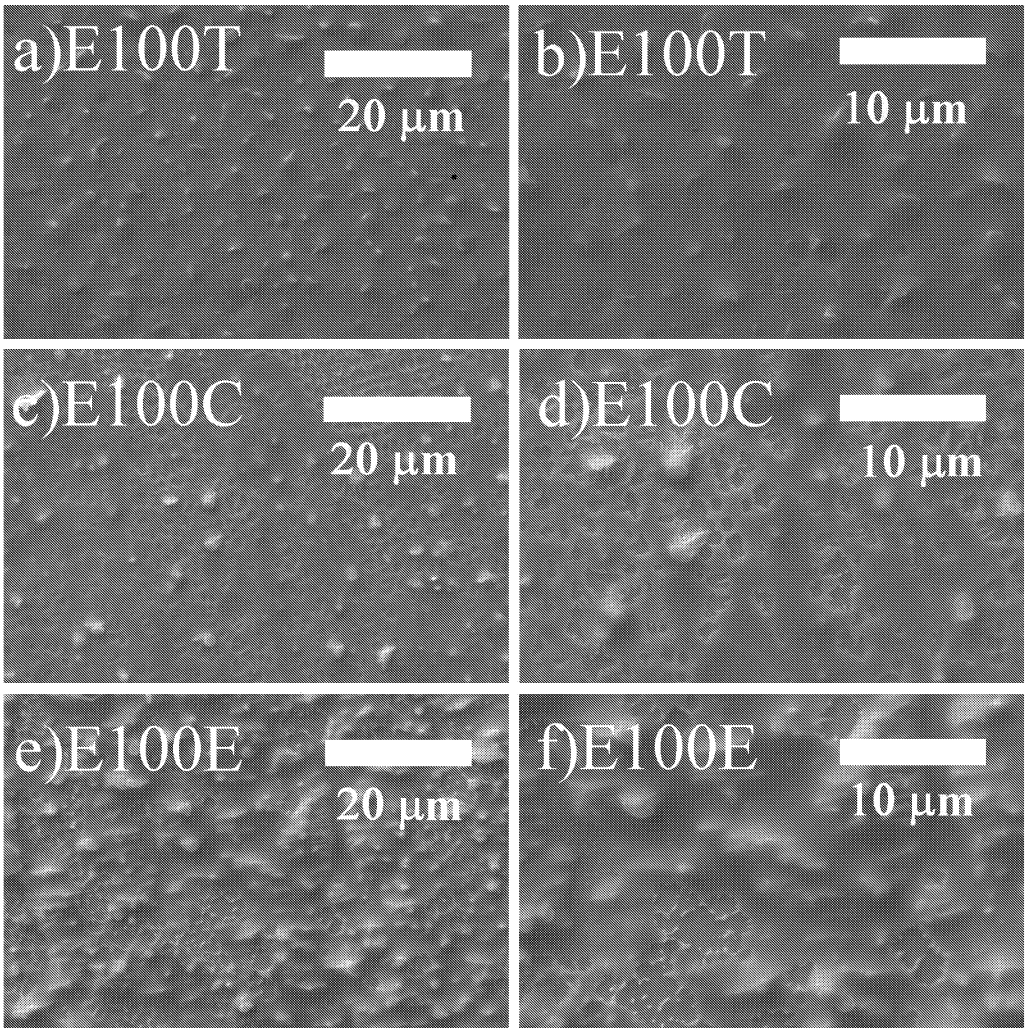

Figura 2.15: MEV para amostras E100T (a e b), E100C (c e d) e E100E (e e f).

dos cristais T100C (a, b e c) e T100E (d, e e f). Observa-se que o cristal T100C apresenta dimenções maiores que os cristais E100C, E100E e E100T. O cristal T100E também é maior que os cristais obtidos com etanol, mas vemos que é formado por um aglomerado de cristais menores ligados entre si. Quanto a superfície, temos na figura 2.16 c) a superfície do cristal T100C que apresentam uma fina camada que parece soltar e alguns pontos chegamos a ver o cristal abaixo. Isso pode ser efeito da evolução do cristal submetido a baixa pressão no MEV. Finas camadas superfíciais dos cristais soltam, degrudando do cristal. Além disso, o efeito da energia do feixe de elétrons do microscópio poderia esta ocasionando esta evolução da superfície, levando a estas estruturas. Esses cristais também se mostraram bastante frágeis e quebradiços. Este é outro motivo pelo qual encapsulamos com epóxi estas amostras para realização de medidas elétricas. Já na figura 2.16 f) obser-

vamos uma superfície rugosa para o cristal T100E.

Quanto ao tamanho dos cristais, para o THF temos um regime de convecção do solvente que facilita a formação destas estruturas estudas.

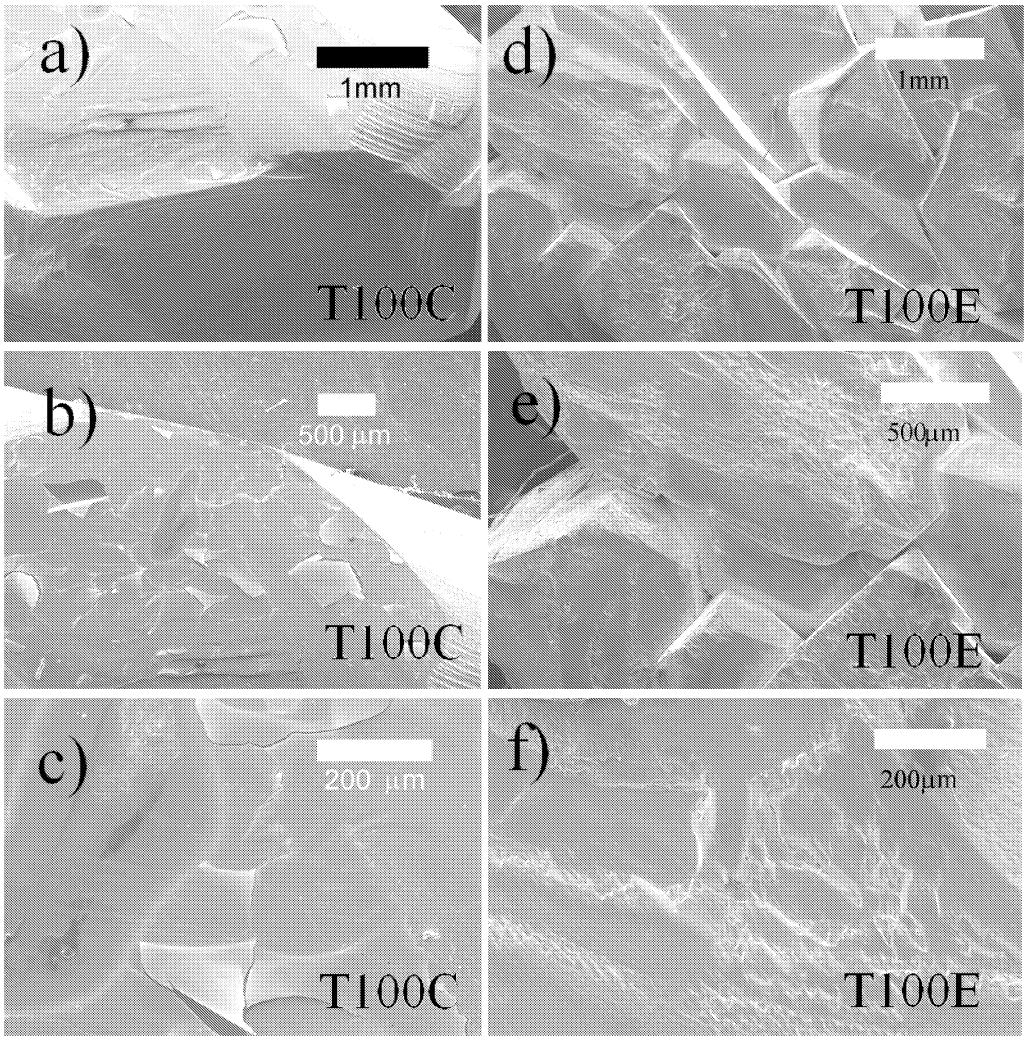

Figura 2.16: MEV para amostras T100C (a ,b e c) e T100E (d, e e f).

2.4.3 Caracterização Óptica

Como medida óptica obtivemos medidas de fotoluminescência (PL) dos cristais nas condições E100T, E100C e E100E. Essas medidas foram realizadas a temperatura de 15K pois nessa temperatura separamos as diferentes transições eletrônicas. A figura 2.17 apresenta um esquema da fotoluminescência típica para o HgI_2. As regiões demarcadas por retângulos indicam as regiões onde ocorrem importantes transições eletrônicas. A região I é denominada Banda I e ocorre devido a transições excitônicas de éxitons livres

e ligados (5; 6; 31; 46; 85? –89). Éxcitons são pares de elétrons e buracos que ao se recombinarem, após o processo de relaxação da rede, liberam energia através de fótons. Nesta região apresenta contribuições relacionadas a éxcitons livres e ligados (85).

A região II é denominada banda-cauda que é devido as transições decorrentes de estados estendidos associados a defeitos em ânions (iodo) (46; 87). A região III corresponde a banda denominada Banda II (com pico em 560nm aproximadamente), que é associada a falta de I ou Hg que geram transições entre os estados estendidos da banda de valência e condução. Não sabemos ao certo se essas transições da Banda II são características da falta de I, o que acreditam alguns pesquisadores, ou Hg, o qual acreditam outros pesquisadores. Não pudemos contribuir neste tópico pois seria necessários estudo mais detalhados. Por fim, a região IV é associada a impurezas extrinsecas e esta banda chamamos de Banda III, que não encontramos em nossas amostras. Demais bandas são encontradas no HgI_2, como Banda IV (que é associada a impurezas extrinsecas), mas também não foram encontradas em nossas amostras.

Analizando melhor a Banda I, apresentamos a figura 2.18. Nesta figura temos

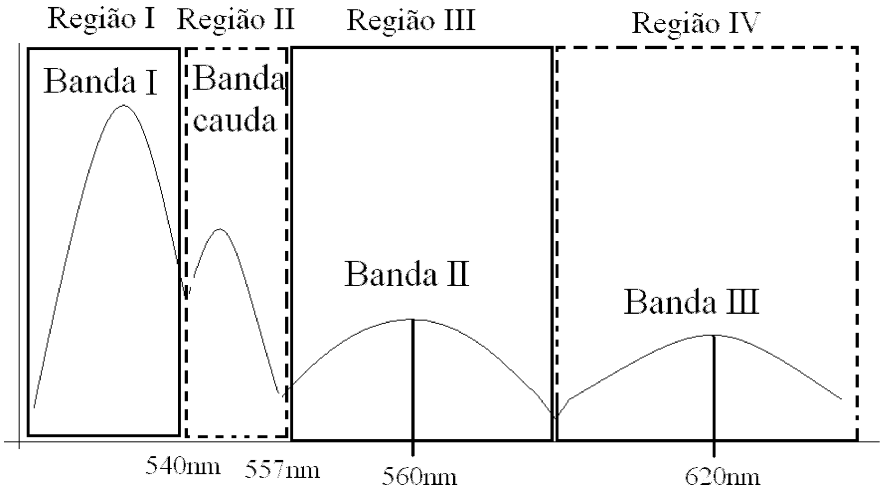

Figura 2.17: Curva típica de fotoluminescência indicando as regiões de importantes transições eletrônicas.

o espectro de fotoluminescencia para uma de nossas amostras(Curva original) e as gaussianas (1 e 2) que somadas geram a curva original. Essas gaussianas foram obtidas por ajuste computacional e temos que a gaussiana 1 apresenta um máximo em 530nm e a gaussiana 2 apresenta máximo em 532nm. Diferentes transições são encontradas na literatura sendo que as decorrentes de éxitons livres são denominadas P_0 ou λ_0 ou 1A* em 529,69nm e P_1 ou λ_1 ou 1A em 530,91nm. As transições de éxitons ligados são denomi-

nadas P_1' em 531,12nm, P_2 ou λ_x ou 1B em 531,79nm, e P_3 ou λ_2 ou 1C em 532,08nm. As siglas adotadas que são apresentadas são encontradas em diferentes trabalho na literatura onde identificam as diferentes transições eletrônicas (85?). Assim a gaussiana 1 se encontra na região associada a transições de éxcitons livres e gaussiana 2 se encontra na região associada a éxcitons ligados. Assim encontramos as contribuições associadas a excitons livres e ligados, ja que são encontrados numa mesma banda.

A figura 2.19 apresenta as curvas de fotoluminescência para uma diminuição de

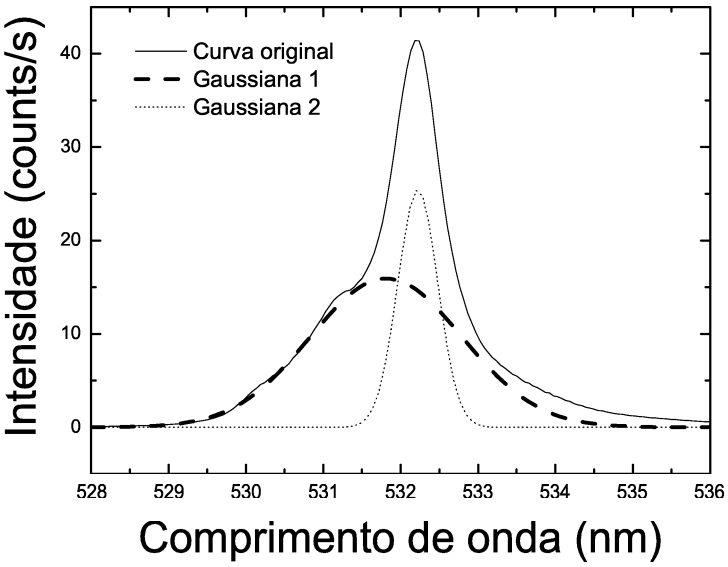

Figura 2.18: Espectro de fotoluminescencia mostrando a Banda I para uma de nossas amostras juntamente com as gaussianas(1 e 2) que somadas geram a Banda I.

um fator 10X, 100X e 1000X do laser de excitação. Observam-se diferenças marcantes para as três condições, especialmente referente as transições eletrônicas. Para E100E observamos a presença da Banda I e Banda-cauda no espectro. Já para E100T e E100C observamos as transições das Banda I, Banda-cauda e Banda II, sendo a Banda II mais acentuada para E100C.

O artigo de Manoel, E.R et al. (5) apresenta o gráfico da figura 2.20 no qual foram feitos estudos referentes a purificação de cristais de HgI_2 em diversos ciclos e obtenção de curvas PL a temperatura de 14K e usando um laser de Ar iônico com 458nm de comprimento de onda. Observamos que com o decorrer das purificações são observados uma diminuição da presença da Banda II, Banda III e Banda IV nos cristais, prevalecendo somente a Banda I que trata de transições excitônicas. Neste sentido, quando real-

izamos purificações nos cristais de HgI_2 obtidos por PVT temos uma diminuição das transições referentes a defeitos e impuresas presentes nos cristais, bem como uma diminuição dos estados estendidos e ligações pendentes.

Nas curvas de PL do artigo do Manoel et.al(5) observamos uma diminuição

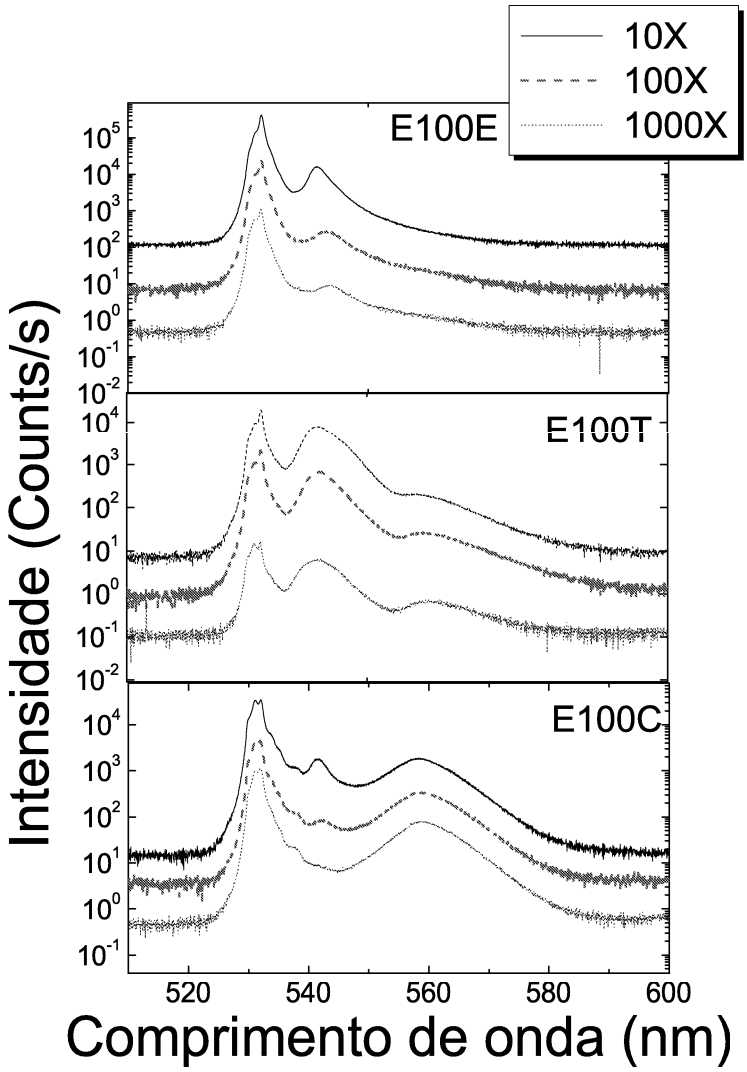

Figura 2.19: Fotoluminescência de E100E, E100T e E100C para diferentes intensidades do laser incidente.

das transições devido a defeitos e impurezas com os diferentes ciclos de purificação. A amostra E100E apresentou uma curva de PL comparável a 3 ciclos de purificação dos cristais de PL obtidos por Manoel. Assim, nossa amostra, sem nenhum ciclo de purificação apresentou resultados parecidos com cristais que passaram por processos de purificação.

Fazendo um tratamento das curvas usando gaussianas e separando as contribuições devido a éxcitons livres, ligados, estados estendidos e falta de Hg e I, obtive-

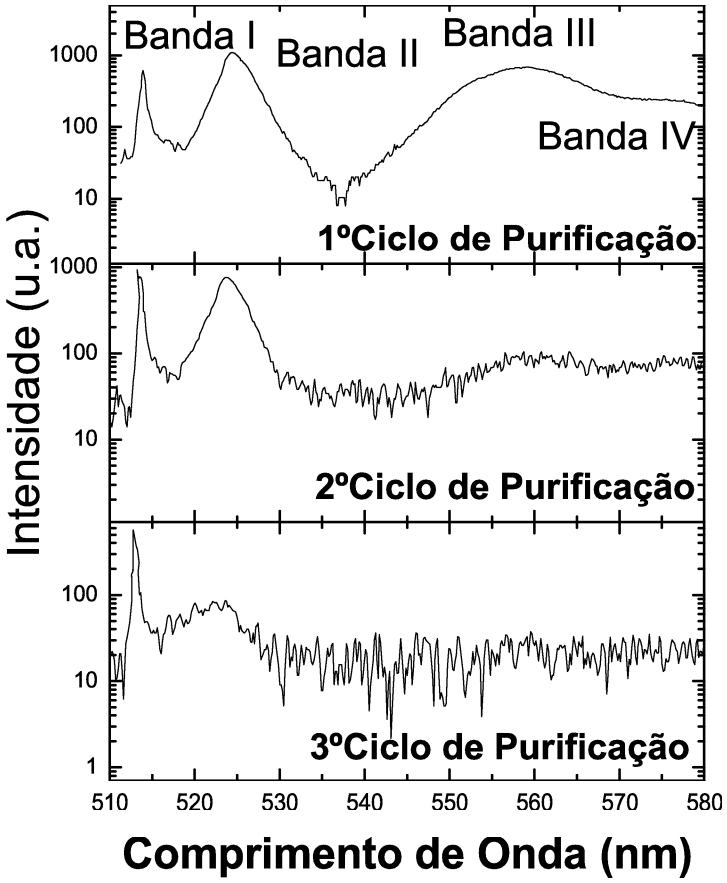

Figura 2.20: Fotoluminescência do HgI_2 para três diferentes processos de purificação encontrado no artigo do Manoel,E. R.(5).

mos a figura 2.21. Os valores graficados nesta figura tratam-se das áreas integradas das gaussianas para cada transição dividido pela área integrada da Banda I. Primeiramente observemos as contribuições devido a éxcitons ligados. Esta é a maior do espectro, se mantendo inalterada ou com pouca variação indepentende da intensidade do laser de excitação. Por sua vez, contribuições devido a éxcitons livres são somente encontradas para as amostras E100C e E100T, sendo melhor observadas com o aumento da densidade óptica. Em 1000X para E100E encontramos uma pequena contribuição de éxcitons livres, que somente é observada para essa densidade óptica. Para 100X e 1000X de diminuição da intensidade do laser, a intensidade de luminescência é muito alta que mascara as contribuições devido a éxcitons livres, que pode ser observada quando diminuimos a intensidade de luminescência. Para a Banda II, que é encontrado somente em E100C e E100T, observamos um aumento da contribuição com as densidades ópticas, que é explicada da

mesma forma para éxcitons livres. Por sua vez, a Banda-cauda sofre uma diminuição de sua contribuição no espectro e para E100E desaparece do espectro por mecanismos que ainda não conseguimos entender.

