

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP**  
FFCLRP – DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À  
MEDICINA E BIOLOGIA

**Iodeto de mercúrio(HgI<sub>2</sub>) para aplicações  
em detectores de radiação**

**Júlio César Ugucioni**

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

**RIBEIRÃO PRETO – SP**

**2005**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP**  
FFCLRP – DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À  
MEDICINA E BIOLOGIA

**Iodeto de mercúrio( $\text{HgI}_2$ ) para aplicações  
em detectores de radiação.**

**Júlio César Ugucioni**

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mulato**

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

**RIBEIRÃO PRETO – SP**

**2005**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Ugucioni, Júlio César

Iodeto de mercúrio( $HgI_2$ ) para aplicações em detectores de radiação. Ribeirão Preto, 2005.

86 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Física Aplicada a Medicina e Biologia.

Orientador: Mulato, Marcelo.

1. Detectores de radiação ionizante. 2. Iodeto de mercúrio. 3. Filmes finos e crescimento de cristais.

*Júlio César Ugucioni*

*Iodeto de mercúrio( $HgI_2$ ) para aplicações  
em detectores de radiação*

*Dissertação para obtenção do grau de Mestre*

*Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP*

*Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.*

*Comissão Julgadora*

*Orientador: Prof. Dr. Marcelo Mulato*

*2º Examinador: Prof. Dr. Osvaldo Baffa Filho*

*3º Examinador: Prof. Dra. Izilda Márcia Ranieri*

*Ribeirão Preto, 23 de fevereiro de 2005.*

*“Filho meu, se aceitares as minhas palavras  
e esconderes contigo os meus mandamentos,  
para fazeres atento à sabedoria o teu ouvido  
e para inclinares o coração ao entendimento,  
e, se clamares por inteligência,  
e por entendimento alçares a voz,  
se buscares a sabedoria como prata  
e como tesouros escondidos a procurares,  
então, entenderás o temor do Senhor  
e acharás o conhecimento de Deus.  
Porque o Senhor dá a sabedoria  
e da sua boca vem a inteligência  
e o entendimento.” (Pv 2.1-6)*

---

## *Agradecimentos:*

*Primeiramente a DEUS, que permitiu que este trabalho fosse parte da minha vida, me dando toda capacidade para realizá-lo e me ajudando a crescer cada dia. “Por tudo que tens feito e por tudo que vais fazer, te agradeço”.*

*Agradeço aos meus pais Alberto e Terezinha pelo apoio e compreensão da minha falta em diversos momentos. A minha namorada Keila pela minha falta em diversos momentos que mesmo estando presente não foi possível ajudá-la, e por seu entendimento. Aos meus familiares e familiares da minha namorada, em especial minha avó Antonia, que sentiram minha falta, mas entenderam. A todos meus maiores agradecimentos e pelo auxílio em diversas áreas, sem o qual este trabalho não seria possível.*

*Aos meus amigos da cidade de Lençóis Paulista, Bauru, e Ribeirão Preto, dos quais eu sempre tive os maiores apoios para chegar até aqui. Em especial Luiz e Rafael, que foram muito companheiros na divisão das despesas com o apartamento. Aos amigos e irmãos da Igreja Presbiteriana Independente de Lençóis Paulista, que com suas orações me suportaram durante este período.*

*Aos meus amigos da graduação da USP de Ribeirão Preto e Unesp de Bauru. Aos amigos da pós-graduação, Rond, Mônica, Rodrigo, Eric, Paula, Hellen, Kátia, Fred, Silvío, Marcio, Tiago, Pablo Gonçalves, Lucimara, Cássia, Marcelo, George, Fabio, Jair e a todos os outros que com seus trabalhos fazem a pós-graduação em Física Aplicada a Medicina e Biologia crescer cada dia mais.*

*Aos meus amigos que fizeram e que ainda fazem parte do Grupo de Sensormat, os alunos de iniciação Ton, Tiago Borduqui, Matheus, Thaís, Tatiana, Simone, Angélica, Lílian e Jonathas, os alunos de pós-graduação, José Fernando, Fernando, Danieverton, Pablo Diniz, Gláucio e Ademar, a pós-doutoranda Mariselma Ferreira e ao professor visitante Fabio Fajardo. A todos os meus sinceros agradecimentos por todos os momentos felizes e tristes que passamos juntos. Vocês foram indispensáveis nos diversos momentos, me ajudando a construir este trabalho.*

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

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

*À Capes, CNPq e Fapesp (processo 01/08221-9) pelo apoio financeiro.*

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

---

---

## Resumo

O iodeto de mercúrio ( $\text{HgI}_2$ ) vem sendo largamente estudado com o objetivo de utilizá-lo em detectores de radiação  $\text{-X}$  e  $\text{-}\gamma$ . Este material semicondutor apresenta propriedades interessantes que o tornam um grande candidato a esta aplicação em relação a outros materiais. Suas propriedades são gap óptico largo (2,13 eV), alto número atômico ( $Z_{\text{Hg}} = 80$ ;  $Z_{\text{I}} = 53$ ) e alto coeficiente de absorção para comprimentos de onda da ordem de energia dos raios-X e  $\text{-}\gamma$ . Este, também, pode apresentar três fases quando sólido: fase vermelha (ou  $\alpha\text{-HgI}_2$ ), fase amarela (ou  $\beta\text{-HgI}_2$ ) e fase laranja. Cada uma destas fases é associada com diferentes estruturas cristalinas. O  $\alpha\text{-HgI}_2$  é tetragonal, o  $\text{HgI}_2$  laranja é também tetragonal, diferindo da fase vermelha somente na posição dos átomos de mercúrio, e  $\beta\text{-HgI}_2$  é ortorrômbico. Neste trabalho, estes materiais foram obtidos por duas técnicas: spray pyrolysis e evaporação de solvente. Nas duas técnicas os mais importantes parâmetros para a obtenção das diferentes estruturas são a temperatura e a taxa de evaporação do solvente. Através do método de spray pyrolysis foi possível obter filmes finos de  $\text{HgI}_2$  com duas estruturas diferentes, somente variando a temperatura do aquecedor de substratos e o solvente. Acima da temperatura de  $100^\circ\text{C}$  com o solvente água foi possível obter filmes amarelados de  $\text{HgI}_2$ . Por sua vez, a temperatura abaixo de  $100^\circ\text{C}$  com o solvente etanol foi possível obter filmes avermelhados. Com a técnica de evaporação de solvente foi possível obter cristais e filmes laterais variando somente a taxa de evaporação de solvente. Variaram-se as taxas de evaporação entre rápida ( $\sim 10\text{ml/h}$ ), média ( $\sim 0,5\text{ml/h}$ ), lenta ( $\sim 0,1\text{ml/h}$ ) e super-lenta ( $\sim 0,01\text{ml/h}$ ). Para a taxa de evaporação média e lenta foram obtidos filmes laterais. Já para a taxa super-lenta foi possível obter cristais. Outro ponto estudado foi a influência da luz no crescimento dos cristais: no escuro obteve-se cristais maiores que os submetidos a luz ambiente. Todos os filmes foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Já os cristais foram caracterizados por difração de raios-X, MEV e espalhamento Raman.

---

## Abstract

Recently, attention has been devoted to the study of mercuric iodide ( $\text{HgI}_2$ ) because this material is a strong candidate for the development of X- and  $\gamma$ -ray detectors. This material has an optical gap of 2,13 eV, high atomic number ( $Z_{\text{Hg}} = 80$ ;  $Z_{\text{I}} = 53$ ) and high absorption coefficient for radiation in the wavelength region of X- and  $\gamma$ -rays. When solid, three phases can be obtained: red (or  $\alpha$ - $\text{HgI}_2$ ), yellow (or  $\beta$ - $\text{HgI}_2$ ) and orange. Each of these phases has a different crystalline structure:  $\alpha$ - $\text{HgI}_2$  is tetragonal, as it is the orange-  $\text{HgI}_2$  (the difference is that for the last one the mercury atoms sits in different positions), while the  $\beta$ - $\text{HgI}_2$  is orthorhombic. In this work we obtained these materials using two different techniques: spray pyrolysis and solvent evaporation. For both of them the most important parameters are the deposition temperature and solvent evaporation rate. Thin films with two different structures were obtained by spray pyrolysis varying the substrate temperature and the solvent. Using water as solvent and deposition temperature above 100°C we obtained yellow  $\text{HgI}_2$ . When the temperature is reduced below that value and the solvent is ethanol, red films were obtained. For the solvent evaporation technique, lateral films and millimeter-sized crystals were obtained by varying the solvent evaporation rate. For ethanol as solvent we used four evaporation rates named as fast (~10ml/h), medium (~0,5ml/h), slow (~0,1ml/h) and super-slow (~0,01ml/h). For the medium and slow evaporation rates lateral films were obtained on the wall of the reservoir. For the super-slow evaporation rate crystals were obtained at the bottom of the reservoir. We observed that light has a tremendous influence on crystal growth: bigger crystals are obtained in the dark than under ambient light illumination. As characterization techniques we used: X-rays diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), and Raman Scattering.

---

# Índice:

<b>Resumo.....</b>	<b>i</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>ii</b>
<b>Índice.....</b>	<b>iii</b>
<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>v</b>
<b>Índice de Tabelas.....</b>	<b>x</b>
<b>Tabela de Símbolos.....</b>	<b>xi</b>
<b>Capítulo 1 – Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Objetivos.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Detectores de radiação.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 O iodeto de mercúrio.....</b>	<b>8</b>
<b>Capítulo 2 – Procedimento e Metodologia Experimental.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1 Métodos de deposição.....</b>	<b>11</b>
2.1.1 Spray pyrolysis.....	12
2.1.2 Método de evaporação de solvente.....	15
<b>2.2 Caracterização dos filmes e cristais.....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Difração de raios-X.....	18

---

2.2.2 Espalhamento Raman.....	23
2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	24
2.2.4 Espectroscopia de dispersão de energia (EDS).....	26
<b>Capítulo 3 – Resultados e Discussões.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Filmes depositados por spray pyrolysis.....</b>	<b>30</b>
3.1.1 Filmes depositados com soluções a base de água.....	31
3.1.2 Filmes depositados com soluções a base de etanol.....	39
<b>3.2 Cristais obtidos por evaporação de solvente.....</b>	<b>54</b>
3.2.1 Taxa de evaporação rápida.....	54
3.2.2 Taxa de evaporação média.....	58
3.2.3 Taxa de evaporação lenta.....	59
3.2.4 Taxa de evaporação super-lenta.....	63
3.3 A taxa de evaporação.....	69
<b>Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas Futuras.....</b>	<b>72</b>
<b>Referências.....</b>	<b>77</b>
<b>Anexo 1.....</b>	<b>81</b>

---

# Índice de Figuras:

<b>Figura 1.1</b> – a) Esquema da estrutura de bandas para um semicondutor e b) a estrutura de bandas calculada por D.E.Tuner e B.N. Harmon [16] para o $\text{HgI}_2$ em determinada região da zona de Brillouin, que é definida como o menor volume de uma célula primitiva na rede recíproca, deste cristal.....	5
<b>Figura 1.2</b> – Diagrama de fase para o $\text{HgI}_2$ [49].....	9
<b>Figura 1.3</b> – Representação da célula primitiva do $\alpha\text{-HgI}_2$ . Em a) observa-se a estrutura tetragonal em b) observa-se esferas brancas que representam regiões intersticiais entre os átomos de mercúrio (em preto) e iodo (hachurados) [16].....	10
<b>Figura 2.1</b> – Esquema do sistema de Spray Pyrolysis. A entrada de solvente e o pó de $\text{HgI}_2$ em solução é feita através de uma bureta ligada a este sistema. A entrada de $\text{N}_2$ é ligada a um tubo de nitrogênio. O spray é formado e cai sobre o aquecedor de substratos formando o filme fino.....	13
<b>Figura 2.2</b> – Foto do sistema de Spray Pyrolysis.....	14
<b>Figura 2.3</b> – Foto da formação hexagonal de espermacete fundido após a evaporação do solvente[51].....	15
<b>Figura 2.4</b> – Esquema do recipiente com solvente. Podemos considerar a formação de células de Bèrnard dentro do recipiente e gradiente de fluxo de evaporação na superfície do líquido.....	16
<b>Figura 2.5</b> – Difração de raios-X em um cristal.....	19

---

<b>Figura 2.6</b> – Esquema do equipamento de raios-X.....	21
<b>Figura 2.7</b> – Pico de interferência real.....	22
<b>Figura 2.8</b> – Esquema dos componentes de um MEV (apostila da UFSC confeccionada pela profa. Dra. Ana Maria Maliska).....	25
<b>Figura 3.1</b> – a) Difração de raios –X para o pó de HgI <sub>2</sub> usado nas deposições e b) foto do pó utilizado nas deposições.....	29
<b>Figura 3.2</b> – a) Difração de raios-X para filme depositado a 130°C durante 3 horas usando água como solvente. Observa-se em b) que este filme apresentou-se amarelado.....	31
<b>Figura 3.3</b> – Esquema exemplificando o efeito “espirro” para a formação do filme amarelo de HgI <sub>2</sub> .....	33
<b>Figura 3.4</b> – Difração de raios-X para filme depositado durante 2,5 h, usando água como solvente, a temperatura de 100°C.....	34
<b>Figura 3.5</b> – MEV para o filme depositado à temperatura de 100°C com solvente água.....	35
<b>Figura 3.6</b> – Espectro de EDS para o filme depositado a 100°C( cuva superior) e para o substrato de vidro (curva inferior).....	36
<b>Figura 3.7</b> – Difração de raios-X para filme depositado à temperatura de 100° C com água não aquecida para preparo de solução.....	38
<b>Figura 3.8</b> – Comparação dos espectros de raios-X para os três filmes com coloração amarela.....	38

