



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Mestrado Acadêmico Interdisciplinar em Biociências Aplicadas



Dissertação

**Crescimento de Materiais Semicondutores Cristalinos de Iodeto de
Mercúrio para Aplicações como Detectores de Radiação**

Aluno: Thomaz Amaral Oliveira

Professor Orientador: Dr. José Fernando Condeles

2019

Uberaba-MG



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Mestrado Acadêmico Interdisciplinar em Biociências Aplicadas



Crescimento de Materiais Semicondutores Cristalinos de Iodeto de Mercúrio para Aplicações como Detectores de Radiação

Aluno:
Thomaz Amaral Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Acadêmico Interdisciplinar em Biociências Aplicadas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de concentração: Materiais Aplicados em Biociências.

2019

Uberaba – MG

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

O52c Oliveira, Thomaz Amaral
Crescimento de materiais semicondutores cristalinos de iodeto de mer-
cúrio para aplicações como detectores de radiação / Thomaz Amaral Oliveira.
-- 2019.
91 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Interdisciplinar em Biociências Aplicadas)--
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019
Orientador: Prof. Dr. José Fernando Condeles

1. Detectores. 2. Raios X. 3. Filmes finos. 4. Semicondutores. I. Condeles,
José Fernando. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 681.586

THOMAZ AMARAL OLIVEIRA

**Crescimento de materiais semicondutores cristalinos de iodeto de mercúrio para
aplicações como detectores de radiação**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Biociências Aplicadas, área de concentração - Materiais Aplicados em Biociências, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

11 de março de 2019.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. José Fernando Condeles
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Marcelo Mulato
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela dádiva da vida e por me permitir realizar tantos sonhos nesta existência. Agradeço imensamente minha família, aos meus pais Doris Day e Ademar por serem a minha base, meu alicerce. Por sempre acreditarem na minha capacidade, isso só me fortaleceu e me fez tentar, não ser O MELHOR, mas a fazer o melhor de mim. Obrigado pelo amor incondicional! Aos meus irmãos Társio, Thauana e Thúlio por todo apoio e que me deram nesse trajeto. Muito obrigado, amo vocês!

Ao meu Orientador, o Prof. Dr. José Fernando Condeles, por ter acreditado em mim, por toda paciência, ensinamentos e conselhos que levarei comigo pelo resto da vida, te agradeço imensamente. Aos professores, Mulato e Rogério que me auxiliaram na execução deste projeto. Ao companheiro de laboratório Danilo e aos colegas de mestrado. Ao técnico administrativo Fernando, pelas conversas e conselhos na secretaria do PIBA. A Kamila pelo apoio, paciência, companheirismo e conselhos que me ajudaram bastante durante todo o mestrado. Aos amigos que mesmo de longe sempre estiveram presente e me incentivaram. Enfim, a todos aqueles que fizeram parte desta jornada. Agradeço imensamente, sem cada um de vocês este trabalho não seria possível. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior do Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os materiais semicondutores possuem diversas aplicações na construção de dispositivos eletrônicos, tais como diodos, transistores, capacitores e fotocondutores. Vários desses dispositivos são atualmente usados em aplicações interdisciplinares nas áreas médica e biológica. Dentre essas aplicações destaca-se o potencial uso na construção de detectores de radiação ionizante, seja na dosimetria ou radiodiagnóstico. O HgI_2 (Iodeto de Mercúrio) é um material haleto inorgânico, semicondutor e fotocondutor, que apresenta alta eficiência na absorção de fótons de alta energia e coleta de portadores de cargas elétricas. É cotado como bom candidato na construção de dispositivos detectores de radiação pelo método direto de detecção à temperatura ambiente. Todavia os diferentes métodos de obtenção desses materiais, bem como a variação dos parâmetros de síntese podem influenciar ou modificar as propriedades estruturais, ópticas e elétricas desses materiais. Assim, neste trabalho será analisada uma montagem alternativa da técnica *Spray* e serão crescidos materiais semicondutores cristalinos de HgI_2 , direcionados para o uso como sensor de radiação, acompanhado do estudo das propriedades estruturais e elétricas desse material, em função da variação dos parâmetros de síntese. Para esse propósito o material foi crescido em forma de filmes pelo do método CVD (Deposição química por vapor) e técnica *Spray* usando N, N-Dimetilformamida como solvente do pó de HgI_2 . A influência da concentração de solução de HgI_2 (de 100 g/l até 250g/l) e da temperatura de deposição (de 60°C até 100°C) sobre as propriedades finais dos filmes foi investigada. A técnica demanda baixo custo de equipamento e pode eventualmente tornar-se solução viável para a construção de dispositivos detectores de radiação em larga escala. As caracterizações estruturais foram realizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As caracterizações elétricas foram realizadas nos dispositivos produzidos a partir dos filmes depositados, pela medida de transporte elétrico em função do campo elétrico. A partir dos estudos dos resultados obtidos, foram encontradas as melhores condições de produção desses materiais, direcionados ao uso como detectores de radiação. Resumidamente, o presente trabalho apresenta resultados originais, constituindo de uma combinação nova de materiais e técnicas, que contemplam desde a síntese e deposição dos filmes, incluindo a montagem do sistema de deposição usado, até resultados de caracterizações estruturais e elétricas dos filmes.

Palavras-chave: Detectores, Raios-X, Filmes Finos, Semicondutores.

ABSTRACT

Semiconductor materials have several applications in the construction of electronic devices, such as diodes, transistors, capacitors and photoconductors. Several of these devices are currently used in medical and biological applications. Among these interdisciplinary applications, the potential use in the construction of ionizing radiation detectors is emphasized, whether in dosimetry or radiodiagnosis. The HgI₂ (Mercuric Iodide) is an inorganic halide material, semiconductor and photoconductor, which presents high efficiency in the absorption of photons of high energy and collection of carriers of electric charges. It is listed as a good candidate in the construction of radiation detecting devices by the direct detection method at room temperature. However, the different methods of obtaining these materials, as well as the variation of the synthesis parameters can influence or modify the structural, optical and electrical properties of these materials. Thus, in this work an alternative assembly of the Spray technique will be analyzed and crystalline HgI₂ semiconductor materials will be grown, directed to the use as radiation sensor, accompanied by the study of the structural and electrical properties of this material, as a function of the variation of the synthesis parameters. For this purpose, the material was grown in the form of films by method CVD (*Chemical vapor deposition*) and Spray technique using N, N-Dimethylformamide as a solvent of the HgI₂ powder. The influence of the concentration of HgI₂ solution (from 100 g / l to 250 g / l) and the deposition temperature (from 60°C to 100°C) on the final properties of the films was investigated. The technique demands low cost of equipment and may eventually become viable solution for the construction of such devices on a large scale. The structural characterizations were performed by Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The electrical characterizations were performed in the devices produced from the deposited films, by the measurement of electric transport as a function of the electric field. From the obtained results studies, the best conditions of production of these materials were found, directed to the use as radiation detectors. Briefly, the present work presents original results, constituting a new combination of materials and techniques, ranging from the synthesis and deposition of films, including the assembly of the deposition system used, to results of structural and electrical characterization of the films.

Keywords: *Detectors, X-Rays, Thin Films, Semiconductors*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da energia de Bandas	16
Figura 2 - Diagrama de densidade de estados em função da energia para estrutura de bandas em a) materiais cristalinos b) materiais amorfos	23
Figura 3 - Diagrama de fase do composto iodeto de mercúrio.....	26
Figura 4 - Representação da a) célula unitária tetragonal do iodeto de mercúrio fase alfa, os planos cristalográficos estão representados pelos índices de Miller, b), c) e d) representam um comparativo entre as fases alfa, beta e Orange, quanto a estrutura cristalina. Em e) está apresentado a molécula de Iodeto de Mercúrio, e a identificação dos átomos correspondentes.....	27
Figura 5 - Montagem experimental do esquema de deposição por Spray.....	31
Figura 6 - Esquema da montagem experimental da técnica de Spray usada na deposição dos filmes.....	31
Figura 7 - Filmes de HgI_2 sobre substrato de vidro.....	32
Figura 8 - Aerógrafo Alfa 2 da marca ARPRES.	35
Figura 9 - (1) Compressor AIRPlus da marca SCHULZ, (2) Filtro processador de Ar AF1 da marca ARPRES.....	35
Figura 10 - Esquema de aquecimento e controle de temperatura do substrato. (1) Chapa aquecedora da marca Solab, (2) Regulador de Voltagem (variac) da marca Politerm, (3) Multímetro para medição de temperatura da marca Minipa modelo ET-1400, (4) multímetro para medição de voltagem da marca Minipa modelo ET-1002	36
Figura 11 - Curva de temperatura da chapa de aquecimento do substrato em função da tensão aplicada. Os intervalos de tempo de estabilização de cada temperatura medida foram tomados de 15 em 15 minutos.....	37
Figura 12 - Capela de exaustão e a montagem da técnica Spray.....	37
Figura 13 - Forno Tubular utilizado para os tratamentos térmicos em atmosfera controlada de nitrogênio.....	38
Figura 14 - Lavadora ultrassônica com Aquecimento Inox Sanders Soniclean 2 da marca Sanders.	38
Figura 15 - Forno da marca Jung.....	39
Figura 16 - Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B').....	43

Figura 17 - Representação esquemática do funcionamento do tubo do difratômetro de raios-X. T = de raios-X, S = amostra, C = detector, O = eixo ao redor do qual a amostra e o detector giram.	44
Figura 18 - Regiões aproximadas em vários tipos comuns de ligações que absorvem (apenas vibrações de estiramento, que foram emitidos por motivos de clareza, dobramento, twist e outros tipos de vibrações de ligação).	48
Figura 19 - Difração de raios-X do pó de HgI ₂	52
Figura 20 - Resultados de DRX, sendo: a) C=150 g/l, b) C=200 g/l, c) 250 g/l e d) detalhe do gráfico b), no intervalo em 2θ de 25° a 65° na temperatura de deposição de 60 °C. .	53
Figura 21 - Área Integrada em função da temperatura de deposição para o plano mais intenso (002) e para os planos preferenciais de crescimento (110) e (006). (a) 150 g/l, (b) 200 g/l e (c) 250 g/l. As linhas são apenas guias para os olhos.	58
Figura 22 - Ampliação para identificação das espessuras de grãos, de modo representativo para a amostra Am3-60. Resoluções de a) 100 μm , b) 10 μm , c) 2 μm e d) 1 μm	61
Figura 23 - Imagens de MEV mostrando a secção transversal de filmes das amostras (a) Am3-60, (b) Am4-60 e (c) Am4-80.	61
Figura 24 - Imagem superficial de MEV da amostra Am3-60. Resultados de microanálise elementar foram obtidos considerando as regiões 1 e 2.	64
Figura 25 - Resultados de EDS da amostra Am3-60 para: (a) região 1 e (b) região 2 referentes a figura 24.	65
Figura 26 - Resultados de FTIR de acordo com o aumento de temperatura de deposição para as diferentes concentrações de deposições. Sendo as temperaturas de deposição: a) T=60°C, b) 80°C e c) 100°C.	67
Figura 27 - Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para as amostras Am3-60, Am4-60 e Am4-80. As linhas são guias para os olhos.	69
Figura 28 - Resultados de densidade de corrente por campo elétrico nas amostras a) Am1, b) Am2, c) Am3 e d) Am4. As linhas são guias para os olhos.	70
Figura 29 - Resultados de Log da densidade de corrente por variação de campo elétrico nas amostras depositadas a 80 °C. As linhas são guias para os olhos	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedade de alguns bons candidatos de materiais semicondutores para a construção de sensores de radiação.	17
Tabela 2 - Nomenclatura das doze diferentes amostras produzidas em diferentes condições de concentração de solução e temperatura.	41
Tabela 3 - Valores de Coeficientes de Textura $T_{C(hkl)}$ para os dez planos de crescimento considerados para as amostras depositadas em diferentes condições de concentração de solução e de temperatura.	56
Tabela 4 - Tamanho de grão (nm) dos planos preferenciais de crescimento (planos (006) e (110)) e os respectivos planos paralelos (planos (002) e (008) paralelos a (006) e o plano (220) paralelo a (110)), nas respectivas concentrações e temperaturas de deposição.	59
Tabela 5 - Porcentagens estequiométricas obtidas através dos resultados de EDS nas amostras Am3-60, Am4-60 e Am4-80.	66
Tabela 6 - Resultados de resistividade de amostras com tratamento térmico em atmosfera controlada de nitrogênio.	73
Tabela 7 - Resumo I das conclusões realizadas dos resultados obtidos neste trabalho..	77
Tabela 8 - Resumo II das conclusões realizadas dos resultados obtidos neste trabalho.	77

LISTA DE ABREVIATURA DE SIGLAS

UFTM – Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. – Professor

Dr – Doutor

Sensormat – Laboratório de Bio-sensores e Materiais

FFCLRP/USP – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo

HgI₂ – Iodeto de mercúrio

CVD – *Chemical vapor deposition*, em inglês: Deposição química por vapor

Gap – *Band gap*, em inglês: Banda de energia proibida

Ge – Germânio

Si – Silício

PbI₂ – Iodeto de chumbo

TlBr – Brometo de Tálcio

CdTe – Telureto de Cádmi

CdZnTe – Telureto de cádmio e zinco

GaAs – Arsenieto de gálio

InSb – Antimoneto de índio

InAs – Antimoneto de arsênio

InP – Antimoneto de fósforo

PbS – Sulfeto de chumbo

CdS – Sulfeto de Cádmi

GaP – Fosfeto de Gálio

AlSb – Antimoneto de alumínio

DMF – N,N-Dimetilformamida

PVD – *Physical Vapor Deposition*, em inglês: Deposição física por vapor

DRX – Difração de raios-X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Energy-dispersive X-ray spectroscopy, em inglês Espectroscopia de dispersão de energia.

FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy, em inglês: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Z_I – Número atômico do iodo
 Z_{Hg} – Número atômico do mercúrio
 E_g – Energia de *gap*
VPE – *Vapor phase epitaxy*
APCVD – *Atmospheric pressure CVD*
LPCVD – *low-pressure CVD*
UHVCVD – *Ultrahigh vacuum CVD*
AACVD – *Aerosol-assisted CVD*
MPCVD – *microwave plasma-assisted CVD*
Cu – Cobre
 T_c – Coeficiente de textura
DFM-FFLCRP-USP – Laboratório Cristalografia
C – Carbono
N – Nitrogênio
O – Oxigênio
H – Hidrogênio
 E_F – Nível de energia do nível de Fermi
UNESP – Universidade Estadual Paulista

LISTA DE SÍMBOLOS

eV – Elétron Volt

g – Grama

cm³– Centímetro ao cubo

d – Densidade

e-b – Par elétron buraco: Éxciton

w – Energia para formação de par elétron buraco

ρ – Resistividade

Ω – Ohm

cm – Centímetro

Z – Número atômico

K – Kelvin

Log – Logaritmo

% – Porcentagem

> – Maior que

I – Corrente

A – Ampere

E – Campo elétrico

q – Carga elétrica

A – Área

n – Nano

t – Tempo

e– Número de Euler

°C – Graus Celsius

μm – Micrometro

atm –Atmosfera

β – Beta

α – Alfa

min– Minuto

l– Litro

c– Concentração

ml– Mililitro

V– Volts

Psi–*Pound force per square inch* em inglês: libra-força por polegada quadrada

Å– Angstrom

nm–nanômetro

λ – comprimento de onda do feixe incidente,

θ – ângulo

d_{hkl} – Distância interplanar dos átomos do material cristalino

kV – Kilovolts

mA – Milliampere

° – Grau

cos – Cosseno

R – Resistência elétrica

l – Distância ente os contatos ôhmicos de grafites.

Ås⁻¹– Angstrom por segundo: taxa média de crescimento

mm²– milímetro ao quadrado

SUMÁRIO

Capítulo 1	15
1. Introdução	15
1.1. Objetivos	19
1.1.1. Objetivos específicos.....	19
Capítulo 2	21
2. Justificativa.....	21
2.1. Teoria dos Semicondutores e cristais.....	21
Capítulo 3	25
3. Materiais, Métodos e Técnicas	25
3.1. Materiais Utilizados	25
3.1.1. Iodeto de Mercúrio – HgI ₂	25
3.2. Métodos de deposição química por vapor (<i>CVD</i>) e deposição física por vapor (<i>PVD</i>)	28
3.2.1. Deposição de filmes por <i>Spray</i>	30
Capítulo 4	34
4. Método experimental e Caracterizações.....	34
4.1. Construção e montagem da técnica de deposição de filmes finos por <i>Spray</i> . .	34
4.2. Determinação dos parâmetros de deposição	40
4.2.1. Preparações das soluções	40
4.2.2. Temperatura de deposição.....	40
4.2.3. Preparação das amostras.....	41
4.2.4. Tratamento térmico dos filmes.....	42
4.3. Difração de Raios-X (DRX)	42
4.3.1. Coeficiente de Textura (T _c).....	45
4.3.2. Tamanho de grão Cristalino	45
4.3.3. Área Integrada	46
4.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	46
4.5. Espectroscopia de dispersão de Energia (EDS)	47
4.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
4.7. Caracterização Elétrica	48
4.7.1. Densidade de corrente por campo elétrico	49
4.7.2. Resistividade Elétrica.....	49

Capítulo 5	51
5. Resultados e Discussões	51
5.1. Resultados de DRX.....	52
5.1.1. Resultados de Coeficiente de textura	55
5.1.2. Resultados da Área Integrada.....	57
5.1.3. Resultados do Tamanho de grão	59
5.2. Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
5.3. Resultados de Espectroscopia de dispersão de Energia.....	63
5.4. Resultados de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	66
5.5. Resultados de Densidade de Corrente.....	69
5.6. Resultados de Resistividade Elétrica	73
Capítulo 6	75
6. Conclusões.....	75
Capítulo 7	79
7. Referências Bibliográficas.....	79
Anexo A	85
Iodeto de Mercúrio (HgI ₂)	85
Anexo B	91
ICDD/JCPDS: 00 - 021 -1157 International Centre for Diffraction Data / Joint Committee on Powder Diffraction Standards	91

Capítulo 1

1. Introdução

O presente trabalho se refere aos resultados obtidos e analisados no período de março de 2017 a Fevereiro de 2019, como aluno de mestrado no Programa Interdisciplinar de Biociências Aplicadas, na Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, no laboratório 229 (Laboratório de Física), sob a orientação do Prof. Dr. José Fernando Condeles. Parte das caracterizações foram realizadas no Departamento de Física Aplicada Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas da UFTM, com o auxílio, de algumas medidas, do Prof. Dr. Rogério Gelamo e no laboratório de Bio-sensores e Materiais (Sensormat), situado na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo FFCLRP/USP, em colaboração do Prof. Dr. Marcelo Mulato.

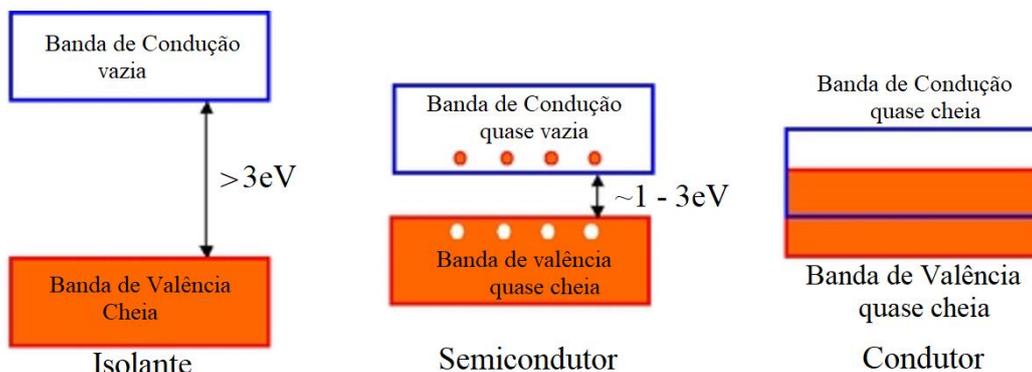
O trabalho se iniciou com o estudo bibliográfico, para se ter conhecimento dos métodos, técnicas e materiais, utilizados para a construção de dispositivos detectores de radiação. O HgI_2 já foi obtido pela técnica apresentada, porém com solvente e montagem diferentes das que aqui são apresentadas. Outros materiais como o Iodeto de Chumbo e Brometo de Tálcio, também já foram estudados pela mesma técnica, porém com montagens diferentes. O método definido foi por deposição química de vapor (do inglês *chemical vapor deposition* - CVD) utilizando a técnica de solução por *Spray* [1,2]

Na última década, muitos trabalhos já foram desenvolvidos a fim de se obter dispositivos semicondutores cristalinos de alto *gap* (Banda de energia proibida, do inglês, *band gap*). O *gap* pode ser descrito como a diferença de energia necessária para promover o elétron situado na camada de valência para a camada de condução.

Os materiais podem ser classificados quanto a condução de eletricidade, como isolantes, semicondutores e condutores. Os isolantes são materiais, que possuem a camada de valência completamente cheia, e a camada de condução vazia, fato esse explicado pelo alto *gap*, maior do que 3 eV. Os semicondutores, objeto de trabalho na presente pesquisa, possuem um *gap* por volta de 1-3 eV, ou seja, possui uma camada de valência parcialmente cheia e uma camada de condução parcialmente vazia. Por fim os condutores possuem uma

camada de valência cheia ou semi-cheia e uma camada de condução quase cheia, tal fato permite quase a extinção do *gap* desse tipo de material [3-5]. A figura 1 está representado a energia de bandas dos materiais quanto a condução de eletricidade.

Figura 1 - Representação da energia de Bandas



Fonte: [6], Adaptado pelo Autor, 2019.

Muitos detectores de radiação ionizante são tradicionalmente construídos com a utilização de germânio (Ge) ou silício (Si). Estes materiais apresentam excelente transporte e coleta de portadores de cargas quando são resfriados a baixas temperaturas durante a detecção [7]. Isso garante a transdução do sinal elétrico adquirido quando da exposição do material a radiação. A estrutura cristalina do semicondutor determina a eficiência na coleta de cargas. A operação em baixas temperaturas reduz as correntes de fuga que são induzidas termicamente. No entanto, os mecanismos de refrigeração do detector tornam a produção dos dispositivos detectores, tecnicamente dispendiosa e difícil. A alternativa que contorna esse problema é a utilização de materiais que tenham larga banda proibida (*gap*). Materiais como o PbI_2 , HgI_2 , TlBr , CdTe e CdZnTe , GaAs e CdS , são materiais semicondutores que possuem *gap* largo e grandes números atômicos, e apresentam a vantagem de poder operar à temperatura ambiente para serem aplicados como detectores de radiação de método direto. [3, 5, 7].