Para amostra E100E, foram ainda realizadas medidas de PL em função da tem-

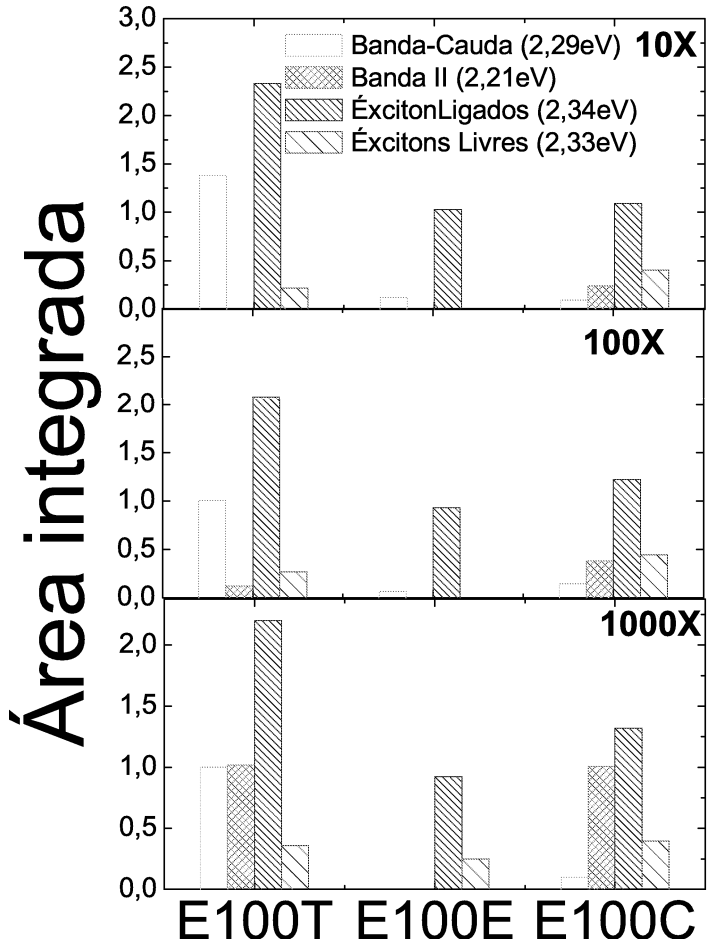

Figura 2.21: Área integrada normalizada pela área da Banda I para E100E, E100T e E100C para diferentes intensidades de excitação do laser.

peratura para a intensidade de laser 1000x menor, como mostra a figura 2.22. Foi realizado este estudo somente para esta amostra porque ela apresentou um gap mais limpo e uma maior intensidade dos picos de luminescência. A temperatura variou de 15 a 120K e observamos uma diminuição da intensidade de luminescência tanto para Banda I como para a Banda-cauda. Além disso observamos um deslocamento dos picos para valores de maiores comprimentos de onda. Este efeito é devido a diminuição do *gap* óptico do

material com a temperatura. Isso nós vemos no gráfico da figura 2.23, onde temos uma diminuição da variação do *gap* em função da temperatura.

Neste mesmo gráfico (figura 2.23) fizemos uma simulação variação do gap em

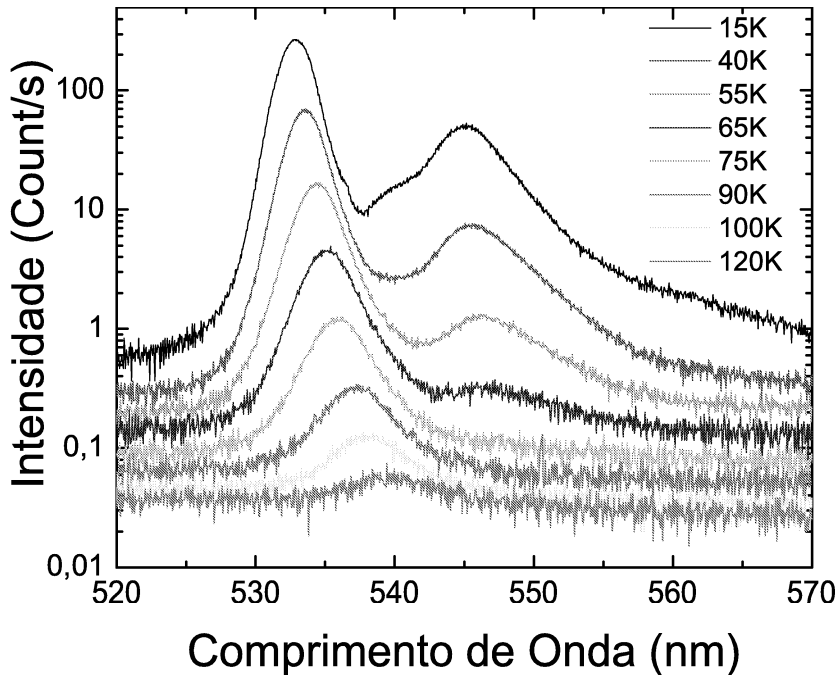

Figura 2.22: Fotoluminescência para amostra E100E em função da temperatura.

função da temperatura obedecendo a expressão (2.15)(55).

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T+\beta)} \tag{2.15}$$

Onde $E_g(0)$ é a energia de *gap* a 0K e α e β são constantes. Obtivemos das curvas de PL a energia onde iniciava a luminescência para as amostras. Assim obtivemos a curva experimental apresentada na figura 2.23. Fazendo o ajuste computacional usando a equação (2.15), obtivemos os valores para $E_g(0)$igual a 2,35eV, α igual a 4x10^{-4} e β igual a 140. Os valores encontrado em Burger et.al (42) foram de 3,37eV, 3,8x10^{-4} e 135. Assim nossos resultados estariam coerentes com valores encontrados na literatura.

A figura 2.24 apresenta o comprimento de onda para intensidade máxima dos picos da Banda I e Banda-cauda. Como já foi discutido temos um aumento do comprimento de onda do pico máximo devido a uma diminuição da energia de gap do material, que irá se refletir em todo espectro de luminecência.

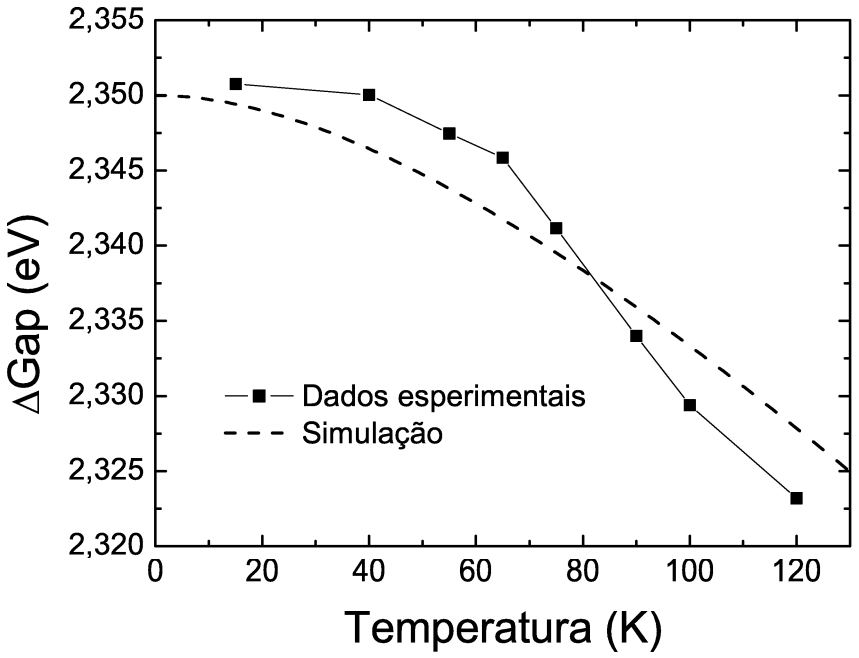

Figura 2.23: Variação do *gap* em função da temperatura para a amostra E100E.

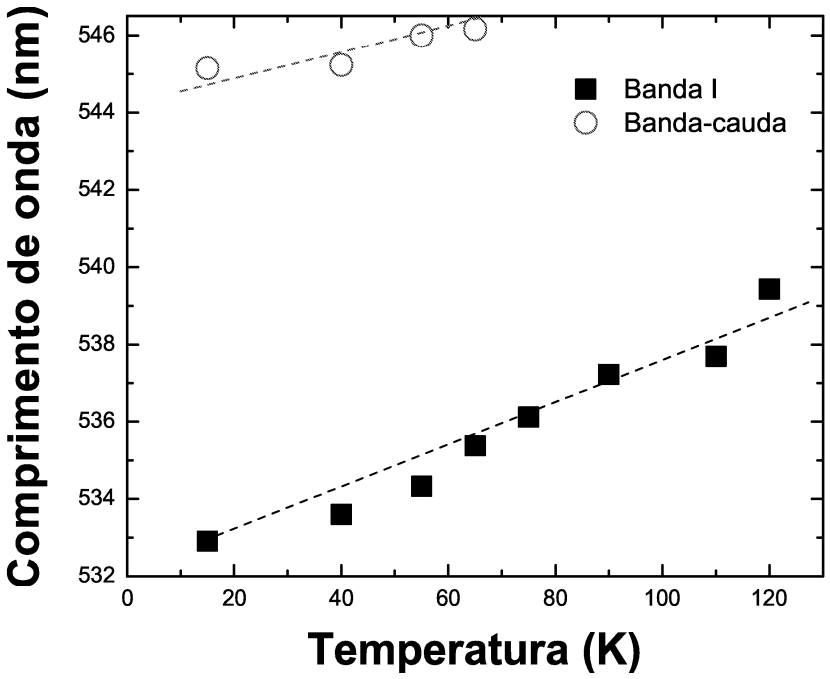

Figura 2.24: Comprimento de onda para picos máximos da Banda I e Banda-cauda.

Fazendo uma análise das contribuições de transições eletrônicas observamos que a luminecência é devido somente a éxitons ligados e transições devido a estados exten-

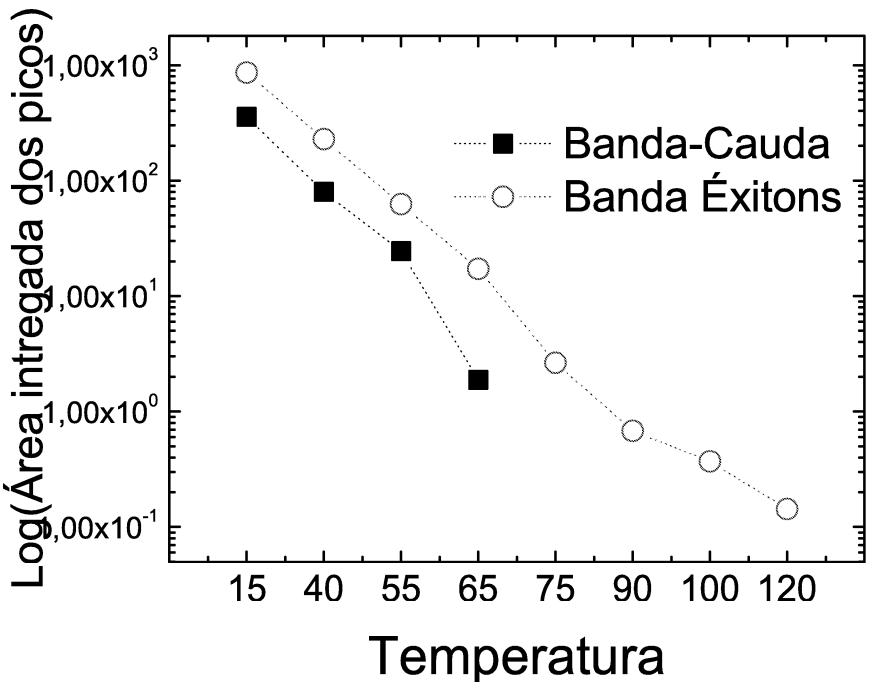

Figura 2.25: Contribuições de éxitons ligados e Banda-cauda.

didos. Com o aumento da temperatura vemos que os estados extendidos, observados na Banda-cauda, desaparecem do espectro acima da temperatura de 65K, como é visto na figura 2.25. Por sua vez, a contribuição dos excitons ligados diminuem até a temperatura de 120K. Isso ocorre porque quando o material está a temperatura de 15K, os elétrons estão mais próximos do seu estado fundamental. Nas temperaturas baixas temos um estreitamento da faixas espectrais que minimizam decaimentos não radioativos que são ativados termicamente. Além disso, quanto mais frio, menor será o valor de kT, e menores serão as transições do gap devido a temperatura.

Para a amostra E100C foi realizado o estudo de PL em função do tempo para intensidade do laser 100x menor, como vemos na figura 2.26. Escolhemos esta amostra para estudar o tempo de decaimento das bandas I e II da luminescência pois esta amostra apresentou o maior número de transições devido a presença da Banda I e Banda II. Para isso foi realizado a cada 4,5s medida de PL e observou-se uma diminuição na intensidade da luminescência em função do tempo. A queda da intensidade de PL para a Banda I foi maior que para Banda II, como vemos na figura 2.27. O tempo de decaimento da luminescência foi de 12,45s para a Banda I e 10,62 para a Banda II. O tempo de decadimento de éxcitons é relativamente mais rápido que as transições em outras regiões (87). Sendo os tempos de decaimento obtidos muito próximos chegamos a conclusão que teri-

amos uma evolução da amostra durante a medida que poderia ser provocada pelo vácuo ou pela excitação do laser. Assim, a medida poderia estar ocorrendo em uma região mais superficial onde observariamos a presença mais marcante de ligações pendentes. Com o passar do tempo acreditamos temos um domínio das recombinações não radioativas na superfície, diminuindo do sinal de PL.

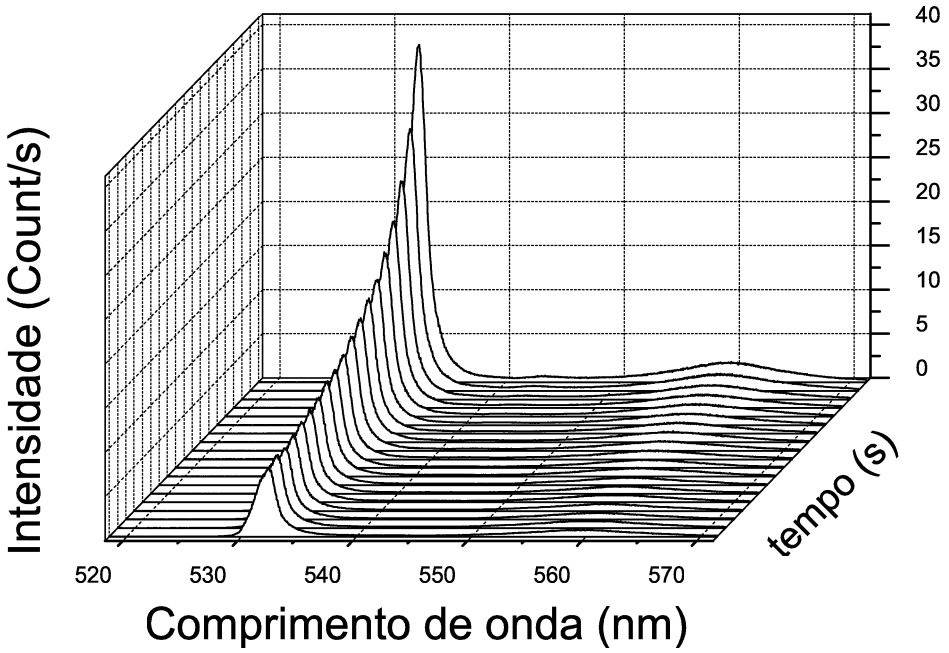

Figura 2.26: PL para a amostra EC em função do tempo.

2.4.4 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica baseou-se nas medidas de densidade de corrente em função do campo elétrico, transiente de densidade de corrente e corrente em função da temperatura. Primeiramente discutiremos as medidas densidade de corrente. As figuras 2.28 e 2.29 apresentam as curvas de densidade de corrente para as amostras E100E e E100C respectivamente. A amostra E100T não foi possível ser estudada por apresentar limitações de tamanho e isso dificultou na preparação dos contatos elétricos. Isso nos levou a descartar essa amostra. Como podemos observar nessas figuras, os cristais apresentam curvas ôhmicas para a faixa de voltagem estudada (-50 à 50V).

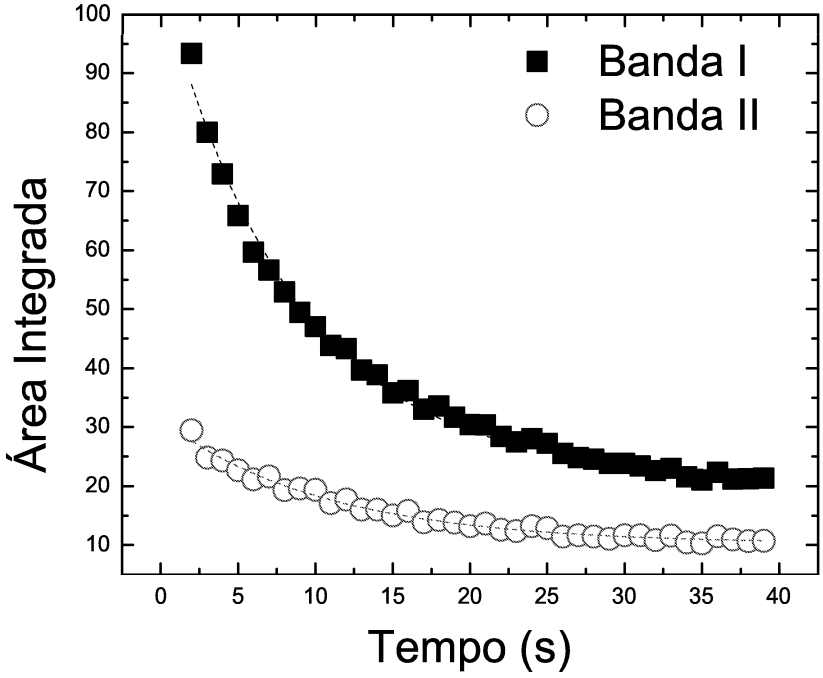

Figura 2.27: Áreas integradas dos picos de PL em função do tempo.

Observamos também que as correntes apresentam uma certa estabilidade para a amostra E100C, que não é observado para E100E. Os valores de corrente para E100E tendem a um valor estável que varia dependendo da corrente. Os gráficos em detalhe nas figuras 2.28 e 2.29 apresentam valores da resistividade (ρ) para cada medida realizada, e observamos que temos valores muito próximos de ρ para a amostra E100C. Já E100E apresenta um transiente de corrente que se estabiliza a aproximadamente 5 minutos após a medida inicial. Após esse tempo observamos valores estáveis para ρ nesta condição.

Estudando melhor o transiente de corrente encontrado para a amostra E100E e E100C, apresentamos o gráfico da figura 2.30. Nesta figura temos o transiente de corrente para as voltagens -50 à 50V. Observamos claramente que o transiente de corrente existe e a estabilidade de corrente inicia-se a aproximadamente 5 minutos após a medida inicial para E100E. Este transiente ocorre devido a cargas que vão sendo aprisionadas em alguns estados extendidos. Após um certo tempo, esse estados são totalmente preechidos e assim observamos uma estabilidade na corrente. Por fim, compreendemos que o cristal E100C apresenta uma boa estabilidade de corrente, e E100E apresenta um transiente de corrente que pode ser eliminado com um certo tempo de uso do detector.

Para as amostras E100C e E100E ainda temos a figura 2.31 no qual temos

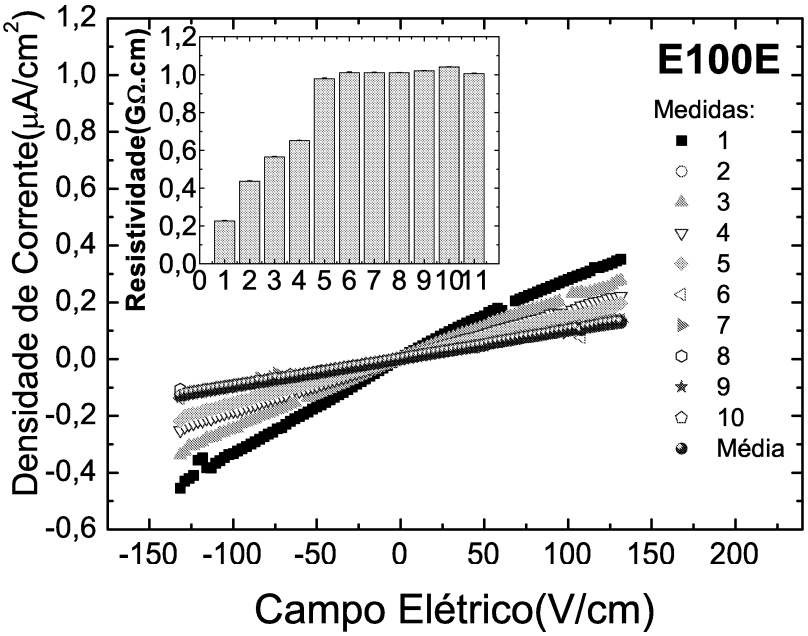

Figura 2.28: Curva de densidade de corrente em função do campo para a amostra E100E medidos a cada 1 minuto. Gráfico *inset*: resistividade em função do número de medidas.

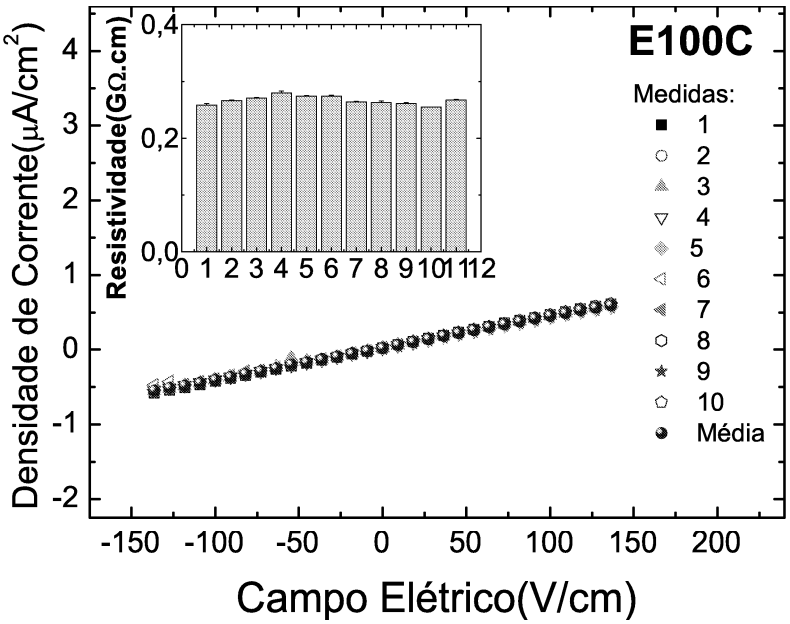

Figura 2.29: Curva de densidade de corrente em função do campo para a amostra E100C medidos a cada 1 minuto. Gráfico *inset*: resistividade em função do número de medidas.

uma comparação da curvas de densidade de corrente para condições de presença de luz e escuro. Estas curvas foram obtidas através da média das curvas onde temos uma

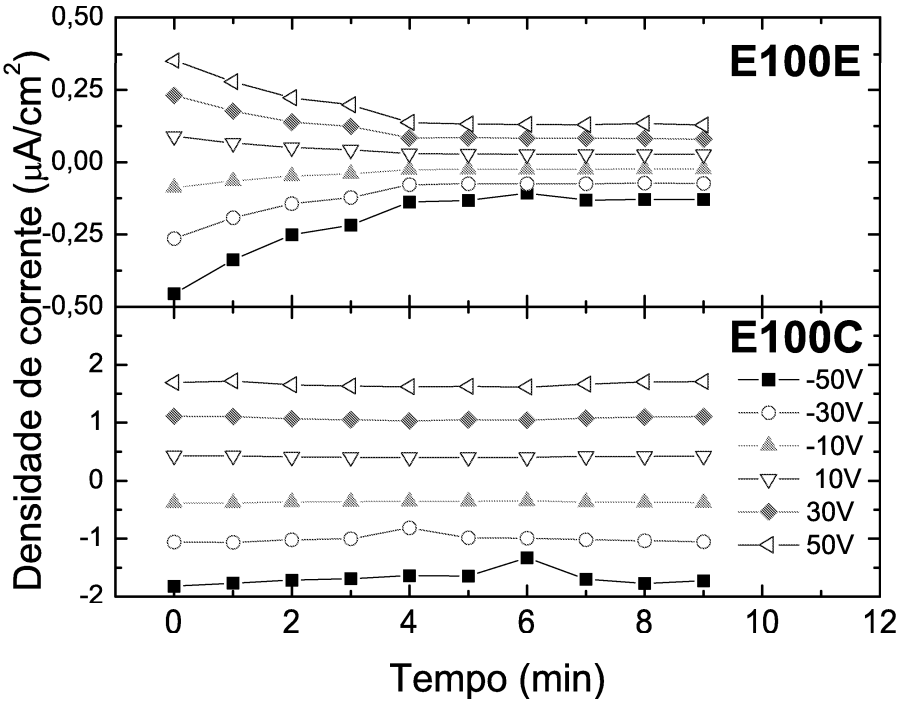

Figura 2.30: Transiente de corrente para amostra E100E e E100C nas voltagens -50 a 50V para medidas realizadas a cada 1 minuto.

estabilização da densidade de corrente. Também calculou-se ρ para os dois cristais e observou-se que E100E tem uma resistividade da mesma ordem de grandeza que E100C. E100E tem ρ=1x10$^9\Omega$.cm e E100C tem ρ=2,7x10$^8\Omega$.cm. Uma maior condutividade é observada para E100C porque nesta condição tem-se a presença de ligações pendentes decorrentes da falta de átomos de Hg ou I, comprovada pela presença da Banda II na figura de PL (figura 2.19). Nesse caso a amostra E100C tem uma maior presença de estados dentro do gap que a amostra E100E que faz com que a condutividade seja maior.