---

<b>Figura 3.9</b> – Gráfico de difração para o filme depositado à temperatura de 40°C utilizando etanol, com solução insaturada ( $2 \times 10^{-3}$ mg/ml) e com tempo de deposição de 3,0h. b) A foto ao lado mostra um filme vermelho.....	40
<b>Figura 3.10</b> - Comparação entre os filmes obtidos à temperatura de 40°C variando-se o tempo de deposição.....	41
<b>Figura 3.11</b> - Filme depositado com tempo de 1 h a 50°C com solução saturada.....	42
<b>Figura 3.12</b> – a) Difrações de raios-X dos filmes de HgI <sub>2</sub> obtidos com água e etanol e comparados entre si e com o pó usado e em b) as fotos dos filmes obtidos.....	43
<b>Figura 3.13</b> – MEV para o filme depositado à temperatura de 50°C com solvente etanol.....	45
<b>Figura 3.14</b> – Espectro de EDS para o filme depositado a 50°C, utilizando etanol com solução saturada (31 mg/ml).....	46
<b>Figura 3.15</b> – Comparação entre filmes depositados à temperatura de 50°C com solução saturada (31mg/ml) e insaturada ( $2 \times 10^{-3}$ mg/ml) com etanol.....	47
<b>Figura 3.16</b> – Comparação entre filmes depositados à temperatura de 50°C com solução insaturada ( $2 \times 10^{-3}$ mg/ml) com tempos de deposição de 1h e 3h.....	48
<b>Figura 3.17</b> – Comparação entre os espectros de difração de raios-X de filmes depositados com solução insaturada ( $2 \times 10^{-3}$ mg/ml) com etanol à temperatura de 60°C.....	49
<b>Figura 3.18</b> – MEV para filmes depositados a 60°, solvente etanol(1,5h).....	50
<b>Figura 3.19</b> – MEV para filmes depositados a 60°, solvente etanol(3h).....	50

---

<b>Figura 3.20</b> – Comparação entre os espectros de difração de filmes depositados nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 75°C, por 3h usando solução insaturada( $2 \times 10^{-3}$ mg/ml) de etanol.....	52
<b>Figura 3.21</b> – Difração de raios –X para filme depositado à temperatura de 80°C com etanol como solvente.....	53
<b>Figura 3.22</b> – Estrutura lateral formada por evaporação rápida com solvente etanol. a) vista lateral e b) vista superior.....	56
<b>Figura 3.23</b> – Filme lateral formado no recipiente usando solvente acetona. a) foto tirada 2 dias após a evaporação, b) foto tirada 27 dias após a evaporação.....	57
<b>Figura 3.24</b> – Filme lateral formado por evaporação média usando etanol. a) vista lateral e b) vista superior.....	58
<b>Figura 3.25</b> – Filme lateral formado por solução de acetona com taxa de evaporação média.....	59
<b>Figura 3.26</b> – Fotos a) lateral e b) superior dos recipientes submetidos a evaporação lenta com solução de etanol.....	60
<b>Figura 3.27</b> – Difração de raios-X para 1 – cristais formados na parede lateral, 2 – cristais formados na base do recipiente comparado com 3-difração do pó.....	61
<b>Figura 3.28</b> - Recipientes variando a concentração de solução de a) $2,0 \times 10^{-3}$ g/ml, b) $9,0 \times 10^{-4}$ g/ml e c) $5,02 \times 10^{-4}$ g/ml para evaporação com solvente etanol.....	62

---

<b>Figura 3.29</b> – Filme lateral formado com solução de acetona em vista a) lateral e b) superior.....	63
<b>Figura 3.30</b> – Cristais obtidos pela evaporação super-lenta com etanol como solvente nas condições a) luz ambiente e b) escuro.....	64
<b>Figura 3.31</b> – MEV para os cristais obtidos na condição com iluminação ambiente....	65
<b>Figura 3.32</b> – MEV para os cristais obtidos na condição sem iluminação.....	66
<b>Figura 3.33</b> – Comparação entre difração de raios-X do cristal obtido com o pó e com nanopartículas de $\text{HgI}_2$ encontradas no artigo do M.Abdulkhadar e B.Thomas.[31].....	67
<b>Figura 3.34</b> – Espalhamento Raman para o cristal crescido no escuro através da taxa de evaporação super-lenta comparado com nanopartículas de $\text{HgI}_2$ encontradas no artigo do M.Abdulkhadar e B.Thomas.[31].....	68
<b>Figura 3.35</b> – Filmes laterais obtidos pela evaporação super-lenta com éter como solvente. a) foto lateral, b) foto superior.....	69
<b>Figura 3.36</b> – Esquema das formações cristalinas nos recipientes para as diferentes taxas de evaporação usadas.....	70

---

# Índice de Tabelas:

<b>Tabela 3.1</b> – Padrão de picos para o $\text{HgI}_2$ amarelo(JCPDS-ICDD 15-0034).....	32
<b>Tabela 3.2</b> – Comparação entre as áreas integradas dos picos principais para o espectro de raios-X da figura 3.12 para o pó usado, o filme amarelado e avermelhado.....	44

---

# Tabela de Símbolos

<b>d</b>	Quociente entre a distância entre os planos $d'$ e o número inteiro $n$ .
<b>d'</b>	Distância entre os planos dos cristais.
<b>d<sub>g</sub></b>	Tamanho dos grãos cristalinos (nm).
<b>D</b>	Largura a meia altura dos picos de difração.
<b>h</b>	Constante de Plank.
<b>m</b>	Número inteiro.
<b>n</b>	Número inteiro.
<b>T<sub>1</sub></b>	Temperatura superficial da região de líquido que se encontra na borda do recipiente.
<b>T<sub>2</sub></b>	Temperatura superficial da região de líquido que se encontra no centro do recipiente.
<b>ΔE<sub>m</sub></b>	Diferença de energia.
<b>λ</b>	Comprimento de onda.
<b>θ</b>	Ângulo de feixes incidentes em relação ao material.
<b>θ<sub>1</sub></b>	Ângulo com maior valor para um pico real de difração.
<b>θ<sub>2</sub></b>	Ângulo com menor valor para um pico real de difração.
<b>v<sub>e</sub></b>	Frequência da onda espalhada.
<b>v<sub>i</sub></b>	Frequência da onda incidente.

# Capítulo 1

## Introdução

**E**ste presente trabalho apresenta os resultados das pesquisas realizadas no período de março de 2003 a fevereiro de 2005, como trabalho de mestrado no programa de pós-graduação em Física Aplicada a Medicina e Biologia, sob orientação do professor doutor Marcelo Mulato. A pesquisa descrita a seguir foi realizada no laboratório de Biosensores e Materiais (Sensormat), sendo parte integrante deste grupo sob coordenação do professor acima citado. Este laboratório está localizado no Departamento de Física e Matemática (DFM), que é pertencente à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP-USP).

As pesquisas foram realizadas com colaboração parcial do Professor Doutor José Mauricio Rosolen e da pós-doutoranda Renata C.Z. Lofrano do Departamento de Química (DQ) desta mesma faculdade. A colaboração destes foi importante visto o fornecimento do sal com o qual foi realizado este trabalho e do sistema no qual foram crescidos os filmes, além, do auxílio em algumas medidas apresentadas a seguir. O Prof.

Mauricio Rosolen obteve este sal originalmente com Professora Doutora Anette Gorenstein do IFGW – UNICAMP.

O desenvolvimento deste trabalho decorreu de pesquisas bibliográficas, principalmente, para se ter conhecimento das características físicas e químicas do sal de iodeto de mercúrio ( $\text{HgI}_2$ ) utilizado. Juntamente com este estudo foram levantadas informações importantes sobre prevenção e cuidados com o manuseio deste, visto que se tratava de um sal a base de mercúrio. Tais informações são apresentadas no Anexo 1.

Com o levantamento bibliográfico necessário observou-se que o método que se pretendia aplicar para a deposição de filmes ainda não havia sido utilizado para este sal específico. O método de crescimento de filmes utilizado foi o método de spray pyrolysis, que já havia sido aplicado para deposição de outros materiais [1], tais como materiais cerâmicos (zircônio entre outros), e não menos importante filmes de iodeto de chumbo, para aplicações médicas, trabalho realizado pelo mestre e aluno de doutorado membro deste grupo, José Fernando Condeles como projeto de mestrado[2,3], que vem dando continuidade a este trabalho no doutorado. Outro sal que vem sendo estudado pela mesma técnica é o brometo de tálio, que se trata do projeto do outro aluno do grupo, Ernando Ferreira da Silva, como atividades do mestrado.

Além do estudo de filmes finos de iodeto de mercúrio, estudo de filmes laterais e cristais também foram realizados pelo método de evaporação de solvente (solvent evaporation).

Caracterizações estruturais, usando difração de raios-X e espalhamento Raman, além de microscopia eletrônica de varredura(MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS), foram realizadas para estudar os filmes e cristais.

### 1.1 Objetivos

Os principais objetivos foram os estudos dos sistemas de deposição utilizados para a obtenção de filmes e cristais e o comportamento estrutural do material diante destes métodos. Estes estudos preliminares são importantes em vista à utilização deste material como detector de radiação X e  $\gamma$ , para ser tanto aplicado na Radiografia Digital, Tomografia, Gamma-Câmeras, e outros métodos de diagnóstico que utilizam estas radiações.

O material utilizado é um semicondutor que já vem sendo aplicado como cristal (tipo *bulk*) em detectores de tais radiações, mas utilizando-se de métodos de deposição tais como evaporação térmica, *physical vapor transport*(PVT), **physical vapor deposition** (PVD) e evaporação de solvente [4-12]. O número de estudo de filmes finos para aplicações em detectores vem crescendo nas últimas décadas por conta da microeletrônica. Em vista disso, estudos de filmes finos de iodeto de mercúrio seriam interessantes do ponto de vista de um melhor entendimento das propriedades deste material para posterior confecção de sistemas de detecção a base destes filmes.

Outro ponto a se destacar foram os estudos realizados em cristais. Diversas formas de obtenção de cristais vêm sendo estudadas. Apesar disso, estas formas de crescimento de cristais tem um custo bastante elevado. Buscando meios baratos para a obtenção destes cristais, optou-se por estudar a técnica de evaporação de solvente, por se tratar de uma técnica barata, e o comportamento do  $\text{HgI}_2$  diante desta técnica de deposição também fez parte dos nossos objetivos.

Estes estudos vêm de encontro com a busca mundial de métodos de crescimento de materiais baratos e uma busca de dispositivos microeletrônicos extremamente pequenos.

### 1.2 Detectores de Radiação.

Os detectores de radiação partem do princípio básico de transferência de energia da radiação para o detector através da excitação ou ionização dos átomos ou moléculas presente na estrutura deste. Os detectores de radiação ionizante são importantes na área médica e se utilizam para esse fim de diversos efeitos físicos e químicos.

Os detectores devem possuir a capacidade de gerar um sinal que seria utilizado na detecção de determinada radiação e, conseqüentemente, energia. Sua sensibilidade depende da seção de choque das moléculas ou átomos que entrariam em contato com esta radiação, massa do corpo do detector (que é associada à seção de choque), ao ruído eletrônico produzido pelo detector e material de proteção do volume ativo. A radiação totalmente absorvida tem como resultado um sinal é que proporcional à radiação incidente. A eficiência total de um detector é dada pela razão do número de eventos detectados pelo número de eventos emitidos por uma fonte.

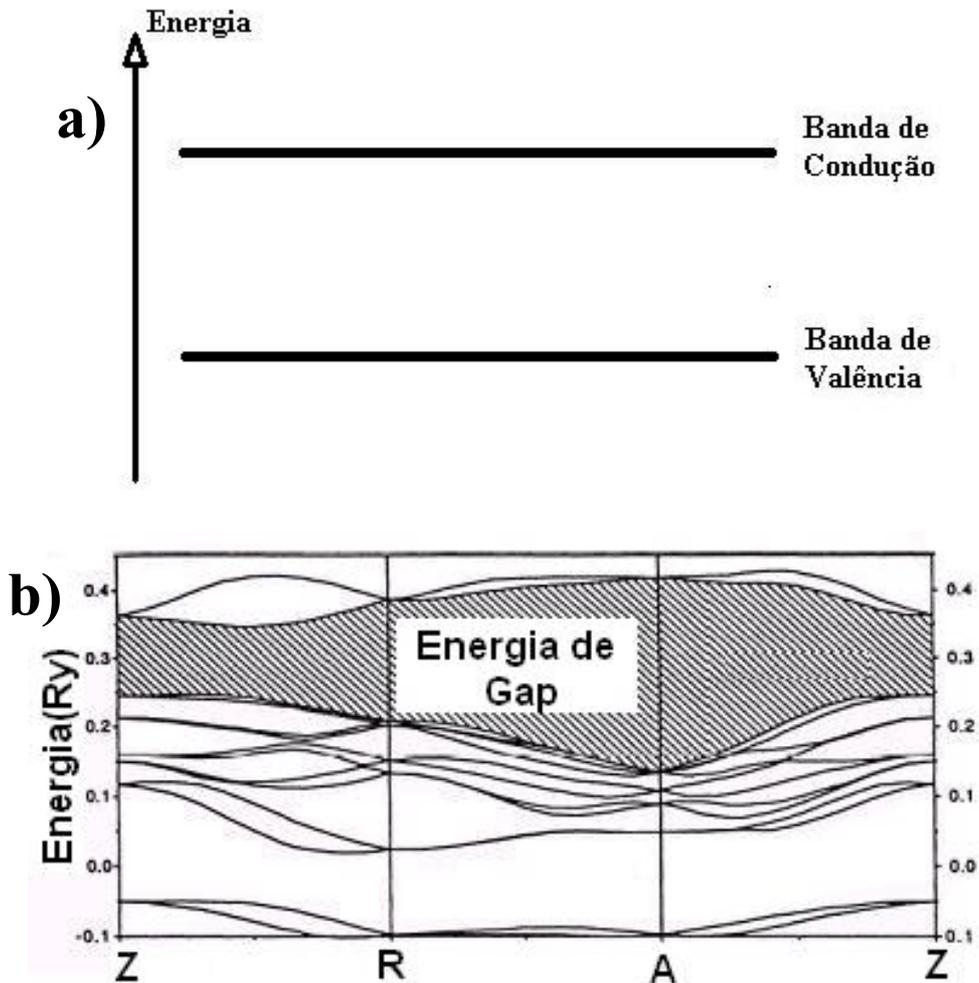
Os tipos de detectores encontrados no mercado atualmente são: detectores de gás, detectores de estado sólido e detectores cintiladores[13,15]. Os detectores de gás, também conhecidos como detectores de ionização de gases, tem o princípio de gerar íons dentro do gás, através do efeito fotoelétrico, e estes são detectados. Os detectores de estado sólido são basicamente formados por semicondutores e podem ser tanto diretos como indiretos, que serão posteriormente explicados. Os detectores cintiladores são materiais que são excitados quando colocados em contato com determinada radiação, e por sua vez, após algumas interações, geram uma radiação com energia menor que pode ser posteriormente detectada.