A detecção da radiação com o uso de materiais semicondutores pode ocorrer através de dois métodos, a saber o método direto e o indireto. O método de detecção direto é caracterizado pela resposta que é obtida após a exposição do material semicondutor à radiação. Neste caso, os elétrons são promovidos da banda de Valência para a banda de condução, aumentando a corrente elétrica no material semicondutor. Já o método de

detecção indireto é caracterizado pela conversão de fótons de raios-X em fótons na faixa visível do espectro eletromagnético e posteriormente o sinal é multiplicado com o uso de fotodiodos ou fotomultiplicadoras. Alguns fatores podem interferir no sinal adquirido em ambos os métodos, como a corrente de fuga e ruídos eletrônicos, que podem ser minimizados em função do aumento da cristalinidade do material [3-5].

Os artigos científicos da área nos trazem uma série de materiais semicondutores cotados como bons candidatos no uso como detectores à temperatura ambiente. Na tabela 1 a seguir são apresentadas algumas características de materiais que podem ser crescidos na forma de filmes e que são usados como detectores de radiação a temperatura ambiente. Note que os três primeiros materiais listados na tabela 1, possuem propriedades como número atômico, densidade de massa, *gap*, resistividade e W (Energia de formação do par elétron-buraco) com valores próximos.

Tabela 1- Propriedade de alguns bons candidatos de materiais semicondutores para a construção de sensores de radiação.

Material	Número Atômico (Z)	Densidade (g/cm ³)	Banda Proibida, <i>gap</i> (eV)	W(eV/e-b)	Resistividade (Ω.cm)
PbI ₂	82 e 53	6,2	2,3	4,9	10 ¹²
HgI₂	80 e 53	6,4	2,1	4,2	10¹⁴
TlBr	81 e 35	7,5	2,7	6,5	10 ¹²
CdTe	48 e 52	6,1	1,5	4,4	10 ⁹
CdZnTe	48, 30 e 52	6,1	1,7	4,7	10 ¹¹
CdS	48 e 16	4,9	2,4	-	10 ¹³
CdSe	48 e 34	5,8	1,7	-	10 ¹²
GaAs	31 e 33	5,3	1,4	-	10 ⁸

Fonte: [8,9], Adaptado pelo Autor, 2019.

O estudo visa a investigação de maneira original da obtenção de filmes de HgI₂ utilizando N,N-Dimetilformamida (DMF - C₃H₇ON) como solvente, pela técnica de *Spray*. O método e a técnica de obtenção dos filmes semicondutores para aplicação como detector de radiação, possuem grande influência nas propriedades estruturais, elétricas e óticas. Os métodos são classificados como deposição física de vapor (do inglês *physical vapor deposition-PVD*) e deposição química de vapor (do inglês *chemical vapor deposition -*

CVD). Para cada método já foram desenvolvidas várias técnicas, que possuem custos e resultados distintos. A fim de se utilizar uma técnica de menor custo, e melhores resultados, optou-se pelo método *CVD* e uma técnica amplamente utilizada chamada *Spray* [1,2].

No início do desenvolvimento do trabalho, foi realizado um intenso estudo de artigos científicos, a fim de se aprofundar o conhecimento nas técnicas dispostas a serem utilizadas para a obtenção de filmes semicondutores cristalinos, além de se investigar sobre materiais semicondutores e suas aplicações. Logo o desenvolvimento da pesquisa pode ser dividida como: i) estudo bibliográfico da área de pesquisa; ii) o estudo das técnicas de síntese e caracterização estrutural desses materiais iii) definição do método (*CVD*) e técnica (*Spray*) a serem utilizados na pesquisa iv) desenvolvimento no laboratório 229, localizado no centro educacional da UFTM, todo o aparato experimental para a aplicação da técnica por *Spray*. v) realização de um estudo sistemático dos parâmetros de crescimentos dos filmes como forma de indicar as melhores condições de obtenção dos materiais em função da eficiência de crescimento dos mesmos e de suas propriedades estruturais e elétricas. vi) obtenção dos filmes de HgI_2 . vii) caracterização elétrica e estrutural dos primeiros filmes. viii) novas deposições com tratamentos térmicos em atmosfera controlada de nitrogênio ix) novas caracterizações elétricas dos filmes obtidos. x) Escrita, qualificação e defesa da dissertação.

A organização da dissertação segue a seguinte sequência: No Capítulo 1 serão apresentados os objetivos do trabalho e na sequência no Capítulo 2, serão elucidados sobre a teoria dos semicondutores e cristais. No Capítulo 3, foi explanado sobre os materiais utilizados na pesquisa, como também sobre os métodos de deposição *CVD* (Deposição química por vapor) e *PVD* (Deposição física por vapor) e sobre a técnica de deposição *Spray*,

No Capítulo 4 foi apresentado o método experimental, determinação dos parâmetros de deposição e as caracterizações que foram realizadas nos filmes produzidos, a saber: Difração de Raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de dispersão de Energia), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Densidade de corrente por campo elétrico, Resistividade elétrica das amostras

No Capítulo 5, são expostos os resultados e as discussões do trabalho desenvolvido, como no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e no capítulo 7 as referências bibliográficas utilizadas para a escritas do trabalho.

1.1. Objetivos

O trabalho de mestrado teve em vista a obtenção de filmes finos de iodeto de mercúrio (HgI_2) para serem usados como detectores de radiação ionizante. Durante o período de mestrado, foram depositados filmes de HgI_2 , utilizando o método químico de deposição (CVD), pela técnica de borrifamento de solução por *Spray*, e empregando o solvente orgânico N,N-Dimetilformamida (DMF - $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$) para dissolver o pó de HgI_2 . O HgI_2 possui alta solubilidade em DMF, cerca de 696,5 mg/ml quando comparado a outros solventes, como água e etanol que possuem solubilidade respectivamente entre 0,05 e 0,06 mg/ml e entre 18 e 31 mg/ml [9].

O crescimento de filmes por *Spray* ocorreu com a variação dos seguintes parâmetros de deposição: i) temperatura do substrato; ii) concentração da solução de HgI_2 usando DMF. Com a alternância desses parâmetros foram investigadas as melhores condições que possibilite o crescimento dos filmes em função das propriedades estruturais e elétricas. Na segunda fase do projeto, foram realizados tratamentos térmicos após o crescimento dos materiais em atmosfera controlada de nitrogênio. As amostras obtidas foram caracterizadas estruturalmente usando as técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e eletricamente a partir de dispositivos produzidos a partir dos filmes depositados por medidas de transporte elétrico em função do campo elétrico aplicado aos terminais dos dispositivos. Espera-se que os filmes produzidos, poderão ser eventualmente usados para a construção dos dispositivos detectores e caracterizados quanto à exposição à radiação ionizante.

1.1.1. Objetivos específicos

Consistiu em realizar um estudo aprofundado por artigos científicos para a definição do método e técnica a ser utilizada na pesquisa. Estudar as montagens da técnica *Spray* usadas para a deposição de filmes finos que foram relatadas em outros trabalhos publicados [1,2]. Após a definição da montagem a ser utilizada, definir as concentrações e temperaturas de deposição. Efetuar a montagem do sistema *Spray*, para a realização das

deposições dos filmes em diferentes concentrações e temperaturas. Definir os parâmetros de deposição, como a distância do bocal do *spray* até os substratos previamente aquecidos, e a pressão da solução a ser borrifada. A partir das primeiras amostras obtidas, estas foram caracterizadas estruturalmente e eletricamente.

A caracterização estrutural por DRX, foi realizada com o propósito de se calcular os coeficientes de texturas e assim descobrir quais os planos preferenciais de crescimento, além do cálculo de tamanho de grão cristalino pela equação de Scherrer e cálculo da área integrada a partir dos difratogramas, a fim de se estimar a quantidade de material depositado. Pelas caracterizações por MEV, espera-se determinar as taxas médias de crescimento, e associado às caracterizações elétricas, calcular as resistividades dos filmes obtidos. As caracterizações por EDS, visa verificar estimativas da estequiometria dos filmes. Com os resultados de FTIR, pretende-se examinar a composição dos filmes, com o objetivo de se identificar resíduos de DMF na estrutura após a formação dos filmes de HgI₂. As caracterizações elétricas além de poderem ser associadas aos resultados do MEV, como dito anteriormente, busca-se também investigar o comportamento elétrico das amostras quando submetidas a variação de um campo elétrico.

Capítulo 2

2. Justificativa

Como já salientado, filmes semicondutores são cotados como bons candidatos no uso como detectores de radiação pelo método direto de detecção. No método direto de detecção os fótons de radiação ionizante (raios-X ou raios gama) são absorvidos pela estrutura cristalina do material semiconductor, proporcionando a transferência dos elétrons do último nível ocupado da banda de valência para o primeiro nível desocupado da banda de condução. Neste caso, não há o uso de materiais cintiladores, fotodiodos ou fotomultiplicadoras [7], tal como ocorre no método indireto de detecção. A obtenção de filmes de HgI_2 por *Spray* usando o DMF como solvente poderá ser uma alternativa plausível na construção de tais sensores de radiação. Ressalta-se que a deposição de filmes finos de Iodeto de Chumbo (PbI_2) usando DMF como solvente e através da técnica de *Spray* mostrou-se promissor na obtenção de materiais com propriedades desejáveis no uso como sensor de radiação [10]. Os materiais produzidos podem eventualmente, ser usados na construção de dispositivos detectores de radiação ionizante, operando à temperatura ambiente, favorecendo aplicações na área médica como na construção de detectores de radiação.

2.1. Teoria dos Semicondutores e cristais

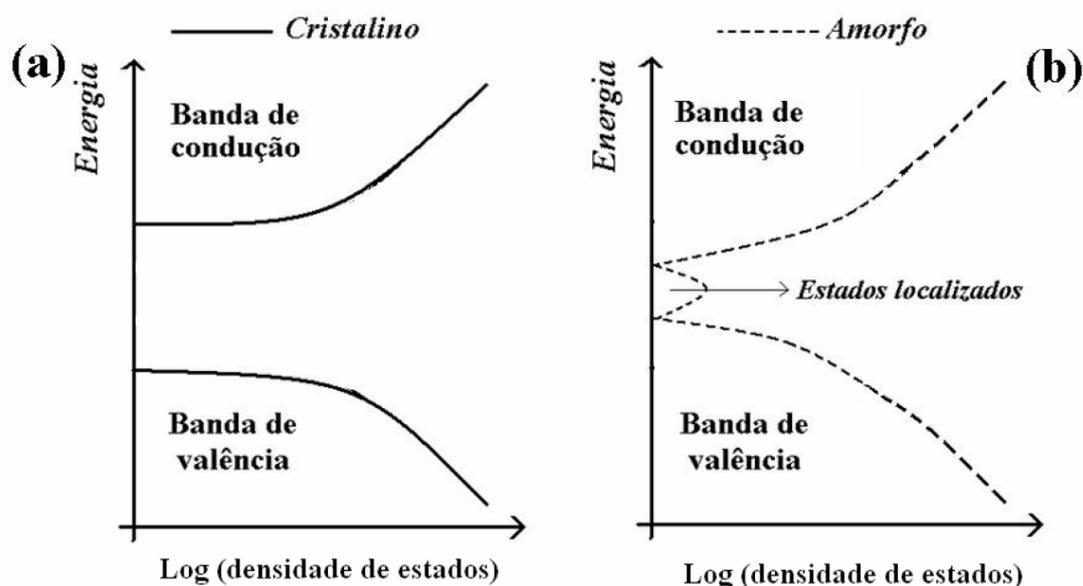
Materiais semicondutores, possuem uma ampla variação de aplicação. No ano de 1947, John Bardeen, Walter Houser Brattain e William Bradford Shockley, físicos da Bell Telephone, estudaram propriedades de condução em semicondutores e desenvolveram o primeiro transistor. O transistor basicamente é um controlador de corrente elétrica, que possibilitou a substituição das válvulas tríodos (1907 por Lee De Forest), que possuem a inconveniência de serem grandes, frágeis, aquecerem bastante, vida útil curta e fabricação dispendiosa. Os estudos dos transistores nas décadas seguintes

continuaram com o intuito de melhorar e diminuir os dispositivos eletrônicos. Outros dispositivos que surgiram a partir dos materiais semicondutores são os dispositivos ópticos (lasers), magnéticos (gravação de dados) e térmicos (dosímetros e matriz de detectores em imagens médicas). Inicialmente os dispositivos foram desenvolvidos a partir de semicondutores cristalinos, e posteriormente a partir da década de 60, foram incluídos nos estudos os semicondutores amorfos [11].

Os materiais semicondutores, possuem uma concentração de elétrons na banda de condução que varia exponencialmente com a temperatura, logo a condutividade elétrica depende da temperatura em que o dispositivo está em funcionamento. Os semicondutores puros, são chamados de intrínsecos, já aqueles que são dopados com impurezas são chamados de extrínsecos. A dopagem pode ser realizada a fim de se modificar as propriedades de transporte elétrico e pode ser realizada com a inserção de portadores doadores de elétron para a banda de condução, chamados do **tipo n** que possuem maior concentração de elétron do que de buraco. Semicondutores do tipo n possuem níveis de Fermi próximos da banda de condução. O nível de energia acima do qual não há estados ocupado a temperatura de 0 K é chamado de nível de Fermi (E_F). Já os portadores de carga aceitadores de elétron são chamados do **tipo p**, esses tipos de impurezas possuem níveis de Fermi próximos a banda de valência [5]. Vale ressaltar também que a formação de defeitos na estrutura de materiais policristalinos ou amorfos propiciam o aparecimento de estados estendidos, chamadas de *dangling bonds* que são vacâncias ou ligações incompletas, esses lugares vazios alteram as propriedades dos portadores de carga diminuindo o *gap* do material e, portanto, são indesejadas no uso de semicondutores na aplicação de detectores de radiação [5].

O diagrama da figura 2 representa a densidade de estados pela variação de energia entre a banda de valência e a de condução: a) para materiais cristalinos e b) para materiais amorfos.

Figura 2 - Diagrama de densidade de estados em função da energia para estrutura de bandas em a) materiais cristalinos b) materiais amorfos



Fonte: [10].

As ondas eletromagnéticas quando atingem materiais semicondutores detectores de radiação, promovem o elétron, antes localizado na banda de valência para a banda de condução. A energia de cada radiação está relacionada com o comprimento de onda e frequência, e desta forma o valor do *gap* do semicondutor, deve ser menor ou próximo do valor da energia da radiação a ser detectada. Logo o *gap* deve ser largo para não ionizar o material e sim excitar os elétrons. Para detecção do raios-x ou raios gama, o *gap* deve ser maior do que 1.5 eV [12].

A rede semicondutora cristalina apresenta alto grau de periodicidade atômica, em uma disposição regular dos átomos ou íons da própria rede, dada pela translação repetitiva da célula unitária. Essa organização regular dos átomos ou íons ocorre de tal forma que minimiza a energia eletrostática total do conjunto. Os cristais possuem uma periodicidade da célula unitária na sua estrutura cristalina, e quanto maior a periodicidade, mais monocristalino é o cristal obtido. Os cristais possuem melhores características estruturais e eletrônicas para serem usados como detectores ou sensores de radiação. Assim quanto mais monocristalino for o cristal, melhores serão os resultados obtidos [13]. Além do mais, a periodicidade abaixa a entropia do material, deixando-o mais estável e assim, possibilitando menores correntes de fugas e menores sinais de interferência na realização

das leituras de radiação. Vale ressaltar que, sempre haverá defeitos na rede cristalina, como defeitos pontuais, discordâncias e interfaciais [4,14]. Assim, um monocristal é um material que possui alto grau de periodicidade da célula unitária, ao longo de toda extensão do material [13].

Na presente pesquisa, busca-se obter filmes finos policristalinos de alta cristalinidade, de alto gap, e que possam ser operados a temperatura ambiente pelo método direto de detecção da radiação.

Capítulo 3

3. Materiais, Métodos e Técnicas

3.1. Materiais Utilizados

O pó de HgI_2 usado como material de partida, na deposição dos filmes, foi produzido e comercializado pela VETEC Química fina LTDA e apresenta pureza de 99%. O HgI_2 foi dissolvido em DMF (comercializado pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA). Os substratos utilizados são de vidros de lâminas de microscópico, comercializados pela Sail Brand, modelo: Microscope Slides.

3.1.1. Iodeto de Mercúrio – HgI_2

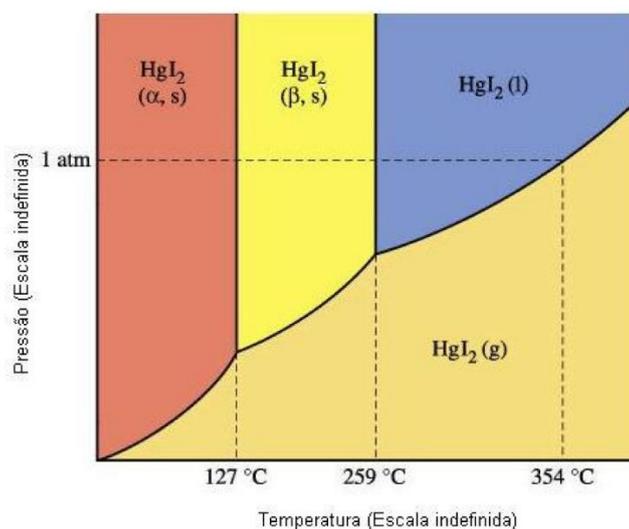
O material de trabalho foi definido como sal de HgI_2 , e por se tratar de um sal tóxico, foram levantadas algumas informações de como usá-lo e manuseá-lo. Estas informações estão descritas no Anexo I. O HgI_2 é um material haleto inorgânico, semicondutor, elencado como candidato na construção de detectores de radiação pelo método direto de detecção à temperatura ambiente [15-20]. Alguns trabalhos mostram que o HgI_2 pode ser obtido na forma de monocristais da ordem de milímetros [17,19], nanocristais [21,22] e filmes finos [21,22]. Esses últimos, quando crescidos em grandes áreas de substratos, são desejáveis para a construção de dispositivos detectores de raios-X para serem usados na aquisição de imagens médicas [20,23].

O iodeto de mercúrio possui mudanças de fases quanto a variação de temperatura e pressão. Este material possui três fases com estruturas diferentes, sendo nomeadas como fase $\alpha\text{-HgI}_2$, $\beta\text{-HgI}_2$ e Orange- HgI_2 . A fase $\alpha\text{-HgI}_2$, tanto na forma de monocristal, quanto policristal, possui coloração vermelha com estrutura cristalina tetragonal [24,25], sendo esta portanto a fase mais estável em suas propriedades estruturais e elétricas, além de poder ser obtido em temperaturas de até aproximadamente 127 °C. Nesta configuração, o iodeto de mercúrio apresenta alto valor de número atômico (Z), um *gap* largo ($Z_{\text{I}}=53$, $Z_{\text{Hg}}=80$ e $E_g=2,1$ eV a temperatura de 300 K) e uma alta densidade de massa (6,4 g/cm³),

além de um ponto de fusão igual a 259 °C, resistividade elétrica de monocristal na ordem de $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ [26], alta eficiência quântica, baixo ruído e baixa corrente de fuga [24]. Os portadores de carga majoritários deste material são os elétrons, o que o configura como portadores do tipo n [24,27]. Sendo assim, o material de trabalho, se torna promissor na construção dos detectores e espectrômetros de radiação ionizante, sendo necessário espessuras dos filmes na ordem de 100-500 μm para que se torne possível a absorção completa de feixes de raios-X na faixa de 20-80 keV [28].

Na figura 3 a seguir é apresentado o diagrama de fase do HgI_2 . Note que temperaturas acima de 127 °C em uma ampla variação de pressão, há uma mudança de fase Alfa para Beta. A $\beta\text{-HgI}_2$ possui a estrutura cristalina ortorrômbica, desta forma, quando os filmes são depositados nesta fase e posteriormente quando a temperatura dos filmes diminui para a temperatura ambiente, há uma mudança de temperatura considerável. Por causa desta mudança de temperatura, os filmes da fase beta não possuem estabilidade elétricas e estruturais a temperatura ambiente, o que torna essa fase indesejável para o uso em dispositivos sensores de radiação. A terceira fase Orange- HgI_2 , é muito semelhante a fase $\alpha\text{-HgI}_2$, com diferenças nas posições dos átomos de mercúrio e iodo na estrutura cristalina tetragonal [11].

Figura 3 - Diagrama de fase do composto iodeto de mercúrio.