O mesmo estudo foi feito para cristais T100C e T100E. As figuras 2.32 e 2.33 apresentam as curvas para as condições T100C e T100E respectivamente feita nas mesmas condições como E100E e E100C. Para as duas condições observamos novamente uma variação da corrente em função do tempo da medida (maior para T100C), que leva a uma estabilização da corrente posteriormente. Esse transiente seria de aproximadamente 2 minutos para T100E e 4 minutos para T100C. Acreditamos que a estabilização da corrente seria também decorrente de uma quantidade de estados estendidos que seriam populados com o decorrer do tempo de medida. Este efeito deve ser parecido com o que ocorre com E100E.

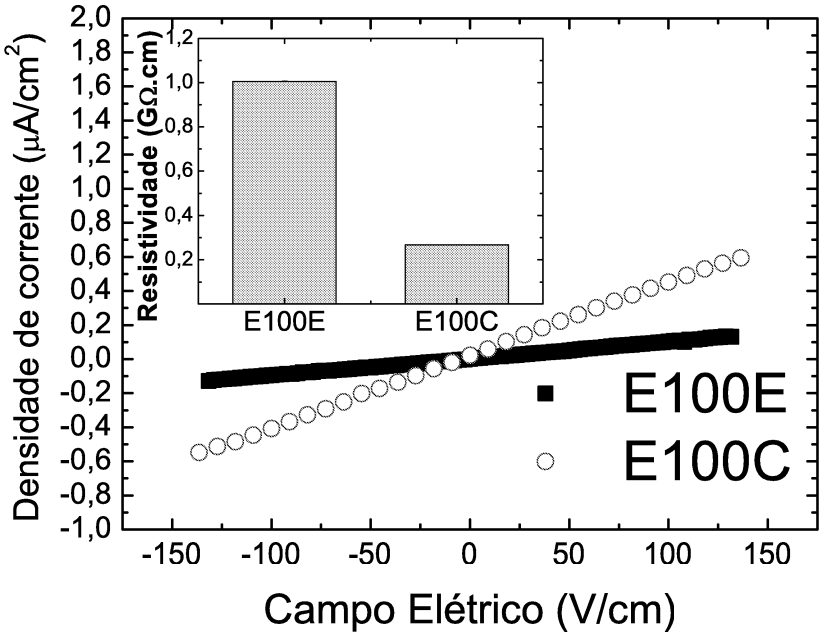

Figura 2.31: Densidade de corrente em função do campo elétrico. Gráfico *inset*: resistividade para as condições E100E e E100C.

A figura 2.34 apresenta o transiente de corrente para as amostras T100E e

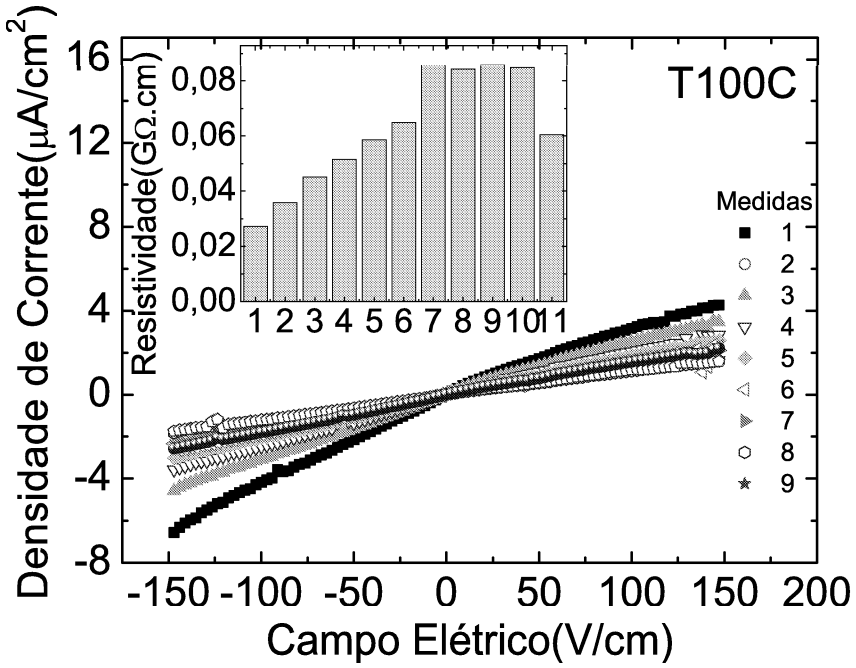

Figura 2.32: Curva de densidade de corrente em função do campo para a amostra T100C medidos a cada 1 minuto. Gráfico *inset*: resistividade em função do tempo.

T100C. Como já haviamos anteriormente dito, T100C apresenta um tempo maior para

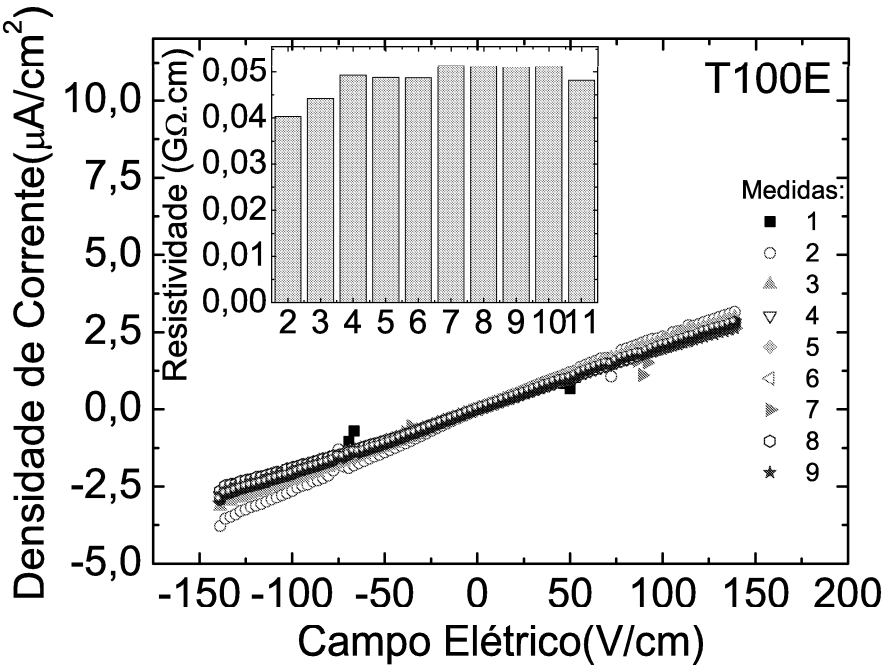

Figura 2.33: Curva de densidade de corrente em função do campo para a amostra T100E medidos a cada 1 minuto. Gráfico *inset*: resistividade em função do tempo.

estabilização da corrente que T100E. Podemos inferir que as amostras T100E e T100C podem apresentar estados estendidos que são saturados com o decorrer do tempo, mas comprovariamos isso somente com a realização de medidas de PL e/ou curvas de densidade de corrente em função da temperatura.

Comparando as amostra T100E e T100C, como vemos na figura 2.35 observamos que as duas condições apresentam curvas de densidade de corrente muito próximas, consequência das resistividades muito próximas (gráfico inset da figura 2.35). As resistividades para T100C e T100E são 4,8x$10^7\Omega$.cm e 6,0x$10^7\Omega$.cm respectivamente. Comparando com os valores de resistividades dos cristais obtidos com etanol observamos uma diminuição da resistividade. A partir deste momento estes resultados nos levaram a tentar entender um pouco melhor se realmente estariamos prejudicando as propriedades dos cristais com o aumento da concentração de THF. Assim decidimos obter cristais com porcentagens diferentes de etanol e THF para estudar melhor o comportamento do aumento da concentração de THF nas soluções.

Curvas de densidade de corrente também foram obtidas para as amostras com diferentes porcentagens de etanol e THF. A figura 2.36 apresenta as curvas de densidade de corrente para as amostras obtidas no claro (E90C, E70C, E50C, E30C e E10C).

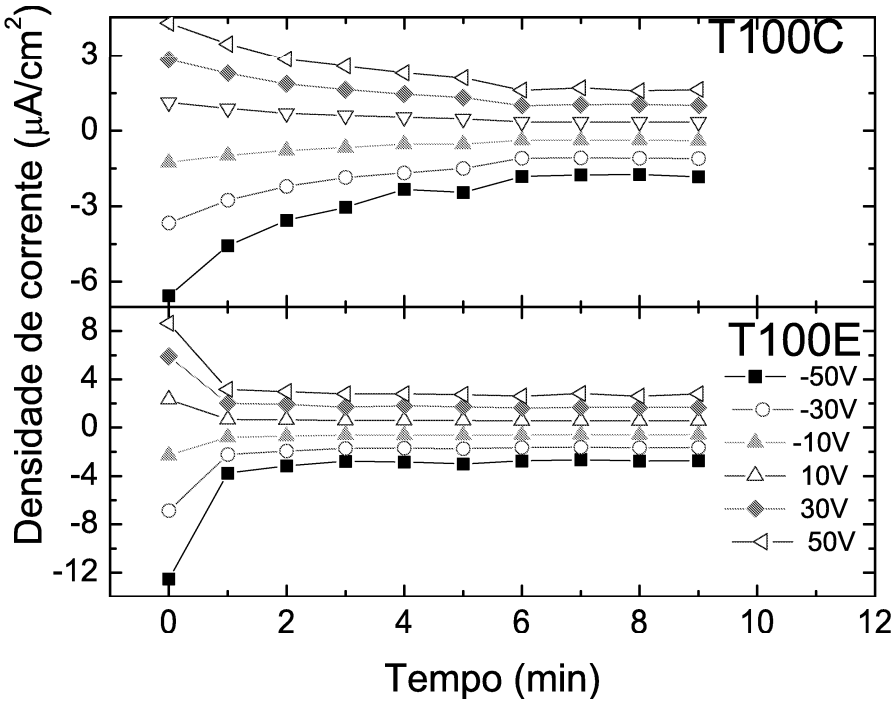

Figura 2.34: Transiente de corrente para as amostras T100C e T100E.

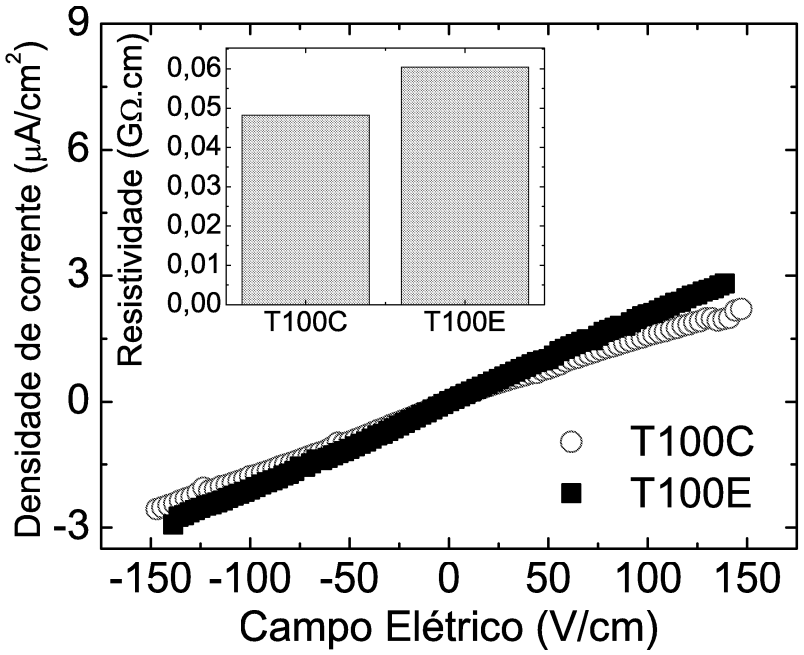

Figura 2.35: Comparação entre as curvas médias de densidade de corrente para T100C e T100E.

Observamos que amostras que foram obtidas com maior porcentagem de THF tem um aumento da inclinação das curvas mostrando assim um aumento da condutividade do

material. O mesmo é observado na figura 2.37 para os cristais E90E, E70E, E50E, E30E e E10E. Nos gráficos inset das figuras 2.36 e 2.37 apresentamos a variação da resistividades para as amotras. Para as diferentes condições observamos uma diminuição das resitividades das amostras, tanto para os cristais obtidos no claro como os cristais obtidos no escuro.

Comparando as resistividades dos diferentes cristais obtidos nas diferentes

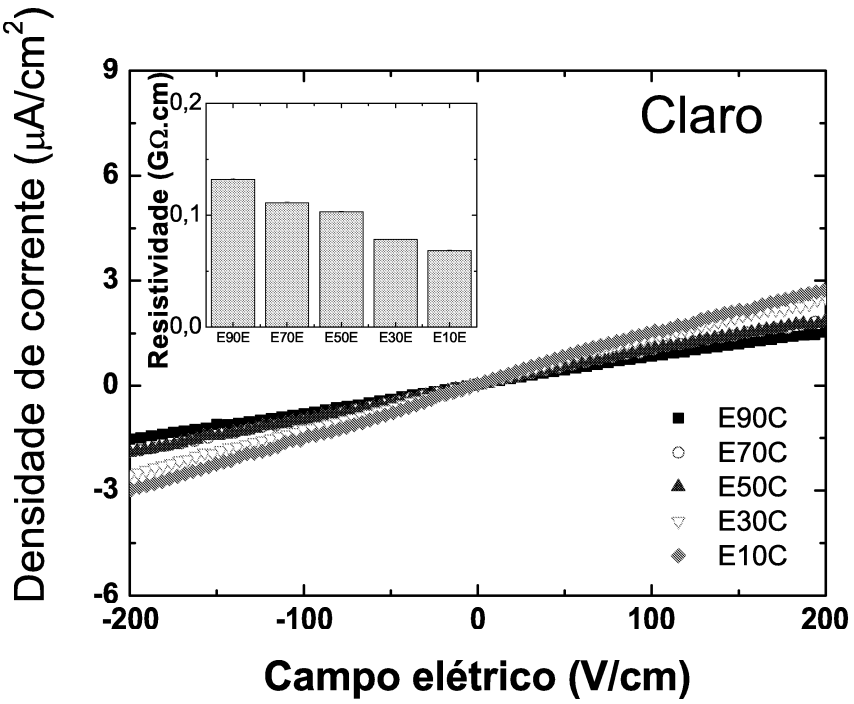

Figura 2.36: Comparação entre as densidades de corrente das amostras E90C, E70C, E50C, E30C e E10C.

condições vemos que os cristais fabricados com maior porcentagem de THF apresentam as menores resistividades, como vemos na figura 2.38. Quando aumentamos a porcentagem de etanol na obtenção dos cristais vemos que a resistividade aumenta. Assim, acreditamos que o THF gera estados de energia que facilitariam na condução elétrica prejudicando assim a eficiência do dispositivo. Portando, o THF poderia ser responsável por gerar mais defeitos, gerando estados dentro do cristal aumentanto a sua condutividade.

As medidas de densidade de corrente em função da temperatura foram feitas para amostras E100C e E100E, e para as soluções de etanol-THF pois queriamos saber o quanto o solvente THF seria responsável pela criação de estados de energia dentro do gap. Assim, primeiramente para o etanol apresentamos na figura 2.39a) as curvas de corrente

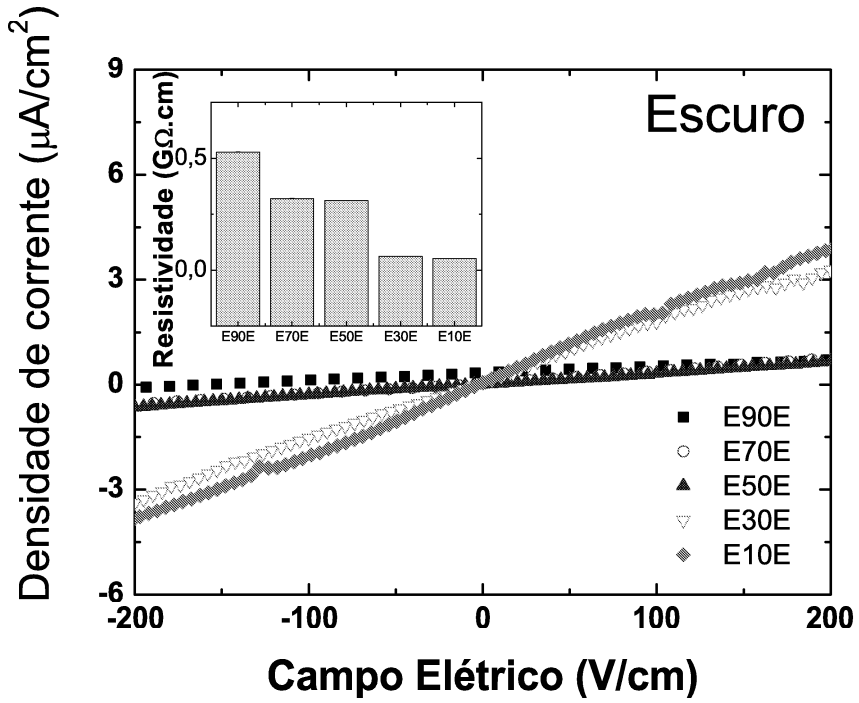

Figura 2.37: Comparação entre as densidades de corrente das amostras E90E, E70E, E50E, E30E e E10E.

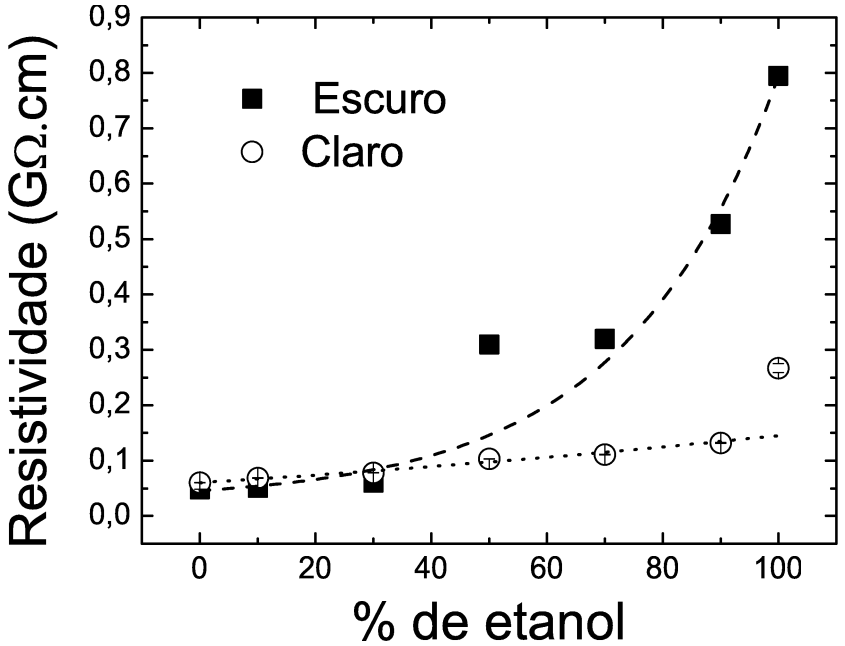

Figura 2.38: Comparação entre as amostras de cristais.

de escuro em função da voltagem para a faixa de 26 à 54°C com passo de 2°C. Com essas curvas obtivemos a condutividade e graficamos o logaritmo neperiano da condutividade

em função de 1000/Temperatura. Esse gráfico é apresentado na figura 2.39b). Com o coeficiente angular desta curva pudemos obter o valor de E_a igual a 1,13eV.

Para a amostra E100C temos a figura 2.40, que em a) tem a corrente em

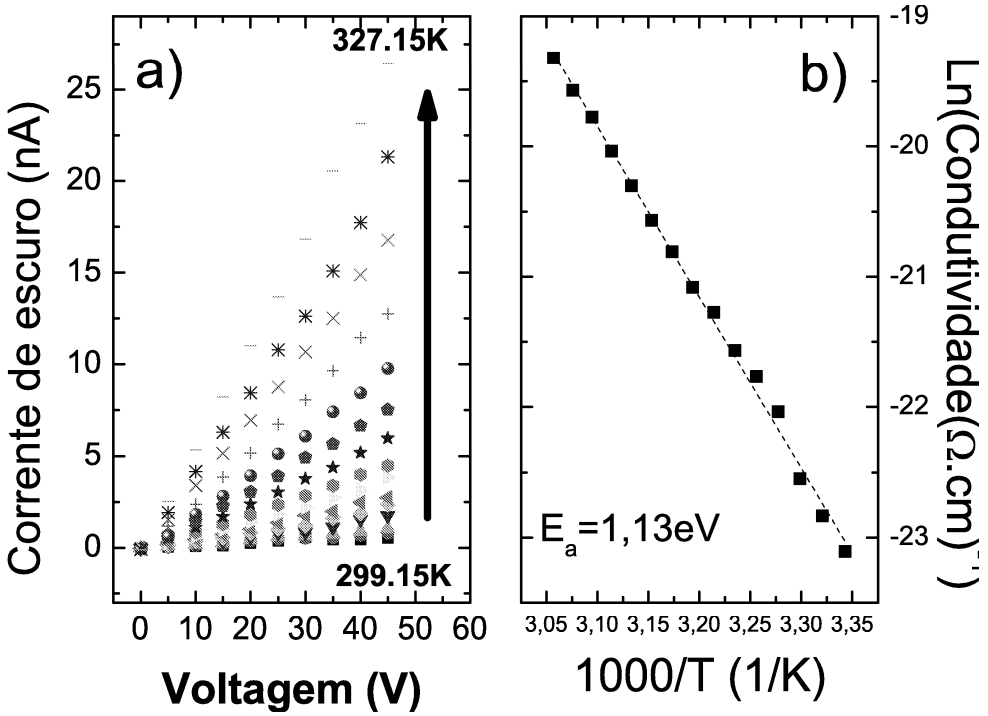

Figura 2.39: a)Curva de corrente de escuro em função da voltagem para E100E e b) gráfico do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura.

função da voltagem para diversas temperatura e em b) apresenta a curva de do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura. Obtivemos também a E_a para essa amostra, que foi menor que para E100E, e igual a 0,87eV.