Neste trabalho será dada maior ênfase para os detectores de estado sólido, pelo material estudado tratar de um semicondutor. O princípio básico de funcionamento de um detector de radiação está além do que se espera da física clássica. Este somente tem fundamento no ponto de vista quântico.

Basicamente, o princípio de funcionamento está atrelado à estrutura do cristal a ser estudado. Quando mais regular é sua estrutura, tendendo a uma estrutura cristalina, melhor é a condução de elétrons no *bulk* deste cristal. Considerando uma estrutura periódica de um cristal semicondutor pode-se chegar à idéia de bandas de energia, que é o princípio básico dos detectores de radiação à base de semicondutores.

A teoria de bandas de energia é associada ao espaço recíproco, que é a rede cristalina que está ligada a parte do espaço de Fourier [14]. Neste caso uma rede cristalina apresenta dimensões de comprimento, enquanto que o espaço recíproco tem dimensões de comprimento<sup>-1</sup>. Nesta teoria considerando um cristal periódico nota-se que possíveis energias podem ser associadas aos elétrons. Os elétrons podem apresentar energias ligantes, que estão associadas às energias de ligação dos elétrons aos átomos, e energias excitadas, onde os elétrons estão livres no material e podem ser conduzidos eletricamente. Por se tratar de um cristal periódico, estas energias possíveis tomam dimensões de bandas de energias, que são regiões com possíveis energias dos elétrons. As bandas associadas aos elétrons ligantes são chamadas de banda de valência, e as bandas associadas aos elétrons excitados são chamadas bandas de condução. Nos metais estas bandas são próximas sendo assim mais fácil à condução eletrônica. Já os isolantes apresentam uma separação de energia entre estas bandas, chamada zona proibida ou gap do material. Estas zonas proibidas estão associadas a energias que os elétrons não podem assumir dentro de um determinado cristal. Portanto, em um cristal semicondutor totalmente periódico existe a presença de um gap de energia, mas por sua vez este é da

ordem de  $kT$ , sendo  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Este é tão pequeno que apenas a temperatura ambiente pode influenciar na condução eletrônica. A figura 1.1 apresenta um esquema das bandas de energia para um semiconductor, juntamente com a estrutura de bandas para o  $HgI_2$ .



**Figura 1.1** – a) Esquema da estrutura de bandas para um semiconductor e b) a estrutura de bandas calculada por D.E.Tuner e B.N. Harmon [16] para o  $HgI_2$  em determinada região da zona de Brillouin, que é definida como o menor volume de uma célula primitiva na rede recíproca, deste cristal. Observa-se que a energia é dada a partir da constante de Rydberg (Ry) que o qual 1 Ry equivale a aproximadamente 13,61 eV.

Para detectores de estado sólido, quando a radiação atinge o material, esta o excita, ou seja, um elétron da banda de valência ganha energia suficiente para se tornar livre no cristal e pode assim ser conduzido livremente no material, e detectado posteriormente. Como a energia associada a cada radiação é função do comprimento de

onda, e conseqüentemente, freqüência, o gap de energia do material deve ser menor ou da ordem da radiação a ser detectada. Se a radiação tiver alta freqüência, ou seja, comprimento de onda pequeno, o gap do material deve ser suficientemente grande ou gap largo para não ionizar o material e sim somente excitá-lo. Para energias da ordem dos raios-X ou  $\gamma$ , que apresentam uma alta freqüência, o material deve apresentar um gap largo (maior que 1,5 eV)[13] para poder detectá-las.

No mercado, até então, os semicondutores usados como detectores de radiação apresentam um gap estreito, tais como Si e Ge, que apresentam gap de energia da ordem de 1,14 e 0,67 eV à 27°C respectivamente[14]. Como este gap de energia é estreito, a radiação que este absorveria seria com freqüência baixa, tais como a radiação visível ou infravermelho. Uma das saídas para a detecção de radiações de altas energias seria associar a um semicondutor um material cintilador, como fósforo, que serviria como um intermediário na detecção. Neste caso, a radiação de alta energia entraria em contato com o cintilador, que absorveria esta, e após algumas interações, emitiria uma radiação com freqüência menor que poderia ser detectada com os semicondutores encontrados até então. Este processo é também chamado de método indireto de detecção, que atualmente é o detector de estado sólido encontrado no mercado[13,15].

Este detector apresenta uma perda de energia durante o intervalo entre a fonte e o semicondutor. Esta perda pode acarretar em problemas na detecção e, portanto, o que foi gerado anteriormente pela fonte não seria o detectado pelo material semicondutor. Neste caso o fóton de radiação gerada no cintilador pode sofrer espalhamento dentro deste cristal gerando assim uma informação falsa sobre determinada imagem. Por conta deste espalhamento a dose de radiação para se obter uma imagem com boa qualidade deve ser maior, e para o caso em medicina esta dose deve ter um valor mínimo dependendo da área a ser diagnosticada para não afetar o paciente.

Por conta disso, iniciou-se estudo em materiais que tivessem um gap de energia maior e uma alta seção de choque (alto valor de  $Z$ ), e que assim não seria necessário o uso de um intermediário cintilador entre o semicondutor e a fonte, não tendo assim perda de energia durante todo o processo. Neste caso também não seria notado o espalhamento de fótons e, portanto, a dose deveria ser suficiente para a formação da imagem sem prejudicar o paciente com uma dose de radiação elevada. Este método de detecção é chamado método direto e materiais com este potencial vêm sendo largamente estudados. Materiais estudados com este propósito atualmente são o iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$  - energia de gap de 2,55 eV)[17], iodeto de mercúrio ( $\text{HgI}_2$  - energia de gap de

aproximadamente 2,13eV)[4,18,19-22] e brometo de tálio (TlBr – energia de gap de aproximadamente 2,7 eV)[23], além de outros materiais como telureto de zinco-cádmio(CZT – energia de gap entre 1,5 e 2,2 eV) e telureto de cádmio (CdTe – energia de gap de 1,44 eV)[24]. Este trabalho tem como material estudado o iodeto de mercúrio, cujas propriedades serão descritas a seguir.

Os detectores de radiação ionizante vêm sendo aplicados como dosímetro e matriz de detectores em imagens médicas. Os dosímetros têm por finalidade, como o próprio nome diz, dosar a quantidade de radiação de um determinado equipamento com o objetivo de controle de qualidade.

Por sua vez, matriz de detectores de radiação com objetivos de produzir imagens médicas tem sido muito estudado nos últimos anos. Esta se trata de, como o próprio nome diz, uma matriz de detectores, onde cada detector seria um pixel (ou voxel), que seria a menor unidade de imagem. Este pixel teria a função de detectar a radiação que passasse por ele não tendo comunicação com o pixel vizinho. Neste caso teríamos uma matriz de detector perfeita. Se cada pixel detectasse uma radiação com energia diferente, ou seja, radiações atenuadas pela absorção destas por determinado objeto entre a fonte e o detector, seria possível através do processamento de um computador gerar uma imagem associada ao objeto. Neste caso, quanto mais elétrons fossem excitados em um pixel, este tenderia a uma determinada cor que poderia ser escura ou clara, dependendo do processamento desejado. Como padrão, comparado com filmes fotográficos, poderia ter coloração escura. Por sua vez, quando menos elétrons fossem detectados, este tenderia a outra determinada cor, que nos mesmos padrões poderia ser clara. A coloração detectada por estes pixels está associada somente ao processamento do computador. Este é o princípio da radiografia digital. Com esta tecnologia teríamos uma substituição das chapas fotográficas muito usadas atualmente por matrizes de detectores associadas ao computador, gerando assim imagens em tempo real. Neste caso o HgI<sub>2</sub>, bem como outros semicondutores de gap largo, tem um papel importante para este novo dispositivo.

No mercado atualmente já se encontram matrizes de detectores baseados neste princípio com semicondutores associados a cintiladores, mas ainda não existem estes dispositivos com materiais de gap largo. Esta é uma das motivações para o estudo de HgI<sub>2</sub>, bem como dos outros materiais, e estudos estruturais devem ser a base na obtenção destes materiais, já que estão associados à detecção da radiação nestes.

### 1.3 O iodeto de mercúrio.

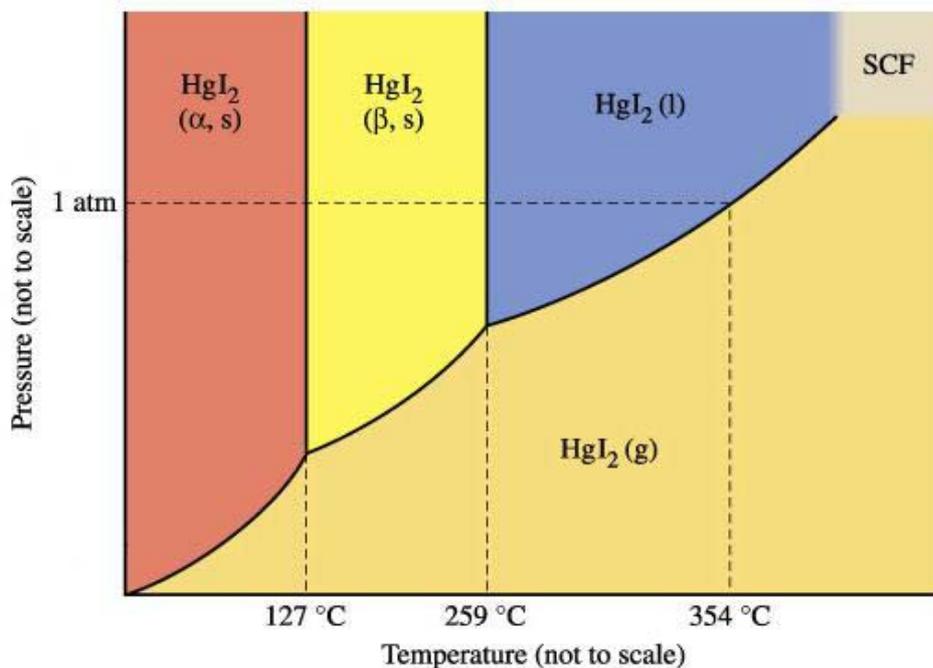
O iodeto de mercúrio, fórmula estrutural  $\text{HgI}_2$ , é um sal a base de mercúrio, sendo assim tóxico. Este teve sua primeira aplicação como emulsão de filmes fotográficos em 1903[25]. Mas com o passar dos anos suas propriedades físicas e químicas foram sendo melhor estudadas. Na década de 30 iniciaram-se estudos de suas propriedades fotocondutoras, sua foto-sensibilidade e propriedades semicondutoras principalmente na forma cristalina. Mas foi somente a partir da década de 70 que este material começou a ser um forte candidato para ser aplicado como detector de radiação ionizante. Nas últimas décadas inúmeros trabalhos vem apontando sua importância para detecção de radiação de alta energia, raios-X e  $\gamma$ , como dosímetros e em aplicações em imagem médicas [4,7-12,19-22,24,26-45].

O  $\text{HgI}_2$  apresenta um número atômico alto, aproximadamente igual a 186, que o torna um ótimo material para esta aplicação visto que apresenta uma seção de choque alta para detectar radiações de alta energia[18-22,27,30,41,46]. Além destas características, este material apresenta gap de energia largo (2,13 eV)[4,16,18-22,32,37,38,41,45,46] à temperatura ambiente.

Seus pontos de fusão e ebulição são considerados baixos em relação a outros sais, e são da ordem de  $259^\circ\text{C}$ ( $\sim 532\text{K}$ ) e  $354^\circ\text{C}$ ( $\sim 627\text{K}$ ) respectivamente[16,25,28,46-48]. Mas apesar destes baixos pontos de fusão e ebulição, ele apresenta quando sólido três fases[16,25,28,30,40,43,46-48], sendo diferenciadas por algumas características estruturais, de coloração e de obtenção dos filmes e cristais. Na figura 1.2 pode ser visto o diagrama de fase para este material. Uma das fases  $\text{HgI}_2$  é conhecida como  $\alpha\text{-HgI}_2$ , que apresenta coloração vermelha, é obtida abaixo da temperatura de transição, que é por volta de  $127^\circ\text{C}$ [4,16,25,28,46-48]. Sua estrutura é tetragonal e é o mais estável de todas as fases do  $\text{HgI}_2$ , e pode ser vista na figura 1.3.

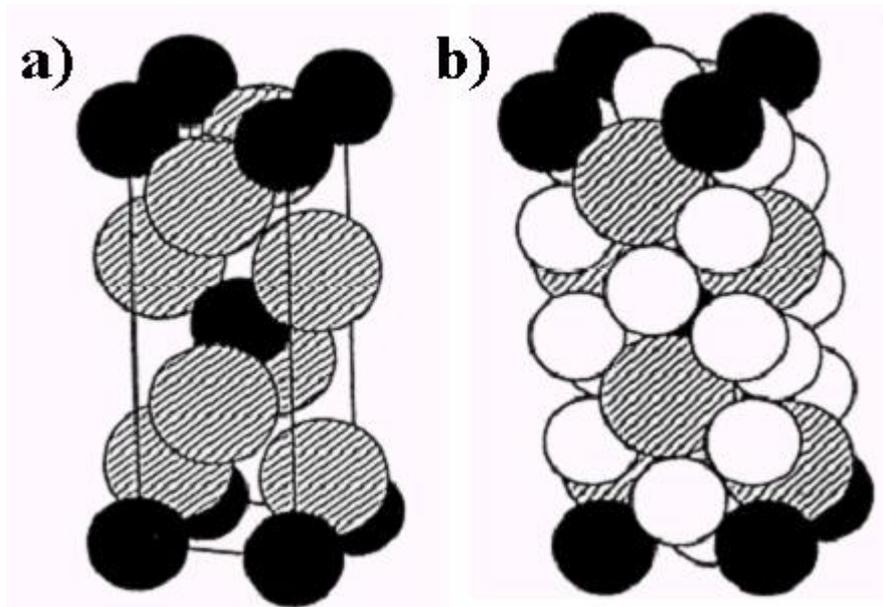
Outra fase conhecida é a  $\beta\text{-HgI}_2$ . Esta apresenta estrutura ortorrômbica, coloração amarela e pode ser obtida através de formas diferentes, que geram dois tipos distintos de polimorfismos característicos. Uma das formas mais conhecidas de obtenção é acima da temperatura de transição, ou seja, acima de  $127^\circ\text{C}$ , e esta é conhecida  $yellow^{HT}$ , HT para fase destrutiva de transição (“*destructive phase transition*”) que trata-se de uma transição de fase completa deste material, mas não totalmente estável. A outra forma é a metaestável, conhecida como  $yellow^M$ , que é obtida através de uma evaporação rápida de um solvente, que pode assim mesmo estar

abaixo da temperatura de transição[43]. A terceira fase conhecida deste material é a orange-HgI<sub>2</sub>. Esta apresenta uma coloração laranja, mas quanto à estrutura, esta é muito parecida com a α-HgI<sub>2</sub>, somente tendo diferenças nas posições dos átomos de mercúrio entre os átomos de iodo[40,43].