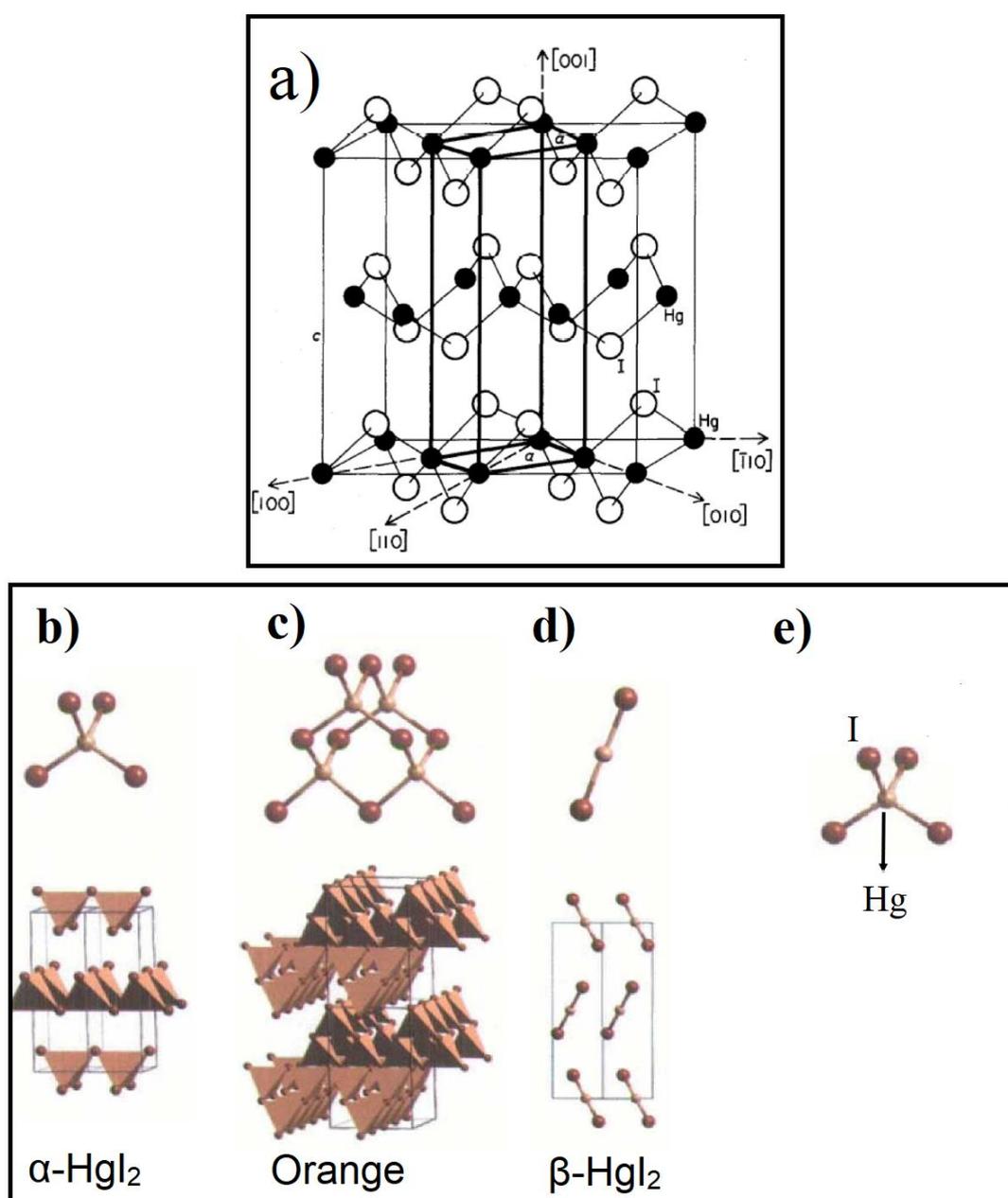


Fonte: [11].

Na figura 4 está representado o esquema da célula unitária tetragonal, da fase $\alpha\text{-HgI}_2$. Esta fase possui uma estrutura lamelar, em camadas de iodo e mercúrio, justapostas. As

ligações entre o átomo de mercúrio e os dois átomos de iodo, são caracterizadas por ligações iônicas. As ligações entre as moléculas são do tipo dipolo [24]. As camadas da estrutura cristalina, são densamente empilhadas por ligações do tipo van der Waals [24,29,30].

Figura 4 - Representação da a) célula unitária tetragonal do iodeto de mercúrio fase alfa, os planos cristalográficos estão representados pelos índices de Miller, b), c) e d) representam um comparativo entre as fases alfa, beta e Orange, quanto a estrutura cristalina. Em e) está apresentado a molécula de Iodeto de Mercúrio, e a identificação dos átomos correspondentes.



Fonte: [24, 29, 30], Adaptado pelo Autor, 2019.

A partir da dissolução deste material em DMF, em diferentes concentrações pré-determinadas, foi possível depositá-lo em forma de filme fino em diferentes temperaturas. A deposição foi realizada pelo método CVD, e pela técnica *Spray*, que serão melhores descritas nos tópicos a seguir.

3.2. Métodos de deposição química por vapor (CVD) e deposição física por vapor (PVD)

Para a obtenção de material cristalino de iodeto de mercúrio na forma de filmes, são disponíveis alguns métodos. Os métodos mais usuais, são por deposição física por vapor (PVD do inglês *Physical Vapor Deposition*) e deposição química por vapor (CVD). Cada método possui aplicações e variações de técnicas diversas.

O método PVD, resume-se em depositar materiais na forma de multicamadas, na ordem de nanômetros até alguns micrometros [31]. Este método, está mais relacionado a deposições a vácuo, em que são seguidos alguns passos para a deposição. O primeiro passo consiste em vaporizar o material a partir de sua forma sólida, em um ambiente a vácuo e alta temperatura, ou ainda depositá-lo via plasma. Desta maneira, é necessário direcionar este material vaporizado, até o substrato, fazendo que o mesmo se condense e cristalice para a produção dos filmes finos [31].

As técnicas mais utilizadas em PVD, são Evaporação térmica e *Sputtering* [32]. Tal método requer aparatos relativamente dispendiosos. As aplicações consistem na fabricação de dispositivos microeletrônicos, conectores, baterias e eletrodos para células de combustíveis, supercapacitores, funcionalização de superfícies e revestimentos óticos e condutivos [33-36]. Pesquisadores depositaram com sucesso iodeto de mercúrio pelo método PVD, e assim, desenvolveram dispositivos detectores de radiação para aquisição de imagem médica [37,38].

O método CVD consiste em se obter materiais sólidos na forma de filmes finos, com estrutura monocristalina, policristalina, amorfo ou epitaxial [39]. São usados para a deposição, tanto a solução contendo o material base e solvente, quanto materiais na fase

gasosa [39]. Para as deposições são variados diversos parâmetros, como o material do substrato, temperatura de deposição, concentração de solução, ou ainda composição da mistura do gás, pressão e etc. [39]. Esse método consiste em depositar material em uma área muito específica, ou ainda em grandes áreas, mantendo bons resultados na repetibilidade na produção de amostras [39].

Algumas das aplicações do método CVD na produção de filmes finos consiste em produzir equipamentos para indústria microeletrônica que utiliza o método *vapor-phase epitaxy (VPE)*, para a construção de dielétricos, condutores, óxidos condutivos e etc. Semicondutores, como os já citados aqui anteriormente no trabalho, para a produção de detectores de radiação, como também dispositivos de micro-ondas e células solares. Produção de fibras óticas para telecomunicação, produzidos por *coating* [39].

Existe uma variada gama de variações deste método, com diversas técnicas envolvidas. Dentre as técnicas utilizadas, existem aquelas que variam a pressão atmosférica, *Atmospheric pressure CVD (APCVD)*, *low-pressure CVD (LPCVD)* e *Ultrahigh vacuum CVD (UHVCVD)*, como também *Aerosol-assisted CVD (AACVD)*, *microwave plasma-assisted CVD (MPCVD)* dentre outras diversas. Para a escolha do método são considerados alguns fatores, como os reagentes usados no processo, pureza dos materiais, tamanho, forma e composição do substrato e economia do processo [39].

Na presente pesquisa, o método utilizado é o CVD por solução. Dentre os métodos por uso de solução podemos citar, *Sol-Gel* [40], *Dip Coating* [41], *Spin Coating* [42, 43], *Spray Pyrolysis* [44, 45] e *Spray* [1,2]. Após um estudo detalhado das técnicas, levando em consideração os fatores para a escolha do melhor método a se produzir filmes finos semicondutores para aplicação como detector de radiação, optou-se por se utilizar a técnica SP. A aplicação desta técnica com os mesmos objetivos da pesquisa aqui explanada, já foram realizadas para outros materiais [9,11], porém a montagem e o solvente utilizado neste trabalho, nunca foram realizadas de maneira conjunta. A técnica utilizada, poderá ser expandida, caso necessário, para o recobrimento de grandes áreas a fim de se produzir dispositivos detectores de raios-X para aquisição de imagem médica.

3.2.1. Deposição de filmes por *Spray*

Os filmes finos de HgI_2 foram depositados pelo método CVD através da técnica de *Spray*. Diversas montagens são utilizadas para o uso desta metodologia. Esta técnica consiste em vaporizar a solução, e crescer filmes usando um equipamento que produza gotículas de tamanho de interesse da pesquisa, sobre um substrato previamente aquecido. Várias montagens são usadas para a utilização desta técnica, uma delas é por deposição com atmosfera controlada, utilizando um bico injetor para borrifar a solução [10,24].

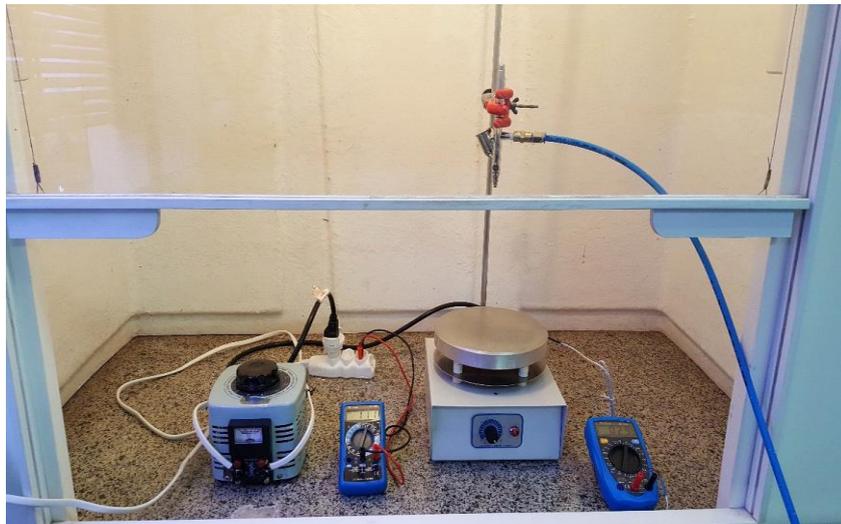
Nesta pesquisa foi utilizada uma montagem similar a outros trabalhos publicados por um grupo de pesquisa da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) de Presidente Prudente para produção de filmes finos [1,2]. Essa técnica consiste em: i) aquecer o substrato na temperatura desejada; ii) usar um compressor de ar ou tubo de gás inerte para o funcionamento do aerógrafo e iii) borrifar a solução contendo HgI_2 e DMF com o uso do aerógrafo por intervalos de tempo curtos e sucessivos, em direção aos substratos.

Os filmes foram crescidos sobre substratos de vidro, posicionados sobre o aquecedor de substratos. A cada deposição foram realizadas as limpezas das lâminas de vidros usadas como substratos e dos componentes do aerógrafo, usando água, detergente e Licor de Hoffman. Essa limpeza foi realizada em uma lavadora ultrassônica. A secagem dos componentes foi realizada em estufa.

O crescimento de filmes por *Spray*, como já ressaltado nos objetivos específicos desse projeto, ocorreu com a variação dos seguintes parâmetros de deposição: i) temperatura do substrato; ii) concentração da solução de HgI_2 usando DMF como solvente; e iii) tratamento térmico com atmosfera controlada de nitrogênio. Com a alternância desses parâmetros foram investigadas as melhores condições que possibilite o crescimento dos filmes em função das propriedades estruturais.

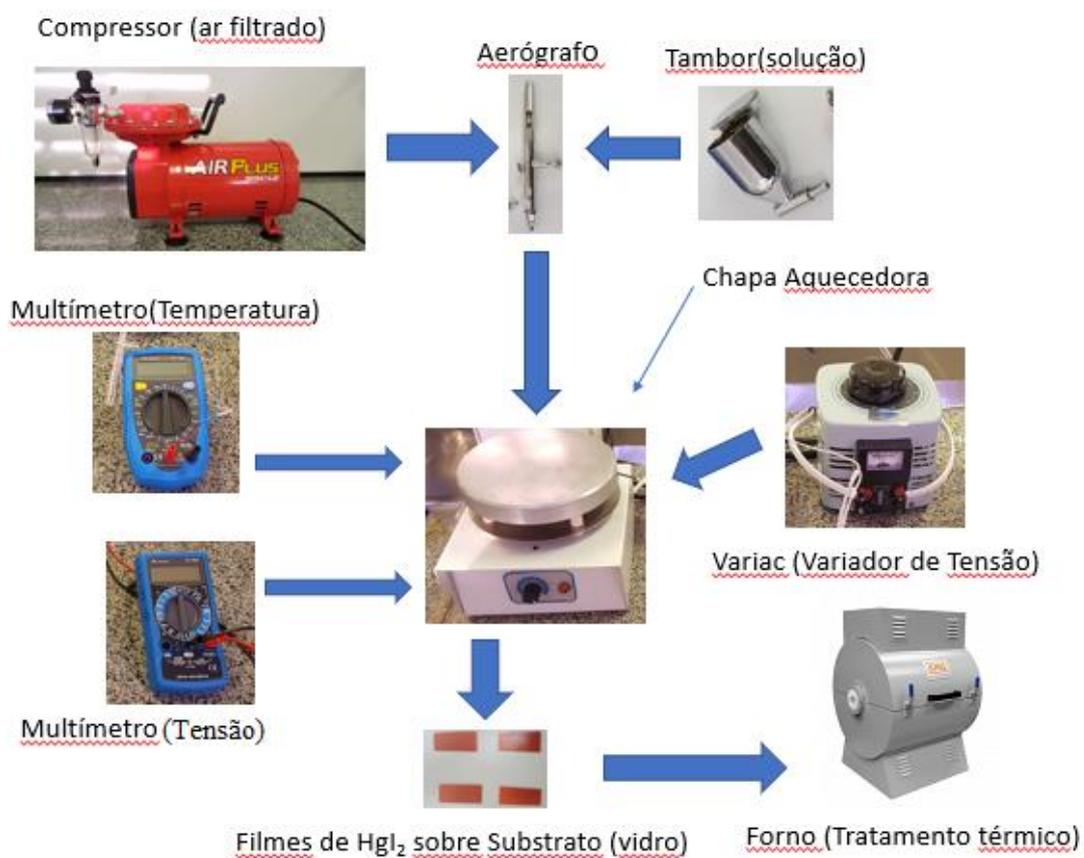
O principal parâmetro a ser controlado é a temperatura de substrato, devido ao fato de ser responsável e determinante para a nucleação do filme de HgI_2 nas primeiras camadas e assim essencial para a configuração da estrutura cristalina do filme formado [10]. As figuras 5 e 6 a seguir estão representados os esquemas de deposição da solução de HgI_2 usando DMF como solvente, pela técnica *Spray*:

Figura 5 - Montagem experimental do esquema de deposição por *Spray*.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 6 - Esquema da montagem experimental da técnica de *Spray* usada na deposição dos filmes.



Fonte: Autor, 2019.

O funcionamento da referida montagem, segue o esquema da figura 6, em que o aerógrafo é alimentado com ar filtrado proveniente de um compressor de ar e com a solução contendo HgI_2 e DM. A solução fica contida no tambor de solução do aerógrafo. O aerógrafo é acionado pelo operador, que então borrifa a solução, formando uma cortina composta por micro gotículas. A solução é lançada sobre o substrato, situado sobre a chapa aquecedora. O controle da temperatura é realizado por um multímetro-termopar e a variação desta temperatura por um variador de tensão (Variac). A tensão, é controlada por um multímetro-tensão. As amostras obtidas foram tratadas termicamente em um forno com atmosfera controlada e então caracterizadas. A figura 7 a seguir, está apresentado o filme depositado sobre o substrato.

Figura 7 - Filmes de HgI_2 sobre substrato de vidro.



Fonte: Autor, 2019.

O crescimento dos filmes se dá pela evaporação do solvente, e síntese das moléculas de HgI_2 . O processo de síntese, se inicia pela formação de aglomerados do material, denominados núcleos, que são distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do substrato [46]. Desta forma forças de atração eletrostática fixam as moléculas de iodeto de mercúrio na superfície do substrato, esse mecanismo é denominado adsorção física, quando não ocorre a transferência de elétrons entre o HgI_2 e o substrato de vidro [46]. A partir da migração e o aumento de interações entre as moléculas depositadas, os núcleos crescem, tal processo é chamado de nucleação [46]. Em um segundo estágio, os núcleos crescem e entram em contato com outros núcleos, ocorrendo a coalescência, resultando

em estruturas maiores [46]. O processo continua surgindo canais e buracos de substrato exposto, que são preenchidos com novos núcleos até que um filme homogêneo seja formado [46].

Durante a execução desta técnica, vários processos ocorrem simultaneamente. Primeiramente, o acionamento do aerógrafo produz uma “cortina” de solução, que deve ser monitorada constantemente para que haja homogeneização na produção dos filmes, além do que, caso as gotículas de solução entrem em contato com a chapa aquecedora muito quente, pode ocorrer o fenômeno de “espirro”, ou seja, as gotículas são “expulsas” da chapa, fazendo com que não se cresça o material sobre o substrato. A pressão do compressor, deve também ser monitorada constantemente, para manter o fluxo de solução constante. Durante a deposição, as gotículas de solução são lançadas (*spray* de solução) sobre a superfície dos substratos previamente aquecidos, com sucessivas interrupções para evitar o acúmulo de solução sobre o substrato que poderia eventualmente danificar as camadas já depositadas do filme. As deposições foram realizadas sem a presença da luz solar, pois experimentos preliminares e trabalho anterior a esse [24], mostraram que os filmes e cristais produzidos com a presença da luz solar possuem uma coloração menos avermelhada, daqueles produzidos sem a luz solar.

Capítulo 4

4. Método experimental e Caracterizações

O HgI_2 foi dissolvido em DMF em concentrações de 100 g/l, 150 g/l, 200 g/l e 250 g/l. Para cada concentração, os filmes foram crescidos em temperaturas constantes de deposição de 60°C, 80°C e 100°C. As amostras foram obtidas durante um tempo de deposição de 5 minutos, tempo necessário para consumir totalmente o volume de 2 ml. Os filmes foram crescidos sobre substratos de vidro, posicionados sobre o aquecedor de substratos. A distância entre o bico do spray e o substrato foi mantida constante em 20 cm em todas as deposições, com o objetivo de recobrir apenas a área em que as amostras estão posicionadas, aumentando a eficiência de deposição e evitando o desperdício de material utilizado.

Após a deposição da solução, o solvente evapora concomitantemente a cristalização e crescimento do HgI_2 . Na primeira fase da pesquisa, os filmes foram caracterizados estruturalmente e eletricamente. Na segunda fase da pesquisa, foram realizadas novas deposições com as mesmas condições anteriores, porém foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera controlada com gás de nitrogênio a fim de se eliminar o DMF presente ainda na estrutura. Nos filmes tratados termicamente, foram realizadas estimativas de resistividades e caracterizações elétricas.

4.1. Construção e montagem da técnica de deposição de filmes finos por *Spray*.

Na obtenção dos filmes através da técnica *Spray*, foi usado solução de HgI_2 em DMF em diferentes concentrações. Nos trabalhos desenvolvidos por J. F. Condeles e M. Mulato, foram encontrados bons resultados na deposição de filmes por *Spray Pyrolysis* usando este solvente na deposição do iodeto de chumbo [7,10]. Para a deposição dos filmes finos pela técnica de *Spray*, a referida solução foi inserida em um aerógrafo modelo

ALFA 2 da marca ARPRES, conforme mostrado na figura 8. A deposição ocorreu em aplicações multicamadas a partir de sucessivas injeções de solução sobre os substratos previamente aquecidos, com o uso do aerógrafo para a produção de um spray e com o uso de um compressor de ar da marca SCHULZ (Modelo AIRPlus) como fonte de ar comprimido conforme mostrado na figura 9. Na saída do compressor foi usado um filtro de ar da marca ARPRES e modelo AF1, conforme mostrado na figura 9.

Figura 8 - Aerógrafo Alfa 2 da marca ARPRES.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 9 - (1) Compressor AIRPlus da marca SCHULZ, (2) Filtro processador de Ar AF1 da marca ARPRES.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 10 - Esquema de aquecimento e controle de temperatura do substrato. (1) Chapa aquecedora da marca Solab, (2) Regulador de Voltagem (variac) da marca Politerm, (3) Multímetro para medição de temperatura da marca Minipa modelo ET-1400, (4) multímetro para medição de voltagem da marca Minipa modelo ET-1002

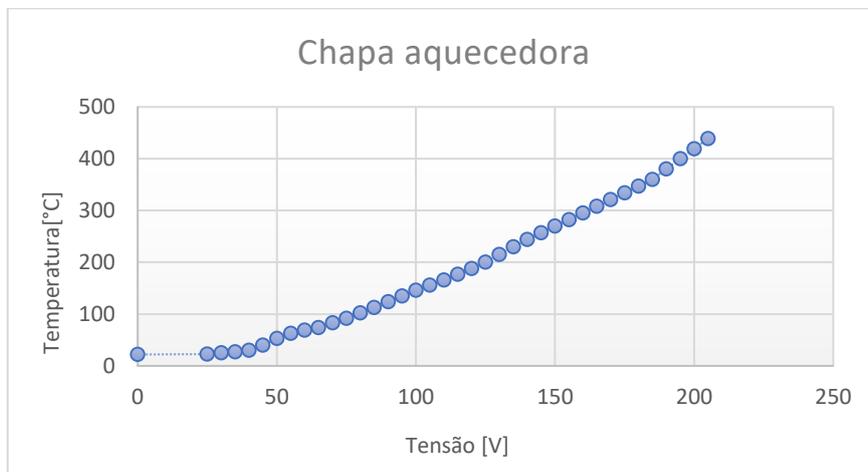


Fonte: Autor, 2019.

A figura 10 representa a montagem experimental do aquecedor de substratos (chapa aquecedora - item 1 da figura) ligado a um variac (item 2 da figura 10), o qual permite alterar ou regular a tensão de saída na faixa de 0 a 250 V. Um termopar do tipo K foi acoplado à chapa aquecedora, cujo monitoramento da temperatura ocorreu via multímetro da marca Minipa modelo ET-1400 (item 3 da figura 10). O controle da temperatura foi feito mediante a alteração da tensão elétrica de saída do variac, que foi medido com o uso de um segundo multímetro também da marca Minipa e modelo ET-1002 (item 4 da figura 10).

A temperatura da chapa de aquecimento dos substratos foi medida em função da tensão de saída do variac. O resultado é mostrado na figura 11. As informações para o gráfico foram levantadas no início da pesquisa, para se estabelecer as temperaturas de equilíbrio térmico para diferentes valores de tensão elétrica. O resultado permite conhecer a tensão de saída do variac para cada temperatura desejável de deposição.