As figuras 2.41 e 2.42 apresentam as medidas elétricas em função da temperatura para amostras obtidas com diferentes porcentagens de etanol e THF. Primeiramente avaliando as curvas da condutividade em função do inverso da temperatura observamos que as curvas seguem uma sequência. Com o coeficiente angular destas curvas e de acordo com a equação (2.13) podemos obter os valores de energia de ativação. A figura 2.43 apresenta a curva do comportamento da energia de ativação em função da porcentagem de etanol na obtenção dos cristais. Observamos que a energia de ativação aumenta de forma exponencial com a porcentagem de etanol na solução.

Como as resistividades, observamos que as energias de ativação (E_a) seguem a mesma tendência. Novamente com o acréscimo de THF temos uma diminuição de

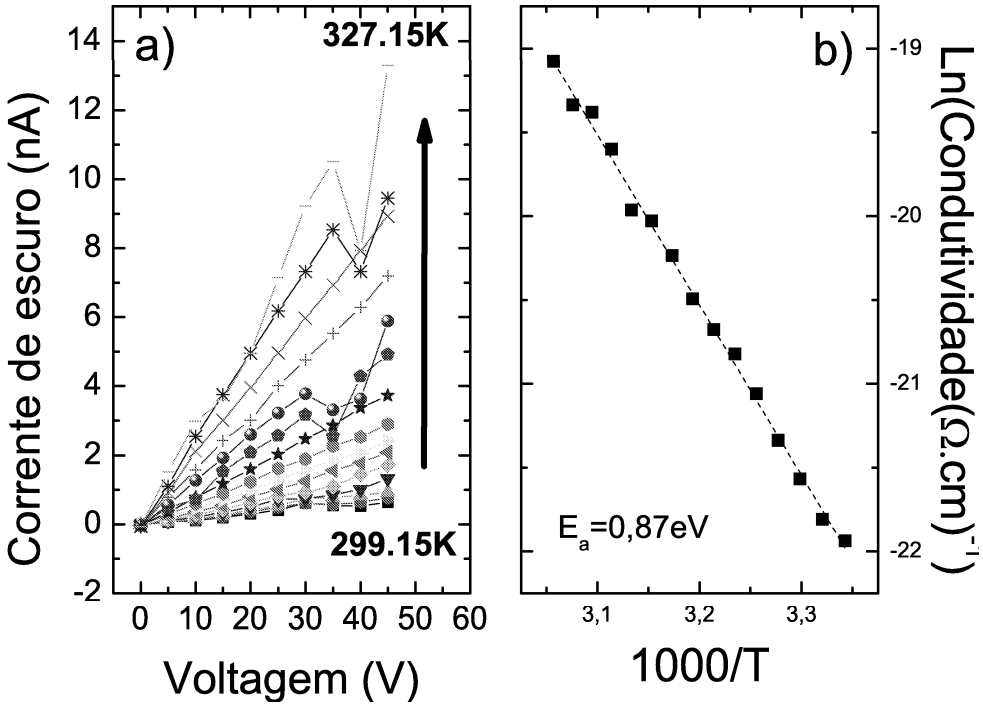

Figura 2.40: a)Curva de corrente de escuro em função da voltagem para E100C e b) gráfico do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura.

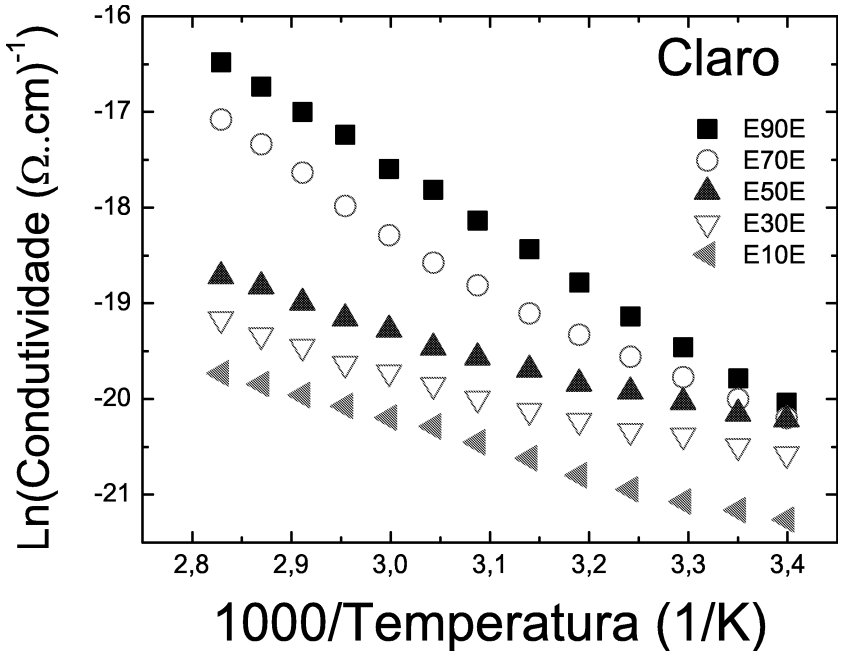

Figura 2.41: Curva do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura para obtenção da energia de ativação (E_a) para os cristais E90C, E70C, E50C, E30C e E10C.

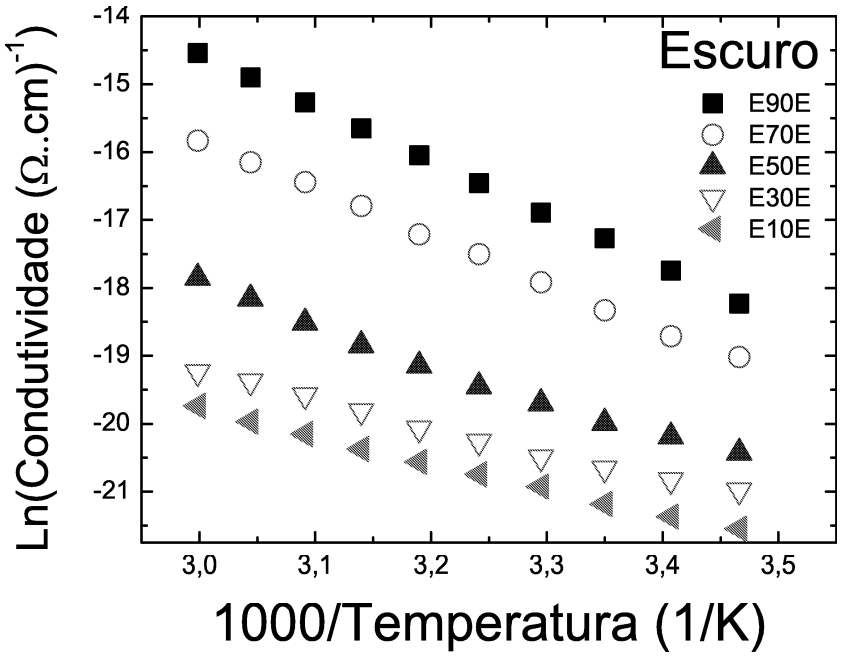

Figura 2.42: Curva do logaritmo neperiano da condutividade em função do inverso da temperatura para obtenção da energia de ativação (E_a) para os cristais E90E, E70E, E50E, E30E e E10E.

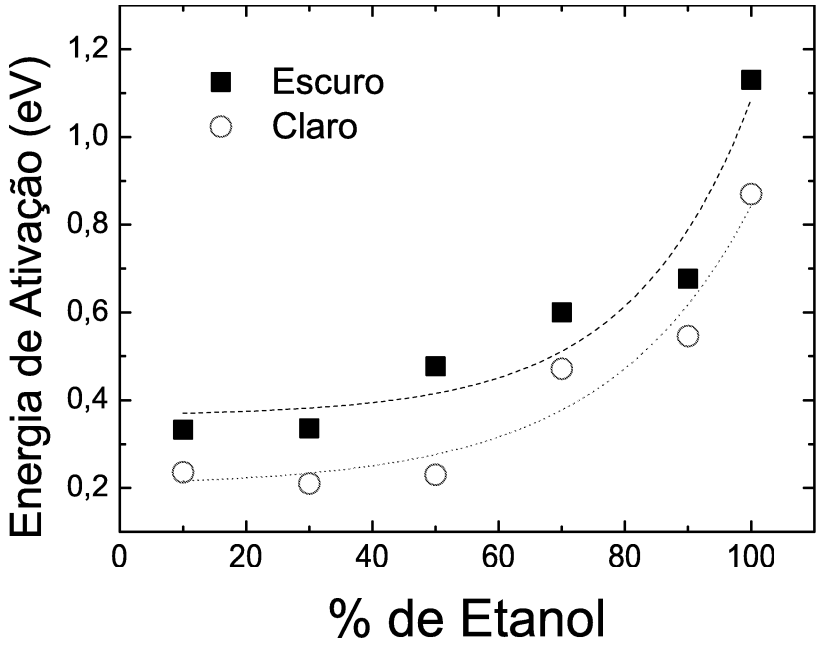

Figura 2.43: Energia de ativação para amostras em função da porcentagem de etanol na obtenção dos cristais.

E_a. Não poderiamos inferir com certeza no porque desta característica, mas temos duas hipóteses que poderiam ser verdade. A primeira já descrita anteriormente seria que resíduos de THF poderiam estar gerando estados dentro do gap pela presença de impuresas que facilitariam a condutividade de elétrons no cristal. A segunda hipótese seria que o THF estaria prejudicando a estrutura do cristal, gerado várias ligações pendentes e uma estrutura cristalina que seria responsável por isso. Neste caso somente poderiamos inferir sobre isso com análises detalhadas do gap do material.

2.4.5 Fotocondutividade

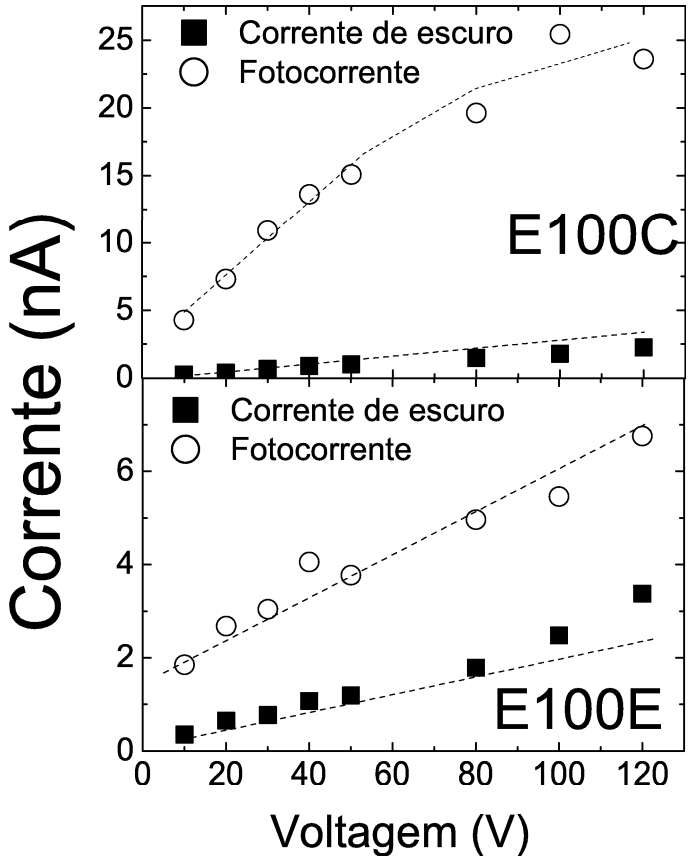

Figura 2.44: Corrente de escuro e fotocorrente de raios-X para 4,6mGy de dose no ar e 30kV no tubo para as amostras E100E e E100C.

Neste tópico abordaremos estudos da fotocorrente em função da voltagem na

amostra e em função da dose no ar no para os cristais E100E e E100C. As demais amostras, como já seria de esperar segundo os resultados de resistividade e energia de ativação, poderiam apresentar resultados ruins na detecção de radiação, o que foi confirmado durante as medidas. Então não iremos apresentar neste trabalho.

A figura 2.44 apresenta o gráfico da corrente de escuro e da fotocorrente de raios-X para os cristais E100E e E100C. Observamos que para E100C temos uma maior relação da fotocorrente em relação a corrente de escuro que para a amostra E100E. Por sua vez, a amostra E100C apresentou uma saturação da fotocorrente acima de 80V. Estes cristais apresentam muitos defeitos como comprovamos pela medidas de PL. Estes defeitos geram um número de elétrons que não apresentam uma ligação completa e com energia suficiente podemos arrancar-los desta ligação. Como a energia da radiação é alta, os elétrons presos nestes estados rasos são excitados com maior facilidade e podem assim gerar uma corrente maior. Mas como esse efeito é limitado pelo número de estados rasos, a uma determinada voltagem observamos uma saturação, pois com essa voltagem temos já uma excitação destes elétrons nesses estados. Para E100E temos uma fotocorrente linear e não observamos saturação da fotocorrente. Este material apresenta menos estados dentro do gap, comprovados por medidas de PL.

Outra medida realizada foi a fotocorrente em função da dose no ar. Esta dose

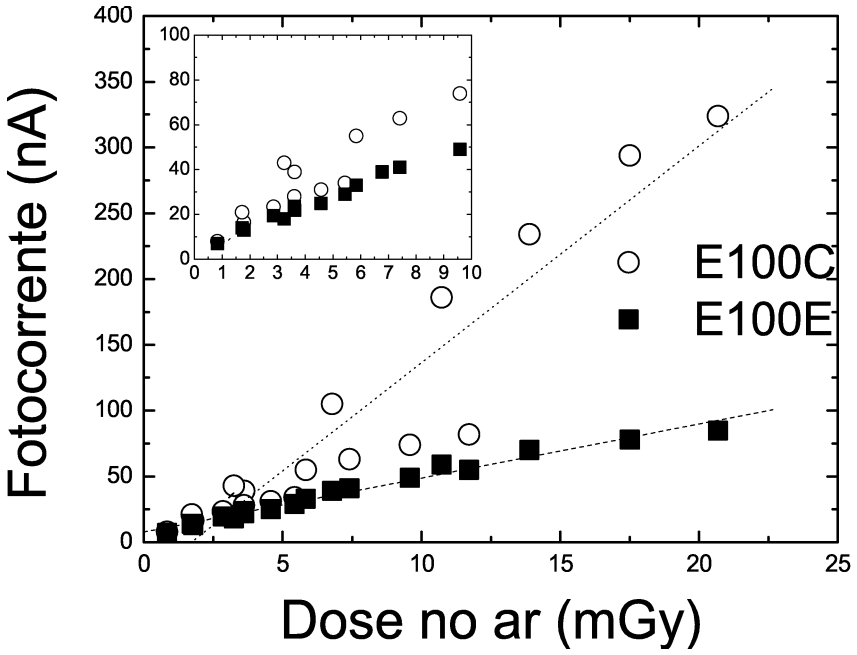

Figura 2.45: Fotocorrente em função da dose no ar para cristais E100C e E100E.

no ar Para este estudo temos a figura 2.45. Observamos nesse caso uma linearidade para a amostra E100E e uma dispersão de pontos para a amostra E100C. Acreditamos que o efeito dos defeitos no cristal pode estar sendo maior para o cristal E100C por apresentar diversos fatores já discutidos que influenciam isso. Acreditamos que isso possa ser decorrente de problemas de contato ou efeito de memória no cristal. Estudos mais detalhados seriam necessários para sabermos o que estaria influenciando este comportamento.

2.5 Conclusões parciais

Concluimos que é possível obter cristais com a técnica de evaporação de solvente. No entando ainda a janela fotocorrente/corrente de escuro ainda não é a mais adequada. Seria necessário uma janela ótica maior para utilizarmos este material em imagens médicas. De todos os cristais, os cristais obtidos com etanol apresentaram as melhores características estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas. Observamos que dos cristais obtidos com etanol, E100E se apresentou mais compacto em relação a orientação. Por sua vez, não foram realizados estudos de densidade de massa dos cristais para concluirmos realmente sobre a compactação dos cristais. Ainda, este cristal apresentou como resultados de PL predominância de transições banda-banda, nos mostrando que este cristal apresentaria um *gap* mais limpo.

Quanto as medidas elétricas, o cristal E100E apresentou a maior resistividade e energia de ativação, superando os demais cristais obtidos com etanol e diferentes concentrações de solvente. Este mesmo cristal se apresentou mais estável nas medidas de fotocorrente e dose, sendo nesta última com uma característica linear. Além disso o limite de campo que seria adequado seria entre 20 e 80 V/cm, pois nesta região o cristal apresentou a relação fotocorrente/corrente de escuro mais linear. Acredito que a busca de um cristal mais resistivo e com uma estrutura cristalina mais regular, sem presença de defeitos, faria do cristal E100E um cristal ideal para a aplicação em imagens médicas.

Capítulo 3

Filmes Híbridos de Iodeto de Mercúrio

Capítulo 3

Filmes híbridos de iodeto de mercúrio

A busca da obtenção de filmes de HgI_2 vem sendo largamente investigada nas últimas décadas (14–18; 37; 52; 80–82; 90; 91) através de diversas técnicas (*physical vapor transport*, *physical vapor deposition*, *hot wall vapor phase*, *screen printing*, evaporação térmica). Todas as técnicas anteriormente descritas tem um custo muito alto na obtenção de filmes. Neste sentido pensamos em utilizar a técnica de *casting* na obtenção de filmes de HgI_2 por ser uma técnica de baixo custo e simples manuseio.

A técnica de *casting* se baseia no preparo de uma solução contento o sal de HgI_2. Esta solução deve conter um solvente que dilua bem o HgI_2 e algo que possibilite a formação de filmes, pois como já apresentamos anteriormente, com soluções somente seria possível obter cristais e filmes laterais que desprendem facilmente dos substratos. Nesse intuito decidimos buscar materiais que facilitassem a formação destes filmes. Destes materiais pensamos na possibilidade do uso de polímeros. Os polímeros seriam práticos nessa aplicação pois formam cadeias complexas e com isso poderiamos envolver o sal de HgI_2 em forma de cristais dentro de uma matriz formada por um polímero.

Os polímeros que foram testados foram o poliestireno (PS), poliamida (PA) e policarbonato (PC), todos isolantes (92). Utilizamos polímeros isolantes para não "mascarar"os resultados de corrente, visto que se o polímero tivesse uma alta condutividade, isso facilitaria o transporte elétrico no filme como um todo, diminuindo a resistividade. Esta diminuição da resistividade impediria que o filme "detectasse"elétrons formados no processo de absorção da radiação. Assim, como os polímeros usados são orgânicos, estes filmes são híbridos, pois tem uma parte inorgânica (sal de HgI_2) e uma parte orgânica (polímeros).

Vários estudos foram realizados. Primeiramente, obteve-se filmes com PS, PA e

PC para estudarmos a influência deste polímeros na obtenção deste filmes. Outro estudo realizado foi variação da temperatura de evaporação do solvente para todos os polímeros. Por fim, optou-se em utilizar o PS para se realizar estudos relacionados a concentração de polímeros e massa de sal no preparo da solução.

Enfim, neste capítulo trataremos da obtenção destes filmes através da técnica que descreveremos no próximo tópico deste trabalho.

3.1 Descrição das técnicas de obtenção dos filmes

Nesse tópico descrevemos como foi realizado o procedimento para preparo dos filmes usando as técnicas de *casting* ou evaporação de solvente. Esta técnica foi escolhida pelo baixo custo e facilidade na deposição de grandes áreas, como seria esperado em uma matriz de detectores planos (*matrix flat panel*) para tórax, por exemplo.

3.1.1 Descrição da técnica de obtenção dos filmes

A técnica de *casting* ou evaporação de solvente é relativamente simples. Preparamos uma solução com o polímero que seria usado como agente agregador dos cristais. Após a dissolução completa do polímero usado, acrescenta-se o sal de HgI_2. Com a total dissolução do sal do nosso material inorgânico, coloca-se a solução em placas de Petri ou sobre substratos de vidro(vidro de lâminas de microscópio cortadas em tamanhos de aproximadamente 1x2,5 cm^2). Após a total evaporação do solvente usado observamos a formação de filmes.

O solvente a ser utilizado deveria dissolver bem o polímero e o sal de HgI_2. Neste caso utilizamos o tetrahidrofurano (THF) que dissolve todos os polímeros usados (PS, PA e PC) e também apresenta uma boa dissolução do HgI_2. O THF usado foi da CAQ - Casa da Química Industria e Com. Ltda. (Nuclear) com 99% de pureza. O sal de HgI_2 usado foi da Synth com 99,9% de pureza. Os polímeros usados são da Sigma-Aldrich, sendo conhecido somente o peso molecular médio para PS que é 280.000.

O primeiro estudo realizado foi a variação da temperatura na obtenção do filme para os polímeros estudados. Variou-se as temperaturas de 10 à 100°C para evaporação do THF. Os filmes produzidos colocando-se a solução sobre as placas de Petri ou substratos

e postos em na geladeira, para os filmes obtidos a 10°C, e na estufa para filmes da temperatura de 40 a 100°C. Para os filmes obtidos a 26°C, deixou-se o solvente evaporando na capela na presença da temperatura ambiente. A concentração de HgI_2 é de 100mg/ml e a dos polímeros é de 300mg/ml para 10ml de THF. A tabela [3.0] apresentamos os nomes da amostras, o polímero usado (Pol.) e a temperatura (T) que seriam submetidos os filmes.

Outro estudo realizado foi para o PS. Usamos o PS pois este polímero apresenta

Tabela 3.0: Amostras de filmes de HgI_2 com PS, PA e PC com variação de temperatura.