**Figura 1.2** – Diagrama de fase para o HgI<sub>2</sub> [49].

Neste trabalho aqui apresentado, os filmes e cristais HgI<sub>2</sub> foram crescidos por técnicas que se utilizam de soluções. Por conta disso, era necessário encontrar solvente ao qual este sal seria solúvel. Na literatura encontrou-se valores aproximados entre  $5 \times 10^{-2}$  mg/ml e  $6 \times 10^{-2}$  mg/ml para solubilidade deste sal em água [47,48], entre 18 mg/ml e 31mg/ml em etanol [47,48], 3,6 mg/ml em éter [47] e 22 mg/ml em acetona [47] a temperatura de 25°C.



**Figura 1.3** – Representação da célula primitiva do  $\alpha\text{-HgI}_2$ . Em a) observa-se a estrutura tetragonal em b) observa-se esferas brancas que representam regiões intersticiais ente os átomos de mercúrio (em preto) e iodo (hachurados) [16].

Utilizando-se de soluções preparadas com os solvente água, etanol, éter e acetona e se utilizando das técnicas de evaporação de solvente e *spray pyrolysis*, este material foi crescido em forma de filme e cristais e os resultados de caracterização destes são explanados a seguir.

# Capítulo 2

## Procedimento e Metodologia Experimental

Nesta parte vamos dar destaque especial às técnicas, métodos utilizados para deposição de filmes e crescimento de cristais, preparo das amostras e técnicas de caracterização utilizadas.

Utilizou-se para este trabalho o sal de iodeto de mercúrio( $\text{HgI}_2$ ) da Carlo Erba do Brasil S.A., com pureza de 99,9%. Os métodos de deposição, método de preparo das amostras e de caracterização são descritos neste capítulo.

### 2.1 Métodos de deposição.

Por se tratar de técnica barata e rápida para a obtenção de filmes e cristais, o método de deposição de filmes finos e crescimento de cristais usado foi o *spray*

*pyrolysis*. Já o método de evaporação de solvente foi usado devido a um comportamento interessante deste sal notado durante estudos com solventes e o  $\text{HgI}_2$ . Este último é consideravelmente barato, mas dependendo do que se quer obter com esta técnica, o tempo torna-se longo para o crescimento de cristais e outras estruturas. Na obtenção de cristais, por exemplo, este método pode demorar o tempo de 3 a 4 semanas para que todo o solvente evapore e se obtenham os cristais. A seguir são descritas as duas técnicas.

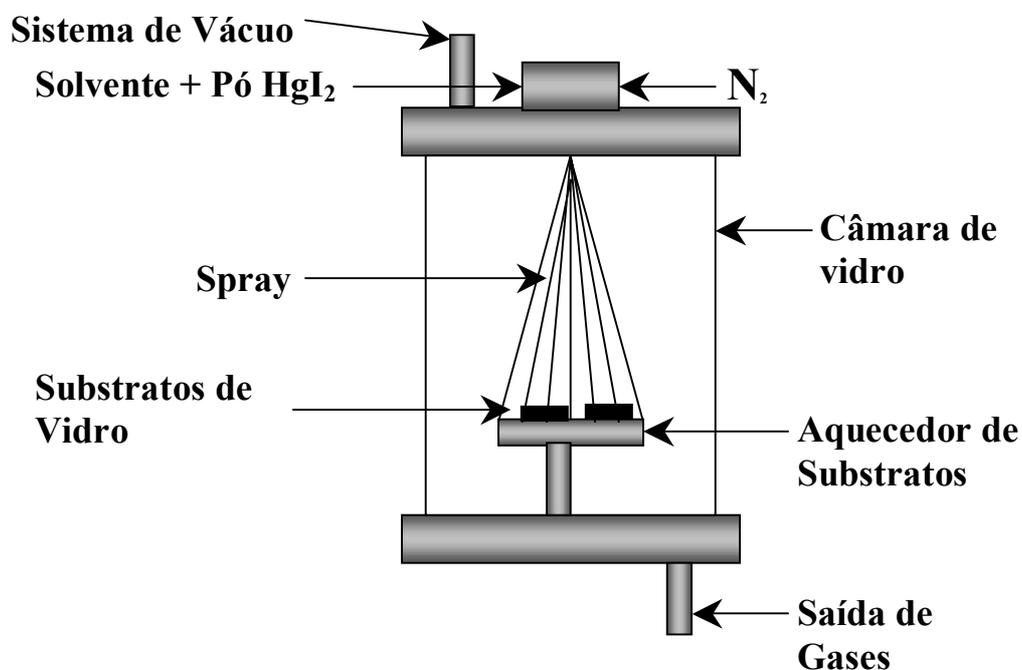
### 2.1.1 Spray pyrolysis.

Este foi inicialmente utilizado para deposição de filmes de  $\text{PbI}_2$ , em solução com água[2]. Por se tratar de um sistema razoavelmente simples e por ser mais econômico do que sistemas mais sofisticados como de “*sputtering*” e evaporação entre outros, optou-se por utilizar este método de deposição para estudar os filmes finos de  $\text{HgI}_2$  obtidos através da técnica de *spray pyrolysis*.

Este sistema utiliza um bico que forma um spray que é direcionado para uma placa aquecida. Com o auxílio de solventes e gases, usados como agentes formadores deste spray, e o sal de  $\text{HgI}_2$  diluído nestes solventes formando uma solução, é possível formar um filme fino sobre substratos na placa aquecedora. As figuras 2.1 e 2.2 trazem um esquema e a foto do sistema usado.

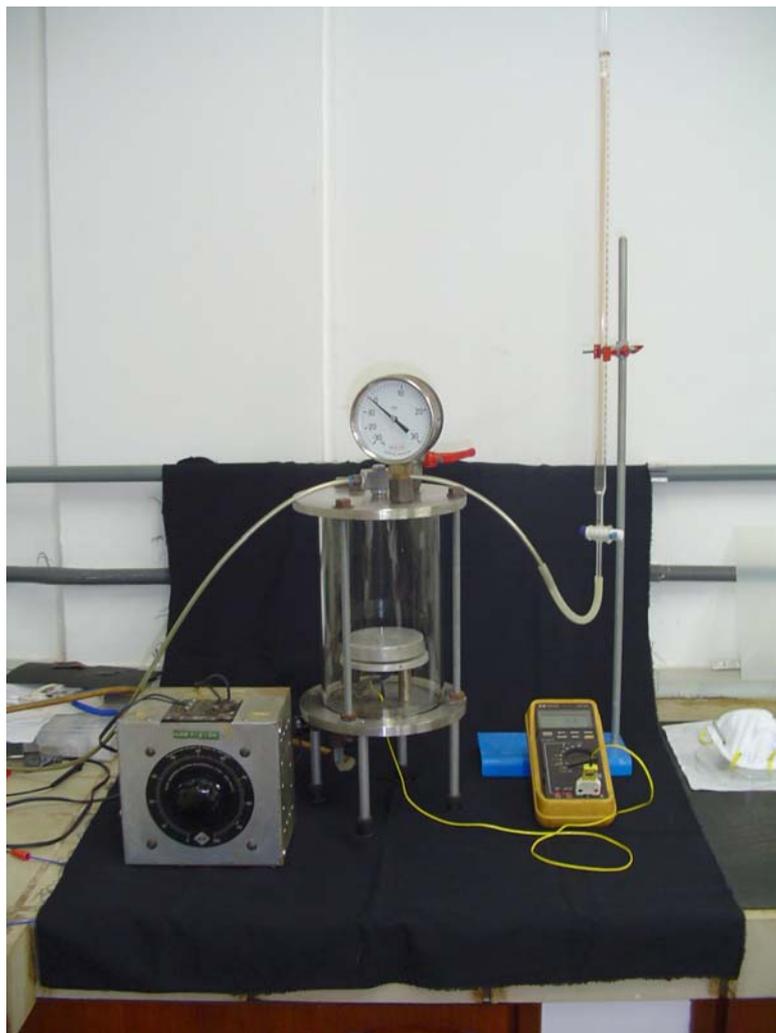
Na figura 2.1 é possível observar as entradas de vácuo, de solução e de gás. Primeiramente, antes de iniciar a deposição, faz-se vácuo apenas para fazer uma limpeza de gases dentro da câmara de deposição, assegurando uma certa pureza do filme. Depois de realizado vácuo e a limpeza do sistema, abria-se a saída de gás, deixando um gás inerte entrar no bico spray, criando uma atmosfera deste gás. O gás inerte usado foi o nitrogênio( $\text{N}_2$ ). Feita a atmosfera deste gás aos poucos se abria a saída de gases, liberando assim o excesso de  $\text{N}_2$  do sistema, criando-se um fluxo devido a pressão positiva dentro da câmara. Esta seria também a saída para o excesso de vapor do solvente evaporado. Esta saída é ligada a um reservatório que apresenta água no seu interior para evitar que dejetos indesejáveis do material sejam liberados na atmosfera. Feito tudo isso, abria-se a bureta, que faz parte do sistema, deixando passar um pouco de solução de  $\text{HgI}_2$  e do solvente desejado. A partir da solução e do gás, misturados no bico, forma-se um spray que cai diretamente sobre o aquecedor de substratos. Dentro da câmara de vidro, abaixo do bico spray, localiza-se uma chapa aquecedora (como mostra a figura 2.1) onde são colocados os substratos de vidro para crescimento dos filmes

finos. O controle da chapa aquecedora é feito através de um Variac, e com ele pode-se variar a tensão e assim a temperatura desejada para a deposição, a qual é monitorada com termopares.



**Figura 2.1** – Esquema do sistema de Spray Pyrolysis. A entrada de solvente e o pó de  $\text{HgI}_2$  em solução é feita através de uma bureta ligada a este sistema. A entrada de  $\text{N}_2$  é ligada a um tubo de nitrogênio. O spray é formado e cai sobre o aquecedor de substratos formando o filme fino.

Os substratos usados foram limpos com detergente, água destilada e deionizada, etanol P.A. e acetona. Primeiramente foram colocados na solução de água com detergente, e aqueceu-se em uma chapa de aquecimento até 5 min após a fervura da água. Após, limpou-se o excesso de solução de detergente dos substratos com água, colocando-os posteriormente no etanol P.A. e na acetona para assegurar a limpeza. Depois das soluções, estes substratos foram secos com um jato de  $\text{N}_2$  e guardados para uso.



*Figura 2.2 – Foto do sistema de Spray Pyrolysis.*

As soluções foram preparadas com água deionizada e destilada e etanol P.A. como solventes e como soluto,  $\text{HgI}_2$ . As soluções preparadas com água foram preparadas de duas formas, uma sendo no ponto de fervura e outra com água a temperatura ambiente, ambas com concentração de  $\text{HgI}_2$  saturada. A água, para as soluções no ponto de fervura, foi aquecida na chapa de aquecimento até fervura e depois misturada com o sal de  $\text{HgI}_2$ .

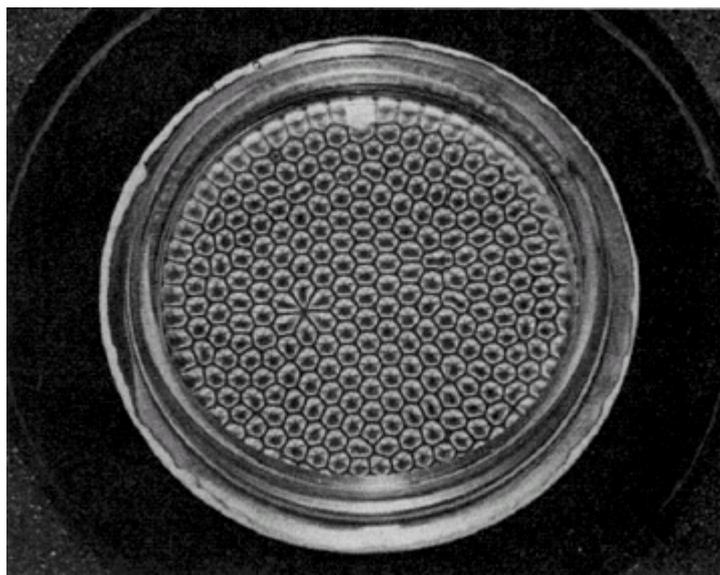
As soluções preparadas com etanol foram, também, preparadas de duas formas. Em uma misturou-se uma concentração de sal até o ponto de saturação do  $\text{HgI}_2$  em etanol (entre 18 e 31 mg/ml) e na outra se trabalhou com a concentração de aproximadamente  $2 \times 10^{-3}$  mg/ml. Ambas as soluções foram preparadas à temperatura ambiente.

Os primeiros filmes foram fabricados com soluções preparadas com água e os últimos foram preparados com soluções de etanol.

### 2.1.2 Método de evaporação de solvente.

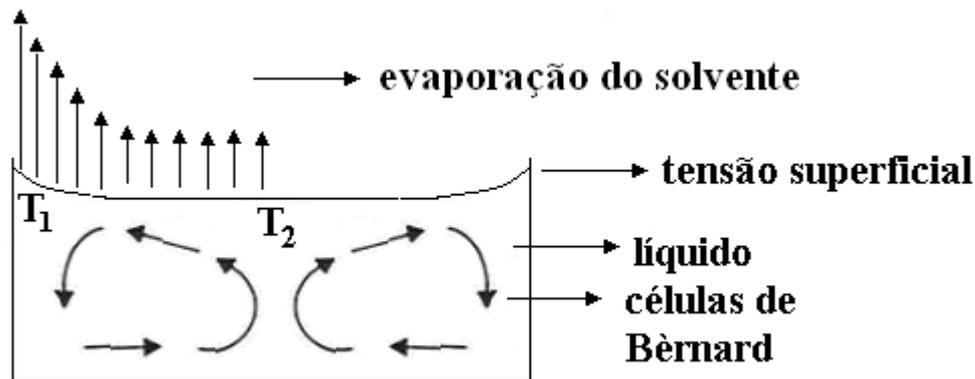
Este método foi utilizado por se observar algumas características interessantes no estudo do  $\text{HgI}_2$  em soluções com solventes voláteis. Foram obtidos por este método filmes laterais e cristais somente variando as condições de evaporação. A obtenção destes filmes laterais e cristais se dá devido a convecções que ocorrem dentro desta solução.