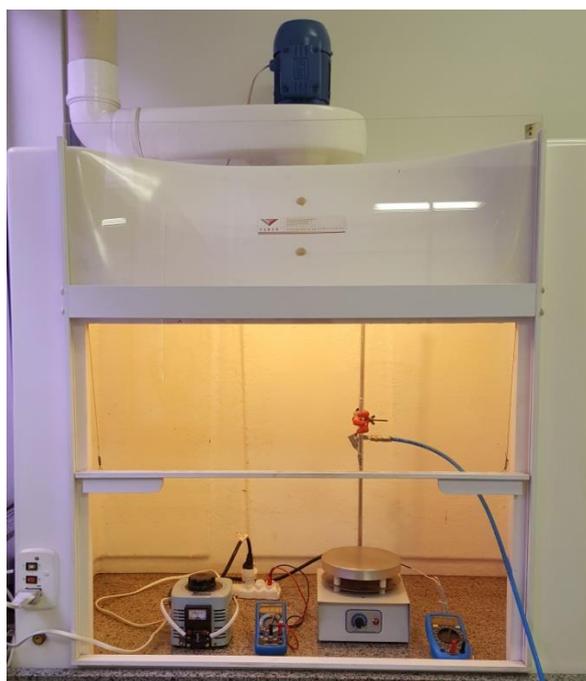
Figura 11 - Curva de temperatura da chapa de aquecimento do substrato em função da tensão aplicada. Os intervalos de tempo de estabilização de cada temperatura medida foram tomados de 15 em 15 minutos.



Fonte: Autor, 2019.

A figura 12 representa a montagem completa da técnica. Todo o equipamento necessário para a produção dos filmes finos está dentro de uma capela de exaustão de gases. Os gases produzidos se referem aos compostos tóxicos de iodeto de mercúrio e DMF.

Figura 12 - Capela de exaustão e a montagem da técnica *Spray*.



Fonte: Autor, 2019.

A figura 13 a seguir mostra o forno em que foi realizado tratamentos térmicos, em atmosfera controlada de nitrogênio. A figura 14 e figura 15 estão representados respectivamente, a lavadora ultrassônica da marca Sanders utilizada para a limpeza e o forno da marca Jung para a secagem das amostras.

Figura 13 - Forno Tubular utilizado para os tratamentos térmicos em atmosfera controlada de nitrogênio.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 14 - Lavadora ultrassônica com Aquecimento Inox Sanders Soniclean 2 da marca Sanders.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 15 - Forno da marca Jung.



Fonte: Autor, 2019.

As amostras foram obtidas em diferentes concentrações e temperaturas como já dito anteriormente. Esses parâmetros de deposição, dentre outros, são discutidos nos próximos tópicos.

4.2. Determinação dos parâmetros de deposição

A partir do estudo de trabalhos utilizando *Spray* para a obtenção de filmes semicondutores [10,24] e cristais de HgI_2 [11], foram estipuladas as concentrações das soluções e temperaturas a serem utilizadas para a deposição dos filmes finos.

4.2.1. Preparações das soluções

As concentrações foram estipuladas entre 100 g/l e 250 g/l. O limite inferior foi estipulado com o intuito de não ocorrer acúmulo de DMF nas deposições e o limite superior foi estabelecido para que não ocorra demasiado acúmulo de HgI_2 na estrutura, sem que ocorra a cristalização. Ambos os limites de concentrações foram estudados com o objetivo de evitar possíveis defeitos, previstos pelos trabalhos estudados, e que podem ser prejudiciais na utilização destes filmes na detecção de radiação.

4.2.2. Temperatura de deposição

Os limites das temperaturas de deposição, foram estipulados entre 60°C e 100°C. O limite inferior, foi calculado a fim de evitar a falta de energia térmica, para evaporar eficientemente o DMF, promovendo a cristalização do HgI_2 . O limite superior de temperatura, foi estipulado com o propósito de se evitar o efeito de “espirro”, ou seja, as gotículas da solução depositada, que em contato com o substrato quente são expulsas, e não se cristalizam. Além do que, temperaturas superiores a 127°C são indesejadas, pois nesta temperatura em uma ampla faixa de variação de pressão o HgI_2 possui uma transição da fase alfa para a fase Beta. Assim, utilizar os filmes depositados com característica estrutural da fase Beta a temperatura ambiente, não são viáveis para a aplicação proposta neste trabalho. Desta forma temperaturas de deposição abaixo de 127°C são preferidas.

4.2.3. Preparação das amostras

Os filmes foram crescidos sobre substratos de vidro. Os substratos são necessários, pois os filmes não possuem resistência mecânica o suficiente para serem retirados e usados isoladamente. O tamanho dos substratos fora de 2,5 cm x 1,0 cm x 0,1 cm. No trabalho optou-se por depositar os filmes sem etapas adicionais de preparação superficial dos substratos. A cada deposição, foi realizado a limpeza dos substratos e dos componentes do aerógrafo, como bico e tambor, sob a seguinte ordem: i) uso de esponja e detergente; ii) licor de Hoffman + material a ser limpo dentro de um Becker; iii) Becker era colocado em uma lavadora ultrassônica por 10 min; iv) secagem em estufa. A limpeza dos substratos visou a diminuição da contaminação dos filmes com impurezas e dopantes não intencionais. Neste trabalho foram obtidas amostras em doze diferentes condições de deposição e nomeadas conforme mostra a tabela 2.

Tabela 2 - Nomenclatura das doze diferentes amostras produzidas em diferentes condições de concentração de solução e temperatura.

Amostra	C (g/l)	T (°C)	Amostra	C (g/l)	T (°C)
Am1-60	100	60	Am3-60	200	60
Am1-80	100	80	Am3-80	200	80
Am1-100	100	100	Am3-100	200	100
Am2-60	150	60	Am4-60	250	60
Am2-80	150	80	Am4-80	250	80
Am2-100	150	100	Am4-100	250	100

Fonte: Autor, 2019.

4.2.4. Tratamento térmico dos filmes

Na primeira fase da pesquisa, os filmes obtidos com os parâmetros já citados anteriormente, foram caracterizados estruturalmente e eletricamente. Pela técnica FTIR, foi detectado a presença de DMF nos filmes já cristalizados. Surgiu-se a necessidade de eliminar os resquícios de solvente, pela realização de tratamentos térmicos, em uma atmosfera controlada de nitrogênio, e assim analisar a influência do tratamento, nas propriedades elétricas dos filmes. Os tratamentos térmicos foram realizados na mesma temperatura em que cada filmes foi depositado, durante 15 min.

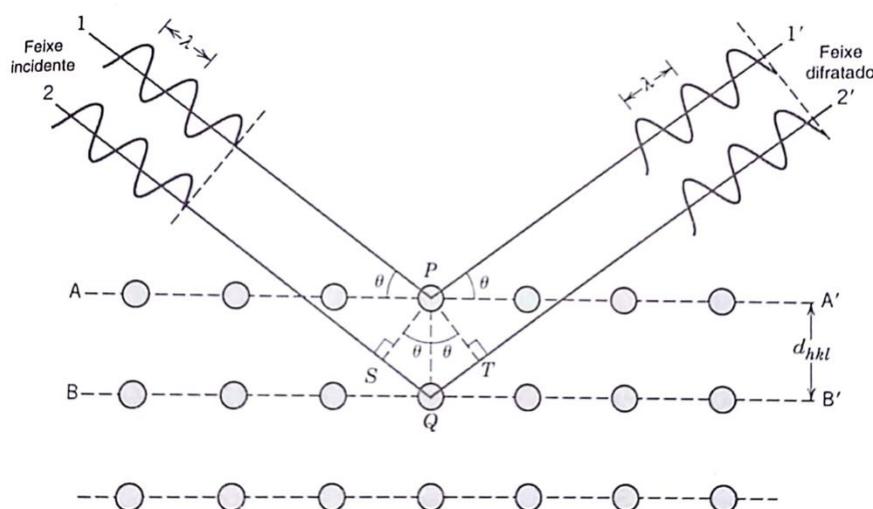
4.3. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi usada para caracterizar estruturalmente os materiais cristalinos crescidos, e assim foram feitas comparações dos resultados com os diferentes parâmetros estipulados na obtenção das amostras. A técnica consiste em acelerar elétrons no interior de um tubo evacuado, estabelecendo uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo. De acordo com a teoria eletromagnética clássica, quando um elétron é acelerado ou desacelerado, ocorre a emissão de radiação eletromagnética ou a chamada radiação de Bremsstrahlung [10,11,24]. No entanto na teoria quântica, quando o elétron é acelerado, este pode colidir com um elétron ligado ao átomo no material do anodo. Desta forma o elétron pode ser ejetado de sua orbita deixando um buraco, que passa a ser ocupado com a transição quântica de um elétron de uma órbita mais externa. Portanto a energia potencial do elétron diminui, e o excesso de energia é emitida na forma de radiação característica. Dependendo do material que é usado como alvo de elétrons ocorre a emissão de raios-X característico [10,11,24]. De acordo com a lei de Bragg, podemos estudar a estrutura cristalina dos materiais, tal como o(s) plano(s) de crescimento do cristal, modificações na distância interplanar, direções preferenciais de crescimento, cálculo de textura e estimativa do tamanho do grão cristalino [11,24,28]. Neste último os tamanhos dos grãos cristalinos podem ser estimados a partir da relação de Scherrer, que é descrita em temas seguintes. É possível ainda estabelecer o quanto do material foi

crystalizado em uma dada direção de crescimento por análise da área integrada abaixo dos picos do difratograma [47].

A técnica DRX foi a principal utilizada para as caracterizações estruturais dos filmes obtidos. Os difratogramas provenientes dos resultados de DRX, fornecem dados necessário para uma investigação profunda das amostras. Os experimentos de DRX foram realizados usando radiação proveniente da camada $K\alpha$ do anodo de cobre (Cu) com comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$ de um difratômetro SIEMENS modelo D5005 (DF-FFCLRP-USP – Laboratório de Cristalografia).

Figura 16 - Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B').



Fonte: [1].

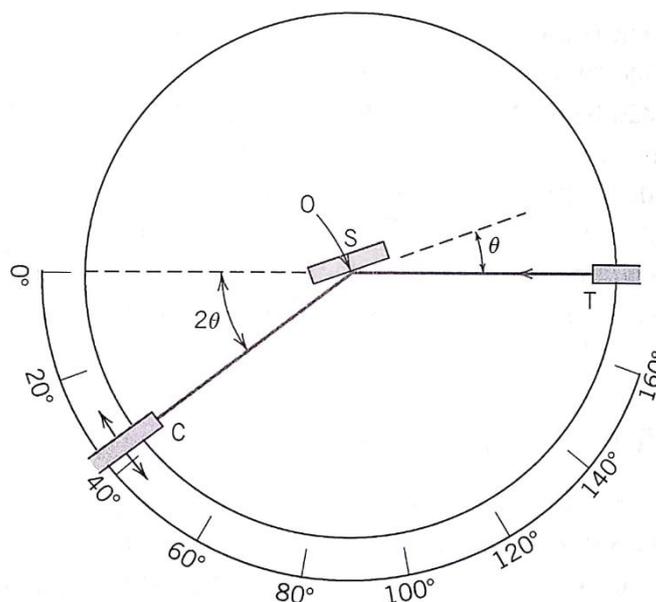
A técnica consiste em mensurar a mudança de fase do raios-X incidido no material de interesse. Feixes paralelos de Raios-X, atingem a amostra em um ângulo específico, e espalham-se a um ângulo em fase de acordo com a figura 16, e pode ser descrita pela fórmula derivada da lei de Bragg [24]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (4.1)$$

onde, n representa a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1,2,3, ...), λ é o comprimento de onda do feixe incidente, θ é o ângulo do feixe incidente, e d_{hkl} é a distância interplanar dos átomos do material cristalino.

O difratômetro possui um tubo de raios-X, em que os elétrons são acelerados a um potencial de 40kV e uma corrente de 40mA. Os feixes difratados são detectados por um coletor. As ondas se difratam, promovendo interferências construtivas e destrutivas. As interferências construtivas formam picos nos difratogramas, já as destrutivas formam vales ou a ausência de picos. Os difratogramas são dados pela intensidade dos picos das difrações de raios-X, pelo espalhamento em 2θ . Os experimentos foram realizados numa variação em 2θ de 10° a 65° , com passo de $0,05^\circ$. A figura 17 a seguir representa esquematicamente o funcionamento do DRX.

Figura 17 - Representação esquemática do funcionamento do tubo do difratômetro de raios-X. T = de raios-X, S = amostra, C = detector, O = eixo ao redor do qual a amostra e o detector giram.



Fonte: [1].

A técnica DRX foi utilizada a fim de se estudar os planos preferenciais de crescimentos pelo cálculo de coeficiente de textura, estimar quantidade de material cristalizado pelo cálculo da área integrada dos difratogramas e calcular os tamanhos de grãos pela equação de Scherrer. As referidas técnicas são descritas nos próximos tópicos.

4.3.1. Coeficiente de Textura (T_c)

O cálculo dos coeficientes de textura, $T_{C(hkl)}$ fornece informação quantitativa da orientação preferencial dos grãos cristalinos, ou seja, permite a investigação detalhada de quais são os planos preferenciais de crescimento do filme fino produzido e pode ser definido como [48]:

$$T_{C(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{r(hkl)}}{n^{-1} \sum I_{(hkl)}/I_{r(hkl)}} \quad (4.2)$$

onde n é o número de planos cristalinos considerados no estudo, $I_{r(hkl)}$ é a intensidade do padrão de DRX da referência do pó policristalino de HgI_2 (ICDD/JCPDS: 00-021-1157) e $I_{(hkl)}$ é a intensidade dos picos de DRX do filme depositado. Se o valor de $T_{C(hkl)}$ for igual a 1 para todos os planos considerados, então os grãos cristalinos do filme são aleatoriamente orientados similar ao pó de referência, enquanto que valores de $T_{C(hkl)}$ maiores que 1 indicam uma abundância de grãos naquela direção de crescimento. Valores de $T_{C(hkl)}$ menores que 1, indicam uma diminuição de grãos cristalinos orientados naquela direção. A referência do pó policristalino de HgI_2 (ICDD/JCPDS: 00-021-1157) com as respectivas intensidades, está apresentada no anexo B.

4.3.2. Tamanho de grão Cristalino

O cálculo de tamanho de grão permite a estimativa das dimensões dos grãos cristalinos. A equação de Scherrer, pode ser usada para cálculo de grãos da ordem de nanômetros para um determinado plano de estudo. A equação 4.3 pode ser descrita como [10, 24]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta} \quad (4.3)$$

onde, d é o tamanho do grão cristalino, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada; θ é o ângulo de espalhamento e $\Delta\theta$ (em radianos) é a largura a meia altura do pico do difratograma, obtido a partir dos resultados de DRX. Este cálculo estima de forma

aproximada o tamanho do grão, sem definir com relativa precisão o real formato. Para uma melhor estimativa do formato do grão e suas dimensões seria necessário um estudo mais detalhado, na determinação dos planos em que houve crescimento de grão, e assim a partir dos planos de formação do grão e seus tamanhos, poderia ser realizado uma previsão aproximada do formato do grão.

4.3.3. Área Integrada

A área integrada corresponde ao cálculo da área abaixo da curva de um pico específico do difratograma, dividido pela área total da curva obtida. O cálculo foi realizado pelo software Origin 6.0, e a partir desses resultados foi possível estimar a quantidade de material cristalizado em um determinado plano cristalino.

4.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras produzidas foram caracterizadas morfológicamente, por análises macroestruturais pela técnica de MEV. As medidas foram realizadas na FFCLRP/USP nas amostras que se apresentavam visualmente melhores, com o intuito de se estimar as medidas de espessuras dos filmes depositados sem tratamento térmico. Os resultados de MEV foram necessários para estimativas do cálculo de resistividade, além do estudo da formação superficial, em função da variação dos parâmetros utilizados para a deposição dos filmes. O equipamento utilizado para as caracterizações por MEV, foi da marca Zeiss EVO 50.

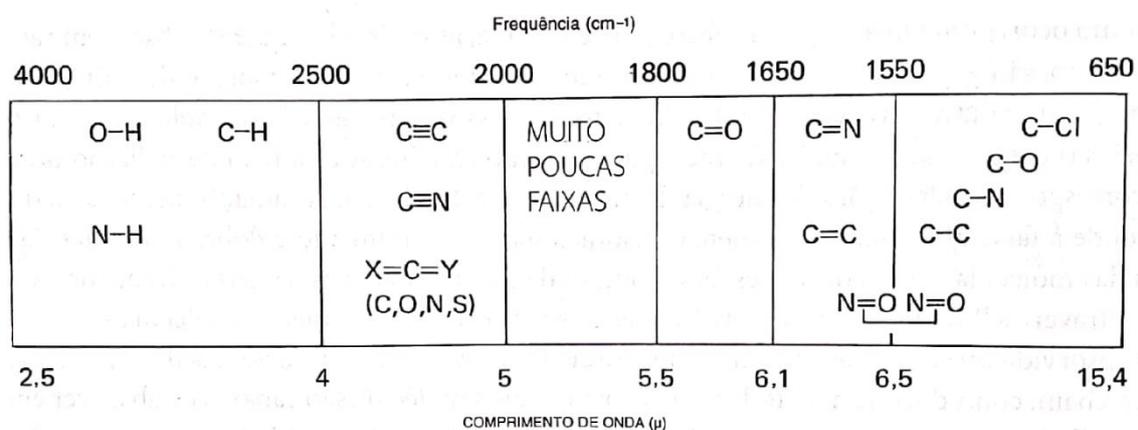
4.5. Espectroscopia de dispersão de Energia (EDS)

O uso da técnica de EDS, tem como objetivo a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos [49]. A partir desta técnica, pode-se estimar a composição química dos filmes produzidos, com precisão de 1 a 2%. O equipamento de EDS é acoplado ao do MEV, desta maneira as caracterizações podem ser feitas de forma conjunta. O funcionamento se baseia em incidir um feixe de elétron na amostra de interesse, assim há o deslocamento dos elétrons seguido de transições entre os estados de maior energia para o estado de menor energia, com a emissão de radiação característica. Esta radiação é detectada por um detector de silício, e desta forma é calculado a composição dos filmes produzidos. O equipamento utilizado foi o equipamento de EDS modelo IXRF Systems 500.

4.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As caracterizações por FTIR, foram realizadas em um equipamento da marca Agilent Care. Esta técnica foi empregada com o objetivo de se investigar a presença de compostos orgânicos, que tenham ligações covalentes, e que absorvam várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético, como o DMF, na estrutura dos filmes produzidos [50]. As ligações detectáveis pela técnica FTIR, possuem comprimento de onda de acordo com a figura 18 a seguir [50].

Figura 18 - Regiões aproximadas em vários tipos comuns de ligações que absorvem (apenas vibrações de estiramento, que foram emitidos por motivos de clareza, dobramento, twist e outros tipos de vibrações de ligação).



Fonte: [50].

4.7. Caracterização Elétrica

Os filmes produzidos foram caracterizados eletricamente através de medidas de transporte elétrico em função do campo elétrico aplicado aos terminais dos dispositivos, utilizando um Pico amperímetro da marca Hewlett Packard modelo 4140B. Os contatos elétricos foram realizados na configuração coplanar sobre os filmes depositados, resultando em um acoplamento de bandas de junção, onde foi utilizado grafite pelo fato de se estabelecer contato ôhmico ou sem impedância com o HgI₂, e assim minimizando os efeitos das barreiras de potencial. A partir dos resultados obtidos, foram construídos gráficos de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado posteriormente realizadas as estimativas de resistividades elétricas.

4.7.1. Densidade de corrente por campo elétrico

Os cálculos de densidade de corrente por campo elétrico, foram realizados a fim de se identificar as respostas elétricas dos filmes produzidos. Basicamente, existe três maneiras para promover o transporte elétrico em semicondutores cristalinos, i) aplicação de campo elétrico nos terminais; ii) excitação térmica; iii) excitação por incidência de radiação ionizante. A partir da aplicação de campo elétrico, foram obtidos resultados a fim de se analisar a resistividade elétrica das amostras, como também o tipo de resposta elétrica pela investigação de curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. A densidade de corrente é definida de acordo com a equação 4.4 [51]:

$$J = \frac{i}{A} \quad (4.4)$$

Onde J é a densidade de corrente em (A/m^2), A é a área total da superfície analisada em (m^2), e i a corrente medida em (A).

4.7.2. Resistividade Elétrica

Os cálculos de resistividades foram realizados com o intuito de complementar os resultados de cristalinidade dos filmes. Nos materiais cristalinos, há uma elevada ordem da célula unitária, essa elevada ordem dificulta a formação de corrente elétrica, aumentando a resistividade elétrica do material. Filmes com altas resistividades possuem largo *gap* sendo este um dos objetivos da pesquisa. Os cálculos de resistividades foram realizados considerando um resistor retangular coplanar, expresso pela seguinte equação [10]:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (4.5)$$

Onde ρ é a resistividade, R é a resistência obtida pela tangente do ângulo formado pelo ajuste linear no gráfico de corrente elétrica (I) em função da tensão elétrica (V) aplicada. A é a área da seção transversal do filme, e l é a distância entre os contatos ôhmicos de grafite.

Defeitos intrínsecos dos filmes, dopagens não intencionais, e a qualidade do substrato utilizado, podem causar uma diminuição da resistividade, pela formação de estados estendidos entre as bandas de condução e valência, facilitando a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução.

Capítulo 5

5. Resultados e Discussões

Os resultados foram avaliados sistematicamente através da discussão dos dados obtidos. Serão apresentados os resultados adquiridos e dificuldades encontradas em cada etapa. Os resultados esperados são referentes aos filmes finos produzidos por *Spray*, com reduzida densidade de defeitos estruturais e espessura compatível com a aplicação como sensor de radiação. Espera-se também que os tratamentos térmicos nos materiais produzidos possam reorganizar a estrutura cristalina das amostras melhorando com evidências de melhoramento do sinal de resposta dos detectores e com baixa corrente de fuga. Essas características esperadas são fundamentais para a aplicação do material como sensor de radiação.