Amostra	Pol.	T(^{o}C)	Amostra	Pol.	T(^{o}C)	Amostra	Pol.	T(^{o}C)
PS10	PS	10	PA10	PA	10	PC10	PC	10
PS26	PS	26	PA26	PA	26	PC26	PC	26
PS40	PS	40	PA40	PA	40	PC40	PC	40
PS60	PS	60	PA60	PA	60	PC60	PC	60
PS80	PS	80	PA80	PA	80	PC80	PC	80
PS100	PS	100	PA100	PA	100	PC100	PC	100

uma boa resistência a degradação a energia da radiação usada em radiodiagnóstico (93). Nesse caso variamos a concentração de PS de 20 a 200mg/ml e de massa de HgI_2 de 0,6 a 2,0g. Todos os filmes foram obtidos a temperatura ambiente e na capela. A tabela [3.0] apresenta os nomes das amostras juntamente com a concentração de PS usada e massa de HgI_2 agregada a solução.

3.2 Descrição das técnicas de caracterização

Foram feitos estudos morfológicos, ópticos e elétricos. Para isso, foram feitas medidas de microcopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de transmissão, densidade de corrente-campo elétrico, fotocorrente de ultravioleta e fotocorrente de raios-X.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no mesmo laboratório que para os cristais,o laboratório de Microscopia Eletronica de Varredura do DQ-FFCLRP. As amostras de MEV estudadas por essa técnica foram com massa de HgI_2 igual 1,8g para todas as concentrações de PS. Este estudo foi realizado somente para essa amostra porque estavamos interessados em estudar a morfologia das superfícies dos cristais em relação a concentração de HgI_2.

Tabela 3.0: Amostras de filmes de HgI_2 com variação de massa e concentração de PS.

Amostra	Concentração de PS(mg/ml)	Massa de $HgI_2(g)$
PS020-06	20	0,6
PS020-10	20	1,0
PS020-18	20	1,8
PS020-20	20	2,0
PS030-06	30	0,6
PS030-10	30	1,0
PS030-18	30	1,8
PS030-20	30	2,0
PS050-06	50	0,6
PS050-10	50	1,0
PS050-18	50	1,8
PS050-20	50	2,0
PS100-06	100	0,6
PS100-10	100	1,0
PS100-18	100	1,8
PS100-20	100	2,0
PS200-06	200	0,6
PS200-10	200	1,0
PS200-18	200	1,8
PS200-20	200	2,0

3.2.2 Espetroscopia de transmissão

A espectroscopia de transmissão foi usada neste trabalho para obtermos qual seria o *gap* óptico dos filmes de PS e HgI_2. O espectofotômetro usado nesse estudo é do laboratório de Fotobiofísica do prof. Dr.Iouri Borissevitch (Beckman Couther modelo DU 640) na faixa de 300 à 900 nm.

3.2.3 Densidade de corrente-campo elétrico

O estudo de densidade de corrente em função do campo foi realizado para todas as amostras obtidas por *casting*. O equipamento usado é igual ao equipamento para medidas de cristais e esta descrito na figura **??**. Esta medida também teve o mesmo procedimento e análise ao aplicado para os cristais (voltagem de -50 a 50V).

3.2.4 Fotocorrente de Ultravioleta

Esta técnica foi inicialmente usada para estudarmos o comportamento elétrico de algumas amostras que não apresentavam resposta quando feita medida de fotocorrente de escuro por conta a limitação do equipamento (que é de picoàmpere). Para outras amostras aproveitamos para estudar o comportamento de detecção de radiação ultravioleta (UV), já que o *gap* de energia deste material se encontra dentro da faixa desta radiação. Para essa medida usamos o mesmo circuito anteriomente descrito, mas agora sem a cobertura do porta amostras. Nosso porta amostra é colocado dentro de uma caixa de madeira onde se tem uma lampada UV de 300W usada para bronzeamento artificial, que irradia a amostra diretamente, como mostra a figura 3.1. As faixas de comprimento de onda desta lâmpada são 315-400nm para radiação UV-A e 280-315nm para UV-B, sendo o que apresenta maior potência é a radiação UV-A(UV-A - 13,6W e UV-B - 3,0W). Esta classificação UV-A e UV-B só diz respeito ao que se refere a saúde humana, já que se trata de uma lâmpada de bronzeamento. Ainda, a distância entre a lâmpada e o porta amostra usada foi de 40cm.

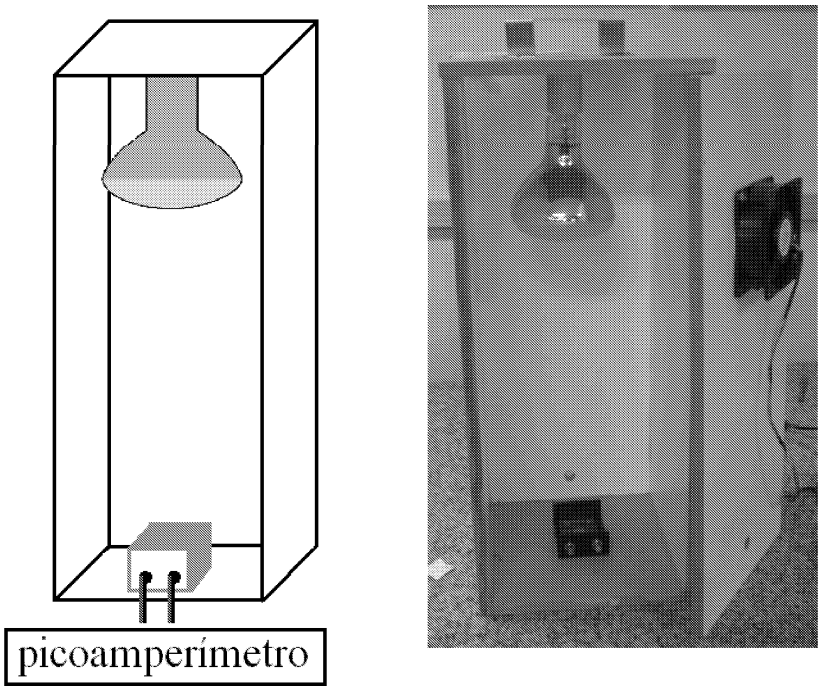

Figura 3.1: Modelo da caixa de medidas para medidas FotoUV

3.2.5 Fotocorrente de raios-X

A fotocorrente de raios-X foi somente feita para as amostras PS200-06 e PS200-20. Considerando que o HgI_2 seria responsável pela detecção de radiação, neste estudo estavamos interessados em descobrir o efeito da massa de sal nos filmes. Assim usamos os estremos de massa de HgI_2. Os estudos realizados foram a variação da voltagem na amostra em função da fotocorrente para 30kV e 50mAs nominal no equipamento, variação da fotocorrente em função da dose no ar e variação fotocorrente em função da kilovoltagem no equipamento. O experimento foi realizado como descrito para cristais e o aparato experimental é visto na figura 2.6.

3.3 Resultados e discussões

Neste tópico apresentaremos os resultados divididos em caracterização morfologica, óptica, elétrica e de fotocorrente para o mais fácil entendimento do leitor das medidas realizadas.

3.3.1 Caracterização morfológica dos filmes

Como medidas morfológicas apresentamos fotos de MEV que são vistas na figura 3.2. A massa de HgI_2 usada foi de 1,8g e os filmes estudados foram PS020-18, PS030-18, PS050-18, PS100-18 e PS200-18. A figura 3.2 apresenta as superfícies dos filmes PS020-18(a e b) e PS030-18(c e d). Notamos nas figuras a) e b) temos a presença de cristais dispersos na matriz polimérica que aparentemente parece ser fina de tal forma que vemos os cristais sobresaindo na superfície do filme. Por sua vez, para a figura c) e d) vemos um filme mais compacto e com uma maior disperssão do HgI_2 notado no tamanho dos cristais superfíciais. Para esses dois filmes notamos que se apresentavam muito frágeis e quebradiços por apresentar uma concentração de PS que não permitia que os filmes fossem autosustentáveis.

A figura 3.3 apresenta as fotos para os filmes PS100-18 (a e b) e PS200-18(c e d). Não apresentamos neste trabalho as microscopias para a amostra PS050-18 porque os resultados são bem parecidos com a superfície das amostras PS030-18, apesar de serem mais autosutentáveis. Observamos para a amostra PS100-18 que as superfícies se apresentam com menos rugosidades e os cristais que observamos são maiores que os

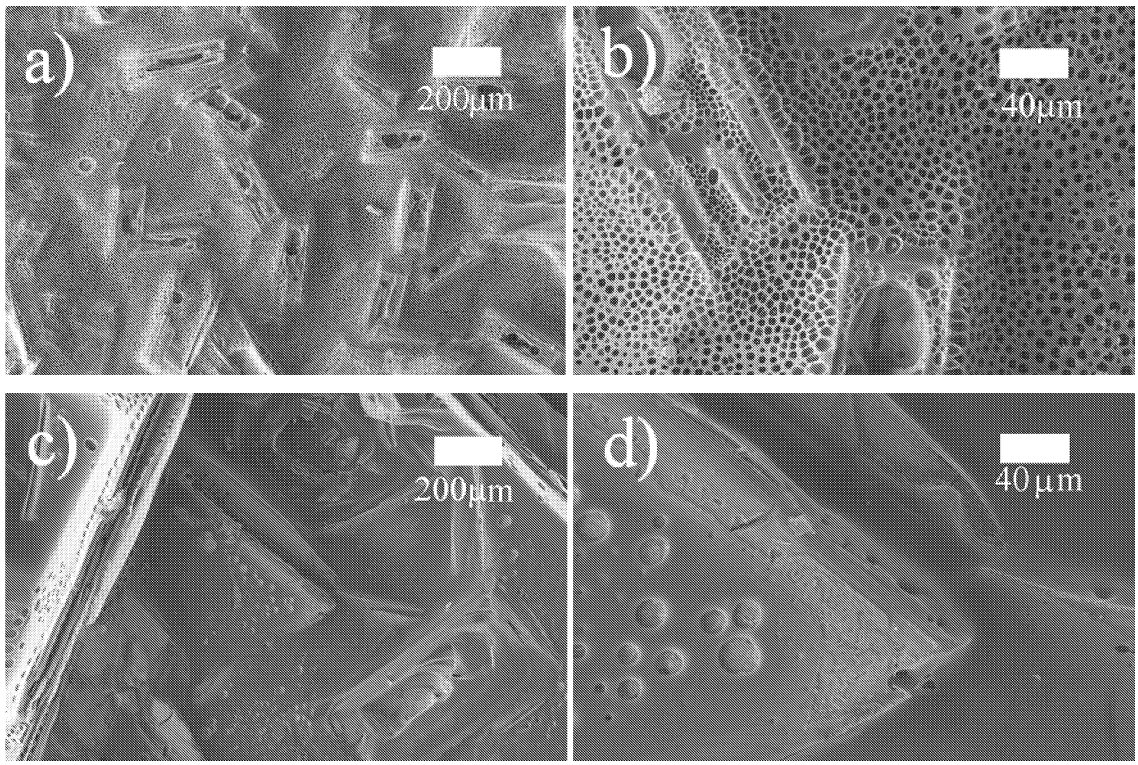

Figura 3.2: Fotos de MEV para filmes PS020-18(a e b) e PS030-18(c e d)

cristais para as amostras com concentração de PS menores. Nesse caso a concentração de PS é alta o bastante para que os cristais se agreguem em cristais maiores. Por sua vez, para a amostra PS200-18 vemos que a concentração de PS faz com que os cristais se agreguem em diferentes formas, o que seria previsto pois quanto maior a concentração de PS observariamos um número maior de agregados cristalinos.

Observamos que os filmes que continham maior concentração de polímero se apresentavam mais autosustentáveis que os filmes obtidos com menores concentrações. Apesar de não serem feitas microscopias para as amostras com PA e PC, observamos que os filmes obtidos com PS e PC se apresentavam mais autosustentáveis. Já os filmes obtidos com PA foram obtidos sobre substratos de vidro e não se soltavam com facilidades. Necessitamos solta-los para fazer medidas ópticas, mas trataremos disso no tópico correspondente.

3.3.2 Caracterização óptica dos filmes

Em relação aos estudos ópticos, as medidas de espectroscopia de transmissão trazem muita informação sobre o *gap* óptico e absorção de radiação. Foram feitas estas

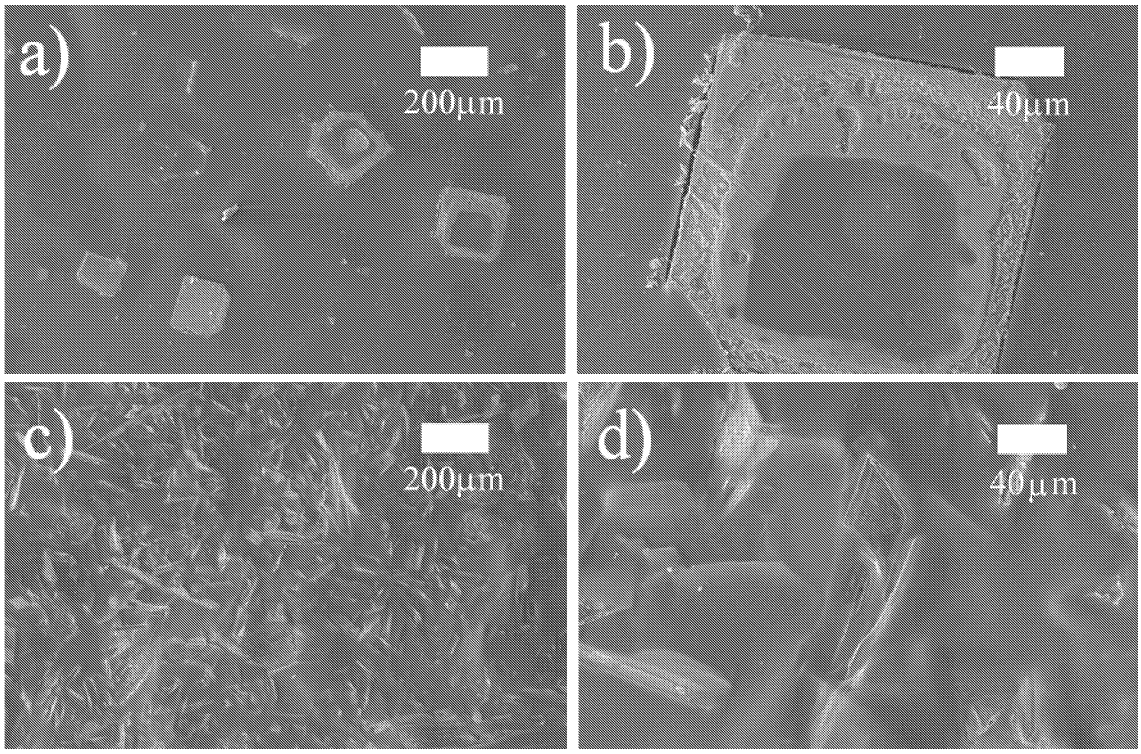

Figura 3.3: Fotos de MEV para filmes PS100-18(a e b) e PS200-18(c e d)

medidas para as amostras de polímeros em função da temperatura e PS em função da concentração e massa de HgI_2. Primeiramente apresentamos os espectros para os diferentes polímeros em função da temperatura.

A figura 3.4 apresenta as curvas de espectroscopia de transmissão para os três diferentes polímeros. A partir destas curvas é possível obter o *gap* óptico para estes materiais. Este foi obtido fazendo a derivada das curvas de transmissão em função do comprimento de onda e, no valor máximo desta derivada, foi tomado como a energia de *gap* óptico para a amostra estudada. Este valor não variou para as amostras e temperaturas estudadas, e foi de 2,1eV. Para o filme, que é a mescla de polímero mais HgI_2 apresentou um valor de *gap* óptico próximo ao valor teórico de um monocristal(que é 2,13 eV).

Quanto as intensidade de transmissão, observamos que variam para altas energias. Para algumas amostras vemos uma transmissão que pode ser decorrente da dispressão de cristais, onde observariamos regiões com maior densidade de cristais e regiões com menor densidade. As regiões com menor densidade seria responsável pela transmissão. No entando não conseguimos inferir em como estariam dentro desta matriz. Poderiam ser mais superfíciais ou mais internos, ou mesmo dispersos por toda espessura do filme. Desta forma não podemos fazer deduções sobre o comportamento

das intensidades, mas o ponto mais importante destas medidas está na obtenção do *gap* óptico, que não variou independente da temperatura e polímeros usados.

A figura 3.5 apresenta as curvas espectroscopia de transmissão para as amostras

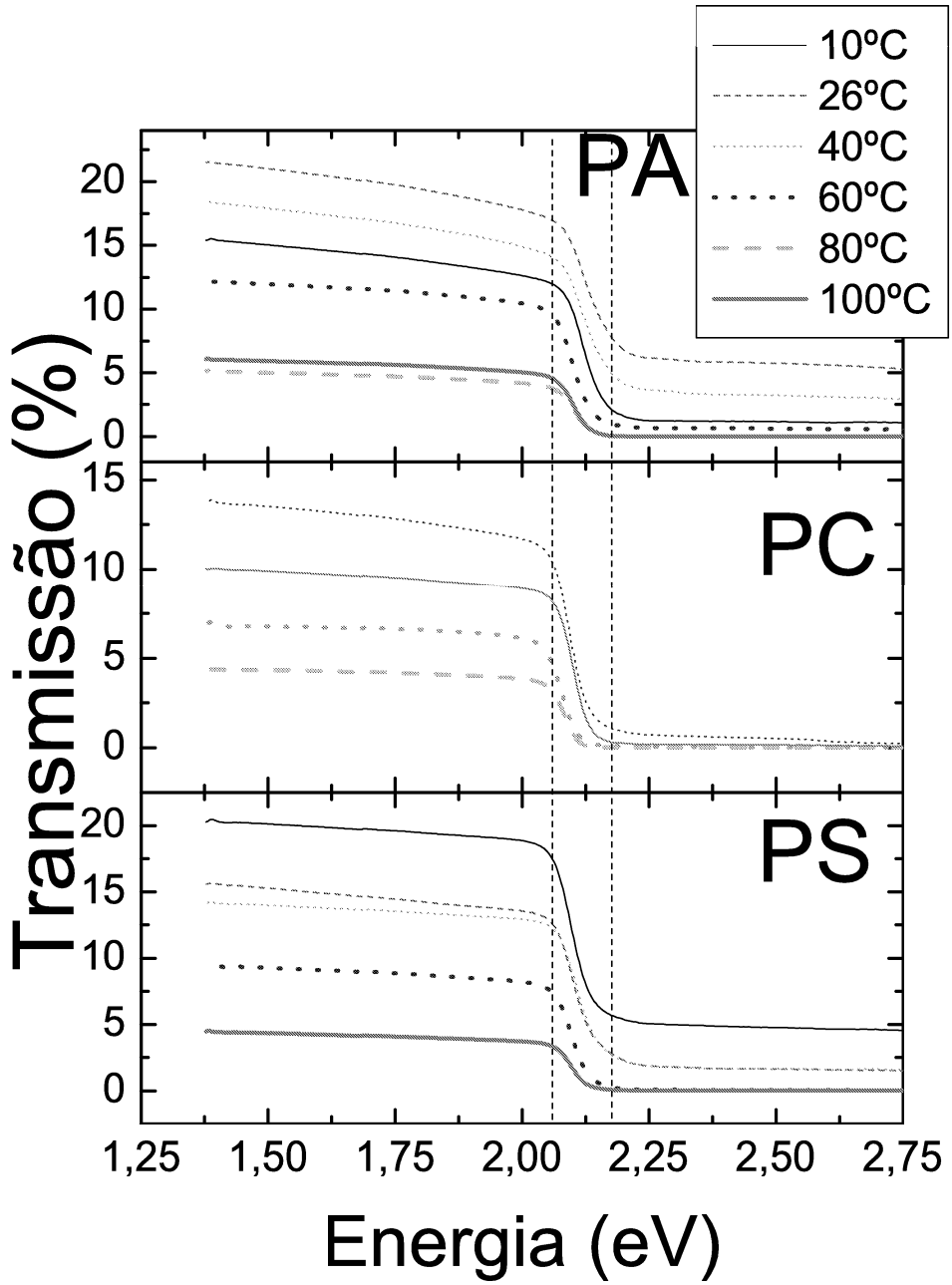

Figura 3.4: Espectroscopia de transmissão para as amostras com PA, PC e PS com variação de temperatura de obtenção dos filmes de 10 à 100°C.

PS200-06, PS200-10 e PS200-20. Apresentamos os resultados somente para estas amostras porque para as demais concentrações de PS o resultado é similar. Obtivemos novamente o gap *óptico*, usando a mesma técnica para o estudo da temperatura. Para estas amostras o *gap* óptico não variou novamente e é igual a 2,1eV, igual a medida

anterior.

Já em relação a intensidade de transmissão, observamos que esta diminui com o aumento da massa de HgI_2 para todas as concentrações de PS. Novamente não podemos inferir na posição dos cristais dentro da matriz polimérica mas podemos deduzir que com o aumento da concentração de cristais de HgI_2 diminuimos a dispersão destes nesta cadeia. Uma menor dispersão dos cristais resulta num maior contato entre estes evitantando acumulo de carga nos polímeros isolantes. Assim na interface cristal polímero teriamos um efeito capacitivo de interface. Então um filme com cristais menos dispersos levaria a caracteristicas elétricas mais adequadas do que filmes que apresentassem uma dispersão de cristais maior.

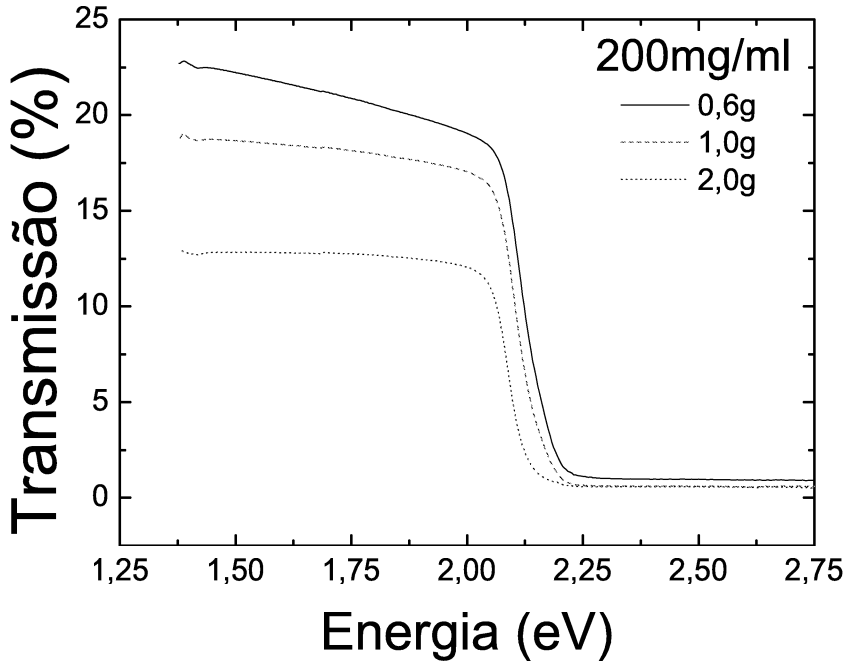

Figura 3.5: Espectroscopia de transmissão para as amostras de PS com variação de concentração de polímero e massa de HgI_2.