Estas convecções encontradas neste experimento são conhecidas como convecções de Bèrnard-Maragoni [50-53]. Os primeiros estudos realizados nesta área iniciaram-se com Bèrnard em 1900, que observou uma formação de filmes hexagonais por conta da evaporação do solvente do espermacete. Este é um líquido, encontrado na cabeça da baleias cachalotes (à base de ésteres e ácidos graxos), sendo usado para a produção de velas e cosméticos. Esta formação de filmes hexagonais levou seus estudos ao entendimento deste fenômeno, fazendo ele chegar à conclusão que haveria de existir linhas de convecção neste solvente, que levariam a esta formação. A estas linhas ele chamou de células de Bèrnard e este fenômeno também é conhecido como convecções celulares dentro do solvente. Na figura 2.3 observam-se os filmes hexagonais de espermacete após a evaporação do solvente.



*Figura 2.3 – Foto da formação hexagonal de espermacete fundido após a evaporação do solvente[51].*

Muitos modelos tentaram explicar o que poderia estar acontecendo dentro do líquido para a formação de células hexagonais. Um deles, e o mais adotado atualmente, é que o leva em consideração a tensão superficial induzida. Por conta da estrutura do líquido do espermacete, observa-se que este apresenta diversas variações na tensão superficial durante toda a superfície do líquido, que tornam possível a formação na figura 2.3. Neste caso tem-se que levar em consideração mais que duas células de convecção dentro do solvente. Partindo disso, podemos considerar um modelo mais simples para facilitar o entendimento deste. Através de um sistema onde se teria um líquido dentro de recipiente com uma tensão superficial, dada na figura 2.4, podemos estudar o comportamento deste diante da evaporação e tentar entender as formações obtidas através deste método de crescimento de cristais.



**Figura 2.4** – Esquema do recipiente com solvente. Podemos considerar a formação de células de Bénard dentro do recipiente e gradiente de fluxo de evaporação na superfície do líquido.

Na figura 2.4 observa-se um esquema de um solvente evaporando dentro de um recipiente. O líquido no recipiente apresenta uma tensão superficial variável. Nas bordas do recipiente observa-se setas maiores que representam um maior fluxo de evaporação, que vão diminuindo até o centro, formando um gradiente de fluxo. Por consequência da evaporação de líquidos, as superfícies sofrem um esfriamento devido à perda de massa [50]. Como esta evaporação é variável, na superfície do líquido é observado um gradiente de temperatura, sendo que as regiões da borda apresentariam maior temperatura que as regiões do centro ( $T_1 > T_2$ ). Este gradiente de temperatura superficial gera as células de Bénard, convergindo em uma convecção dentro do líquido, que é

ocasionada pela tensão superficial. Portanto, esta convecção é influenciada diretamente pela tensão superficial.

Este modelo explica as formações obtidas através do método de evaporação de solvente para as soluções de  $\text{HgI}_2$  e solventes voláteis. Para este método foram usados recipientes de vidro (como placas de petri, béquers e erlenmeyers) onde eram colocadas as soluções para evaporar. Também se utilizou papel filtro e filme de PVC para simular diferentes taxas de evaporação. Os solventes utilizados foram o etanol, a acetona e o éter, que como dito anteriormente, são voláteis e auxiliariam no crescimento dos cristais e filmes. As soluções usadas tinham concentração no limite de saturação para todos os solventes, mas somente para o etanol variou-se a concentração de  $\text{HgI}_2$  de  $2 \times 10^{-3}$  g/ml,  $9 \times 10^{-4}$  g/ml e  $5 \times 10^{-4}$  g/ml onde se estudou esta variação para uma taxa de evaporação específica.

Simularam-se quatro tipos diferentes de condições de taxas de evaporação para as soluções. Estas taxas foram denominadas rápida ( $\sim 10$  ml/h), média ( $\sim 0,5$  ml/h), lenta ( $\sim 0,1$  ml/h) e super-lenta ( $\sim 0,01$  ml/h) sendo os valores entre parênteses para o etanol. Para a acetona os valores das taxas foram  $\sim 40$  ml/h para rápida,  $\sim 1,4$  ml/h para média,  $\sim 1,2$  ml/h para a lenta e  $\sim 0,5$  ml/h para a super-lenta. Para o éter somente foi testada a taxa super-lenta tendo esta um valor de  $\sim 1,7$  ml/h. Somente para o etanol foi realizado um estudo mais detalhado, sendo para que para os demais solvente foi somente feito um estudo qualitativo.

As condições para a taxa de evaporação rápida ocorria quando se colocava o recipiente com solução para evaporar na capela, esta estando ligada, forçando a evaporação. Para a taxa média ocorria quando se colocava na mesma capela o recipiente com solução, mas, por sua vez, esta não estava ligada, assim evaporando à temperatura ambiente, e não forçando a evaporação. Já para a taxa de evaporação lenta colocou-se sobre este recipiente com solução papel filtro para diminuir esta taxa. Por fim, para a taxa de evaporação super-lenta cobriu-se o recipiente e a solução com o filme de PVC, diminuindo-se mais ainda a taxa de evaporação. Para esta última taxa variou-se também o ambiente onde ocorriam as evaporações: à presença luz ambiente ou no escuro. Para alguns recipientes utilizou-se um cilindro auxiliar no centro de algumas placas de petri.

Nos casos de evaporação média e lenta a formação cristalina na parede do vidro pode gerar um tipo de deposição lateral, que pode ser muito útil em diferentes tipos de substratos dependendo do resultado desejado. Por exemplo, este tipo de deposição pode facilitar em muitos casos quando se trabalha com substratos flexíveis ou de formatos

redondos ou ovais. Um filme de camada pequena pode ser facilmente depositado nestes substratos através deste método. Além disso, este método de deposição também seria muito útil para se depositar em substratos com cavidades laterais, conforme veremos no próximo capítulo.

### 2.2 Caracterização dos filmes e cristais.

Os filmes e cristais foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios-X, Espalhamento Raman, Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A seguir, apresentam-se as técnicas e parâmetros usados, entre outras informações sobre cada uma.

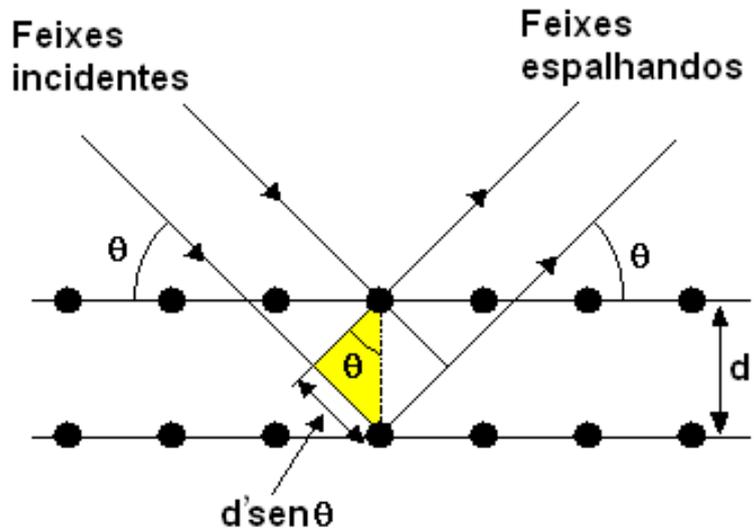
#### 2.2.1 Difração de raios-X.

Historicamente, desde a descoberta dos raios-X, estes vêm sendo largamente empregados em diversas áreas, com diversas aplicações. Uma das suas aplicações é o estudo de estruturas de cristais e filmes através da difração [54].

Em 1912, o físico alemão, von Laue (1879-1960) se deu conta desta possibilidade. Ele acreditava que se os cristais eram formados de estruturas regularmente espaçadas, ao incidir-se uma radiação com o comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas em cristais, seria possível difratar estas ondas eletromagnéticas e através desta difração se ter uma idéia das distâncias interatômicas. Esta radiação seria os raios-X, que apresenta faixa de comprimento de onda de aproximadamente 1nm a 0,1nm. Estes estudos, por sua vez, interessaram dois físicos ingleses, W.H. Bragg (1862-1942) e seu filho W.L. Bragg (1890-1971) que desenvolveram um método matemático mais simples que o usado por Laue, que veio a se tornar uma das equações mais importantes para este estudo.

A difração consiste numa propriedade das ondas, e está relacionada com a passagem desta por determinado obstáculo, como exemplo uma fenda, onde ocorre uma mudança na trajetória desta. Conseqüentemente esta onda apresentará uma mudança de fase decorrente desta mudança de trajetória.

Consideremos um cristal regular com seus planos cristalinos, dado na figura 2.5. Se incidirmos neste cristal dois feixes paralelos de raio-X monocromático, em um ângulo  $\theta$  em relação aos planos cristalinos do cristal, observa-se que estes feixes incidentes não terão o mesmo caminho final, sendo assim que a diferença de caminhos será dada por  $2 d \text{ sen } \theta$ .



*Figura 2.5 – Difração de raios-X em um cristal.*

Os feixes espalhados estariam em fase se a diferença  $2 d \text{ sen } \theta$  for igual a um número  $n$  inteiro de comprimento de ondas ( $\lambda$ ), ou seja:

$$n\lambda = 2d' \text{ sen } \theta \quad (\text{Eq.2.1})$$

Esta relação foi primeiramente obtida por W.L.Bragg e hoje é conhecida como lei de Bragg.

Na realidade a difração sempre deve ocorrer quando o comprimento de onda for da mesma ordem de magnitude das distâncias interatômicas. Por isso adota-se a seguinte aproximação para a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (\text{Eq.2.2})$$

Esta aproximação é possível visto que o  $\sin \theta$  é sempre menor de 1 e portanto a relação  $\frac{n\lambda}{2d'}$  tem que ser menor que 1 também. Por causa desta condição  $\lambda$  tem que ser menor que  $2d'$ , mas não muito menor, visto que os ângulo de difração seriam muito pequenos também, dificultando a medida. Por conveniência, portanto, adota-se  $d = \frac{d'}{n}$  pois pode-se considerar  $\lambda$  unitário e portanto uma reflexão de algumas ordens pode ser considerada uma de primeira ordem, real ou fictícia, espaçada a uma distância de  $1/n$ . A equação 2.2 será utilizada posteriormente para encontrar algumas relações que serão importantes para o cálculo do tamanho do grão cristalino.

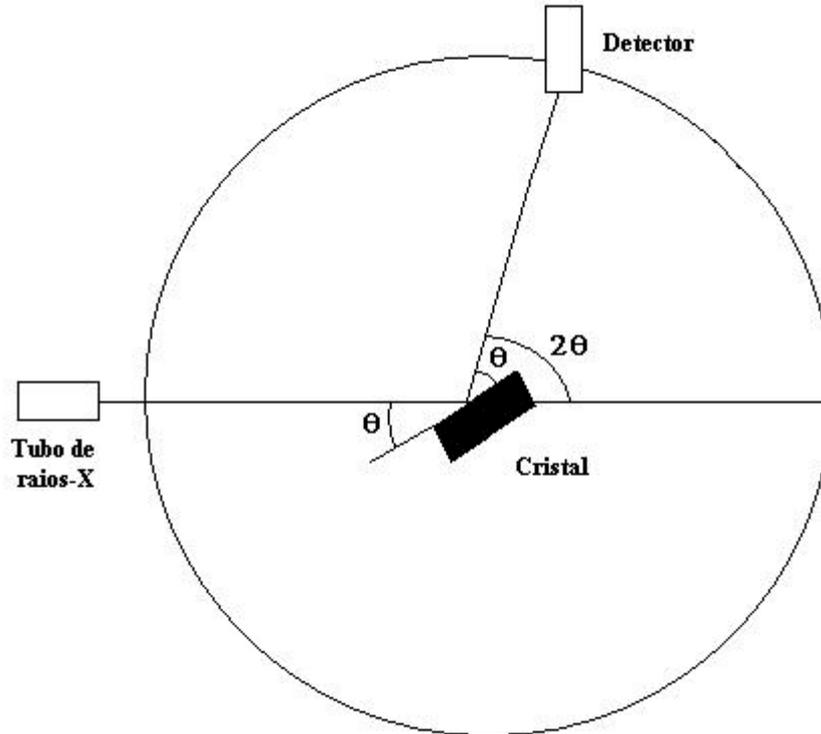
Experimentalmente, a lei de Bragg pode ser aplicada de duas formas. Pelo uso de um comprimento de onda  $\lambda$  conhecido e medindo  $\theta$ , e assim determina-se o espaçamento  $d$  de vários planos de cristais, ou seja, fazendo uma análise estrutural do cristal a ser estudado. Alternativamente pode-se conhecer o espaçamento  $d$  entre os cristais, medindo  $\theta$  e determinando o comprimento de onda da radiação usada, e isso é conhecido como espectroscopia de raios-X.

O equipamento usado nas medidas realizadas neste trabalho consistia em um difratômetro SIEMENS modelo D5005 (DFM-FFLCRP-USP – Laboratório de Cristalografia). Este apresenta um tubo de raios-X, onde os elétrons foram acelerados a um potencial de 40kV, usando corrente igual a 40mA. Através de filtros e colimadores, incide-se sobre uma amostra de cristal um feixe de raios-X monocromático com comprimento de onda igual a 1,5406 Å. Por fim os feixes difratados são coletados por um detector.

As ondas difratadas, por sua vez, sofrem interferência entre si, e onde estas interferências são construtivas, temos um pico no espectro de difração. Por outro lado quando estas ondas se interferem destrutivamente, não se observa no espectro de raios-X a presença de picos. Cada interferência construtiva, ou seja, cada pico no espectro de difração equivale a um plano do cristal.