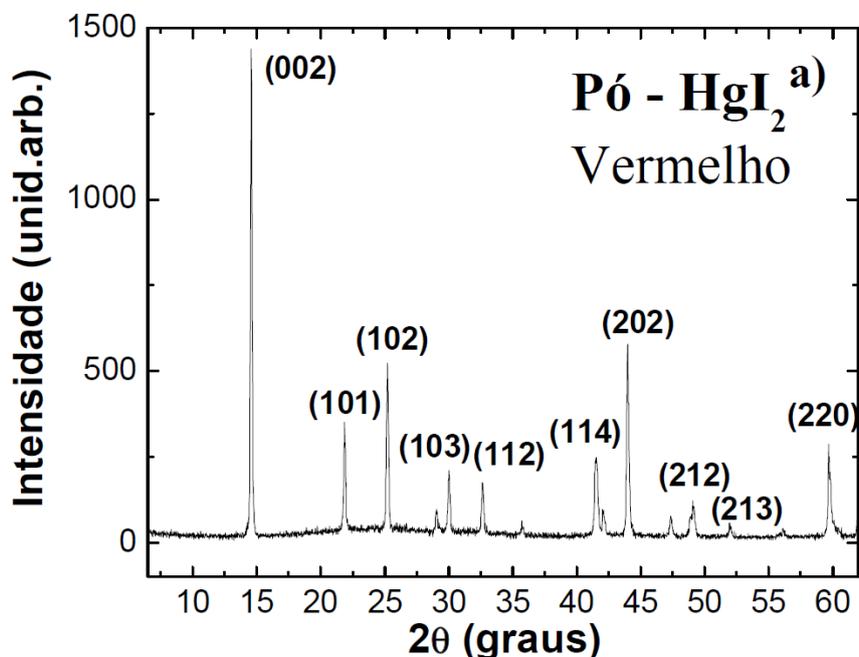
A divisão dos resultados está relacionada com as caracterizações realizadas. Na primeira parte serão discutidos os resultados na seguinte ordem: i) DRX; ii) MEV; iii) EDS; iv) FTIR; v) Densidade de corrente por campo elétrico e vi) Resistividade Elétrica.

Uma análise visual preliminar mostrou que as amostras depositadas com o uso de solução na concentração de 100 g/l são pouco homogêneas, quando comparados aos filmes de 150 g/l, 200 g/l e 250 g/l. Nessa concentração, os substratos não foram recobertos por completo. Essas amostras não foram estruturalmente caracterizadas pelo fato de o crescimento se mostrar ineficiente para o propósito da aplicação.

5.1. Resultados de DRX

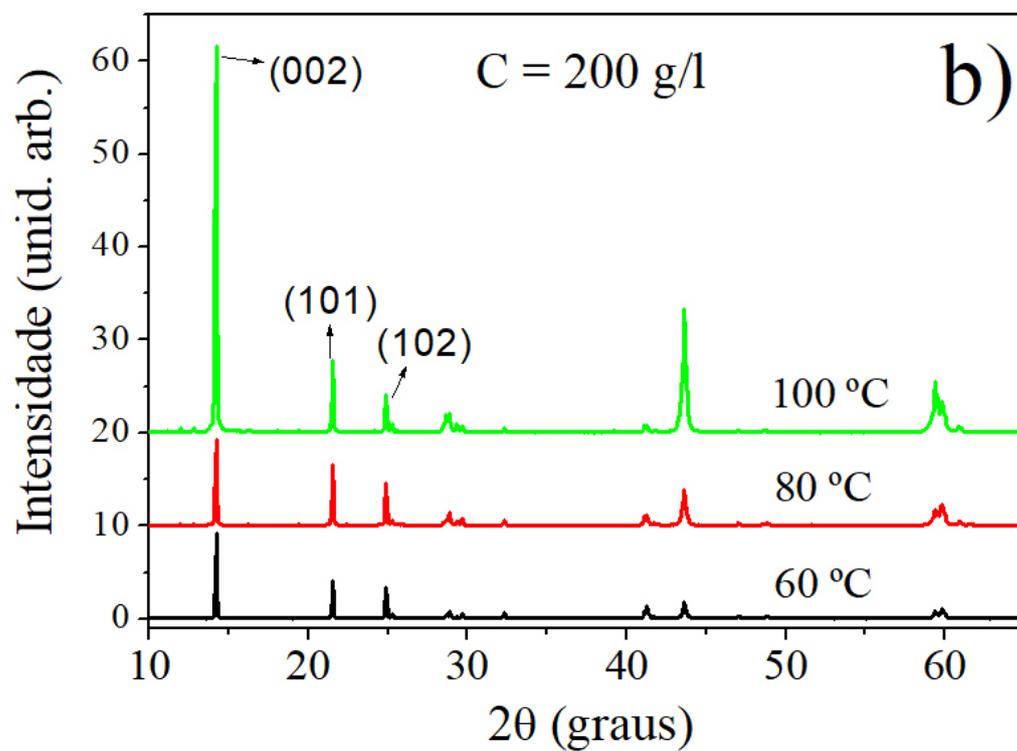
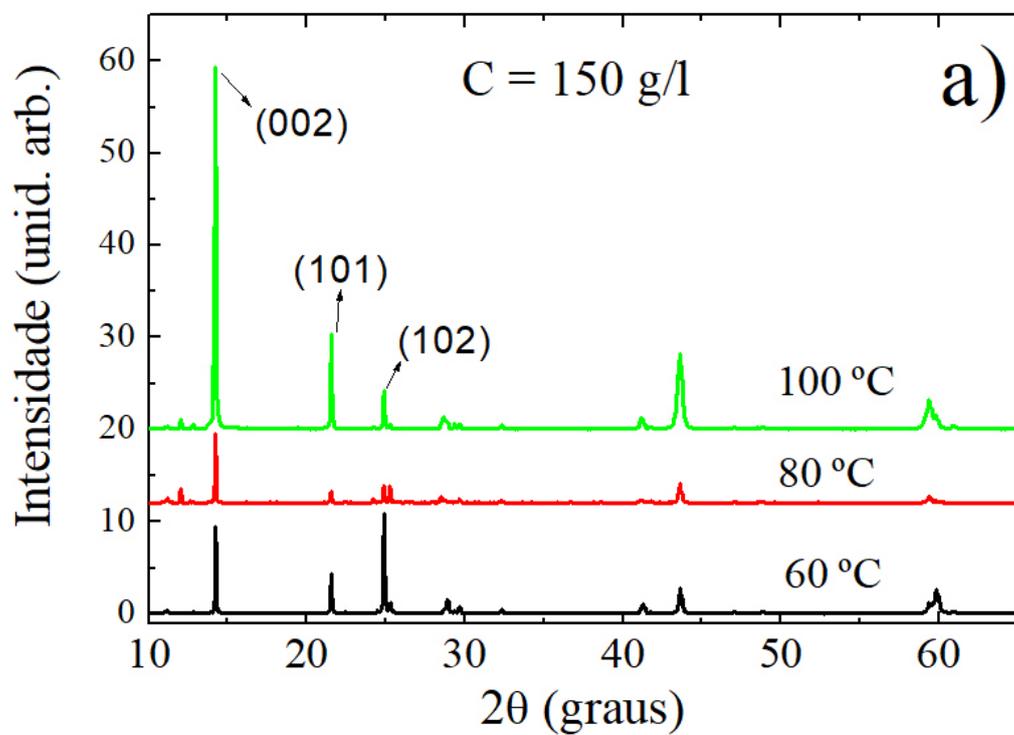
Os resultados de Difração de raios-X, foram analisados pelos cálculos de coeficiente de textura, tamanho de grão e área integrada, com o objetivo de se estudar as propriedades estruturais dos materiais. Os resultados foram estudados com o intuito de se encontrar as melhores condições de deposição, para a obtenção de materiais cristalinos. As caracterizações de difração de raios-X foram feitas em todas as amostras, exceto aquelas com concentração de 100 g/l pois os filmes produzidos com esta concentração se mostraram visualmente pouco espessos e homogêneos. A seguir estão representados os resultados de difração de raios-X para as amostras caracterizadas. A difração de raios-X do pó de HgI_2 com os planos de maior intensidade identificados pelos respectivos índices de Miller, estão apresentados na figura 19 a seguir. Os resultados de difração das amostras produzidas sem tratamento térmico, estão divididos por concentração e com os planos de maior intensidade identificados, estão apresentados na figura 20 a seguir.

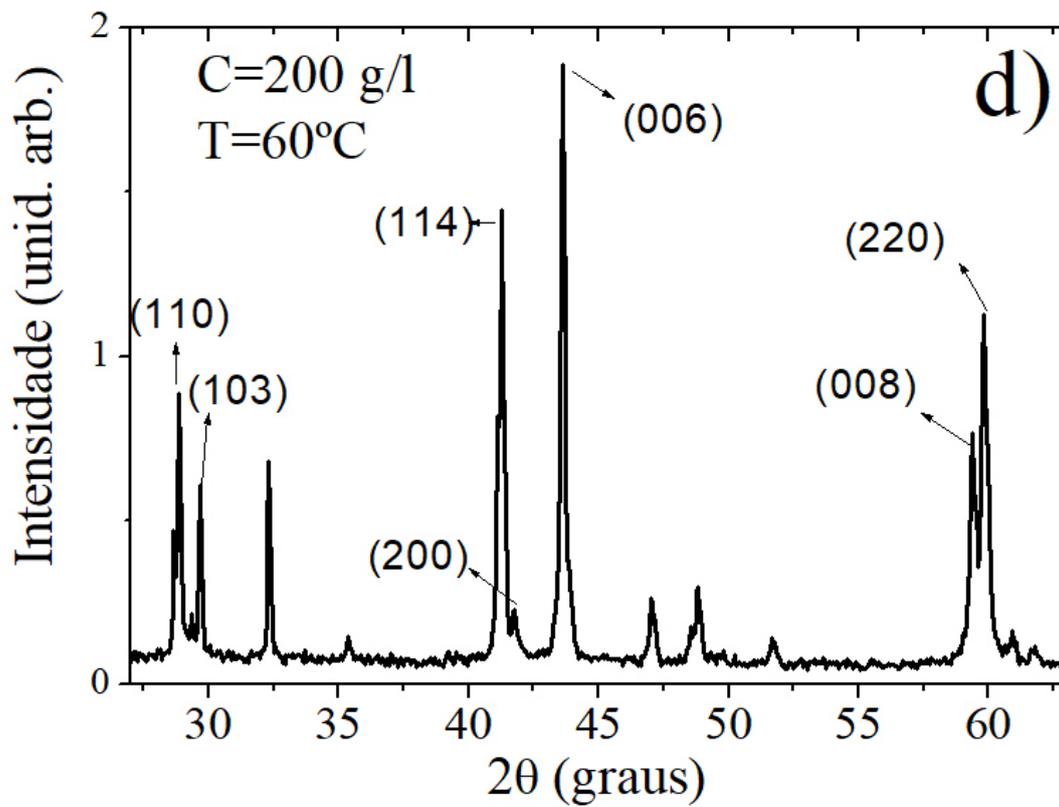
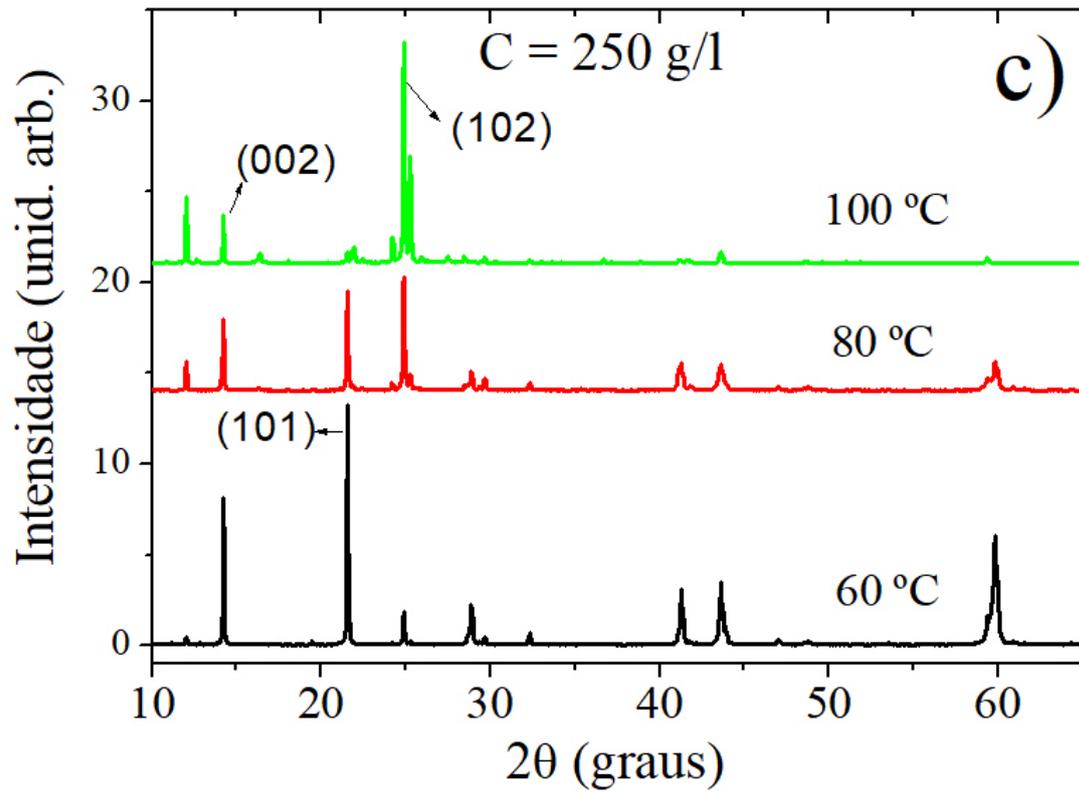
Figura 19 - Difração de raios-X do pó de HgI_2 .



Fonte: [24].

Figura 20 - Resultados de DRX, sendo: a) C=150 g/l, b) C=200 g/l, c) 250 g/l e d) detalhe do gráfico b), no intervalo em 2θ de 25° a 65° na temperatura de deposição de 60°C .





Fonte: Autor, 2019.

Note que os difratogramas das amostras caracterizadas possuem vários picos de intensidades significativas. Os picos podem ser identificados e analisados pelos cálculos que serão discutidos nos próximos tópicos. A partir das análises dos resultados referentes a figura 19, foram selecionados os principais picos para o cálculo de coeficiente de textura e Área integrada a fim de se identificar os planos preferenciais de crescimento e relacionar tais resultados com as estimativas de material cristalizado. Os picos selecionados estão apresentados na figura 19 pelos respectivos índices de Miller, e foram escolhidas com o intuito de se exemplificar os picos preferenciais de crescimento dos filmes crescidos.

Pode-se constatar que filmes depositados são policristalinos e apresentam uma ampla variação de intensidade dos picos no difratograma. A partir dos resultados de DRX foram considerados 10 planos de crescimento correspondentes aos picos mais intensos, representados pelos índices de Miller: (002), (101), (102), (110), (103), (114), (200), (006), (008) e (220).

5.1.1. Resultados de Coeficiente de textura

Como já explanado, o cálculo de coeficiente de textura foi realizado a fim de se identificar os planos preferenciais de crescimento dos filmes produzidos. Este cálculo foi realizado em todas as amostras, exceto as de 100 g/l e os resultados estão apresentados na tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Valores de Coeficientes de Textura $T_{C(hkl)}$ para os dez planos de crescimento considerados para as amostras depositadas em diferentes condições de concentração de solução e de temperatura.

Ind. Miller (hkl)	<i>C=150 g/l</i>			<i>C=200 g/l</i>			<i>C=250 g/l</i>		
	T=60° C	T=80° C	T=100 °C	T=60° C	T=80° C	T=100° C	T=60°C	T=80°C	T=100° C
$T_{C(002)}$	0,62	1,24	1,57	1,00	0,56	1,04	0,35	0,40	0,88
$T_{C(101)}$	0,22	0,16	0,32	0,35	0,32	0,15	0,45	0,45	0,18
$T_{C(102)}$	0,40	0,19	0,10	0,20	0,15	0,06	0,04	0,35	2,18
$T_{C(110)}$	2,77	1,18	1,10	2,66	2,35	1,42	2,60	3,07	1,45
$T_{C(103)}$	0,07	0,10	0,03	0,10	0,06	0,02	0,03	0,11	0,17
$T_{C(114)}$	0,04	0,05	0,04	0,08	0,06	0,02	0,03	0,12	0,07
$T_{C(200)}$	0,07	0,06	0,05	0,16	0,07	0,02	0,13	0,15	0,08
$T_{C(006)}$	2,49	4,84	4,52	2,83	3,26	4,58	2,05	2,14	3,08
$T_{C(008)}$	0,89	1,45	1,40	0,92	1,22	1,52	0,77	0,83	1,45
$T_{C(220)}$	2,43	0,73	0,87	1,70	1,95	1,17	3,55	2,38	0,46

Fonte: Autor, 2019.

Observe que os planos (110) e (006) apresentam valores de $T_{C(hkl)}$ maiores que 1 em todas as amostras. Podemos observar ainda uma tendência do aumento dos valores de $T_{C(hkl)}$ para o plano preferencial (006) e uma tendência de diminuição dos valores de $T_{C(hkl)}$ para o plano preferencial (110), ambos em função do aumento de temperatura de deposição para as três diferentes concentrações de solução estudadas. Note que o resultado mostra que independentemente da concentração de solução usada, o aumento da temperatura de deposição influi, de maneira diretamente proporcional, na quantidade de grãos cristalinos orientados no plano (006) e de maneira inversamente proporcional, na quantidade de grãos cristalinos orientados no plano (110). Embora para os planos (110) e (006) exista uma abundância de grãos cristalinos nessas direções de crescimento, existe uma tendência de competição em função da temperatura de deposição para qualquer que seja a concentração de solução, evidenciando que a temperatura de deposição se constitui do principal parâmetro de deposição considerado neste estudo.

Para os planos (002) e (008), foram obtidos valores de $T_{C(hkl)}$ ligeiramente maiores do que 1. Pelo fato dos planos (00*l*) serem paralelos ao plano (006), os planos (002), (006)

e (008), correspondem a uma mesma direção de crescimento e possuem as mesmas tendências de crescimento em função da temperatura. Desta maneira, podemos concluir que há uma propensão de crescimento na direção do eixo z, que seguem a mesma tendência de maior crescimento com o aumento da temperatura de deposição em todas as concentrações de soluções utilizadas para a formação dos filmes.

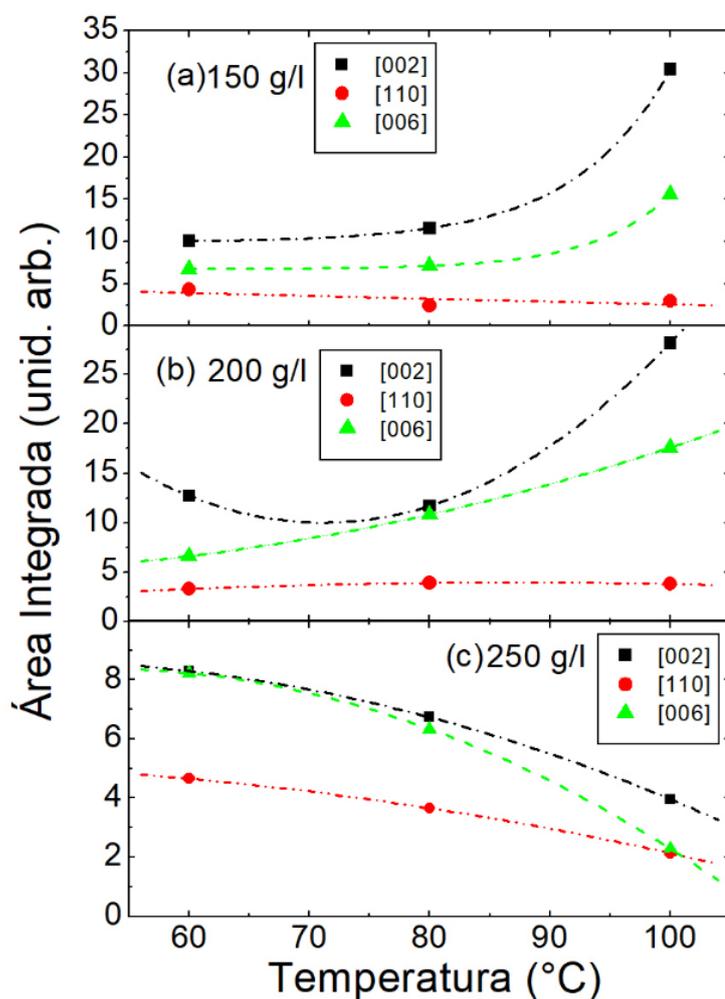
Para o plano (220), foi obtido valores de $T_{C(hkl)}$ maiores e próximos a 1. Esse plano de crescimento é paralelo a (110), logo os planos (220) e (110) correspondem também a uma mesma direção de crescimento. Assim, há uma tendência de crescimento na direção paralela ao eixo z, ou seja, em planos múltiplos do plano (110), em função da diminuição da temperatura de deposição.

A partir dos resultados de coeficiente de textura, pode-se estimar o formato do grão cristalino, pois houve uma tendência de crescimento na direção do eixo z, e na direção paralela ao eixo z em planos múltiplos de (110). As larguras desses grãos podem ser estimadas a partir dos cálculos de tamanho de grão, nas respectivas direções aqui discutidas.

5.1.2. Resultados da Área Integrada

Os planos escolhidos para os cálculos de área integrada, foram aqueles que se mostraram preferenciais no cálculo de coeficiente de textura, ou seja, os planos de acordo com o índice de Miller (006) e (110), e o que se mostrou mais intenso nos difratogramas, o plano (002) que também é um plano paralelo ao plano (006).

Figura 21 - Área Integrada em função da temperatura de deposição para o plano mais intenso (002) e para os planos preferenciais de crescimento (110) e (006). (a) 150 g/l, (b) 200 g/l e (c) 250 g/l. As linhas são apenas guias para os olhos.



Fonte: Autor, 2019.

Na figura 21 em (a) e (b) podemos notar nos resultados de área integrada em função da temperatura de deposição, que para concentrações de solução de 150 g/l e 200 g/l, o material cristalizado no plano (006) tende a aumentar com o aumento da temperatura de deposição, fato que não é observado para o plano (110). Esse resultado corrobora com os cálculos de textura apresentados. O plano (002) acompanha o comportamento de crescimento do plano preferencial (006), este fato era esperado por se tratarem de planos paralelos. Em (c) podemos observar que para concentração de 250 g/l ocorre uma diminuição do material cristalizado em função do aumento da temperatura para todos os três planos de crescimento considerados, mostrando eventualmente uma limitação

intrínseca da técnica de deposição para concentrações maiores. Esse resultado também corrobora com os resultados de taxas médias de crescimento já apresentados, em que há um indicativo que os valores maiores de concentração de solução poderiam dificultar a fixação de material depositado, embora o presente estudo se refira a apenas três direções de crescimento e não com relação ao crescimento como um todo.

