

---

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP

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

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

Ademar Marques Caldeira Filho

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

RIBEIRÃO PRETO – SP  
2008

---

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP

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

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

Ademar Marques Caldeira Filho

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mulato

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

RIBEIRÃO PRETO – SP  
2008

## Resumo

Nos últimos anos, acentuou-se o interesse em materiais semicondutores com alto número atômico e alto *gap* de energia para aplicações na detecção de radiação ionizante à temperatura ambiente, usando o método direto de detecção. Alguns materiais como o iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ ) e iodeto de mercúrio ( $\text{HgI}_2$ ) apresentam um *gap* de energia superior a 2,0 eV, operam à temperatura ambiente com baixo ruído, com baixa corrente de fuga, com alta mobilidade de cargas e com alto poder de frenagem da radiação ionizante. Métodos alternativos que permitam a fabricação desses materiais em grandes áreas, que minimizem o tempo de deposição e que diminuam o custo da fabricação dos dispositivos usados em aplicações médicas são buscados por vários pesquisadores. Neste sentido, apresentamos dois métodos para fabricação dos detectores. Para a deposição de filmes de  $\text{PbI}_2$  é proposta a técnica de evaporação térmica a qual é desenvolvida e construída na própria instituição. As propriedades dos filmes são investigadas variando a altura de deposição. Para formar os cristais de  $\text{HgI}_2$  a técnica de evaporação isotérmica de solvente, usada pela primeira vez com o solvente orgânico N.N-dimetilformamida (DMF) é apresentada. As propriedades dos cristais são investigadas como função das diferentes concentrações de DMF e temperatura de crescimento. As propriedades estruturais dos filmes e dos cristais foram investigadas juntamente com a morfologia e a estequiometria. As propriedades e qualidades ópticas foram obtidas tanto para os filmes quanto para os cristais. A energia de ativação de transporte elétrico foi investigada para os filmes e os testes como sensores (usando raios-X de energia mamográfica), foram realizados para os cristais de iodeto de mercúrio e também para os filmes de iodeto de chumbo.

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

No caso dos cristais de iodeto de mercúrio, para qualquer taxa de crescimento a forma dos mesmos é sempre quadrada, com morfologia superficial que depende da taxa de evaporação (a superfície pode ser lisa ou apresentar buracos macroscópicos). Os melhores resultados foram obtidos para crescimento na estufa a 80°C, produzindo filmes com *gap* de energia de 2,2 eV e resistividade da ordem de  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , indicando dopagem não intencional ou excesso de defeitos. A composição obtida é de  $\text{HgI}_3$ , e a razão da fotocorrente pela corrente de escuro quando na faixa de raios-X mamográficos é da ordem de 25.

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

## **Abstract**

In the last years there has been a growing interest in semiconductor materials with high atomic number and optical band gap for applications as ionizing radiation detectors at room temperature, using the direct method of detection. Some materials such as lead iodide ( $\text{PbI}_2$ ) and mercury iodide ( $\text{HgI}_2$ ) have an optical band gap above 2,0 eV, operate at room temperature with low noise and low leakage current, present a high carrier mobility and high stopping power for ionizing radiation. Alternative methods are investigated by several researchers for the fabrication of these materials on top of large areas, with low fabrication time and costs as desirable for applications in medical imaging. In this sense, we present two methods for the development of the detectors. Thermal evaporation, with the development of the deposition system and chamber, is used for the fabrication of lead iodide thin films. The properties of the films were investigated as a function of deposition height. On the other hand, isothermal evaporation was used for the fabrication of mercury iodide milimetric crystals, for the first time using the organic solvent N,N-dimetilformamide (DMF). The properties of the crystals are investigated as a function of concentration and growth temperature. The structural, morphological and compositional properties of the films and crystals were investigated. The optical and electrical properties were also investigated for both films and crystals. The activation energy for electric transport and the test of the materials as sensors (using X-rays in the mammographic region) were studied.

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

For mercury iodide, for any growth rate the shape of the crystals is always cubic. The morphology of the surface depends on the evaporation rate (it can be smooth or present macroscopic holes). The best results were obtained for a growth at  $80^\circ\text{C}$ , what leads to a crystal with optical gap of 2.2 eV and electrical resistivity of the order of  $10^8 \Omega\text{cm}$ , what suggests non-intentional doping or excess of defects. The obtained composition was  $\text{HgI}_3$ , and the current ratio (illuminated by mammographic X-rays to dark) was about 25.

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

---

## **Agradecimentos**

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

À minha irmã Suzana Caldeira.

Ao meu lindo filho Aurélio Caldeira que tanto amo.

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

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

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

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

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

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

---

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

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

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

A todos os docentes e funcionários do DFM/FFCLRP/USP.

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

À Capes, CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

# Índice:

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

---

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



## Índice de Figuras

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

Figura 3.7 Fotografia de um substrato de vidro com trilhas (fitas) de paládio (Pd).	46
Figuras 3.8. Fotografia de um dispositivo (20x10 mm) construído a partir de $PbI_2$ depositado pela evaporadora térmica sobre substrato de vidro ( <i>corning glass</i> ) com contatos de paládio.	47
Figura 3.9. Fotografia de um cristal de $HgI_2$ com os contatos laterais e sem adesivos epóxi.	50
Figura 4.1 Esquema usado na fotoacústica para detecção sobre excitação contínua de luz.	55
Figura 4.2. Diagrama de caixas representando a disposição dos equipamentos na montagem experimental para medida de transporte elétrico variando a temperatura.	60
Figura 4.3 – Representação gráfica da energia dos elétrons em função da densidade de estados para um semicondutor cristalino, mostrando as bandas de valência e de condução, bem como a energia de ativação ( $E_a$ ).	62
Figura 4.4. Esquema dos experimentos de fotocondutividade para filmes e cristais.	64
Figura 4.5 – Representação detalhada caixa onde se posiciona nos detectores $PbI_2$ e $HgI_2$ .	64
Figura 4.6 – Exposição em função da mAs obtidas com a câmara de ionização (Radcal) situada a uma distância de 45 cm da fonte de raios-X. Uma tensão no tubo de 22 kV é adotada.	65
Figura 4.7 – Exposição em função da mAs obtidas com a câmara de ionização (Radcal) situada a uma distância de 45 cm da fonte de raios-X. Uma tensão no tubo de 30 kV é adotada.	65
Figura 5.1. <b>a) b) e c)</b> MEV da superfície do filme de $PbI_2$ depositado através da evaporadora nas alturas de 5, 10 e 15 cm, respectivamente, crescimento em forma de folhas que se entrelaçam e não favorece um recobrimento completo do substrato. <b>d)</b> MEV da lateral do filme de $PbI_2$ depositado a 5 cm, imagem lateral das folhas crescendo a partir de uma pequena camada de filme.	68
Figura 5.2. <b>a), b) e c)</b> Espectros de raios-X para os filmes de $PbI_2$ evaporados em 5, 10 e 15 cm, respectivamente. Orientação preferencial para o plano (110) independente da altura de deposição. <b>d)</b> comparação entre os espectros do pó, filme literatura e filme depositado pela evaporadora. Os filmes da literatura crescem com planos que acompanham o do pó, mas os filmes desse trabalho têm planos de crescimento diferentes.	70

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