O espectro de difração é dado pela intensidade dos raios-X em função de  $2\theta$ . Isso é verdade pois o ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento da onda equivalem a  $\theta$  cada um. Sendo assim,  $2\theta$  equivale ao ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento do feixe incidente. Para este equipamento a varredura foi de  $10^\circ$  a  $65^\circ$  em

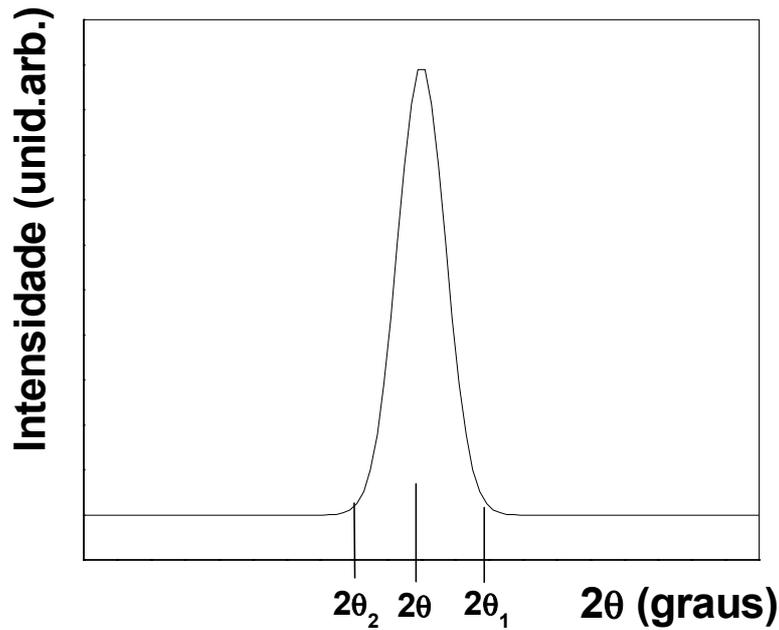
valores de  $2\theta$ , com passo de  $0,02^\circ$ . A figura 2.6 apresenta um esquema da medida com o tubo de raios-X, amostra (cristal) e detector.



*Figura 2.6 – Esquema do equipamento de raios-X.*

Até este ponto estamos levando em consideração feixes monocromáticos e paralelos ao cristal. Sabe-se que isso não é real, bem como a presença de um cristal totalmente perfeito. Do ponto de vista do cristal, este pode apresentar muitas imperfeições, bem como ligações pendentes e impurezas que variam as distâncias interatômicas. Por conta destas influências, as distâncias dos feixes variam normalmente e pode-se observar variação nas interferências, sendo que ao vermos um pico no padrão de intensidade observa-se que este apresenta uma largura  $D$  a meia altura, ao invés de um delta de Dirac como pico. Através destes problemas, pode-se, obter uma simples relação que leva em consideração a largura  $D$  e o ângulo do pico máximo para obter o valor do tamanho de pequenos grãos cristalinos na amostra.

Considerando um pico com uma determinada dispersão no valor de  $\theta$ , temos assim uma faixa de valores de  $\theta$  possível, como está apresentado na figura 2.7.



*Figura 2.7 – Pico de interferência real.*

Para estes dois ângulos diferentes temos dois caminhos diferentes, que por sua vez nos dão duas equações para a lei de Bragg dadas a seguir:

$$2d_g \text{ sen } \theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (\text{Eq.2.3})$$

$$2d_g \text{ sen } \theta_1 = (m - 1)\lambda \quad (\text{Eq.2.4})$$

Pela subtração das duas equações obtém-se a seguinte expressão:

$$d_g (\text{sen } \theta_1 - \text{sen } \theta_2) = \lambda \Rightarrow$$

$$2d_g \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (\text{Eq.2.5})$$

Fazendo as seguintes aproximações:

$$\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cong \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (\text{Eq.2.6})$$

$$D \cong 1/2(2\theta_1 - 2\theta_2) \cong \theta_1 - \theta_2 \quad (\text{Eq.2.7})$$

$$\theta_1 + \theta_2 \cong 2\theta \quad (\text{Eq.2.8})$$

podemos obter a seguinte expressão:

$$2d_g \left( \frac{D}{2} \right) \cos(\theta) = \lambda \quad (\text{Eq.2.9})$$

Ou seja:

$$d_g = \frac{\lambda}{D \cos(\theta)} \quad (\text{Eq.2.10})$$

Sendo mais exato dizer:

$$d_g = \frac{0,9\lambda}{D \cos(\theta)} \quad (\text{Eq.2.11})$$

que é conhecida como a fórmula de Scherrer que é usada para estimar o tamanho de grão cristalinos.

### 2.2.2 Espalhamento Raman

Outra técnica de caracterização que pode ser empregada para estudos estruturais de materiais é o espalhamento Raman. Esta técnica foi empregada para estudos dos cristais obtidos por evaporação de solvente.

Para o melhor entendimento desta técnica deve-se levar em consideração o efeito Raman[55,56]. Este efeito foi descoberto em 1928 por C. V. Raman e foi descrito teoricamente antes da sua descoberta por Smekal [55]. Basicamente trata-se da irradiação de uma amostra a ser estudada com uma fonte intensa monocromática de radiação no espectro visível, no caso é usado a radiação de um LASER. Esta radiação deve ter frequência mais alta que as frequências vibracionais da amostra a ser analisada. A radiação espalhada pela amostra é analisada pelo espectrofotômetro Raman. Essas medidas foram gentilmente realizadas pela Profª. Vólia Lemos Crivellenti.

Diferentemente do espalhamento Rayleigh, que trata-se de uma colisão elástica entre o fóton incidente e a amostra, o espalhamento Raman é uma colisão inelástica, onde se tem como resultado uma energia vibracional ou rotacional, gerando assim uma diferença de energia  $\Delta E_m$ . Esta diferença é dada por:

$$\Delta E_m = h\nu_i - h\nu_e \quad (\text{Eq.2.12})$$

onde  $\nu_i$  é a frequência da onda incidente e  $\nu_e$  é a frequência da onda espalhada.

Quando  $\Delta E_m$  é positivo,  $\nu_e$  é menor que  $\nu_i$  dando assim um aumento para as linhas de Stokes. Esta terminologia surge das regras de Stokes da fluorescência, que declara que a radiação fluorescente sempre ocorre à mais baixa frequência que a radiação excitante. Neste caso a radiação interage com a amostra, excitando e fazendo a amostra vibrar. Por sua vez, se ocorre perda de energia,  $\Delta E_m$  é negativo,  $\nu_e$  é maior que  $\nu_i$ , dando assim um aumento nas linhas anti-Stokes no espectro Raman. Neste caso a amostra apresenta uma vibração e quando se incide uma determinada radiação esta excitação da amostra faz com que o cristal ceda energia para a onda, fazendo esta aumentar sua frequência.

Fazendo uma análise comparativa com as diferentes formas de interação da radiação com a amostra, pode-se chegar às seguintes conclusões. A absorção de infravermelho trata-se de uma interação na qual a amostra é submetida a uma radiação com uma frequência da ordem dos modos da frequência de vibração do cristal. Por isso a amostra é excitada a um nível de energia maior que o anterior. Já quando se trabalha com espalhamento Rayleigh e Raman, esta radiação deve ter um valor muito maior de frequência que a frequência vibracional do cristal.

No espalhamento Rayleigh, a frequência da onda incidente é a mesma da onda espalhada. Neste caso a onda é somente espalhada, ou seja, a radiação interage com a amostra, excitando-a um nível de energia maior, e após esta interação o cristal volta ao nível de energia anterior, diferentemente do Raman.

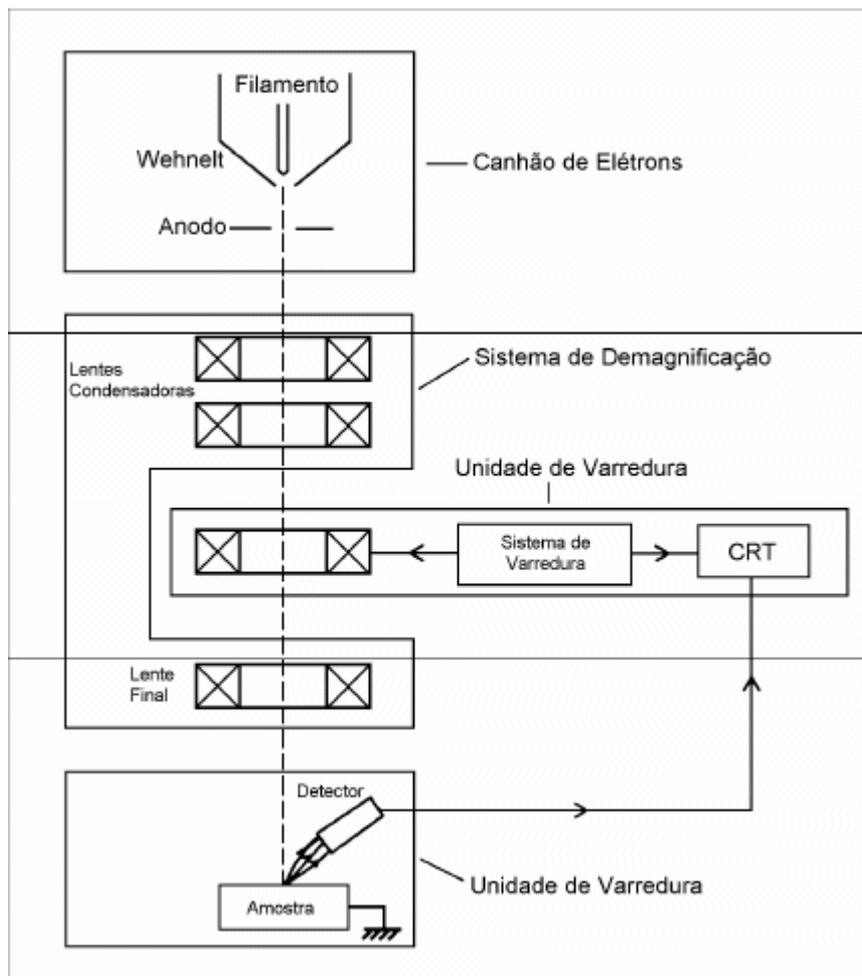
### 2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Esta técnica é uma técnica muito versátil, usada rotineiramente para análise micro-estrutural de materiais sólidos. Apesar das complexidades dos mecanismos de obtenção de imagens, os resultados são imagens de fácil interpretação[57-58].

## Capítulo 2 – Procedimento e Metodologia Experimental

Apesar do seu aumento máximo ser maior que o microscópio óptico (MO) e menor que o microscópio eletrônico de transmissão (MET), sua vantagem é que apresenta uma alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm e facilidade no preparo das amostras em relação ao MET. Outra vantagem está que junto à esta análise, pode-se fazer uma microanálise química das amostras a serem estudadas.

Historicamente, a descoberta do MEV aconteceu com o trabalho de M. Knoll (1935) que descreveu a sua concepção. O primeiro microscópio eletrônico foi construído em 1942 para observação de amostras espessas, nos laboratórios RCA, no entanto sua resolução era extremamente baixa. Com melhorias no equipamento tornou-se possível uma maior resolução, chegando aos equipamentos hoje usados. O MEV, conforme se pode observar na figura 2.8 consiste basicamente na coluna opto-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.



**Figura 2.8** – Esquema dos componentes de um MEV (apostila da UFSC confeccionada pela profa. Dra. Ana Maria Maliska).

Os Microscópios usados nas amostras foram o microscópio HRTEM - JEM 3010 URP (Laboratório Nacional de Luz Síncoton - LNLS) de alta resolução e o microscópio do Instituto de Química, da USP–São Carlos. Contamos para essas medidas com a ajuda das Doutoras Renata C.Z. Lofrano e Mariselma Ferreira respectivamente.

### 2.2.4 Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

Esta técnica é um importante instrumento para análise química de materiais orgânicos e inorgânicos[58]. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra quando se tem a interação com o feixe eletrônico é possível determinar a composição de regiões com até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1 e 2% dos elementos presentes na amostra.

A detecção de raios-X emitidos pela amostra pode tanto ser realizada por energia (EDS) como por comprimento de onda (WDS), sendo que a mais usada é o EDS devido a rapidez dos seus detectores e a precisão dos seus resultados. A técnica usada para esta medida foi a EDS.

Historicamente, este fenômeno foi primeiramente observado por Moseley em 1913, que observou que a frequência de emissão de raios-X característico é função do número atômico dos elementos presente em determinada amostra. Esta descoberta originou a técnica de análise espectroquímica, na qual os elementos presentes numa amostra podiam ser identificados através do espectro de raios-X emitido pela amostra. No entanto a área a ser analisada seria muito grande ( $>1\text{mm}^2$ ). Por isso, surgiu a idéia de incidir sobre a amostra feixes de elétrons para excitar uma pequena área (diâmetro  $\sim 1\mu\text{m}$ ) e que incluía o uso do microscópio óptico para focalização. Mas foi somente em 1949 que R. Castaing, sob supervisão de Guinier, descreveu e construiu um aparelho chamado microssonda eletrônica. Durante o decorrer dos anos este equipamento foi sendo modificado, até o desenvolvimento de espectrômetros de energia dispersiva usando detectores de Si, o qual revolucionou esta técnica e hoje em dia são encontrados junto a equipamentos de MEV.

Durante uma interação inelástica de feixe de elétrons com uma amostra, os raios-X podem ser gerados de duas formas: por Bremsstrahlung gerando raios-X contínuos e pela ionização de camadas internas de átomos gerando raios-X

## Capítulo 2 – Procedimento e Metodologia Experimental

---

característicos. Estas radiações dão origem a dois diferentes componentes do espectro de raios-X: um componente característico, que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e o componente contínuo, não específico e que forma o background.