3.3.3 Caracterização elétrica dos filmes

Tanto para PS, PA e PC foram feitos filmes e analizado as curvas de densidade de corrente em função da voltagem, mas não conseguimos obter curvas satisfatórias. Assim acreditamos que os polímeros apresentariam uma condutividade muito baixa que estaria fora da faixa de detecção de nosso equipamento.

A figura 3.6 apresenta as curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico para os filmes com PS. Primeiramente observamos 3 regiões distintas onde a corrente se comporta de forma diferente. A primeira região é observada em aproximadamente -300 à -60V/cm (R1), a segunda região é de -60 à 60V/cm (R2) e a terceira é de 60 à 300V/cm (R3). Para cada região foi obtida a resistividade com a equação (2.12). Assim analizando estas curvas vemos uma diminuição da condutividade de 10 à 60°C, que volta a aumentar acima de 80°C. Para o PS observamos bastante interessante em relação a temperatura. Acima de 60°C vemos que os filmes sofrem um aumento do volume de forma irregular, como se estivessem inflando. Neste caso os filmes aumentam de volume apresentando uma superfície totalmente irregular. Neste sentido não podemos inferir corretamente nos valores de resistividade destas amostras que poderiam estar sendo influenciados pelo fator geométrico (aumento da área e susperfícies irregulares). Assim não saberiamos dizer se o efeito de queda da resistividade é realmente o que ocorre para essas amostras.

Outro ponto a ser avaliado seria as três regiões com diferentes resistividades que observamos. O efeito do campo baixo poderia ser responsável por um efeito resistivo no contato, que com o aumento deste levaria a uma variação da condutividade da amostra.

Analisando o efeito da temperatura no polímero usado (PS) observamos que este apresenta uma perda de qualidade com a temperatura acima de 60°C. Os efeitos de "estufamento"do filme e perda de qualidade que os tornam quebradiços seria caracteristica da baixa tempertura crítica do PS. Com o aumento da temperatura observariamos que as ligações entre as cadeias seriam fracas fazendo com que os filmes se tornassem mais frágeis e efeitos mecânicos.

Avaliando agora o crescimento da resistividade até a temperatura de 60°C observamos que temos um aumento da resistividade com o aumento da temperatura. Apesar dos filmes a 60°C apresentarem uma alta resistividade, decidimos estudar com mais detalhes os filmes obtidos a temperatura ambiente por também apresentarem resistividades altas e adequadas para nossa aplicação.

O mesmo estudo foi realizado para as amostras com PA em sua composição, como vemos na figura 3.7. Nestas curvas ocorrem uma diminuição da resitividade com a temperatura de fabricação. Com a temperatura menor, a taxa de evaporação seria menor e, consequentemente, o sal de HgI_2 poderia estar se agregando com mais facilidade. Com

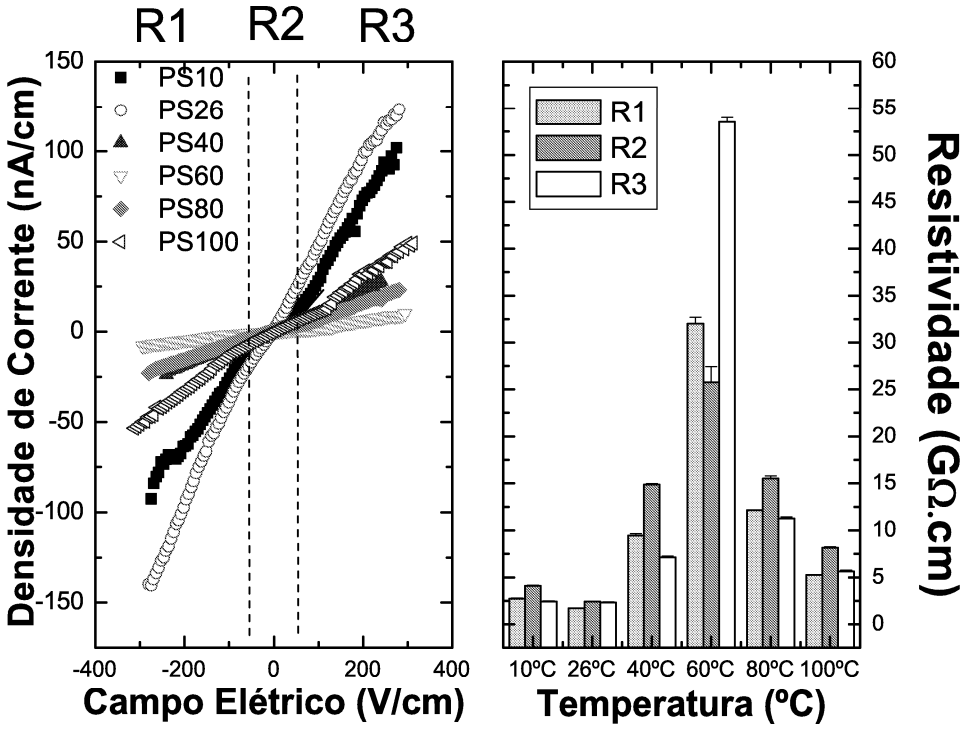

Figura 3.6: Densidade de corrente de escuro para filmes com PS para variação de temperaturas de 10 à 100°C. O gráfico da direita apresenta a resistividade em função da temperatura.

o aumento da temperatura observamos que a taxa de evaporação aumentaria e não permitiria tempo suficiente para que os cristais se agregassem melhor. Isso só seria comprovado com estudos detalhados do quanto seria o tamanho destes cristais e quanto estaria mais ou menos dispersos.

Terminando os estudos de filmes obtidos a diferentes temperaturas, apresentados nos filmes obtidos com PC, como mostra a figura 3.9. Para este polímero foi somente possível realizar estudos a temperatura iguais ou superiores a 40°C porque as amostras abaixo desta temperatura apresentaram um *stress* muito violento que fazia com que a as amotras se enrolassem sobre si mesmas. Observamos na figura 3.8 a fotografia dos filmes mostrando o *stress* sofrido pelos filmes. Qualquer tentativa de desenrolar os filmes fazia com que quebrassem dificultado assim as medidas. Além disso, estes filmes se apresentaram bastante quebradiços. Para a amostra PC40 notamos que os filmes melhoram em qualidade e não sofrem *stress*. Assim, a partir da temperatura de 40°C obtivemos filmes com uma estrutura menos quebradiça que facilitou nas medidas de densidade de corrente. Neste caso observamos uma diminuição da resistividade com o aumento da temperatura

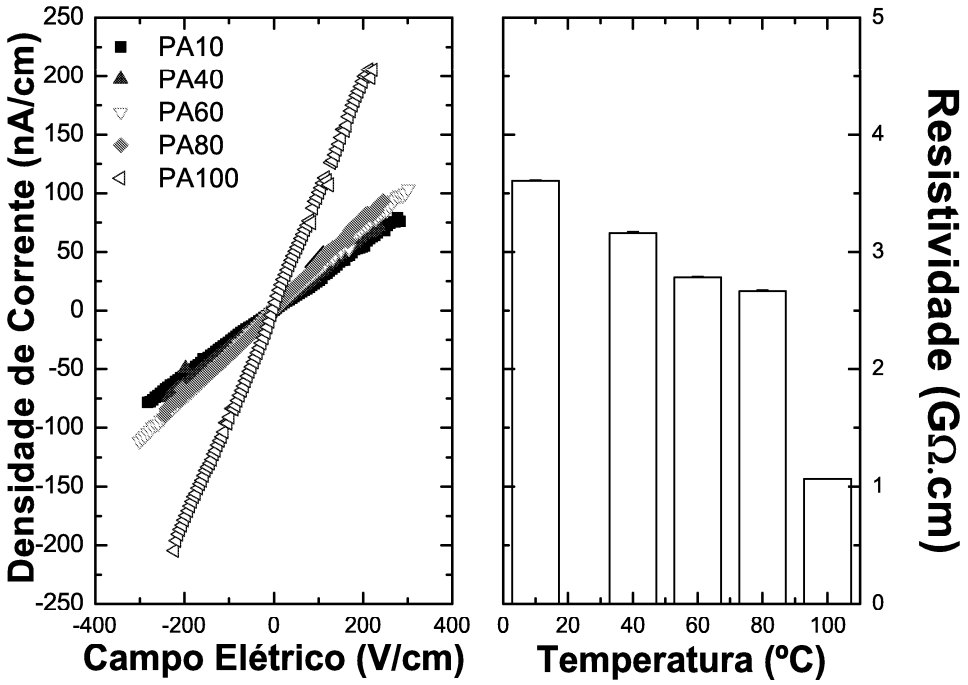

Figura 3.7: Densidade de corrente de escuro para filmes com PA para variação de temperatura de 10 à 100°C. O gráfico da direita apresenta a resistividade em função da temperatura.

como observado para PA.

Notamos que para todos os polímeros estudados a temperatura prejudica nas propriedades elétricas provocando uma diminuição da resistividade e, para alguns polímeros, torna os filmes mais quebradiços. Esse resultado é bastante interessante porque o HgI_2 tem também como limitante a temperatura. Acima de 127°C, este material assume a estrutura do β-HgI_2. Portanto, temperaturas mais baixas (no nosso caso de 10 a 40°C) são mais interessantes para a obtenção destes filmes híbridos. Além disso, observamos uma diminuição da resistividade dos filmes comparando os diferentes polímeros. Parece que PA e PC apresentam uma cadeia que facilita a condutividade, enquanto que o PS temos uma resitividade maior.

Nada nos impediria em continuar nossos estudos com os três diferentes polímeros, mas decidimos limitar nossos estudos a um PS e optamos por escolher este polímero por apresentar baixa degradação a faixa de radiação do nosso estudo (faixa mamográfica de energia - 17,5keV a 22,7keV)(59). Além disso, tinhamos disponibilidade fácil do PS em nosso laboratório.

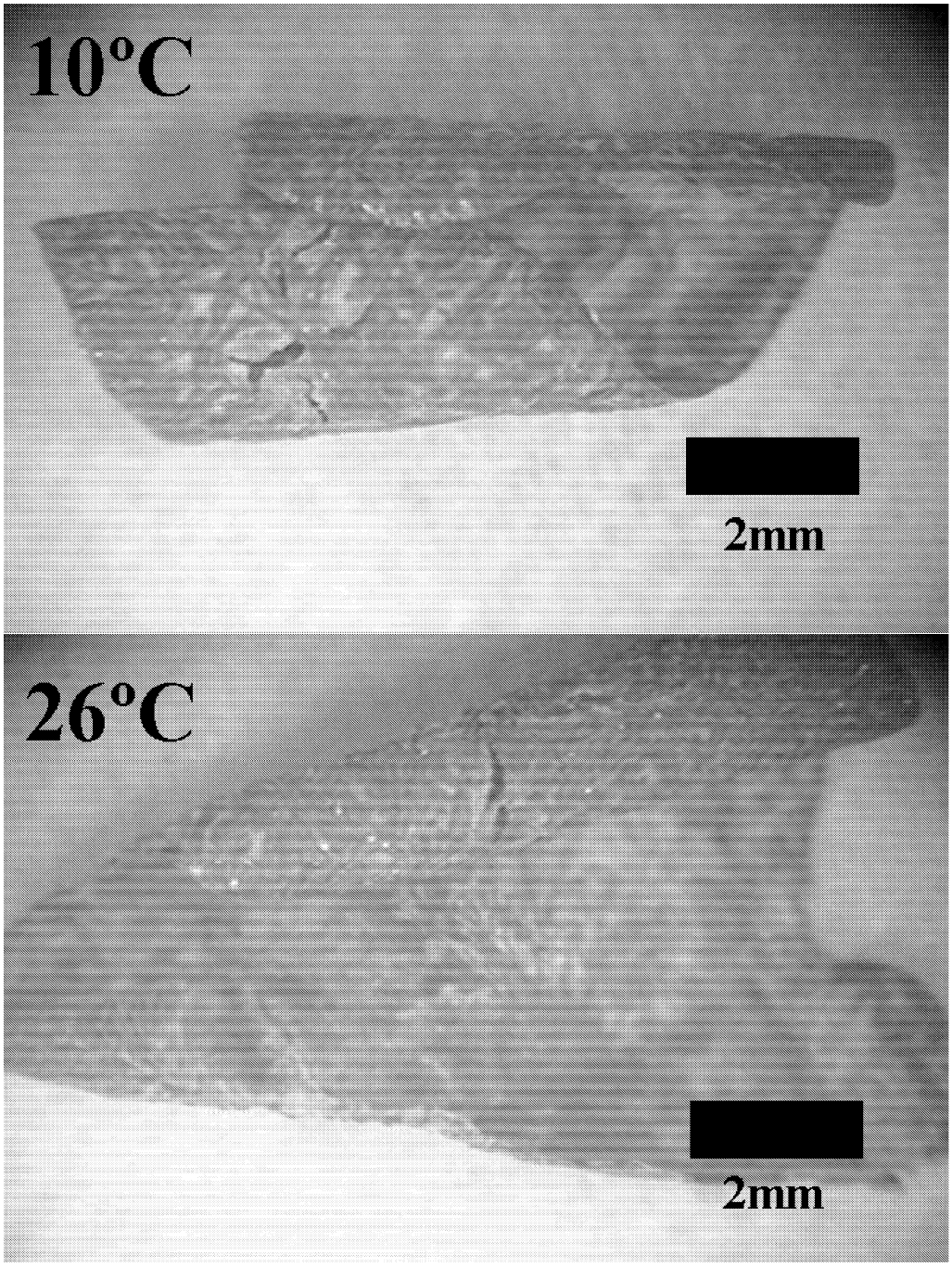

Figura 3.8: Foto dos filmes de PC obtidos a temperatura de 10 e 26°C onde observamos o *stress* sofrido pelo filme.

Quanto ao estudo de densidade de corrente para os filmes de PS para diferentes concentrações de polímero e HgI_2, analizaremos primeiramente os filmes com concentração de PS de 50mg/ml. As amostras abaixo desta concentração (20 e 30 mg/ml) se apresentaram muito quebradiças. Para uma melhor análise seria necessário uma forma de prender os filmes sobre um substrato de *corning glass*, já que soltavam com certa facilidade dos substratos de vidro ao qual eram depositados. Além deste porém, não foi

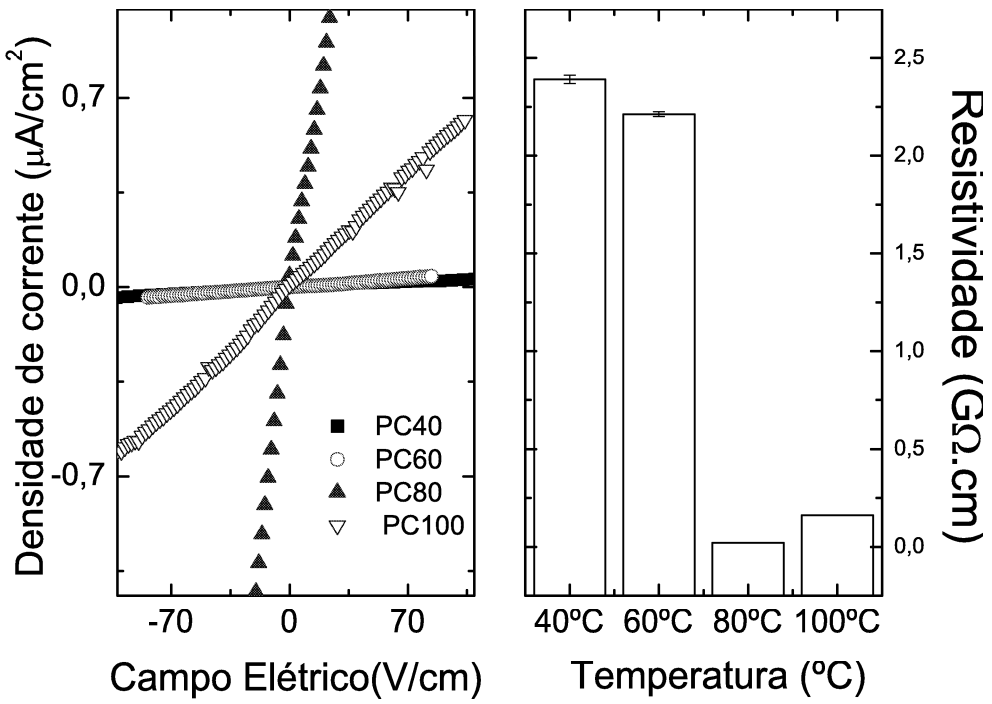

Figura 3.9: Densidade de corrente de escuro para filmes com PC para variação de temperatura de 40 à 100°C. O gráfico da direita apresenta a resistividade em função da temperatura.

possível a obtenção de curvas de densidade de corrente pois os filmes apresentavam falhas que atravessavam o filme, formando assim espécies de "buracos"que facilitavam que o filmes quebrasse mais facilmente.

No entando para a concentração acima de 50mg/ml de PS foi possível medir as curvas de densidade de corrente. A figura 3.10 apresenta as curvas de densidade de corrente e resistividades somente para as amostras PS050-06, PS050-10 e PS050-20. Observamos que com o aumento da massa de HgI_2 temos uma diminuição da resistividade, nos dando a ideia de que o HgI_2 esta totalmente associado a condutividade no filme. Quanto maior a concentração de HgI_2, maior a condutividade, e decorrente disso, menor a resistividade. Podemos inferir nisso porque foram feitas medidas de condutividade dos filmes de PS sem o sal para as diferentes concentrações e não tivemos resposta para o nosso equipamento, que é um picoamperímetro(limite de detecção da ordem de 10^{-12}A). Portanto, para filmes a esta concentração de PS temos uma diminuição da resistividade com o aumento da massa de HgI_2.

Com o aumento da concentração PS para 100mg/ml e 200mg/ml observamos o

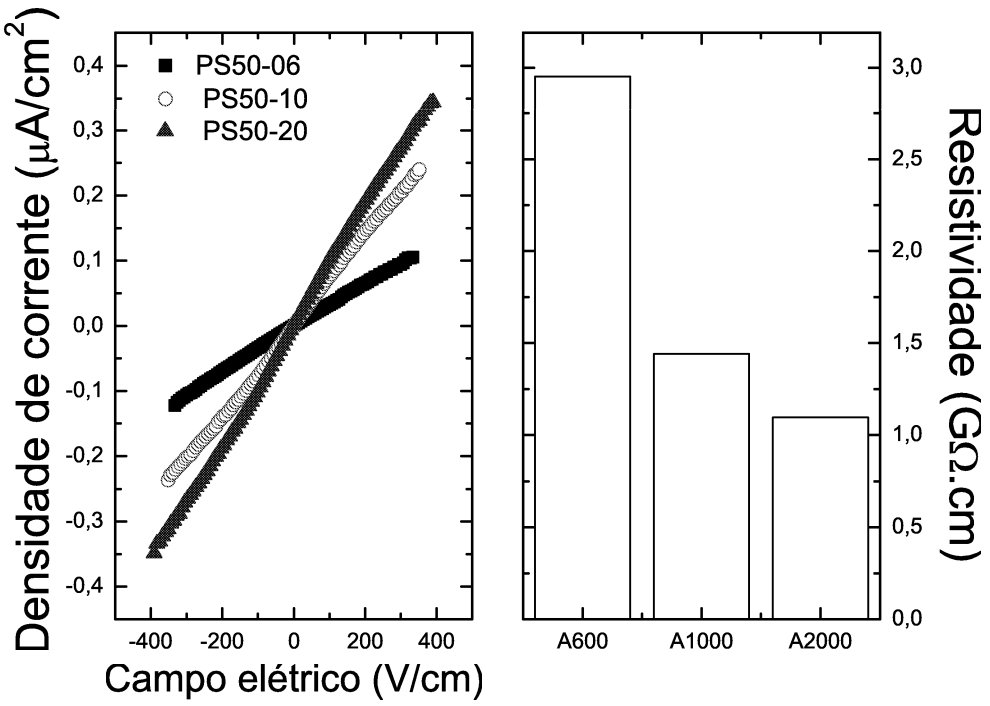

Figura 3.10: Densidade de corrente de escuro para filmes com PS com 50mg/ml de concentração e para as massas de HgI_2 de 0,6, 1,0 e 2,0g. O gráfico da direita apresenta a resistividade para essas condições.

mesmo comportamento da resistividade que encontrado para 50mg/ml de PS. Temos uma redução da resistividade com o aumento da concentração de HgI_2. As figuras 3.11 e 3.12 apresentam as curvas de densidade de corrente para as amostras estudadas.

Em relação as resistividades, observamos que esta aumenta com o aumento da concentração de polímeros pois teriamos uma maior quantidade deste interfaciando os cristais de HgI_2. Além disso, com o aumento a massa de HgI_2 cristais maiores podem ser obtidos, como vistos nas fotos de MEV, diminuindo as distâncias entre os cristais e aumentando assim a condutividade do filme.

3.3.4 Caracterização de fotocorrente dos filmes

Neste tópico abordaremos a densidade de corrente em função da irradiação UV e corrente em função da irradiação de raios-X. Para estes estudos foram somente analisadas as amostra de PS com diferentes concentrações pois decidimos focar nesta parte do trabalho.