5.1.3. Resultados do Tamanho de grão

O cálculo de tamanho de grão foi realizado segundo a equação de Scherrer como descrito anteriormente e os resultados estão expressos pela tabela 4 a seguir:

Tabela 4 - Tamanho de grão (nm) dos planos preferenciais de crescimento (planos (006) e (110)) e os respectivos planos paralelos (planos (002) e (008) paralelos a (006) e o plano (220) paralelo a (110)), nas respectivas concentrações e temperaturas de deposição.

Índice de Miller (ijk)	C=150 g/L			C=200 g/L			C=250 g/L			Média (nm)	Desvio \pm (nm)
	60°C	80°C	100°C	60°C	80°C	100°C	60°C	80°C	100°C		
(002)	77	96	63	93	65	63	80	67	92	77	14
(006)	27	22	26	41	38	37	46	31	65	37	13
(008)	25	26	10	15	16	26	26	18	-	20	6
(110)	47	52	40	63	54	55	50	54	62	53	7
(220)	16	29	17	19	15	22	17	20	-	19	5

Fonte: Autor, 2019.

Os cálculos de tamanhos de grãos foram realizados para os planos (002), (006), (008), (110) e (220), os mesmos planos preferenciais de acordo com o cálculo de coeficiente de textura e os respectivos planos paralelos. As variações de temperatura de deposição e concentração de solução não influenciaram significativamente na variação dos tamanhos de grãos para os planos analisados. Porém foi realizado uma estimativa de tamanho médio dos grãos produzidos para as amostras produzidas de acordo com os planos analisados. Para os planos (002), (006) e (008) foram encontrados um tamanho médio de grão respectivamente: 77 nm (\pm 14 nm), 37 nm (\pm 13 nm) e 20 nm (\pm 6 nm). Foi obtido para

os planos (110) e (220), valores de tamanho médio de grão respectivamente de 53 nm (\pm 7 nm) e 19 nm (\pm 5 nm).

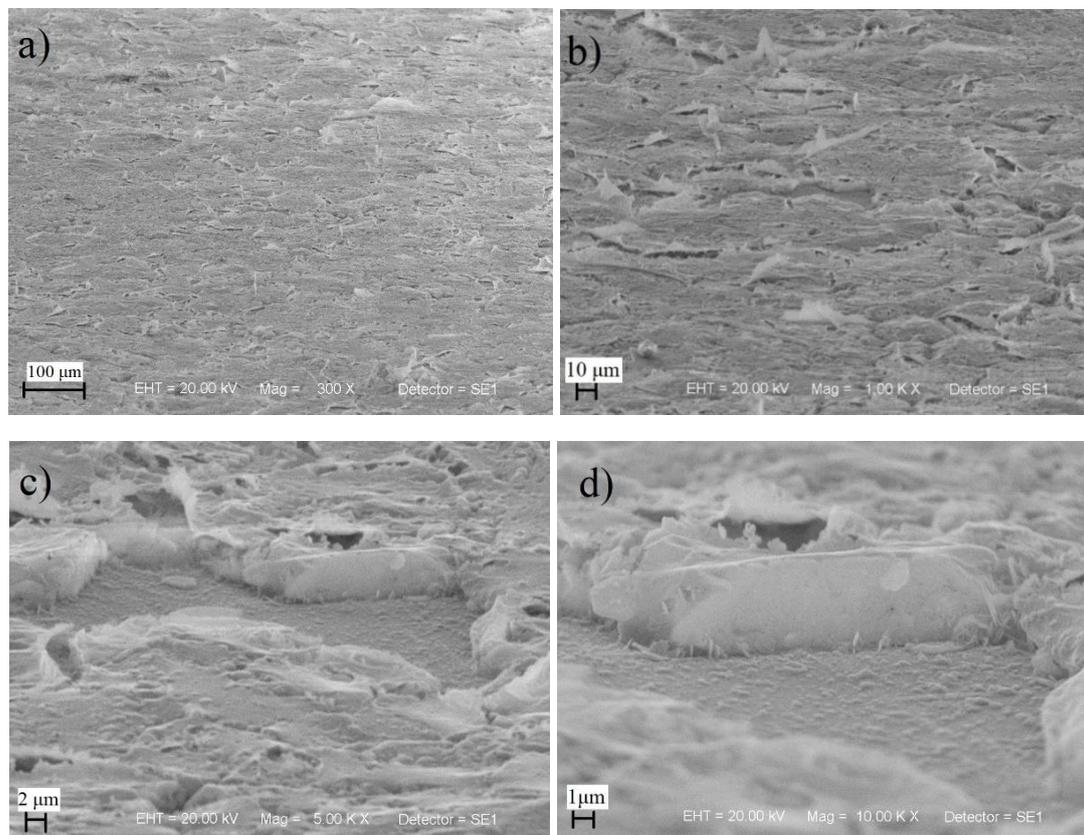
A partir dos tamanhos de grãos encontrados e considerando os respectivos desvios, podemos concluir que os planos (002), (006), (008), por se tratarem de planos que possuem crescimento na mesma direção, possuem uma largura de grão considerável, quando comparado aos planos (110) e (220).

Os crescimentos de grãos na direção do eixo z (planos (00*l*)), merecem atenção na obtenção de filmes cristalinos pela técnica discutida neste trabalho, e podem servir de parâmetro para futuras estimativas do formato do grão cristalino. Os resultados de tamanho de grão para os planos analisados são significativos quando comparados a outro trabalho, em que foi obtido tamanho de grão 53 nm para o plano (002) [24].

5.2. Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura

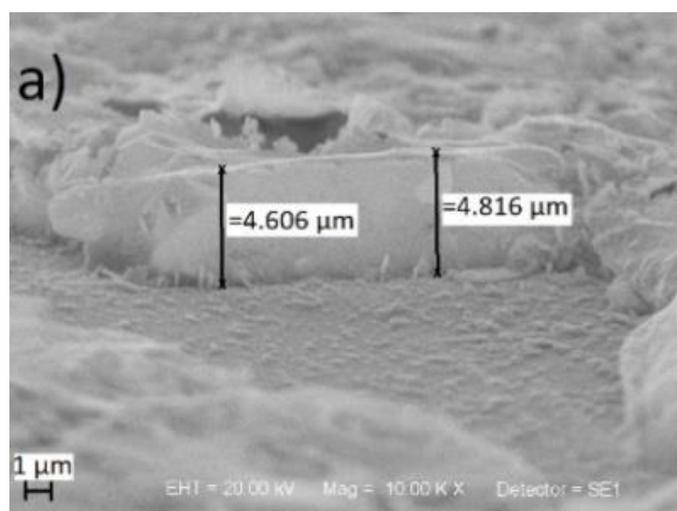
As caracterizações por MEV, foram realizadas em três amostras. A partir desses resultados foram estimadas as espessuras médias das amostras pela secção de corte transversal das imagens de MEV. Para a identificação dos grãos, e posteriormente para a realizar a medição das espessuras, foram realizados sucessivos aumentos. Para representar essa ampliação, na figura 22 a seguir estão dispostas imagens para a amostra Am3-60. As imagens apresentadas na figura 23 são os resultados de espessura de MEV para as amostras Am3-60, Am4-60 e Am4-80. Observe que para uma mesma amostra podemos notar variações de valores de espessura dos filmes em diferentes pontos de medição considerados, devido à considerável rugosidade na superfície dos filmes. Assim foi possível realizar estimativas das espessuras médias das amostras. Esses resultados mostram que a espessura média para cada amostra varia de aproximadamente 2,7 μm a 5,0 μm , que corresponde respectivamente a valores de taxa média de crescimento variando de 90 \AA s^{-1} a 167 \AA s^{-1} . Os cálculos de taxa média de crescimento foram calculados a partir da espessura do filme depositado pelo tempo de deposição dos filmes. Esses resultados de MEV foram usados para estimar a taxa média de crescimento dos filmes.

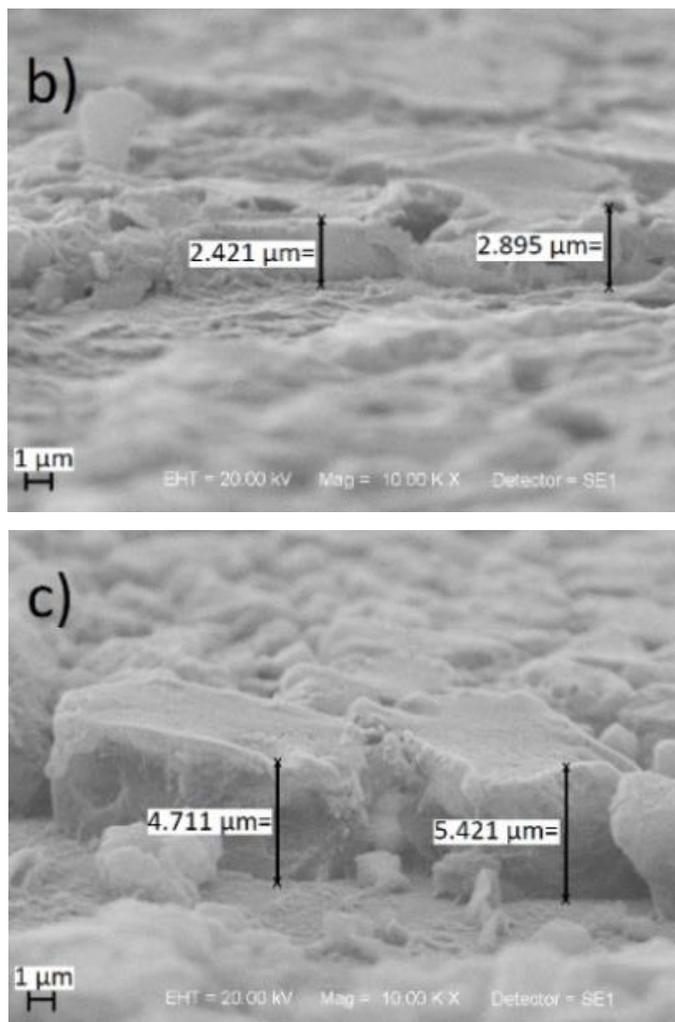
Figura 22 - Ampliação para identificação das espessuras de grãos, de modo representativo para a amostra Am3-60. Resoluções de a) 100 μm , b) 10 μm , c) 2 μm e d) 1 μm .



Fonte: Autor, 2019.

Figura 23 - Imagens de MEV mostrando a secção transversal de filmes das amostras (a) Am3-60, (b) Am4-60 e (c) Am4-80.





Fonte: Autor, 2019.

Ainda com base na figura 23, note que, para uma mesma temperatura de deposição (Am3-60 e Am4-60), a amostra Am3-60 apresenta valor de espessura média maior que para a amostra Am4-60, evidenciando de maneira preliminar que os valores maiores de concentração de solução poderiam dificultar a fixação de material depositado, ou seja, um aumento na concentração de solução não indica necessariamente maior valor de taxa de crescimento. Comparando os resultados de espessura média para as amostras Am4-60 e Am4-80 note que a influência da temperatura favorece o acúmulo de material depositado. Vale ressaltar que para filmes de PbI_2 obtidos por *Spray Pyrolysis* usando DMF como solvente, uma dependência linear de aumento da taxa média de crescimento em função da concentração de solução foi obtida [7].

Para a aplicação dos filmes como detectores de radiação são necessárias espessuras entre 100 μm e 500 μm. Note que as amostras produzidas apresentam espessuras muito

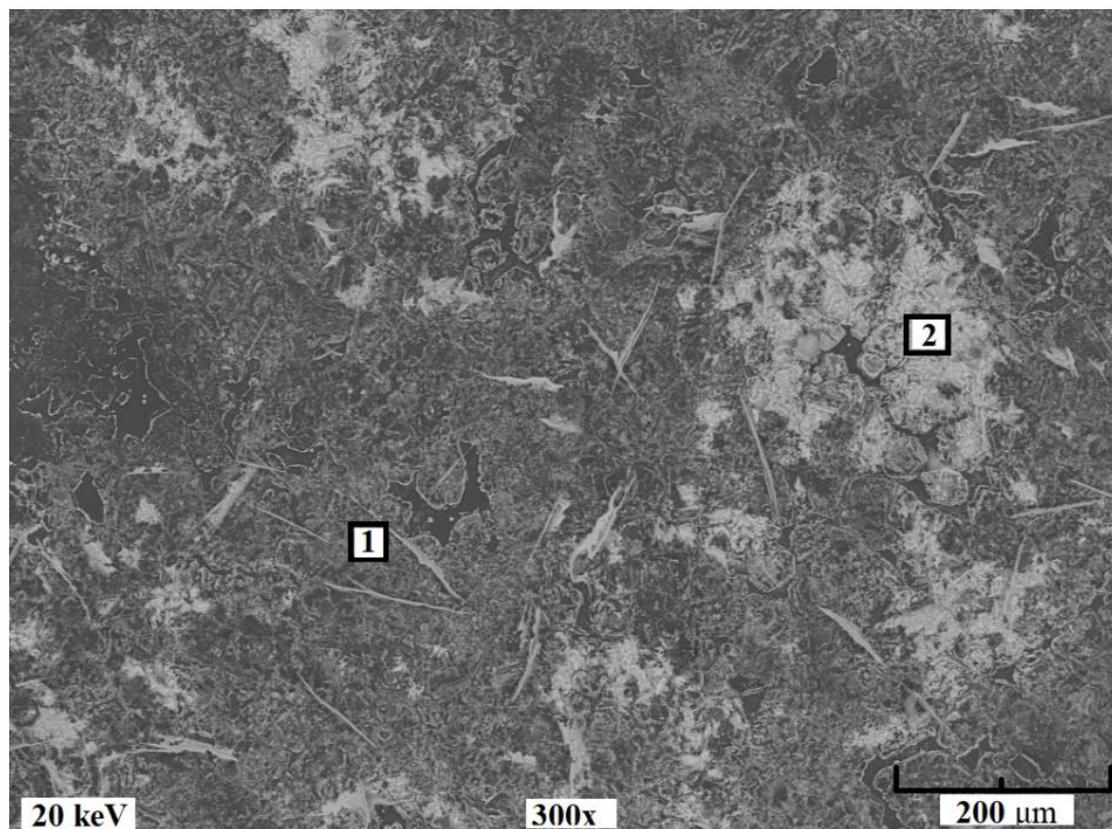
menores que as desejáveis. No entanto, essas amostras são crescidas para fins de pesquisa acadêmica no estudo das propriedades estruturais e elétricas do material. Posteriormente, para a construção dos protótipos a serem submetidos à exposição aos raios-X para a caracterização quanto a sua fotocondutividade, será necessário um aumento no tempo de deposição dos filmes. Considerando a taxa média de crescimento obtida para a amostra Am4-80, estima-se um tempo mínimo 2h de deposição para obtenção de 120 μm e um volume de solução de 48 ml.

5.3. Resultados de Espectroscopia de dispersão de Energia

Os resultados da microanálise elementar, realizada através da técnica de EDS, trouxeram estimativas da estequiometria dos filmes obtidos. Foram selecionadas três amostras nas concentrações de 200 g/l e 250 g/l, cujos filmes mostraram-se mais homogêneos. A figura 24 mostra uma imagem superficial de MEV da amostra Am3-60, onde foram selecionadas duas regiões distintas, marcadas como regiões 1 e 2. Note que o entorno da região 1 apresenta-se comparativamente mais escura e com a presença de estruturas em formato de agulhas.

Desta forma foram selecionadas essas duas regiões distintas com o intuito de verificar possíveis diferenças estequiométricas nos contrastes observados. A figura 25 a seguir representa a intensidade referente a composição dos filmes formados em relação a energia de dispersão característica de cada componente.

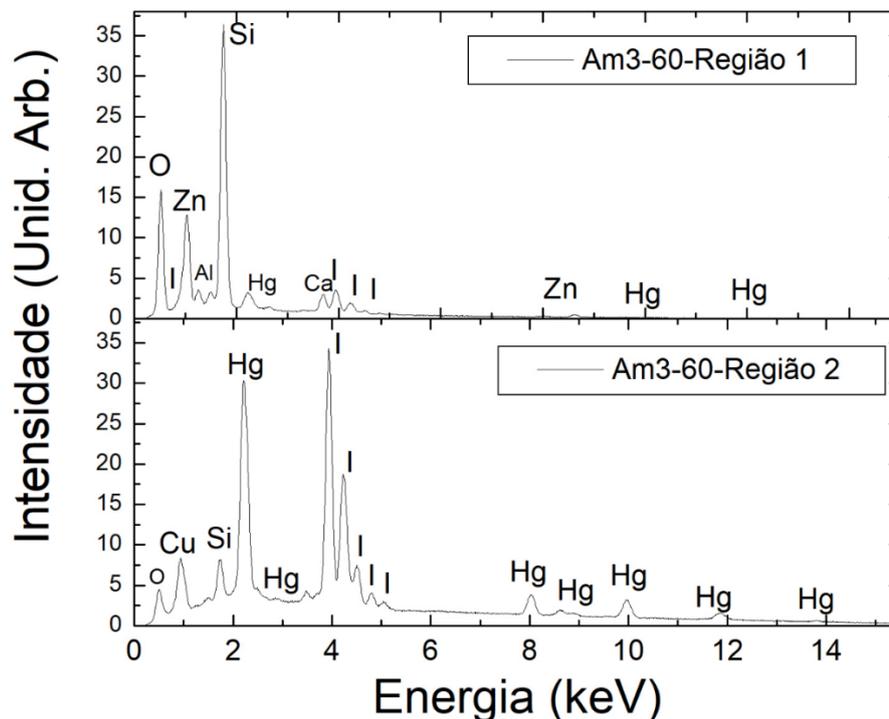
Figura 24 - Imagem superficial de MEV da amostra Am3-60. Resultados de microanálise elemental foram obtidos considerando as regiões 1 e 2.



Fonte: Autor, 2019.

A partir do resultado da figura 24, é possível verificar que houve espaços em que provavelmente não houve recobrimento do substrato. A fim de se investigar tal hipótese, em trabalhos futuros novas caracterizações serão necessárias.

Figura 25 - Resultados de EDS da amostra Am3-60 para: (a) região 1 e (b) região 2 referentes a figura 24.



Fonte: Autor, 2019.

A partir dos resultados das figuras 24 e 25, pode-se concluir que a região 1, caracterizada por uma coloração mais escura, possui maior presença de elementos provenientes do substrato de vidro, como: zinco, silício, oxigênio, alumínio, dentre outros, e uma menor presença dos compostos do HgI_2 . A região 2, caracterizada por uma coloração mais clara, possui uma maior presença dos compostos do HgI_2 em relação aos compostos do substrato de vidro. Logo, os crescimentos dos filmes aconteceram de forma mais eficiente na região 2 do que na região 1, provavelmente devido a facilidade de nucleação e crescimento nessa região do composto Iodeto de Mercúrio. Portanto, a diferença de concentração dos compostos, a diferença de nucleação e crescimento dos filmes e a quantidade de direções preferenciais de crescimento nas regiões analisadas, podem ter causado essa diferença de coloração nos filmes.

Os compostos detectados pelo EDS, como os metais provenientes dos substratos de vidro, podem facilitar o transporte elétrico dos filmes e conseqüentemente diminuindo a resistividade elétrica. Logo em trabalhos futuros, substratos mais puros, sem a presença de metais, são desejáveis para as deposições dos filmes de HgI_2 e posteriormente as caracterizações de transporte elétrico.

As porcentagens estequiométricas de HgI_2 , obtidas a partir dos resultados de EDS para as amostras Am3-60, Am4-60 e Am4-80, para ambas as regiões estudadas, são apresentadas na tabela 5. Os resultados obtidos foram próximos dos valores esperados para a estequiometria do pó, onde para o Mercúrio e Iodo são previstos respectivamente 44,14% e 55,86%. Esses resultados mostram que não houve perdas estequiométricas relevantes nas amostras depositadas.

Tabela 5 - Porcentagens estequiométricas obtidas através dos resultados de EDS nas amostras Am3-60, Am4-60 e Am4-80.

	Porcentagem (%)	Am3-60	Am4-60	Am4-80
Região 1	Hg	44,7	47,2	37,4
	I2	55,3	52,8	62,6
Região 2	Hg	43,7	45,2	45,8
	I2	56,3	54,8	54,2

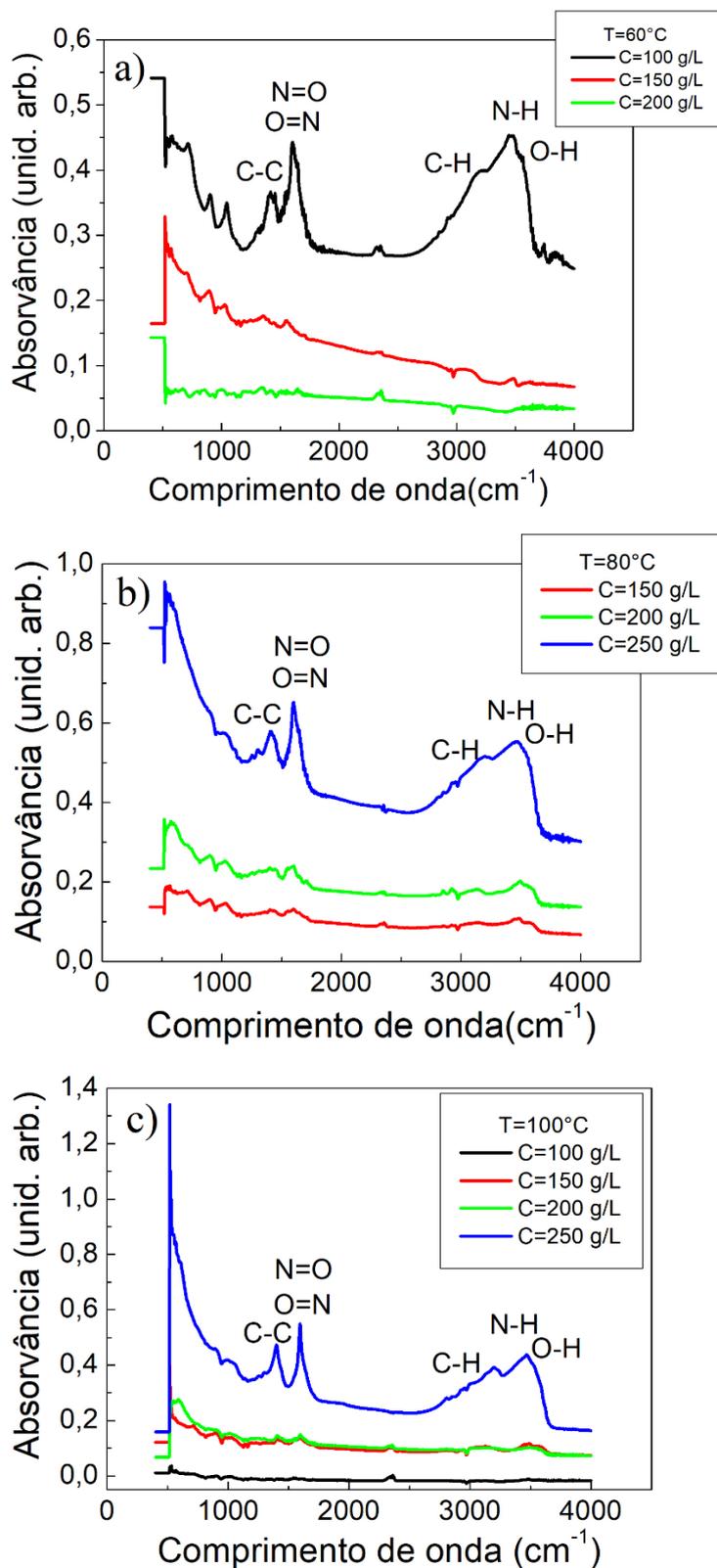
Fonte: Autor, 2019.