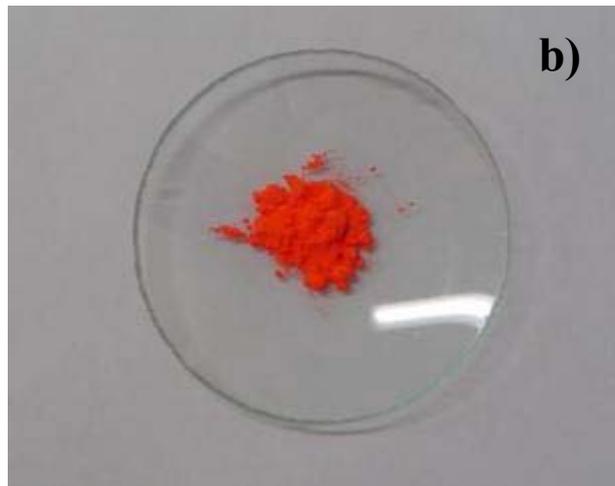
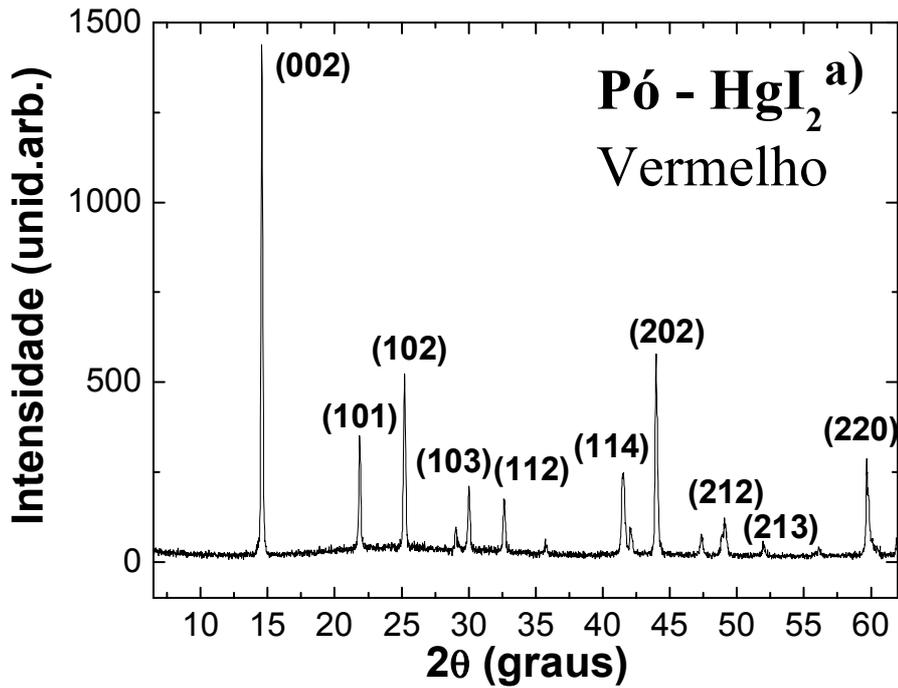
O equipamento de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X usado foi Noram Voyager, com detector a base de Si(Li) de 30 mm<sup>2</sup>, resolução em energia de 143 eV, Janela ultra-fina de Norvar (LNLS).

# Capítulo 3

## Resultados e Discussões.

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as duas técnicas utilizadas, com subsequente discussão destes. Para filmes foram feitos estudos estruturais, através de difração de raios-X, composicionais, através de EDS, e superficiais, através da técnica de MEV. Para os cristais, foram feitos estudos estruturais, através das técnicas de difração de raios-X e espalhamento Raman, e superficiais, através de MEV. Fotos dos filmes e cristais são também apresentadas.

Os filmes e cristais foram obtidos através do pó inicial de  $\alpha$ -HgI<sub>2</sub>, que foi importante para o preparo das soluções. Obteve-se para este pó o seguinte espectro de difração de raios-X apresentado na figura 3.1 a). O padrão de picos na literatura para o HgI<sub>2</sub> (JCPDS-ICDD 21-1157) tem correspondência para o pó utilizado, sendo que este apresenta os planos apresentados na figura 3.1 a).



*Figura 3.1 – a) Difração de raios  $X$  para o pó de HgI<sub>2</sub> usado nas deposições e b) foto do pó utilizado nas deposições.*

Com este pó foram realizados estudos para um melhor entendimento do comportamento deste quanto à solubilidade e transição de fase.

A princípio, um dos estudos realizados foi o aquecimento deste sal sobre uma chapa aquecedora acima da temperatura de transição de fase, onde foi observada a transição vermelho-amarelo a temperatura acima de 130°C. Após o esfriamento desta placa abaixo da transição de fase, o sal teve outra transição voltando a estrutura vermelha anterior. Isto é esperado, visto que cristais de HgI<sub>2</sub> amarelos são instáveis e em poucos minutos tendem a estrutura vermelha[40,43].

Continuando o estudo deste sal perante a temperatura, agora se variou esta acima do valor de 200°C, nas mesmas condições do experimento anterior. Neste caso o sal também sofreu transição de fase acima da temperatura de 130°C, mas a partir da temperatura de 200°C, o sal sublimou por completo. Esta característica observada para este sal não tem comparação com o diagrama de fase do HgI<sub>2</sub>, mostrado na figura 1.2. Este diagrama somente ilustra as temperaturas de transição e como não está em escala, não podemos inferir nada na comparação desta característica com a literatura. Tentamos procurar o diagrama referente a este material em diversos *handbooks* de constantes físicas e químicas, sendo esta busca infrutífera. A princípio o diagrama da figura 1.2 é apenas ilustrativo da transição de fase do HgI<sub>2</sub>.

Estes dois estudos foram importantes do ponto de vista que se teria uma faixa de temperatura possível para se trabalhar, sem que este sal, que é altamente tóxico, contaminasse o ambiente e os pesquisadores. Sabe-se que quando algo está no estado gasoso é muito mais facilmente espalhando pelo ambiente e absorvido por organismos. No Anexo 1 se apresentam as propriedades tóxicas deste material, bem como cuidados e primeiros socorros para o caso de contaminações.

Outro estudo realizado foi em relação à solubilidade deste sal em diversos solventes, já que as duas técnicas se utilizam de soluções do sal a ser depositado. As solubilidades apresentadas no capítulo 1 são aplicadas para o sal utilizado, apesar da temperatura do ambiente variar de 25 a 35°C aproximadamente.

Estes estudos foram importantes no ponto de vista que foi possível utilizar as duas técnicas de deposição e obter resultados interessantes para este sal. Nos próximos tópicos deste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para cada técnica.

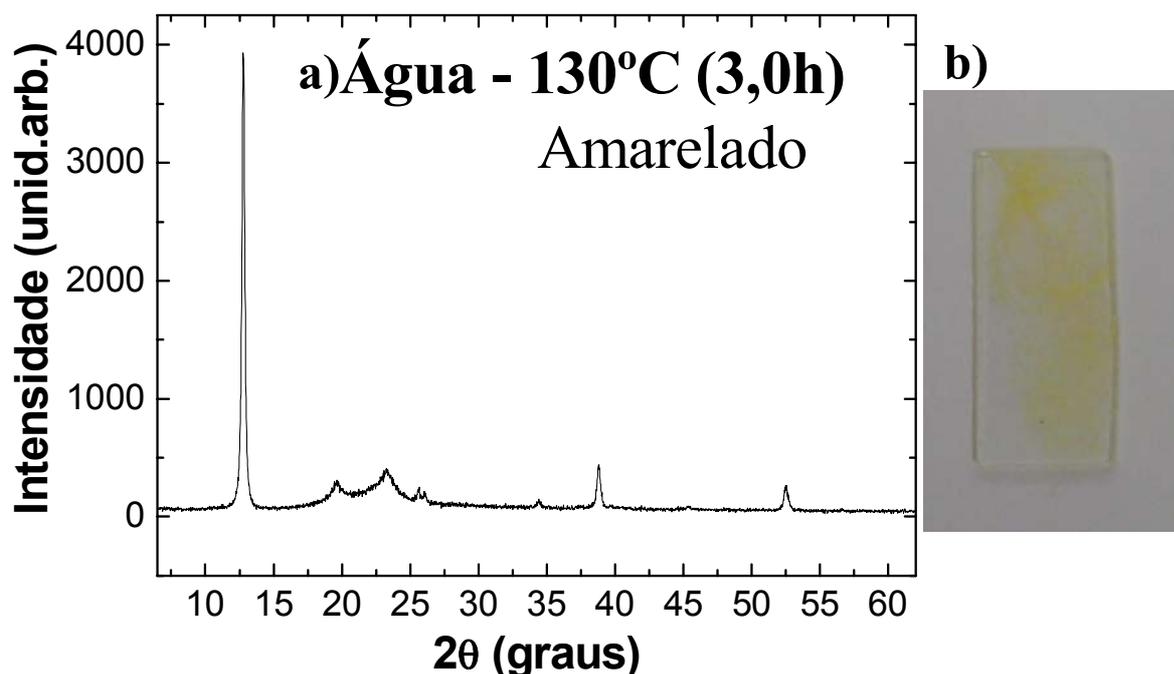
### **3.1 Filmes depositados por *spray pyrolysis*.**

A obtenção de filmes finos é bastante interessante para a eletrônica atual. Muitos dispositivos eletrônicos são feitos à base de filmes finos de materiais semicondutores, metais e isolantes. O interesse na obtenção de filmes finos pela técnica de *spray pyrolysis* está em que esta técnica é particularmente simples e barata quando comparada a outras, tais como evaporação ou *sputtering*.

Para a obtenção de filmes finos por esta técnica levou-se em consideração a temperatura e diferentes solventes. Deu-se mais ênfase para a obtenção de filmes finos de coloração avermelhada devido a sua estrutura auxiliar no transporte elétrico neste material. A variação de temperatura e uso de diferentes solventes influenciam nas estruturas dos filmes finos obtidos, e estes resultados serão apresentados variando o solvente utilizado. Primeiramente será apresentado o resultado para soluções à base de água e posteriormente para soluções à base de etanol.

### 3.1.1 Filmes depositados com soluções a base de água.

Estes foram os primeiros filmes obtidos pela técnica de spray pyrolysis. Neste estudo utilizou-se água deionizada e destilada como solvente. A figura 3.2 apresenta o espectro de difração de raios-X para um filme obtido a temperatura de 130°C.



*Figura 3.2 – a) Difração de raios-X para filme depositado a 130°C durante 3 horas usando água como solvente. Observa-se em b) que este filme apresentou-se amarelado.*

Nesta deposição, a solução foi preparada com 200 ml de água aquecida a ponto de fervura para uma melhor diluição do sal. Trabalhou-se com uma concentração no

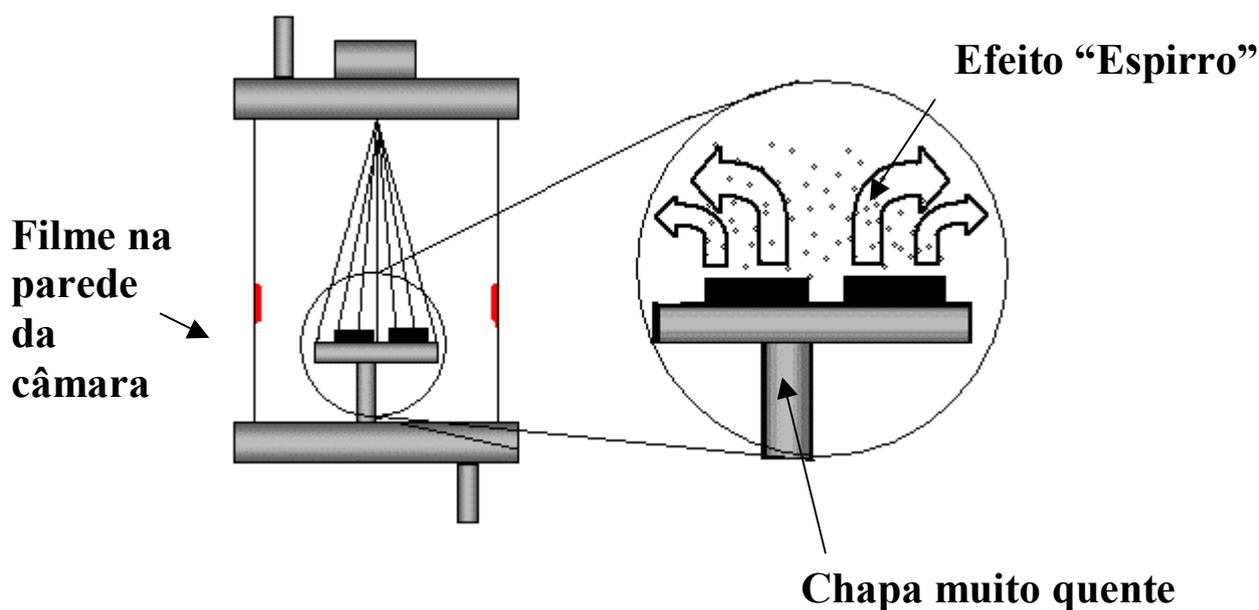
limite de saturação (entre  $5 \times 10^{-2}$  e  $6 \times 10^{-2}$  mg/ml) para a água a 25°C. O tempo de deposição foi 3 h com um fluxo de nitrogênio de 8 l/min.

Para este filme observa-se uma coloração amarelada e percebe-se esta diferença no seu espectro de raios-X. A presença de picos no espectro que não estão presentes no espectro do pó de  $\alpha$ -HgI<sub>2</sub> e o deslocamento do pico principal para valores menores de  $\theta$ , nos dá a idéia de uma mudança estrutural do filme em relação ao pó. Os picos em  $2\theta$  iguais a 19,94° e 23,77° não estão presentes no espectro padrão do pó, mas, por sua vez, alguns são encontrados no padrão referente ao HgI<sub>2</sub> amarelo ou  $\beta$ -HgI<sub>2</sub>. O mesmo ocorre com o pico principal deslocado em  $2\theta=12,78^\circ$ , que pode ser encontrado neste mesmo padrão (valor aproximado de 12,39). Estes picos encontrados são referentes ao padrão JCPDS-ICDD 15-0034 que apresenta os valores de intensidade e  $2\theta$  apresentados na tabela 3.1 a seguir. Neste padrão não são identificados os planos hkl para este cristal, mas, por sua vez, este apresenta as informações necessárias referentes ao HgI<sub>2</sub> amarelo. Somente os pequenos picos em  $2\theta$  igual 34,36 e 38,78 não são encontrados neste padrão, sendo provavelmente picos referentes a impurezas presentes no filme. Estas impurezas podem ser decorrentes de diversas situações, desde a limpeza realizada na câmara até a limpeza dos substratos e câmara. Portanto, não podemos inferir nos agravantes destas impurezas presentes no filme. De um modo geral, conclui-se que para este filme observa-se uma transição da fase vermelha para a amarela do HgI<sub>2</sub>. Esta transição é encontrada na literatura e este material é conhecido como yellow<sup>HT</sup> [43], que é decorrente da alta temperatura.