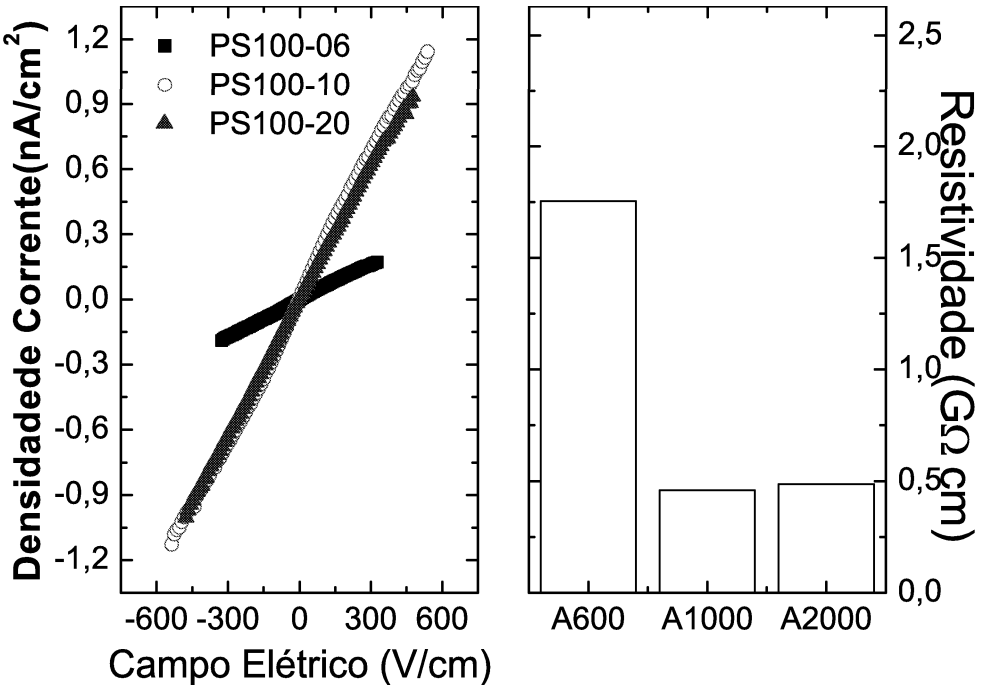

Figura 3.11: Densidade de corrente de escuro para filmes com PS com 100mg/ml de concentração e para as massas de HgI_2 de 0,6, 1,0 e 2,0g. O gráfico da direita apresenta a resistividade para essas condições.

Em relação as concentrações de polímeros de 50, 100 e 200mg/ml obtivemos as curvas de densidade de corrente irradiados com ultravioleta (UV) e a razão da fotocorrente em relação a corrente de escuro para as voltagens de 10, 30 e 50V. A figura 3.13 é dividida em duas partes. Na parte (a) vemos as curvas de densidade de fotocorrente em função do campo elétrico. Estas curvas não são lineares, pois não temos um controle da radiação UV que não é uniforme ao longo do tempo. Além disso, observamos uma diminuição da razão da fotocorrente em relação a corrente de escuro para 0,6g de HgI_2 (figura 3.13 b) para 2,0g. No entanto, para 1,0 e 2,0g observamos que esta razão é conservada para as voltagens estudadas.

Em relação as curvas de fotocorrente de raios-X, apresentamos nesse trabalho os resultados somente para as amostras PS200-06 e PS200-20 por serem os extremos nas concentrações de HgI_2. Na figura 3.14 apresentamos relação da fotocorrente e corrente de escuro para facilitar a visualização. Neste caso vemos que a amostra obtida com menor massa de HgI_2 apresentou maior relação de absorção de fotocorrente de raios-X, apesar de não ser constante, como vemos para PS200-20. Acima de 30V a relação para 0,6g fica

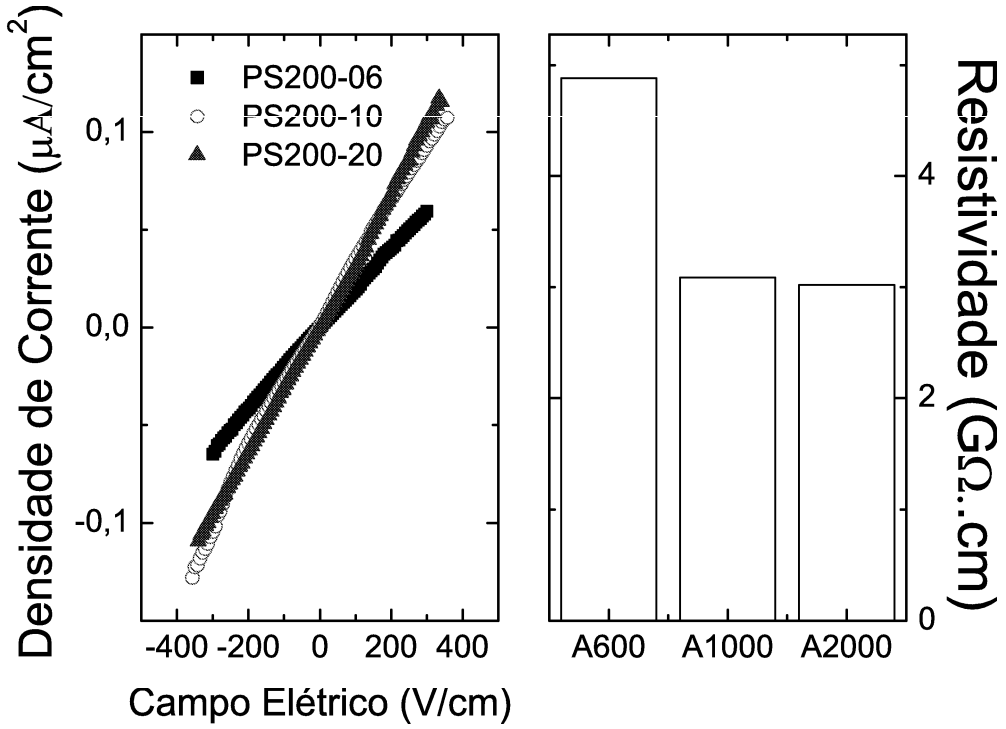

Figura 3.12: Densidade de corrente de escuro para filmes com PS com 200mg/ml de concentração e para as massas de HgI_2 de 0,6, 1,0 e 2,0g. O gráfico da direita apresenta a resistividade para essas condições.

constante sendo mais fácil de comparar com a amostra com maior concentração de HgI_2.

Outro estudo realizado foi o de fotocorrente em função da dose absorvida no ar (figura 3.15) . Neste caso observamos uma relação linear para a amostra obtida PS200-06, que não é observada para a outra. Não saberiamos com certeza quais efeitos estariam por trás da descontinuidade, mas poderiamos deduzir que os filmes poderiam estar sofrendo uma evolução durante a medida que faria para doses maiores os cristais sofressem degradação. Estudos mais detalhados seriam necessários para saber o comportamento da degradação dos polímeros usados em relação aos raios-X.

Por fim, o estudo de fotocorrente em função da voltagem no tubo(figura 3.16) nos mostrou que algo inverso que foi a queda da fotocorrente para a amostra PS200-06. Isso nos leva a creer que esta amostra estaria evoluindo com medida, sofrendo degradação. No mais os dois filmes apresentaram uma caracterísitica linear dependendo a voltagem nominal do mamógrafo.

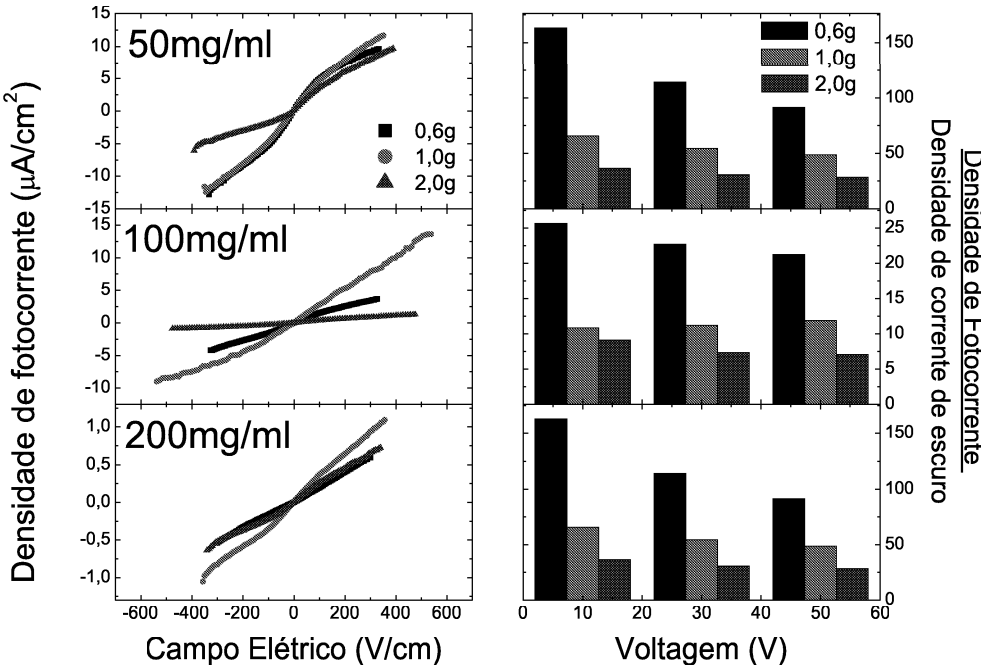

Figura 3.13: Curvas de densidade de fotocorrente em função do campo elétrico para as amostras com concentração de PS de 50,100 e 200mg/ml para 0,6; 1,0 e 2,0g de HgI_2. O gráfico a direta apresenta as razões de fotocorrente em relação a corrente de escuro.

3.4 Conclusões parciais

Resultados preliminares sobre estudos com filmes híbridos de HgI_2 são apresentados. Filmes autosustentáveis podem ser obtidos pela técnica de *casting*. Em relação aos estudos de temperatura observamos um aumento da condutividade independente do polímero usado. Assim para menores temperaturas (10 à 40°C) temos uma resistividade maior. Quanto as características ópticas vemos que o *gap* não varia independente temperatura de fabricação.

Agora para os estudos de concentração de PS e HgI_2 vemos que quanto menor a massa de HgI_2 e maior a concentração de PS temos uma maior resistividade. Neste caso a matriz polímerica poderia dipersar os cristais, que estariam a maiores distâncias, dificultando a comunicação entre os cristais e aumentando a resistividade. Com mais cristais dentro da matriz polimerica, que ocorre quando aumentamos a concentração de polímero, observamos uma diminuição das distâncias entre os cristais e um aumento da condutividade.

Em relação a resistividade observamos que esta é maior para os filmes que

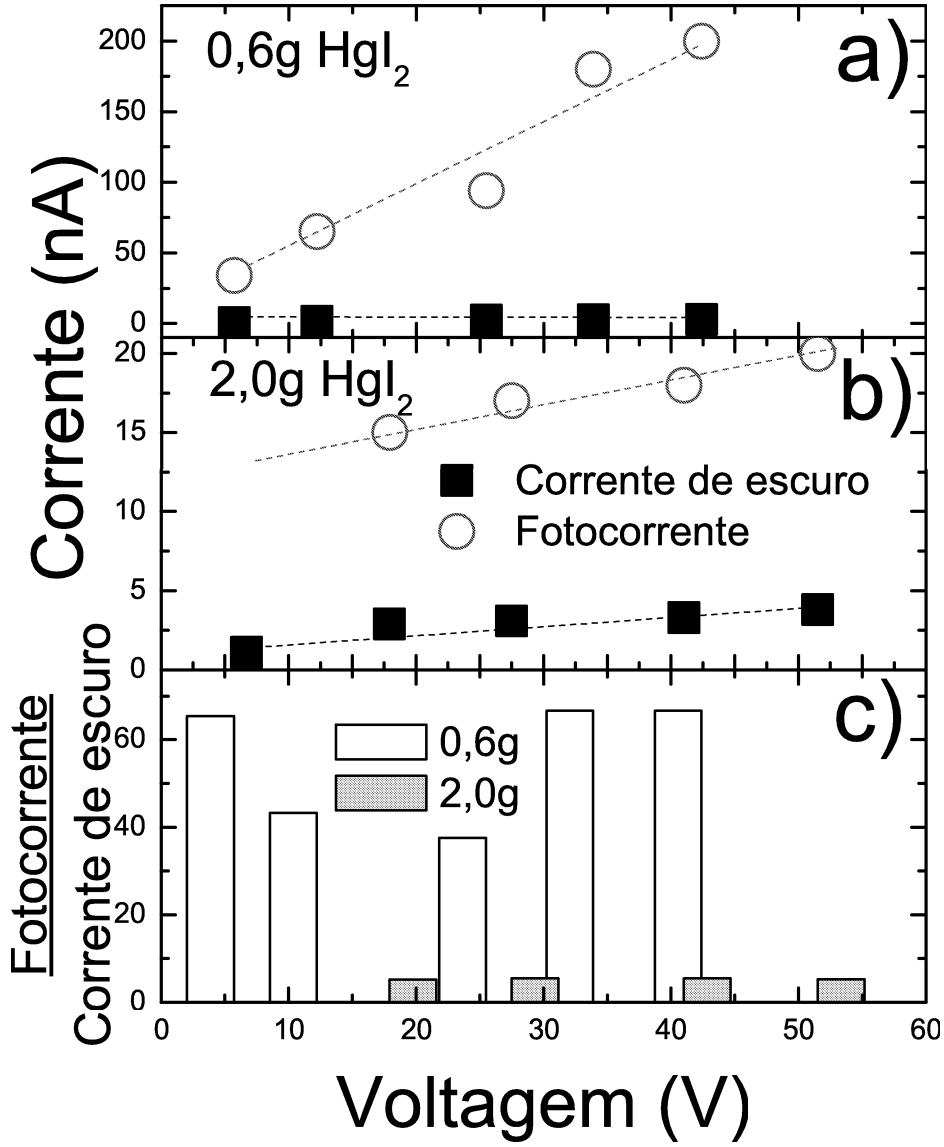

Figura 3.14: Curvas de fotocorrente de raios-X e corrente de escuro para as amostras a)PS200-06 e b)PS200-20. O gráfico c) apresenta a razão da fotocorrente em relação a corrente de escuro os dois filmes.

para os cristais anteriormente obtidos. Neste caso os filmes poderiam apresentar uma janela óptica maior para a os raios-X. Além disso, os filmes que apresentam uma

Apesar dos resultados elétricos serem favoráveis aos filmes com menor concentração de HgI_2, observamos que os resultados de fotocorrente nos mostram uma perda de qualidade na fotocorrente para este mesmo cristal. Neste caso explicamos isto através da degradação do PS. Neste caso a quantidade de cristais de HgI_2, que apresentam uma alta

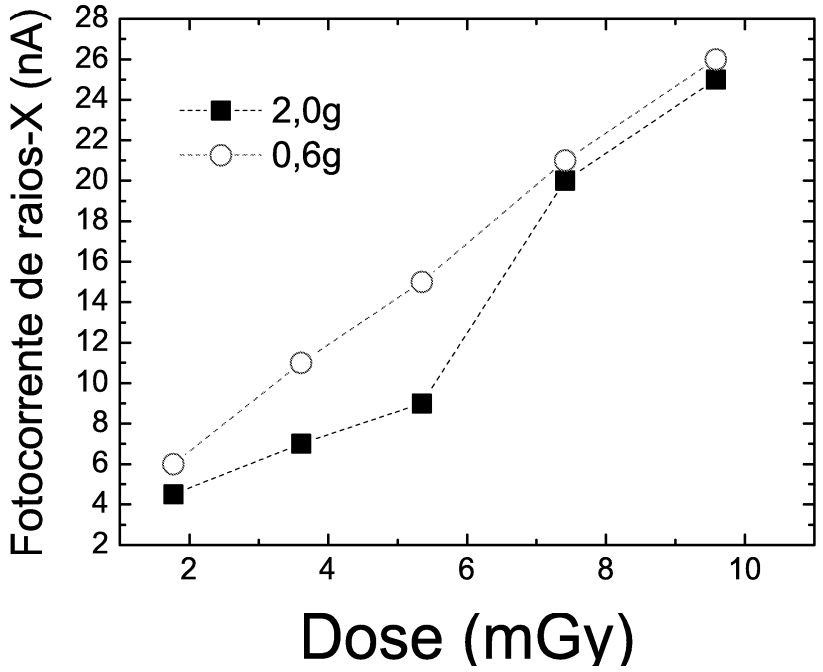

Figura 3.15: Curvas de fotocorrente de raios-X em função da dose absorvida no ar.

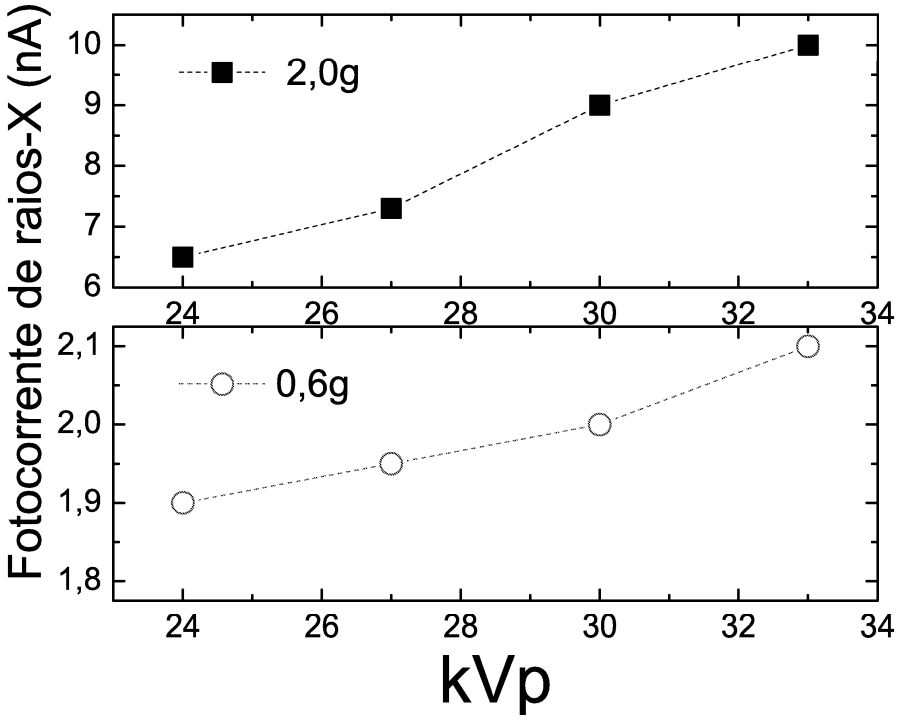

Figura 3.16: Curvas de fotocorrente de raios-X em função do kVp do equipamento.

secção de choque, seria menor devido a massa de HgI_2 ser menor. Como as distâncias entre os cristais pode ser grande, as regiões de polímeros entre os cristais poderia estar

sofrendo uma evolução provocada pela degradação e assim diminuindo mais ainda a condutividade. Neste sentido, os cristas poderiam estar imersos dentro de regiões muito isolantes e os cristais ao absorverem esta radiação e gerarem pares elétron-buraco, não teriam como dispersar esta corrente formada dentro dos cristais. Por fim, isso prejudicaria fotocorrente.

Controle na obtenção dos filmes bem como estudos mais detalhados com concentrações maiores de HgI_2 que as apresentadas nesse trabalho poderiam nos levar a filmes com características desejadas para aplicação em detectores de radiação.

Capítulo 4

Conclusões

Capítulo 4

Conclusões

Finalizando, foram obtidos cristais e filmes de iodeto de mercúrio com diferentes técnicas de baixo custo. Nossa busca em características adequadas deste material nos levou a interessantes resultados que contribuirão para os que já se conhece deste material.

Especificamente estudos estruturais foram feitos para amostras com etanol, sendo que só podemos fazer comparações entre os materiais que foram obtidos com este solvente. Assim, observamos que estes cristais apresentam diferentes orientações. Um maior empacotamento dos átomos do cristal ao longo da direção perpendicular é observado para E100E. Por sua vez, para E100T temos um menor empacotamento e assim uma maior distância entre os planos. Estas diferentes orientações entre os planos é influencida pela taxa de evaporação. Quanto maior a taxa de evaporação do etanol, maior é a dificuldade de empacotamento dos átomos. Com a temperatura, a convecção natural do solvente aumenta provocando um aumento nas distâncias atômicas.

Quanto a espectroscopia Raman, observamos que o modo predominante para todas as amostras é o modo de vibração A^1_{1g}, relacionado a vibrações do modo "tesoura". Este modo influencia localmente na molécula de HgI_2 e não nas camadas de átomos como um todo, como observamos para os demais modos. Este predominio desta vibração local dispersaria menos energia evitando maiores perdas por vibração da rede, que aconteceria se os outros modos fossem predominantes.

Quanto as fotos de MEV, o cristal que apresentou as melhores características superfíciais foi o E100T, com menor rugosidade e grande presença de granulos, apesar de apresentar muitos defeitos e problemas e evolução das amostras. Já os cristais E100E e E100C apresentaram superfícies com presença maior de rugosidade que seriam devido

a baixa taxa de evaporação e as convecções locais sobre a superfície dos cristais. Isso ocorre no final do processo de obtenção de cristais, onde encontramos uma camada fina de solvente sobre os cristais que gerariam convecções e provocariam superfícies rugosas. Isso não ocorre para E100T por causa da alta taxa de evaporação do solvente.

Quanto aos estudos ópticos observamos que o cristal E100E apresentou o *gap* mais limpo comparável a materiais que sofreram vários processos de purificação. Para todos os espectros, as transições exitonicas devido a éxcitons ligados são a maior contribuição do espectro. Essas transições são banda-banda, da banda de condução para a banda de valência do semincondutor inorgânico. Além disso, são adequadas pois destas é uma das coisas importantes que fazem o detector apresentar melhores eficiência. No entanto, a presença de ligações pendentes e falta de átomos de Hg ou I faz com que tenhamos estados dentro do *gap* que facilitam transições eletrônicas e podem aprisionar elétrons em estados rasos ou profundos. Por fim, observamos que a luminescência sofre uma queda com o decorrer do tempo para a amostra E100C devido a evolução da amostra submetida ao vácuo.

Em relação as características elétricas, observamos que alguns cristais apresentam uma estabilidade da corrente, mas outros apresentam um transiente que é decorrente do número de estados rasos no *gap*, que seriam preenchidos com o decorrer do tempo. Quanto as medidas de densidade de corrente em função do campo elétrico, observamos que os cristais E100E e E100C apresentaram maiores valores de resistividades e energia de ativação. Isso nos levou a crer que os cristais obtidos com THF estariam tendo estas características prejudicadas e acreditamos que solvente poderia criar estados bem como prejudicar a estrutura cristalina do material. Isso levaria a uma alta condutividade observada para os cristais com aumento da porcentagem de THF na solução inicial.

Quanto aos resultados de fotocorrente de raios-X temos que o cristal E100E apresentou as melhores condições de detecção, mesmo não apresentando as maiores razões de fotocorrente em relação a corrente de escuro. Os cristais E100C apresentaram uma maior razão, mas observamos uma saturação nas curvas de fotocorrente de raios-X. Acreditamos que os cristal E100E se apresentou mais estável diante da radiação -X.

Quanto aos filmes, estudamos pela primeira vez filmes híbridos de HgI_2. Estes foram obtidos usando uma matriz polimérica, sendo usados polímeros isolantes. Neste estudo foram feitas analises de variação de temperatura e concentração de PS e iodeto de

mercúrio. Observamos que os filmes obtidos com PS apresentam três regiões de condução elétrica diferentes, que são devido a retificação presente nos contatos que varia com o campo elétrico. Estas regiões são efeito do baixo campo estabelecido nas amostras. Além disso a temperatura de 60°C apresentou a maior resistividade, mas por sua vez somente para as temperatura de 10 e 26°C tivemos valores mais estáveis de resistividade para todo espetro. Para o PA e PC observamos um diminuição da resistividade com o aumento da temperatura. De todos os filmes concluímos que os os diferentes polímeros poderiam ser usados na confecção de dispositivos. Para PS e PA as melhores caracteríticas são notadas para baixas temperaturas (10 e 26°C) e para PC a temperatura de 40°C.