Para analisar a presença e a composição de compostos orgânicos nas amostras produzidas, foram realizadas também caracterizações de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados estão apresentados no tópico a seguir.

5.4. Resultados de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Para detectar se o solvente DMF estava ou não presente nas estruturas dos filmes, os comprimentos de onda das ligações de compostos orgânicos, foram comparadas aos resultados obtidos por essa técnica de caracterização. Tratamentos térmicos foram realizados nos filmes originais, o que poderia eliminar resquícios de DMF no filme e eventualmente favorecer uma maior reorganização estrutural da estrutura cristalina do HgI_2 . A figura 26 a seguir estão apresentados os resultados de FTIR nas amostras sem tratamento térmico de acordo com a temperatura de deposição.

Figura 26 - Resultados de FTIR de acordo com o aumento de temperatura de deposição para as diferentes concentrações de deposições. Sendo as temperaturas de deposição: a) T=60°C, b) 80°C e c) 100°C.



Fonte: Autor, 2019.

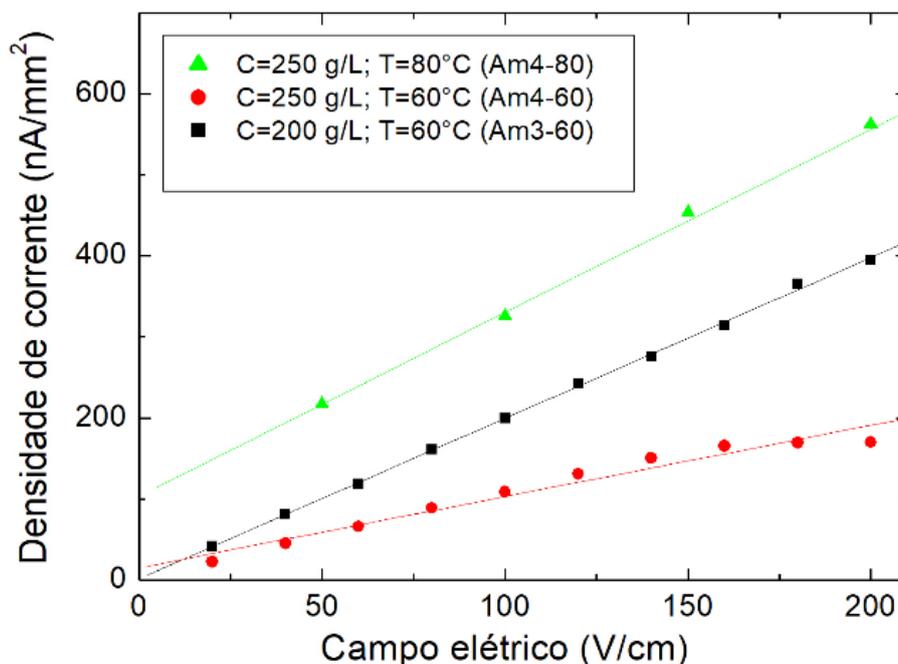
A partir dos resultados de FTIR apresentados na figura 26 e compará-los com os da figura 18, houve a detecção de ligações na ordem de 600 a 1800 cm^{-1} , ligações do tipo C=N, C=C, C=O, N=O, O=N, C-N, C-N, C-O. Já as ligações da ordem de 2500 a 4000 cm^{-1} , são caracterizadas por ligações C-H, O-H e N-H. As ligações provenientes dos comprimentos de onda detectados pelos resultados da figura 25 só poderiam ser oriundas dos compostos utilizados nos experimentos, e o único composto orgânico utilizado foi o solvente DMF, logo pode-se concluir que houve a presença de DMF na estrutura dos filmes produzidos. Analisando os gráficos da figura 26, para a temperatura de deposição a 60°C, quanto menor a concentração de deposição, maiores serão as concentrações de DMF na estrutura. Já para as temperaturas de deposição de 80 °C e 100°C, quanto maiores as concentrações, maiores serão também a presença de DMF na estrutura. Desta forma, a produção de filmes em baixa temperatura, seria viável em deposições com maiores concentrações, ou seja, o DMF na estrutura é eliminado mais eficiente em concentrações maiores, assim a energia térmica fornecida é suficiente para a evaporação do solvente da estrutura. Já para maiores temperaturas, a deposição se torna mais eficiente em concentrações menores de solução, logo quanto maior a concentração o DMF não é eliminado de forma eficiente, mesmo com o aumento de calor fornecido. Vale lembrar que a presença do solvente da estrutura do filme depositado, não é viável, pois pode causar prejuízo as características eletrônicas requeridas para aplicação como detector de radiação.

Quando correlacionamos os resultados de FTIR e de Área Integrada, podemos notar que para a concentração de deposição de 250 g/l, há uma menor quantidade de material cristalizado, ou seja, a eficiência de nucleação e crescimento é baixa quando comparada as concentrações de 150 g/l e 200 g/l. Os resultados evidenciaram que uma maior presença de DMF na estrutura dos filmes depositados estão intimamente correlacionados aos resultados de uma menor quantidade de material cristalizado. Portanto, em futuros trabalhos, é conveniente evitar deposições em condições que privilegiam o aumento da presença de DMF nos filmes depositados.

5.5. Resultados de Densidade de Corrente

As medidas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado aos terminais dos dispositivos em 3 amostras não tratadas termicamente, são apresentadas na figura 27. Essa caracterização teve como objetivo estimar a linearidade da resposta elétrica em relação a variação de campo elétrico aplicado e o comportamento ôhmico dessas amostras produzidas. Uma resposta linear, de comportamento ôhmico, foi obtida para medidas realizadas com campo elétrico até 200 V/cm.

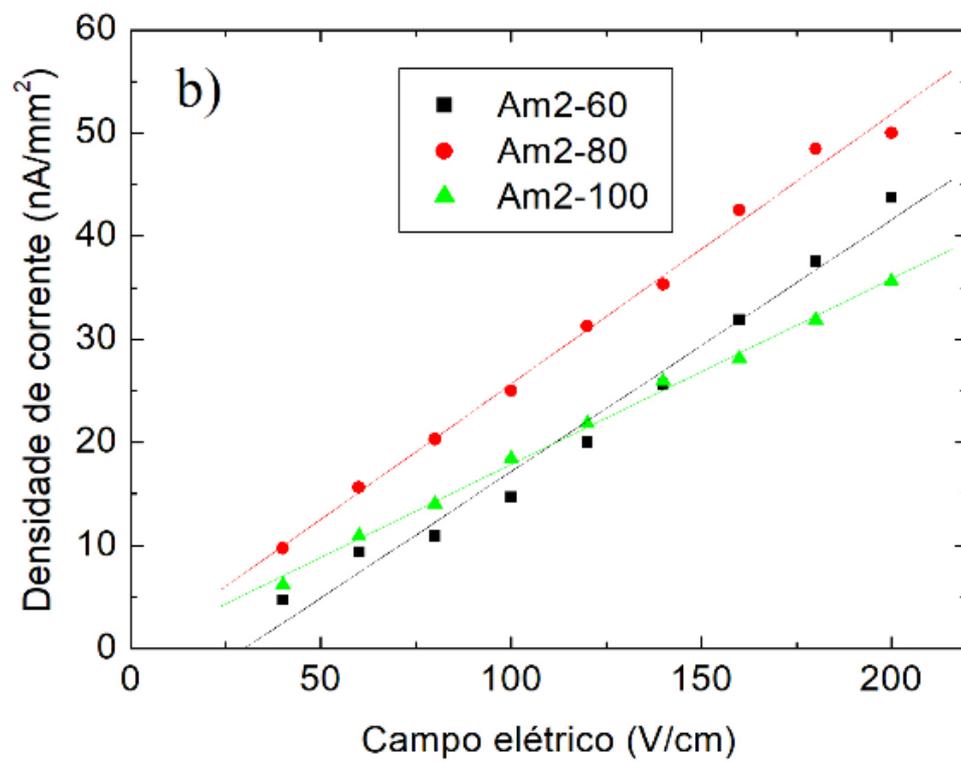
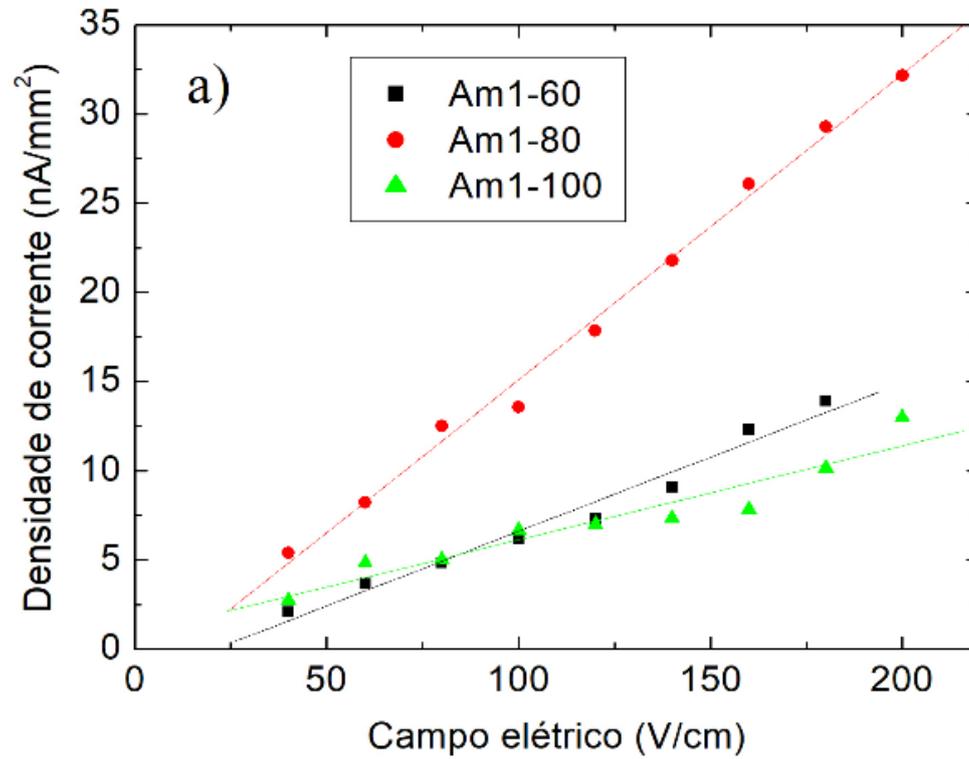
Figura 27 - Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para as amostras Am3-60, Am4-60 e Am4-80. As linhas são guias para os olhos.

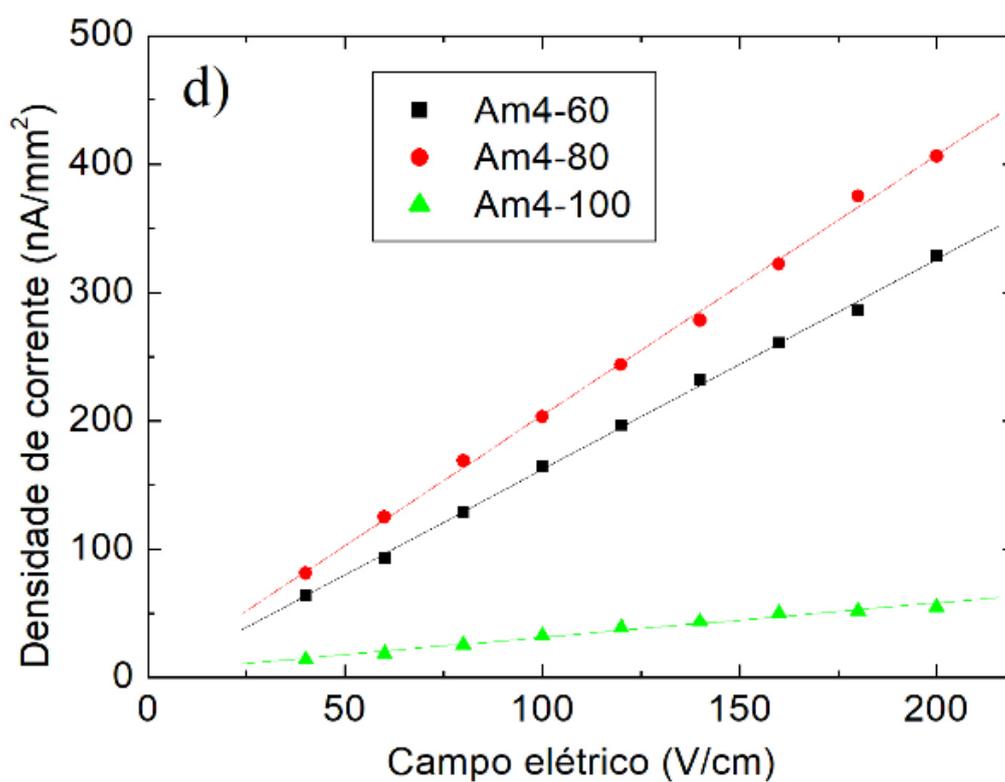
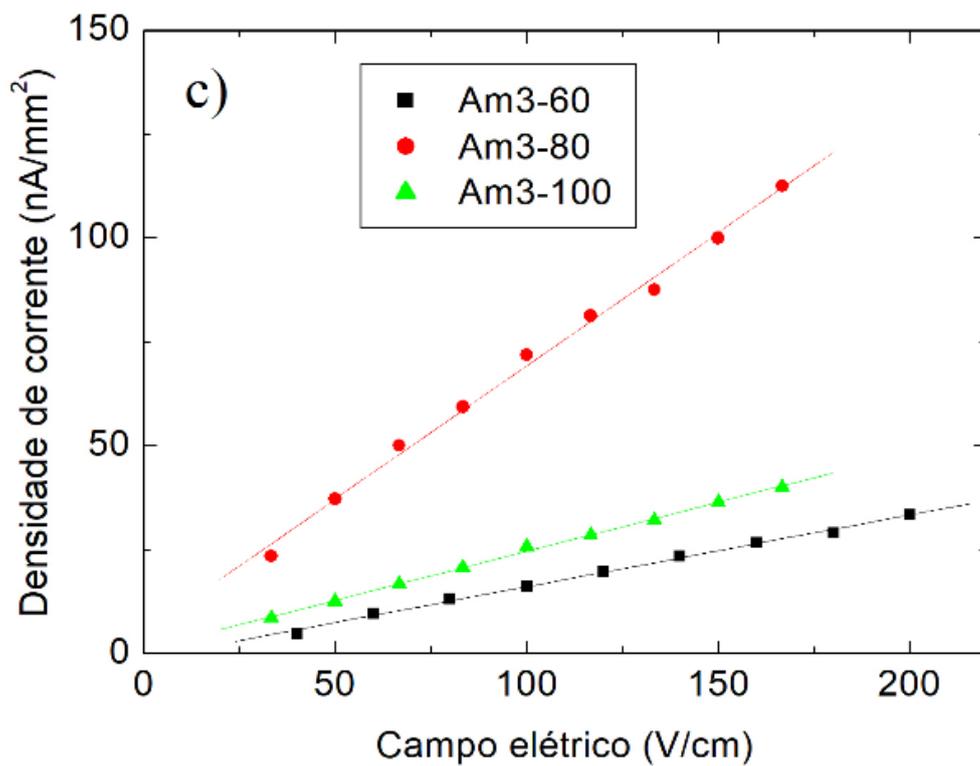


Fonte: Autor, 2019.

A partir da tendência de linearidade obtida nas amostras Am3-60, Am4-60 e Am4-80, de acordo com a figura 27, foi realizado estimativas de densidade de corrente por campo elétrico nas amostras com tratamentos térmicos. Os resultados estão expressos na figura 28 a seguir.

Figura 28 - Resultados de densidade de corrente por campo elétrico nas amostras a) Am1, b) Am2, c) Am3 e d) Am4. As linhas são guias para os olhos.



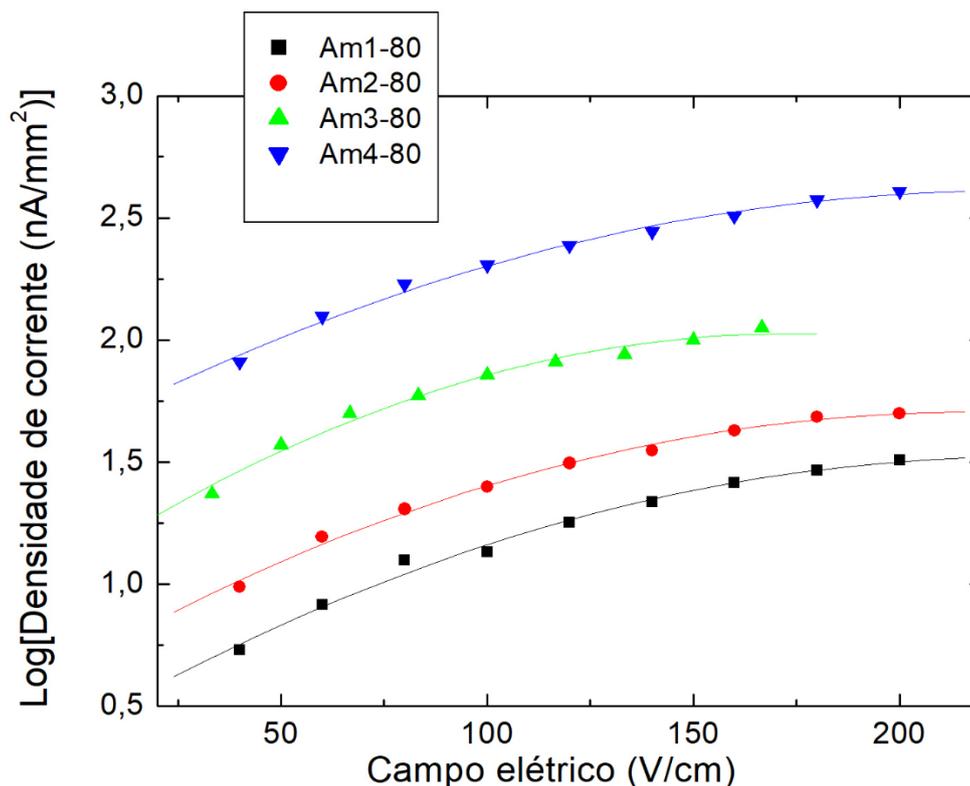


Fonte: Autor, 2019.

Os resultados de acordo com a figura 28 mostrou que as amostras depositadas a 80 °C, possuem uma maior densidade de corrente em função da variação de campo elétrico,

do que aquelas depositadas a 60 °C e 100 °C. Outro fato observado foi que quanto maior a concentração de deposição, maior é a densidade de corrente obtida, como expresso na figura 29 a seguir.

Figura 29 - Resultados de Log da densidade de corrente por variação de campo elétrico nas amostras depositadas a 80 °C. As linhas são guias para os olhos



Fonte: Autor, 2019.

Para a utilização dos filmes semicondutores para aplicações como detectores de radiação, são desejáveis densidades de correntes baixas, com o objetivo de se obter respostas sensíveis a radiação, e também a possibilidade de realizar a distinção de ruído elétrico e a corrente elétrica correspondente a radiação incidente.

Os filmes produzidos a 80 °C e com concentrações maiores, possuem características desfavoráveis para aplicação como detectores de radiação, quando comparados aos filmes produzidos a 60 °C e 100 °C. Portanto, com o intuito de se obter filmes com baixa densidade de corrente, e a partir dos resultados das figuras 27, 28 e 29, filmes depositados em baixas concentrações e temperaturas próximas a 60 °C e 100 °C possuem características elétricas melhores que filmes a 80 °C.

5.6. Resultados de Resistividade Elétrica

Considerando um modelo de resistor ôhmico retangular e a partir dos valores de resistência elétrica, foi possível estimar os valores das resistividades elétricas das amostras. Os resultados de resistividade elétrica para as amostras sem tratamento térmico: Am3-60, Am4-60 e Am4-80, foram respectivamente $6,85 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, $1,13 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ e $1,17 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Valores de resistividade podem apresentar-se numa ampla faixa de variação, dependendo dos materiais e métodos utilizados. Considerando alguns trabalhos publicados que tratam da investigação da resistividade do HgI_2 , foram encontrados valores de resistividade elétrica da ordem de $1,0 - 9,0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ para filmes depositados por *Spray Pyrolysis* usando etanol como solvente [9]. Para filmes depositados a partir da fase de vapor (PVD), os valores de resistividade elétrica obtidos foram da ordem de $2,2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [18] e $1,5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ [26]. Novas deposições com as mesmas condições pré-estabelecidas, foram realizadas em amostras com tratamentos térmicos. As amostras foram tratadas em fornos nas mesmas temperaturas em que se realizaram as deposições. Os tratamentos térmicos foram realizados durante 15 minutos por amostra em atmosfera controlada com gás Nitrogênio. A tabela 6 a seguir apresenta os valores de resistividade para cada amostra tratada termicamente em atmosfera controlada com nitrogênio.

Tabela 6 - Resultados de resistividade de amostras com tratamento térmico em atmosfera controlada de nitrogênio.

Amostras Tratadas	Resistividade $10^6(\Omega \cdot \text{cm})$	Amostras Tratadas	Resistividade $10^6(\Omega \cdot \text{cm})$
Am1-60	136.1	Am3-60	55.4
Am1-80	58.4	Am3-80	15.5
Am1-100	189.3	Am3-100	39,6
Am2-60	40.9	Am4-60	6.1
Am2-80	38.0	Am4-80	4.9
Am2-100	55.6	Am4-100	37.2

Fonte: Autor, 2019.

Analisando os resultados da tabela 6, pode-se concluir que com o aumento da concentração de solução, houve uma tendência de diminuição dos valores de da

resistividade elétrica obtidas. Uma maior concentração de solução adotada para a deposição dos filmes, mantendo constante o tempo de deposição e o volume de solução, poderiam eventualmente favorecer uma maior oferta de material a ser depositado, o que não significa obter materiais mais espessos como nos mostram os primeiros estudos. Deposições com maior concentração de solução e com as mesmas condições de pressão de fluxo de solução, poderia ocasionar a retirada de material já depositado em camadas anteriores, dificultando a fixação e acúmulo de material, corroborando com os resultados anteriores. Neste caso existe uma maior probabilidade de surgir defeitos estruturais, responsáveis por estados de energia disponíveis na banda proibida onde os elétrons podem se localizar e que propicia uma maior facilidade de transição do elétron. Esse mecanismo pode explicar os valores maiores de resistividade em filmes depositados em concentrações de solução menores. Esses valores também justificam as grandes variações da policristalidade dos filmes depositados.

Um outro fato que pode ter contribuído para os valores relativamente baixos de resistividade elétrica, foi a qualidade do substrato utilizado para a caracterização elétrica dos filmes, pois a partir dos resultados de EDS, é possível concluir que os metais presentes no substrato podem ter facilitado o transporte elétrico, diminuindo a resistividade consideravelmente. Salienta-se que esses resultados podem eventualmente serem melhorados com a adoção de materiais de partida de maior pureza e, portanto, diminuindo a eventual influência das dopagens não intencionais. Além do que, substratos mais puros e sem a presença de impurezas como os metais, podem também exercer uma grande influência no aumento da resistividade elétrica.

Capítulo 6

6. Conclusões

A execução da proposta de pesquisa contribuiu, além da produção dos filmes de HgI_2 , com a implantação e teste, de uma nova montagem experimental da técnica *Spray* que poderá ser usada para a deposição de outros materiais com a contribuição significativa na formação de recursos humanos. Especificamente os resultados mostram que filmes de HgI_2 podem ser depositados com sucesso através da técnica de *Spray* usando DMF como solvente. O estudo foi realizado, variando parâmetros de deposição como a temperatura e a concentração de solução. Os primeiros resultados mostraram que um aumento na concentração de solução não indica necessariamente maior valor de taxa de crescimento e mostra haver limitação de crescimento em função desse parâmetro. Os filmes obtidos são policristalinos e os cálculos de textura mostraram uma tendência do aumento dos valores de $T_{C(hkl)}$ para o plano preferencial (006) e uma tendência de diminuição dos valores de $T_{C(hkl)}$ para o plano preferencial (110), ambos em função do aumento de temperatura de deposição para as três diferentes concentrações de solução estudadas.

Os planos paralelos ao plano preferencial de crescimento (006), como os planos (001), possuem a mesma tendência de crescimento em uma determinada direção, o mesmo ocorre para os planos paralelos ao plano preferencial de crescimento (110), como o plano (220). O crescimento dos grãos nos filmes depositados nestas duas direções preferenciais de crescimento, possuem competição de crescimento quando há um aumento de temperatura de deposição. Esse resultado corrobora com os resultados de área integrada, pois em concentrações de 150 e 200 g/l, para o plano (110) não houve variação de material cristalizado com o aumento de temperatura, porém para os planos da mesma direção de crescimento do plano (006), houve aumento de material cristalizado com o aumento da temperatura. Vale salientar que houve uma diminuição do material cristalizado em função do aumento da temperatura para todos os planos estudados na concentração de 250 g/l, sendo este um valor limite de deposição. Assim quanto menor concentração, maior seria a cristalinidade. A temperatura de deposição constitui-se do principal parâmetro de deposição considerado neste estudo, uma vez que provoca variações consideráveis de cristalização nos planos paralelos da mesma direção dos planos (110) e (006).

Os resultados de MEV demonstraram que quanto maior a concentração, não necessariamente significa numa maior taxa de crescimento, e que maiores tamanhos de grãos, são derivados do aumento de concentração e de temperatura de deposição. Os resultados da microanálise elementar mostram que não houve perdas estequiométricas relevantes nas amostras depositadas, porém a partir desses resultados foi possível detectar a presença de impurezas, como vários tipos de metais, na estrutura dos substratos de vidros utilizados para as caracterizações elétricas. Essas impurezas podem ter facilitado o transporte elétrico dos filmes, resultando em um aumento na densidade de corrente, e uma diminuição da resistividade elétrica.

Os resultados de FTIR, evidenciou que para menores temperaturas e em baixas concentrações, há um aumento de DMF nas estruturas dos filmes produzidos, já nas temperaturas de 80 e 100°C, o aumento de concentração, resulta em aumento da presença de DMF na estrutura. Os resultados de área integrada podem ser correlacionados aos resultados de FTIR, pois em amostras onde ocorreu a detecção de uma maior presença de DMF nas estruturas dos filmes produzidos, houve também uma diminuição de área integrada, ou seja, uma menor quantidade de material cristalizado.

As densidades de corrente estimadas demonstraram que as amostras possuem resposta linear quando aplicado um campo elétrico, além do que as amostras produzidas a 80°C possuem uma maior densidade de corrente quando comparada as de 60°C e 100°C. O aumento de concentração, resultou numa maior densidade de corrente por variação de campo elétrico. Pode-se concluir que para a aplicação desses filmes como detectores de radiação, os filmes produzidos a 60°C e 100°C possuem características melhores quando comparadas aos dos filmes produzidos a 80°C. Vale ressaltar que as impurezas dos substratos, podem ter facilitado o transporte elétrico dos filmes, como dito anteriormente.

Os valores de resistividade elétrica mostraram-se comparativamente menores que os valores apresentados em outros trabalhos, evidenciando que defeitos estruturais, dopagem não intencional e provavelmente impurezas metálicas presentes nos substratos de vidros utilizados nas caracterizações elétricas, foram bastante significativos nos resultados elétricos. Outro fato a ser destacado, foi que valores maiores da concentração da solução utilizada na deposição de filmes, proporcionou uma diminuição nos valores de resistividade elétrica, que pode ser explicado devido ao surgimento de defeitos estruturais, responsáveis por estados de energia disponíveis na banda de energia proibida onde os elétrons podem se localizar e que propiciam uma maior facilidade de transição do elétron. Esse mecanismo explica os valores maiores de resistividade em filmes

depositados em concentrações menores. A seguir nas tabelas 7 e 8, estão apresentados um resumo das conclusões realizadas dos resultados obtidos nesse trabalho.

Tabela 7 - Resumo I das conclusões realizadas dos resultados obtidos neste trabalho.

		DRX					MEV
		Coeficiente de Textura		Área Integrada – Material Cristalizado			
Índ. Miller (ijk)		(006)	(110)	(006)	(110)	(002)	Tamanho de Grão
C (g/l)	Caso T (°C)	-	-	-	-	-	
100	Aumenta	-	-	-	-	-	↑
150	Aumenta	↑	↓	↑	Cnst	↑	↑
200	Aumenta	↑	↓	↑	Cnst	↑	↑
250	Aumenta	↑	↓	↓	↓	↓	↑

Fonte: Autor, 2019.

Tabela 8 - Resumo II das conclusões realizadas dos resultados obtidos neste trabalho.

		FTIR	Dens. de Corr. (nA/mm ²)	Resistividade (Ω.cm)
T(°C)	Caso C(g/l)	Conc. de DMF	80°C = Eficiente resposta Elétrica	
60	Aumenta	↓	↑	↓
80	Aumenta	↑	↑	↓
100	Aumenta	↑	↑	↓

Fonte: Autor, 2019.

A partir das tabelas 7 e 8, podemos chegar a alguns parâmetros ideais de deposição do método e técnica aqui utilizada para produção dos filmes a serem aplicados como detectores de radiação. Esses parâmetros são filmes produzidos abaixo de 80 °C em médias concentrações de deposição, entre 150 e 200 g/l. Além do que deposições com concentrações de 100 e 250 g/l devem ser evitadas, por produzirem filmes com características indesejadas na detecção de radiação. Em trabalhos futuros, caracterizações elétricas devem ser realizadas com substratos de vidros mais puros dos que foram

utilizados nesta pesquisa, com o intuito de se estimar valores mais precisos de resistividade elétrica e densidade de corrente por variação de campo elétrico. A partir de experimentos preliminares e de trabalho anterior a este, as produções dos filmes foram realizadas sem a presença da luz solar, assim em trabalhos futuros, uma maior investigação da influência da luz solar nas características dos filmes seria de grande relevância.

Vale salientar que novas pesquisas podem ser ainda desenvolvidas, a fim de se produzir novos filmes, restringindo a concentração e temperatura de deposição e elevando os volumes de solução. Desta forma, filmes mais espessos poderiam ser produzidos, com o intuito de expor esse material a raios-X e assim observar as respostas elétricas quanto a absorção de energia. Além do que novas montagens podem ser realizadas a partir das variações dos parâmetros que aqui foram desenvolvidos. Assim caracterização estruturais, elétricas e óticas, poderão ser realizadas a fim de obter filmes com aspectos necessários para produção de um protótipo detector radiação aplicado na área médica.

Capítulo 7

7. Referências Bibliográficas

- 1- CAMACHO, S. A., AOKI, P. H. B., CONSTANTINO, C. J. L., PIRES, A. M.. Sprayed films of europium complexes toward light conversion devices. *Journal of Luminescence*, v. 153, p. 272–280, 2014.
- 2- AOKI, P., VOLPATI, D., CABRERA, F. C., TROMBINI, V. L., RIUL JR, A., CONSTANTINO, C. Spray layer-by-layer films based on phospholipid vesicles aiming sensing application via e-tongue system. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, n. 4, p. 862-871, 2012.
- 3- CALLISTER, W. D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2005.
- 4- CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- 5- REZENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. 2. Ed. São Paulo, SP: Livraria da Física, 2004.
- 6- SERVAGENT, N. Semiconductor physics: Fundamentals, 2008. <http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu_02.html> Acesso em: 20 de Novembro de 2018
- 7- CONDELES, J. F.; MULATO, M. Influence of solution rate and substrate temperature on the properties of lead iodide films deposited by Spray. *Journal of Materials Science*. v. 46, n. 5, p. 1462-1468, 2011.
- 8- MARTINS, J. F. T. Desenvolvimento do cristal semicondutor de iodeto de mercúrio para aplicação como detector de radiação. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- 9- UGUCIONI, J. C. Iodeto de mercúrio produzido por evaporação de solvente: cristais obtidos usando etanol e tetrahydrofurano, e filmes híbridos obtidos usando

- polímeros isolantes. 2009. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009
- 10- CONDELES, J. F. Filmes finos de iodeto de chumbo como detector de raios-X para imagens médicas. 2007. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.
- 11- CALDEIRA FILHO, A. M. Fabricação e caracterização de filmes finos de iodeto de chumbo e cristais de iodeto de mercúrio. 2008. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.
- 12- KNOLL, G.F. Radiation Detection and Measurement. 2nd edition. Cap. 5,7,8,11,12. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- 13- BARTHABURU, M. P.; GALAIN, I.; MOMBRÚ, M.; AGUIAR, I.; OLIVEIRA, A.; PEREIRA, H. B.; FORNARO, L. Synthesis and characterization of HgI₂ nanoparticles for films nucleation. *Journal of Crystal Growth*. v. 457, n. 1, p. 234-238, 2017.
- 14- CONDELES, J. F.; MULATO, M. Polycrystalline lead iodide films produced by solution evaporation and tested in the mammography X-ray energy range. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. v. 89, p. 39-44, 2016.
- 15- CALDEIRA, A. M. F.; UGUCIONI, J. C.; MULATO, M. Red mercuric iodide crystals obtained by isothermal solution evaporation: Characterization for mammographic X-ray imaging detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. v. 737, n. 11, p. 87-91, 2014.
- 16- WEN, X. M., XU, P., LUKINS, P. B., OHNO, N. Confocal two-photon spectroscopy of red mercuric iodide. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 3, p. 425–427, 2003.
- 17- UGUCIONI, J. C., FERREIRA, M., FAJARDO, F., MULATO, M. Growth of mercuric iodide crystals. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36 n. 2a, p. 274-277, 2006.
- 18- YANG, W., NIE, L., LI, D., WANG, Y., ZHOU, J., MA, L., SHI, W. Growth of oriented polycrystalline α -HgI₂ films by ultrasonic-wave-assisted physical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, v. 324, n. 1, p. 149–153, 2011.

- 19- ALEXIEV, D., DYTLEWSKI, N., REINHARD, M. I., MO, L. Characterization of single-crystal mercuric iodide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 517, n. 1, p. 226–229, 2004.
- 20- OVERDICK, M., BAUMER, C., ENGEL, K. J., FINK, J., HERRMANN, C., KRUGER, H., ZEITLER, G. Status of Direct Conversion Detectors for Medical Imaging with X-Rays. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, v. 56, n. 4, p. 1800–1809, 2009.
- 21- RAZI, F., ZINATLOO-AJABSHIR, S., SALAVATI-NIASARI, M. Preparation and characterization of HgI₂ nanostructures via a new facile route. *Materials Letters*, v. 193, p. 9–12, 2017.
- 22- BARTHABURU, M. P., GALAIN, I.MOMBRÚ, M., AGUIAR, I., OLIVERA, A., PEREIRA, H. B., FORNARO, L. Synthesis and characterization of HgI₂ nanoparticles for films nucleation. *Journal of Crystal Growth*, v. 457, p. 234–238, 2017.
- 23- SCHIEBER, M., HERMON, H., ZUCK, A., VILENSKY, A., MELEKHOV, L., SHATUNOVSKY, R., MEERSON, E., SAADO, Y., LUKACH, M., PINKHASY, E., READY, S.E., STREET, R. A. Thick films of X-ray polycrystalline mercuric iodide detectors. *Journal of Crystal Growth*, v. 225, n. 2, p. 118–123, 2001.
- 24- UGUCIONI, J. C. Iodeto de mercúrio (HgI₂) para aplicações em detectores de radiação. 2005. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.
- 25- CONDELES, J. F., GHILARDINETTO, T., MULATO, M. Lead iodide films as X-ray sensors tested in the mammography energy region. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 577, n. 3, p. 724–728, 2007
- 26- FORNARO, L., CUNA, A., NOGUERA, A., AGUIAR, I., PEREZ, M., MUSSIO, L., GANCHAROV, A. Low dark current (001) mercuric iodide thick films for X-ray direct and digital imagers. *In IEEE Symposium Conference Record Nuclear Science*. v. 7, p. 4560–4563, 2004.
- 27- Chen, K.T. et. Al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 380, 53, 1999.

- 28- CONDELES, J. F.; MULATO, M. Crystalline texture and mammography energy range detection studies of pyrolysed lead iodide films: Effects of solution concentration. *Materials Chemistry and Physics*. v. 166, p. 190-195, 2015.
- 29- HOSTETTLER, M., BIRKEDAL, H., & SCHWARZENBACH, D. Polymorphs and Structures of Mercuric Iodide. *CHIMIA International Journal for Chemistry* (Vol. 55), 2001.
- 30- JAMES, T. W., & MILSTEIN, F. Plastic deformation and dislocation structure of single crystal mercuric iodide. *Journal of Materials Science*, 18(11), 3249–3258, 1983.
- 31- POWELL, C. F.; OXLEY, J. H. and BLOCHER Jr, J. M. *Vapor Deposition*. New York: John Wiley and Sons, 1967
- 32- WESTWOOD, W. D. *Sputter Deposition*; AVS Education Committee book series, v. 2. New York: Education Committee, 2003.
- 33- MATTOX, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. New Jersey: Noyes Publications, 1998.
- 34- GENG, H. *Semiconductor Manufacturing Handbook*. New York: McGraw-Hill, 2004.
- 35- HELMERSSON, U.; LATTEMANN, M.; BOHLMARK, J.; EHIASARIAN, A. P.; GUDMUNDSSON, J. T. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films*, v. 513(1), p. 1–24, 2006.
- 36- UHLENBRUCK, S.; NEDELEC, R.; SEBOLD, D.; BUCHKREMER, H. P.; STOEVER, D. Electrode and Electrolyte Layers for Solid Oxide Fuel Cells Applied by Physical Vapor Deposition (PVD). *ECS Transactions*, v. 35(1), p. 2275-2282, 2011.
- 37- OH K., YUN M., KIM M., JANG K., NAM S. HgI₂ Flat Panel Radiation Detectors for Medical Imaging Acquisition. In: Dössel O., Schlegel W.C. (eds) World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering. IFMBE Proceedings, vol 25/2, p. 590–593, 2009.
- 38- ZENTAI, G., PARTAIN, L. D., PAVLYUCHKOVA, R., PROANO, C., VIRSHUP, G. F., MELEKHOV, L., ZUCK, A., BREEN, B. N., DAGAN, O., VILENSKY, A., SCHIEBER, M., GILBOA, H., BENNET. P., SHAH, K. S., DMITRIYEV, Y. N., THOMAS, J. A., YAFFE, M. J., HUNTER, D. M. Mercuric

- iodide and lead iodide x-ray detectors for radiographic and fluoroscopic medical imaging. *Physics of Medical Imaging*, v. 5030, 2003.
- 39- CARLSSON, J.-O., & MARTIN, P. M. Chapter 7 - Chemical Vapor Deposition. In P. M. B. T.-H. of D. T. for F. and C. (Third E. Martin (Org.). Boston: William Andrew Publishing, p. 314-363, 2010.
- 40- LIFSHITZ, E., YASSEN, M., BYKOV, L., DAG, I., CHAIM, R. Continuous photoluminescence, time resolved photoluminescence and optically detected magnetic resonance measurements of PbI₂ nanometer-sized particles, embedded in SiO₂ films. *Journal of Luminescence*, v. 70(1), p. 421–434, 1996.
- 41- BHAGAT, S.D., KIM, Y., AHM, Y. Room temperature synthesis of water repellent silica coatings by the dip coat technique. *Applied Surface Science*, v. 253(4), p. 2217–2221, 2006.
- 42- CHENG, Z., SHI, B., GAO, B., PANG, M., WANG S., HAN, Y., LIN, J. Spin-Coating Preparation of Highly Ordered Photoluminescent Films of Layered PbI₂-Aminoalkyloxysilane Perovskites. *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 218-223, 2005
- 43- LIANG, K., MITZI, D.B., PRIKAS, M.T. Synthesis and Characterization of Organic–Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique. *Chemistry of Materials*, v. 10(1), p. 403–411, 1998.
- 44- CONDELES, J.F., MARTINS T.M., DOS SANTOS, T.C., BRUNELLO, C.A., ROSOLEN, J. M. e MULATO, M. *Jornal of Non-Crystalline Solids*, v. 81, p. 338-340, 2004.
- 45- HAO, J., STUDENIKIN, S. A., & COCIVERA, M. Transient photoconductivity properties of tungsten oxide thin films prepared by Spray. *Journal of Applied Physics*, v. 90(10), p. 5064–5069, 2001
- 46- THUN, R. E. Structure of Thin Films. In: *Physics of Thin Films*, Vol. 1, ed. G. Hass. San Diego: Academic, 1963.
- 47- CONDELES, J.F. Filmes finos de iodeto de chumbo (PbI₂) produzidos por Spray. 2003. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.
- 48- C. S. BARRETT, T. B. MASSALSKI. *Structure of Metals*. 3rd revised edition. Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris Frankfurt, 1981
- 49- WHISTON, C., & Prichard, F.E. *X-ray methods*. United States: John Wiley and Sons Inc, 1987.

50- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. R. *Introdução à espectroscopia*. CENGAGE. 4 ed, 2010

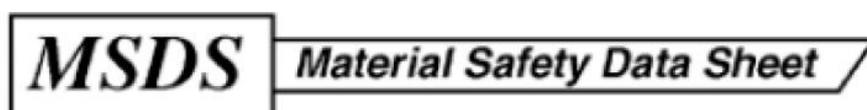
51- HALLIDAY, R. W. *Fundamentos de Física*. Vol. 3. 9 ed. Editora LTC, 2009.

Anexo A

Iodeto de Mercúrio (HgI_2)

Número MSDS: M1495 – Data Efetiva: 02/11/01

Referência:



From: Mallinckrodt Baker, Inc.
222 Red School Lane
Phillipsburg, NJ 08865



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: HgI_2

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 REAÇÕES ALÉRGICAS NA PELE. COMPOSTO DE MERCÚRIO AFETAM OS RINS E O SISTEMA NERVOSO CENTRAL.

Fonte: J. T. Baker SAF-T+DATA™

Riscos

Risco a Saúde: 3 – Severo (Veneno)

Risco de Incêndio: 0 – Nenhum

Razão de Reatividade: 0 – Nenhum

Razão de Contato: 3 – Severo (Vida)

Equipamento de proteção no laboratório: JALECO, LUVAS APROPRIADAS, CAPEAS, ÓCULOS DE PROTEÇÃO.

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

Potencial de Efeito para a Saúde.

Inalação:

Causa irritação no trato respiratório. Os sintomas incluem dor de garganta, tosse, dores, peito sufocado, dificuldades 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 *pharynx*, dores abdominais, vômitos, ulceração corrosiva, diarreia com sangue. Pode ser seguido 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 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.

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 auxílio 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.

4. Riscos quando submetidos ao fogo

Fogo:

Não é considerado perigoso quando no fogo.

Explosão:

Não apresenta riscos 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. Acidentes durante 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 polissulfeto de cálcio ou enxofre para suprimir o mercúrio.

6. Manipulação e Armazenamento.

Permanecer em contêineres fechados, armazenado em 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).

7. Propriedades Físicas e Químicas

Aparência: pó vermelho escarlate.

Odor: Sem odor

pH: Sem informações.

Ponto de ebulição: 350°C – sublimação.

Ponto de Fusão: 259°C

Densidade de vapor (ar=1): 16

Pressão de Vapor: 100 mmHg (261°C)

Razão de evaporação: Sem informação

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

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, contaminando o feto, mas estes efeitos são conhecidos através de experiências com animais.

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 organismos 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