Em relação ao PS para diferentes concentrações observamos uma diminuição da resistividade com o aumento da massa de iodeto de mercúrio. A resistividade também aumenta com a concentração de PS. Em relação a fotocorrente de raios-X o filme que apresentou maior resistividade também apresentou maiores propriedades de detecção. Além disso, este filme apresentou evolução durante as medidas provocadas pela radiação que poderia estar degradando os filmes. Por sua vez os filmes com maior concentração de iodeto de mercúrio apresentaram as características mais estáveis diante da radiação.

Vale lembrar que para todos os filmes não observamos influencia do polímero, concentração de iodeto de mercúrio e concentração de polímero no *gap* óptico medidos pelas espectroscopia de transmissão.

Por fim, estudos relacionados com a dispersão dos cristais dentro da matriz polimérica seriam necessários pois daria uma idéia melhor de como seria o comportamento deste filmes e como estariam posicionados dos cristais dentro da matriz polimérica.

Esse trabalho não encerra estudos com iodeto de mercúrio pelas técnicas descritas. Nossa contribuição com este trabalho também não encerra com a entrega desta tese, mas completa o trabalho de mestrado apresentado em 2005. Muitas duvidas e contribuições poderão ainda levar a resultados bastante interessantes para este material. Como contribuições, durante o doutorado foram publicados e apresentados os seguintes trabalhos:

1. J.C.Ugucioni e M.Mulato. "*HgI_2 crystals obtained by solvent evaporation*". V Encontro da SBPMAT, Brazialian MRS Meeting 2006. De 8 a 12 de outubro de 2006.

2. J.C.Ugucioni e M.Mulato. "*Structural and electrical characterization of mercuric*

iodide crystals". 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics. De 1 a 5 de abril de 2007.

3. J.C.Ugucioni e M.Mulato. "*Mercuric iodide and polystyrene blends for detector applications.*". VII Workshop do projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos - IMMP. De 16 a 20 de março de 2008.

Além disso, enviamos um trabalho para o congresso da SBPMAT 2009 no qual aguardamos resposta. Por fim, algumas publicações poderão concluir este trabalho após defesa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Turner, D. E. and Harmon, B. N. (1989) *Physical Review B* **40(15)**, 10516–10522.

[2] Kasap, S. O. and Rowlands, J. A. (2002) *Iee Proceedings-Circuits Devices And Systems* **149(2)**, 85–96.

[3] Nakashima, S., Mishima, H., and Mitsuishi, A. (1973) *Jounal of Raman Spectroscopy* **1(4)**, 325–340.

[4] Kuroda, N., Sakai, M., and Nishina, Y. (1985) *Journal Of The Physical Society Of Japan* **54(4)**, 1423–1429.

[5] Manoel, E. R., Custódio, M., Guimarães, F.E.G., B. R., and A.C., H. (1999) *Materials Research* **2(2)**, 75–79.

[6] Bube, R. H. (1957) *Physical Review* **106(4)**, 703–717.

[7] Nix, F. (1935) *Physical Review* **47**, 72–78.

[8] Hostettler, M. and Schwarzenbach, D. (2005) *Comptes Rendus Chimie* **8(2)**, 147–156.

[9] Zaletin, V. M. (2004) *Atomic Energy* **97(5)**, 773–780.

[10] Owens, A. and Peacock, A. (2004) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* **531(1-2)**, 18–37.

[11] Ponpon, J. P. (2005) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* **551(1)**, 15–26.

[12] Sellin, P. J. and Vaitkus, J. (2006) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* **557(2)**, 479–489.

[13] Patt, B. E., Dolin, R. C., Devore, T. M., Markakis, J. M., Iwanczyk, J. S., Dorri, N., and Trombka, J. (1990) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* **299(1-3)**, 176–181.

[14] Shiu, Y. T., Huang, T. J., Shih, C. T., Su, C. F., Lan, S. M., and Chiu, K. C. (2007) *Journal Of Physics D-Applied Physics* **40(7)**, 2170–2175.

[15] Hartsough, N. E., Iwanczyk, J. S., Patt, B. E., and Skinner, N. L. (2004) *Ieee Transactions On Nuclear Science* **51(4)**, 1812–1816.

[16] Roy, U. N., Cui, Y., Wright, G., Barnett, C., Burger, A., Franks, L. A., and Bell, Z. W. (2002) *Ieee Transactions On Nuclear Science* **49(4)**, 1965–1967.

[17] Turchetta, R., Dulinski, W., Husson, D., Riester, J. L., Schieber, M., Zuck, A., Melekhov, L., Saado, Y., Hermon, H., and Nissenbaum, J. (1999) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* **428(1)**, 88–94.

[18] Schieber, M., Zuck, A., Gilboa, H., and Zentai, G. (2006) *Ieee Transactions On Nuclear Science* **53(4)**, 2385–2391.

[19] Ugucioni, J. C. and Mulato, M. (2006) *Journal Of Applied Physics* **100(4).**

[20] Ugucioni, J. C., Ferreira, M., Fajardo, F., and Mulato, M. (2006) *Brazilian Journal Of Physics* 36(2A), 274–277.

[21] Iwanczyk, J. S., Patt, B. E., Tull, C. R., MacDonald, L. R., Skinner, N., Hoffman, E. J., and Fornaro, L. (2002) *Ieee Transactions On Nuclear Science* 49(1), 160–164.

[22] He, Z. and Vigil, R. D. (2002) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 492(3), 387–401.

[23] Iwanczyk, J. S., Patt, B. E., Wang, Y. J., and Khusainov, A. K. (1996) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 380(1-2), 186–192.

[24] Baciak, J. E. and He, Z. (2003) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 505(1-2), 191–194.

[25] Baciak, J. E. and He, Z. (2004) *Ieee Transactions On Nuclear Science* 51(4), 1886–1894.

[26] Owens, A., Andersson, H., Bavdaz, M., van denBerg, L., Peacock, A., and Puig, A. (2002) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 487(1-2), 90–95.

[27] Baciak, J. E. and He, Z. (2003) *Ieee Transactions On Nuclear Science* 50(4), 1220–1224.

[28] Rao, M. R., Roy, D., and Verma, J. K. D. (1985) *Journal Of Physics D-Applied Physics* 18(3), 517–520.

[29] Chen, K. T., Salary, L., Burger, A., Soria, E., Antolak, A., and James, R. B. (1996) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 380(1-2), 53–57.

[30] Merz, J. L., Wu, Z. L., Vandenberg, L., and Schnepple, W. F. (1983) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research* 213(1), 51–64.

[31] Bao, X. J., Schlesinger, T. E., James, R. B., Stulen, R. H., Ortale, C., and Cheng, A. Y. (1990) *Journal Of Applied Physics* 68(1), 86–92.

[32] Wong, D., Schlesinger, T. E., James, R. B., Ortale, C., Vandenberg, L., and Schnepple, W. F. (1988) *Journal Of Applied Physics* 64(4), 2049–2053.

[33] Henriksen, T. and Baarli, J. (1957) *Radiation Research* 6(4), 414–423.

[34] Derenzo, S. E., Weber, M. J., and Klintenberg, M. K. (2002) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 486(1-2), 214–219.

[35] Kasap, S. O., Kabir, M. Z., and Rowlands, J. A. (2006) *Current Applied Physics* 6(3), 288–292.

[36] Alexiev, D., Dytlewski, N., Reinhard, M. I., and Mo, L. (2004) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 517(1-3), 226–229.

[37] Coleman, C. C., Epstein, A. B., and Ebert, R. J. (1993) *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* 54(11), 1497–1500.

[38] Zentai, G., Partain, L., Pavlyuchkova, R., Proano, C., Schieber, A., Shah, K., Bennett, P., Melekhov, L., and Gilboa, H. (2006) *Ieee Transactions On Nuclear Science* 53(5), 2506–2512.

[39] Hermon, H., Roth, M., and Schieber, M. (1992) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 322(3), 442–448.

[40] Schieber, M., Zuck, A., Braiman, M., Nissenbaum, J., Turchetta, R., Dulinski, W., Husson, D., and Riester, J. L. (1998) *Nuclear Physics B* pp. 321–329.

[41] Pal, T., Sharma, S. L., and Acharya, H. N. (1995) *Journal Of Physics D-Applied Physics* 28(7), 1439–1447.

[42] Burger, A. and Nason, D. (1992) *Journal Of Applied Physics* 71(6), 2717–2720.

[43] Burger, A., Morgan, S. H., Silberman, E., Nason, D., and Cheng, A. Y. (1992) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 322(3), 427–431.

[44] Wen, X. M., Xu, P., Lukins, P. B., and Ohno, N. (2003) *Applied Physics Letters* 83(3), 425–427.

[45] Skachkov, S. I. and Tyuterev, V. G. (1998) *Physics Of The Solid State* 40(3), 494–498.

[46] Wen, X. M. and Ohno, N. (2002) *Journal Of Applied Physics* 91(7), 4095–4100.

[47] van denBerg, L. and Vigil, R. D. (2001) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 458(1-2), 148–151.

[48] Bailar, J., Emeléus, H. J., Nyholm, S. R., and Trotman-Dickenson, A. F. (1973) Comprehensive Inorganic Chemistry, volume Volume 3, Pergamon Press, .

[49] Cotton, F. A. and G., W. (1989) Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, 5ª edition.

[50] Zhou, H. T., Lee, C. H., Chung, J. M., Shin, C. T., Chiu, K. C., and Lan, S. M. (2003) *Materials Research Bulletin* 38(15), 1987–1992.

[51] Sellin, P. J. (2003) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 513(1-2), 332–339.

[52] Shih, C. T., Huang, T. J., Luo, Y. Z., Lan, S. M., and Chiu, K. C. (2005) *Journal Of Crystal Growth* 280(3-4), 442–447.

[53] Lang, H. P., Erler, B., Rossberg, A., Piechotka, M., Kaldis, E., and Guntherodt, H. J. (1996) *Journal Of Vacuum Science & Technology B* 14(2), 970–973.

[54] Daviti, M., Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., Polychroniadis, E. K., and Spassov, T. (2002) *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry* 70(2), 605–614.

[55] S.M.Sze (1981) Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, .

[56] Kittel, C. (1996) Introduction to Solid State, John Wiley & Sons, .

[57] Knoll, G. F. (2000) Radiation Detection and Measurement, John Wiley & Sons, Inc., .

[58] Sellin, P. J. (2006) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 563(1), 1–8.

[59] Bushberg, J. T., Seitbert, J. A., Leidholdt, E. M., and Boone, J. M. (2002) The essential physics of medical imaging, Lippincott Willians & Willians, .

[60] Gonzalez, M. and Ibarra, A. (1995) *Physical Review B* 51(19), 13786–13788.

[61] Piechotka, M. and Kaldis, E. (1992) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 322(3), 387–389.

[62] Cadoret, R. (1995) *Journal Of Crystal Growth* 146(1-4), 9–14.

[63] Fornaro, L., Mussio, L., Köncke, M., Luchini, L., Saucedo, E., Rivoir, A., and Quagliata, E. (1999) *Materials Research* 2 (2), 81–85.

[64] Schieber, M., Hermon, H., Zuck, A., Vilensky, A., Melekhov, L., Shatunovsky, R., Meerson, E., Saado, Y., Lukach, M., Pinkhasy, E., Ready, S. E., and Street, R. A. (2001) *Journal Of Crystal Growth* 225(2-4), 118–123.

[65] Li, W. T., Li, Z. H., Zhu, S. F., Yin, S. J., Zhao, B. J., and Chen, G. X. (1996) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 370(2-3), 435–437.

[66] Coleman, C. C. (1970) *Journal of Crystal Growth.* 6, 203–204.

[67] Nicolau, I. F. and Joly, J. P. (1980) *Journal Of Crystal Growth* 48(1), 61–73.

[68] Nicolau, I. F. (1980) *Journal Of Crystal Growth* 48(1), 51–60.

[69] Nicolau, I. F. (1980) *Journal Of Crystal Growth* 48(1), 45–50.

[70] Faile, S. P., Dabrowski, A. J., Huth, G. C., and Iwanczyk, J. S. (1980) *Journal Of Crystal Growth* 50(3), 752–756.

[71] Rao, M. R., Verma, J. K. D., and Patro, A. P. (1980) *Journal Of Physics D-Applied Physics* 13(8), 1545–&.

[72] Karmakar, S. and Sharma, S. A. (2004) *Solid State Communications* 131(7), 473–478.

[73] Ponpon, J. P., Sieskind, M., Amann, M., Bentz, A., and Corbu, C. (1996) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 380(1-2), 112–116.

[74] Andreeta, J. P. (2000) Cristalização: Teoria e Prática, , .

[75] Ugucioni, J. C. Iodeto de mercúrio (hgi2) para aplicação em detectores de radiação. Master's thesis Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP (2005).

[76] Cullity, B. D. (1978) Elements of X-ray diffraction, Addison-Wisley Publishing Company, INC., .

[77] Colthup, N. B., Daly, L., and Wiberle, S. E. (1990) Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, INC, .

[78] Szymanski, H. A. (1967) Raman spectroscopy: theory and practice, Plenun Press, .

[79] Damen, T. C., Porto, S. P. S., and Tell, B. (1966) *Physical Review* 142(2), 570–&.

[80] Zuck, A., Schieber, M., Khakhan, O., Gilboa, H., and Burshtein, Z. (2004) *Ieee Transactions On Nuclear Science* 51(3), 1250–1255.

[81] Zuck, A., Schieber, M., Khakhan, O., and Burshtein, Z. (2003) *2002 Ieee Nuclear Science Symposium, Conference Record, Vols 1-3* pp. 505–509.

[82] Schieber, M. and Zuck, A. (2003) *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials* 5(5), 1299–1303.

[83] Medlin, D. L., VanScyoc, J. M., Gilbert, T. S., Schlesinger, T. E., Boehme, D., Schieber, M., Natarajan, M., and James, R. B. (1996) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 380(1-2), 241–244.

[84] Tung, Y. S., Henderson, D. O., M. R. C. W. E., Chen, K. T., George, M. A., and Burger, A. (1996) *Journal of Vaccun Science Tecnology* 14(2), 1090–1095.

[85] Bao, X. J., Schlesinger, T. E., James, R. B., Ortale, C., and Vandenberg, L. (1990) *Journal Of Applied Physics* 68(6), 2951–2954.

[86] Schieber, M., Zuck, A., Sanguinetti, S., Montalti, M., Braiman, M., Melekhov, L., Nissenbaum, J., Grilli, E., Guzzi, M., Turchetta, R., Dulinski, W., Husson, D., and Riester, J. L. (1999) *Nuclear Instruments & Methods In Physics*

Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment 428(1), 25–29.

[87] Wen, X. M., Xu, P., and Ohno, N. (2002) *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* 63(11), 2107–2113.

[88] James, R. B., Bao, X. J., Schlesinger, T. E., Cheng, A. Y., Ortale, C., and Vandenberg, L. (1992) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 322(3), 435–441.

[89] Agekyan, V. F., Serov, A. Y., and Stepanov, Y. A. (2000) *Physics Of The Solid State* 42(10), 1832–1834.

[90] Schieber, M., Zuck, A., Melekhov, L., Nissenbaum, J., Turchetta, R., Dulinski, W., Husson, D., and Riester, J. L. (1998) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment* 410(1), 107–110.

[91] Su, Z., Antonuk, L. E., El-Mohri, Y., Hu, L., Du, H., Sawant, A., Li, Y. X., Wang, Y., Yamamoto, J., and Zhao, Q. H. (2005) *Physics In Medicine And Biology* 50(12), 2907–2928.

[92] D. R. Lide, (ed.) (2003) Handbook of Chemistry an Physics, , .

[93] Bowner, T., Cower, L. K., Odonnell, J. H., and Winzon, D. J. (1979) *Journal of Applied Polymers Science* 24(2), 425–439.

Capítulo 5

Anexos - O iodeto de mercúrio

Número MSDS: M1495 - Data Efetiva: 02/11/01
Referência: Material Safety Data Sheet from Mallinckrodt Balker, Inc.

5.1 Identificação do produto

Sinônimos: biiodeto de mercúrio, iodeto de mercúrio (II), diiodeto de mercúrio.

No. CAS: 7774-29-0.

Peso molecular: 454,40.

Fórmula química: HgI2.

5.2 Identificações de perigo

Emergência.

CUIDADO! PODE SER FATAL SE ENGOLIDO, PREJUDICIAL SE INALADO OU ABSORVIDO PELA PELE. CAUSA SEVERAS IRRITAÇÕES NOS OLHOS, PELE E TRATO RESPIRATÓRIO, PODE CAUSAR QUEIMADURAS, PODE CAUSAR REAÇÃO ALÉRGICA NA PELE. COMPOSTOS DE MERCÚRIO AFETAM OS RINS E O SISTEMA NERVOSO CENTRAL.

5.2.1 Riscos

Risco a Saúde: 3 - Severo (Veneno).

Risco de incêndio: 0 - None.

Razão de Reatividade: 0 - Nenhuma.

Razão de Contato: 3 - Severo (Vida).

Equipamento de proteção no Laboratório: JALECO, LUVAS APROPRIADAS, CAPELAS, ÓCULOS DE PROTEÇÃO.

Código de Cor de Estocagem: Azul(Risco a Saúde).

5.2.2 Potencial de Efeito para a Saúde

Inalação: Causa irritação no trato respiratório. Os sintomas incluem dor de garganta, tosse, dores, peito sufocado, dificuldade na respiração, respiração muito curta, e dor de cabeça. Pneumonias podem ser desenvolvidas. Pode ser absorvido pela inalação com sintomas parecidos com os da ingestão.

Ingestão: Altamente Tóxico! Dose letal média para sais inorgânicos de mercúrio é de máximo 1g. Pode causar queimaduras na boca e faringe, dores abdominais, vômitos, ulceração corrosiva, diarréia com sangue. Pode ser seguidos por pulsação rápida e fraca, respiração superficial, palidez, esgotamento, problemas no sistema nervoso central, tremores e colapsos. Posterior morte pode ocorrer por insuficiência renal.

Contato com a pele: Causa irritação. Sintomas incluindo vermelhidão e dores. Pode causar queimaduras e sensibilização. Pode ser absorvido pela pele com sintomas parecidos com os da ingestão.

Contato com os olhos: Causa irritação dos olhos, queimaduras e danos a visão.

Exposição Crônica: A exposição crônica de alguma via pode produzir danos ao sistema nervoso central. Pode causar tremor nos músculos, mudanças de personalidade e comportamento, perda de memória, gosto metálico, perda dos dentes, desordens digestivas, erupções cutâneas, danos ao cérebro e aos rins. Pode causar alergias e ser acumulado no organismo. Contatos repetidos com a pele podem causar a mudança de cor da pela para cinza. Não são conhecidos os perigos a reprodução, mas relatado para compostos de mercúrio podem causar danos aos fetos e diminuição da fertilidade em homens e mulheres.

Agravantes Condições Pré-existentes: Pessoas com problemas nervosos, ou insuficiência respiratória ou renal, ou histórico de alergias ou sensibilização causada por mercúrio

podem ser mais susceptíveis aos efeitos desta substância.

5.3 Medidas de primeiros socorros

Inalação: Remover para lugar com ar fresco. Se não há respiração, fazer respiração artificial. Se a respiração tem dificuldade de ocorrer, dar oxigênio. Este deve ser levado imediatamente para médico como caso de urgência.
Ingestão: Induzir vômito imediatamente com auxilio de pessoal médico. Nunca dar nada pela boca para uma pessoa inconsciente. Este deve ser levado imediatamente para médico com caso de urgência.
Contato com a pele: Imediatamente lave o local com água corrente por até 15 minutos, enquanto remove-se roupas contaminadas e sapatos. Este deve ser levado imediatamente para médico com caso de urgência. Lave as roupas e sapato depois de usar novamente.
Contato com os olhos: Imediatamente lave os olhos com água corrente por até 15 minutos, levantando para cima e para baixo as pálpebras ocasionalmente. Este deve ser levado imediatamente para médico como caso de urgência.

5.4 Ricos quando submetidos ao fogo

Fogo: Não é considerado perigoso quando no fogo.
Explosão: Não apresenta ricos de explosão. Contêineres selados podem se romper quando aquecidos.
Média de Extinção do Fogo: Usado em alguns meios para extinguir regiões de fogo. Não se permite o uso deste próximo a reservatórios de água ou nascentes.
Informações especiais: Num evento com fogo, usar roupas protetoras e aparatos de respiração como máscaras devem ser usados.

5.5 Acidentes durantes experiências

Ventilar área onde ocorreu o acidente. Limpeza geral do pessoal requerendo equipamento de proteção da poeira. Derramamento: Pegue os resíduos e armazene em contêineres ou eliminação sem gerar poeira. Polvilhe a área com polisulfeto de cálcio o

enxofre para suprimir o mercúrio.

5.6 Manipulação e armazenamento

Permanecer em contêineres fechados, armazenado em uma áreas frias, secas e ventiladas. Proteger de danos físicos e de direta luz do sol. Seguir de práticas de higiene severas. Contêineres deste material devem conter avisos de material perigoso, se bem mesmo os contêineres que apresentarem resíduos (pó ou sólidos).

5.7 Propriedades Física e Químicas

Aparência: pó vermelho escarlate.

Odor: Sem odor

pH: Sem informações.

Ponto de ebulição: 350ºC - sublimação.

Ponto de Fusão: 259ºC

Densidade de vapor (ar=1): 16.

Pressão de Vapor: 100 mmHg (261ºC).

Razão de evaporação: Sem informação.

5.8 Estabilidade e reatividade

Estabilidade: Estável nas condições de uso e estoque. Perigo de decomposição do produto: Emite vapores de mercúrio e iodo quando aquecidos por decomposição.

Perigo de polimerização: Não ocorre.

Incompatibilidades: Brometos, amônia, álcalis, cianetos, cobre e sais de chumbo, iodo, peróxido de hidrogênio.

Condições a evitar: calor, luz e materiais incompatíveis.

5.9 Informações toxicológicas

Dados Toxicológicos:

Razão oral LD50: 18mg/kg, investigado com efeito na reprodução.

Toxicologia na reprodução: Todas as formas de mercúrio podem chegar a placenta, contaminado o feto, mas este efeitos são conhecidos através de experiências com animais.

5.10 Informações ecológicas

Destino ambiental: Para o mercúrio: este material tem experimentalmente determinado um fator de bioconcentração (BCF) de não maior que 100. Este material é acumulado nos organimos biológicos.

Toxicidade ambiental: Para o mercúrio: Este material é consideravelmente tóxico para vida aquática. Os valores LC50/96 por hora para peixes deve ser menor que 1mg/l.