**Tabela 3.1** – Padrão de picos para o HgI<sub>2</sub> amarelo(JCPDS-ICDD 15-0034)

$2\theta$	Intensidade
12,387	100
19,936	60
23,772	80
25,354	100
31,362	80
46,284	60
53,547	40

O que se imaginaria após a obtenção deste filme seria que ele sofreria uma transição de fase de volta a estrutura vermelha, como notado no pó. Isto não é observado e o filme permaneceu e permanece amarelo. A explicação para este fenômeno seria que quando as gotículas de água atingem a placa aquecedora, o choque térmico é muito forte, o sal acaba por armazenar energia e por sua vez, tender a permanecer na fase amarela. Além disso, a temperatura é mantida por algumas horas fazendo uma espécie de “cozimento” do filme, que auxilia na manutenção deste armazenamento de energia. Isto é comprovado pois a esta temperatura observa-se a formação de um filme fino na parede da câmara com características vermelhas. A parede da câmara está a temperatura ambiente, já que não tem comunicação entre a chapa aquecedora e esta. O que acreditamos que ocorre é que um choque térmico entre a chapa e as gotículas de solvente podem provocar uma espécie de efeito de “espirro”, que leva o material a ser depositado sobre o substrato à parede da câmara. Como se observa que a temperatura ambiente o filme torna-se vermelho (na parede da câmara), a temperatura pode ser responsável pelo efeito de manter o filme na estrutura amarela. O esquema mostrado na figura 3.3 exemplifica efeito “espirro”.

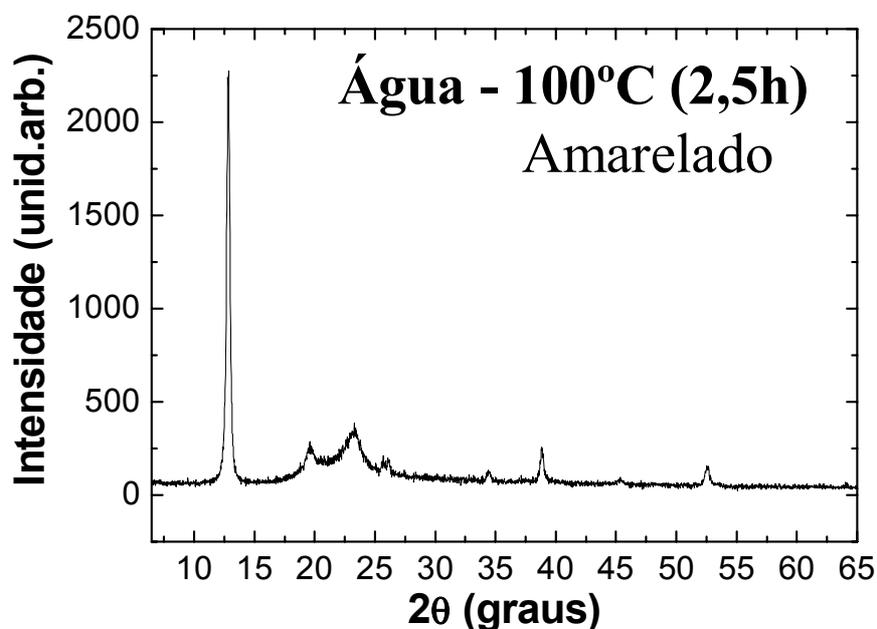


*Figura 3.3 – Esquema exemplificando o efeito “espirro” para a formação do filme amarelo de  $HgI_2$ .*

O mesmo continuou sendo observado para outros filmes depositados com água e acima da temperatura de 100°C.

A deposição seguinte foi à temperatura de 100°C nas mesmas condições de concentração e volume de solução do filme obtido anteriormente, tendo como mudança somente o fluxo de N<sub>2</sub> na câmara (passou a ser de 6 l/min) e o tempo de deposição (2h 30min). Na figura 3.4 é possível ver o espectro de raios-X para este filme.

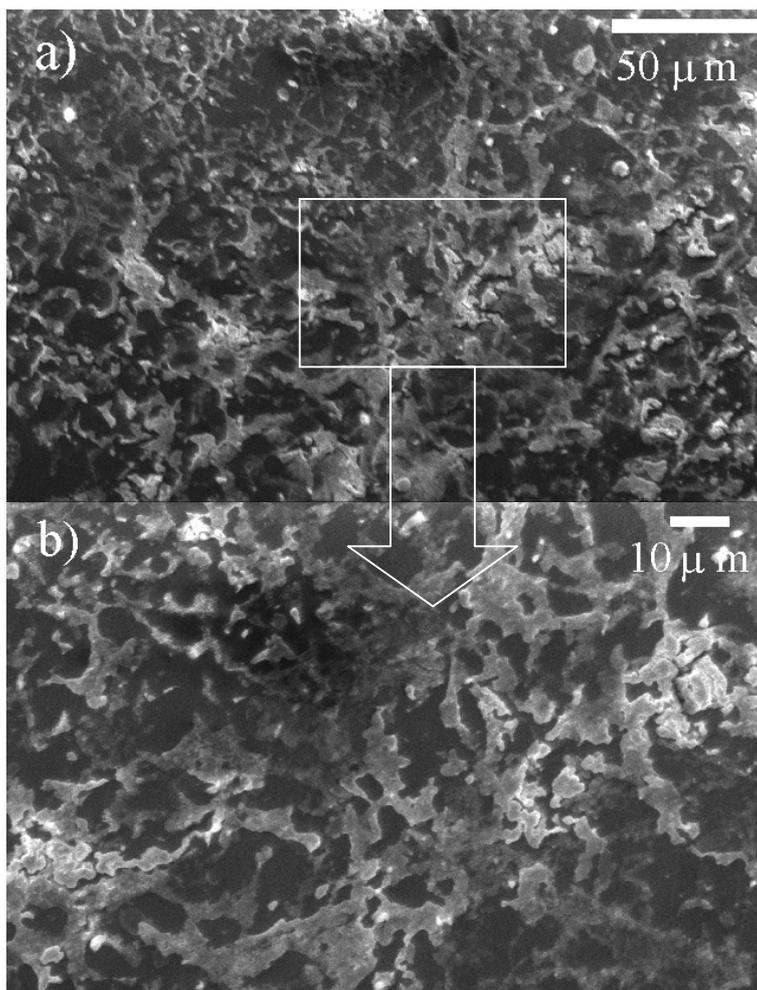
Observou-se novamente que para esta deposição o filme apresentou coloração amarelada. Como notado anteriormente, esta coloração é consequência da transição de fase para o  $\beta$ -HgI<sub>2</sub>, sendo comprovada a partir do espectro de difração. Este espectro é idêntico em relação à posição dos picos ao do filme depositado a temperatura de 130°C, apresentado anteriormente (figura 3.2). A diferença encontrada entre os dois espectros, o presente na figura 3.2 e 3.4, está, basicamente, na intensidade dos picos, que é relacionada com a quantidade de material depositado sobre o substrato. Quanto maior a intensidade dos picos de difração, maior a quantidade de planos cristalinos sobre o substrato. A menor intensidade foi encontrada no espectro para HgI<sub>2</sub> depositado a 100°C, o qual teve um menor tempo de deposição, e supostamente uma menor espessura. Este material a esta temperatura pode ser encontrado na literatura e recebe o nome de yellow<sup>M</sup> [43].



*Figura 3.4 – Difração de raios-X para filme depositado durante 2,5 h, usando água como solvente, a temperatura de 100°C.*

Outro ponto a se discutir sobre o espectro apresentado na figura 3.4 é que este ainda apresenta os dois picos de impurezas presentes no filme. Como no caso do filme anterior, não é possível inferir no valor desta impureza, mas somente associar estes picos como sendo referentes a estas impurezas.

Além da difração, foram feitas, para este filme, fotos MEV e medidas de EDS. Na figura 3.5 apresentam-se fotos de MEV este filme.

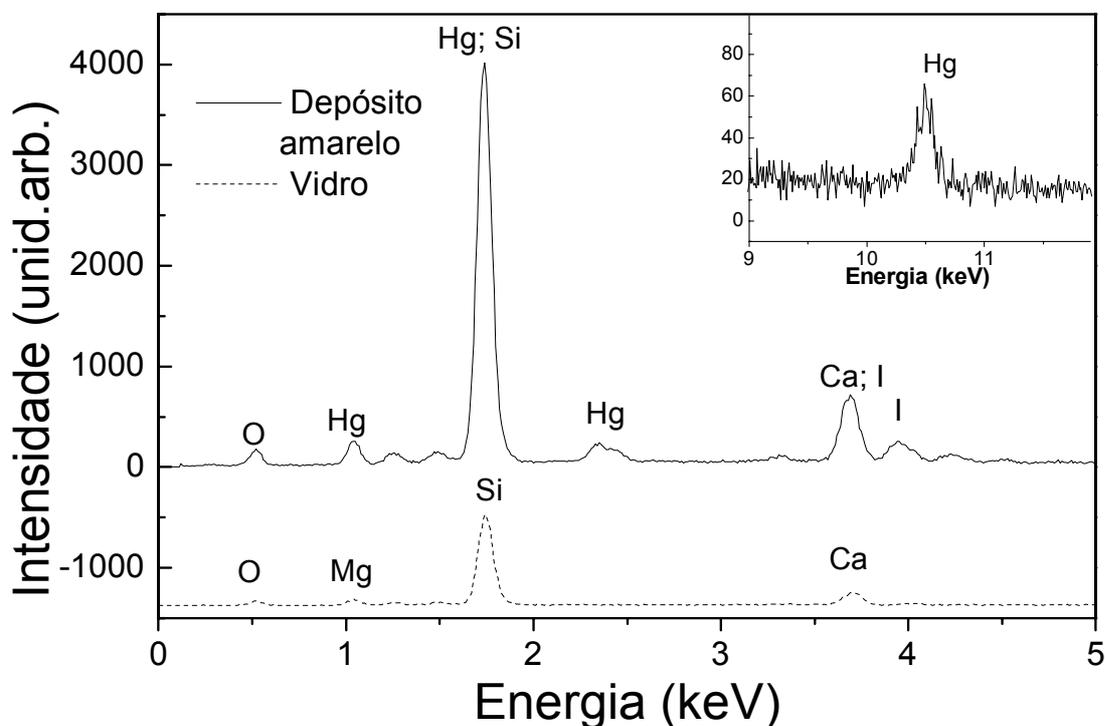


**Figura 3.5** – MEV para o filme depositado à temperatura de 100°C com solvente água.

Nestas fotos é possível notar uma estrutura ramificada de cristais, bem como ter uma idéia da superfície do filme obtido. Partes mais escuras correspondem ao substrato de vidro e regiões mais claras correspondem ao filme depositado. Observa-se também que o método de deposição é totalmente aleatório e agressivo devido à alta temperatura, não ocorrendo o recobrimento completo do substrato. A alta temperatura pode fazer

com que os átomos na superfície do substrato tenham uma grande mobilidade superficial, e acabam por realizar um deslocamento antes de se tornarem ligados, levando à estrutura ramificada observada. Além disso, é possível observar que o filme pode estar ligado fracamente ao substrato e o efeito do spray pode estar lavando a superfície deste, criando as lacunas observadas na foto de MEV (figura 3.5). Superficialmente, nota-se que temos uma superfície não regular devido a estas estruturas cristalinas depositadas.

Na figura 3.6 apresenta-se o espectro de EDS para este filme amarelo. Através do EDS pode-se ter uma idéia da composição do filme. Neste, é possível notar a presença dos elementos do filme e do vidro. Isso é devido a pouca quantidade de filme depositado sobre o substrato.



**Figura 3.6** – Espectro de EDS para o filme depositado a 100°C (curva superior) e para o substrato de vidro (curva inferior).

Além da presença dos elementos presentes no vidro no espectro de EDS, ainda nota-se uma coincidência de alguns picos dos elementos presentes no vidro e elementos presentes no filme. Para isso foi necessário fazer uma estimativa do valor da área integrada para se ter idéia da porcentagem de presença de átomos de Hg e I no filme.

Este procedimento para estudo composicional de materiais através da área integrada dos picos é padrão, mas devido à coincidência dos picos, foi necessário fazer uma relação entre os picos referentes ao filme e referentes ao vidro. Para isso foi encontrada a área integrada para o pico principal em relação ao pico de O para o espectro do filme e do vidro. Para o filme, a área integrada do pico de Si e Hg em relação ao O é de 33,26 e área integrada do pico de Ca e I em relação ao O é de 6,41. Para o vidro, a área integrada do pico de Si em relação a O é 24,84 e área integrada do pico de Ca em relação ao O é de 3,93. Fazendo algumas relações é possível estimar a porcentagem de Hg e I em relação ao O e os valores percentuais são de 77,25% e 22,75%, respectivamente. Com esta relação observa-se que na amostra temos uma perda de átomos de I na superfície. Isto é notado, pois estequiometricamente a relação de I para Hg seria de duas vezes. Como o iodo tem a característica de sublimar a altas temperaturas, acima de 90°C, isso poderia estar sendo a causa da diminuição da estequiometria deste filmes.

Após este estudo, realizou-se um estudo que levou em conta a influência da água aquecida na deposição do filme. Para esta deposição foi usada a temperatura de 100°C, mas com água não aquecida. Neste caso a solução foi preparada a temperatura ambiente. Mas esta influência não é notada, visto que durante a deposição, a água, que era anteriormente aquecida, deveria ser esfriada antes de ser usada no sistema. Portanto, para esta deposição não foram notadas mudanças consideráveis. A figura 3.7 mostra o espectro de difração de raios-X para este filme. Para este espectro, a posição dos picos é a mesma que para os filmes depositados anteriormente.

Na figura 3.8 observa-se a comparação entre o espectro dos três filmes produzidos com água, de onde podemos tirar algumas conclusões interessantes. Nesta figura observa-se que os 3 espectros são similares em relação a posição dos picos em  $2\theta$ , sendo estes diferentes nos valores de suas intensidades, mas sabemos que devemos levar em consideração para cada filme o tempo de deposição distinto. Para os casos onde a água foi aquecida (filmes depositados a 130° em 3h e 100° em 2,5h) o tempo de deposição influenciou na quantidade de material depositado sobre o substrato, variando assim, consideravelmente, a intensidade do espectro de difração. Para o filme depositado a 100°C (com o tempo de 3 h) com solução não aquecida, a quantidade de filme depositado foi menor que para os dois outros filmes obtidos com água aquecida devido à baixa solubilidade do sal na água a temperatura ambiente. Na figura 3.8 isto é notado para todo o espectro e para o zoom da região do pico principal.

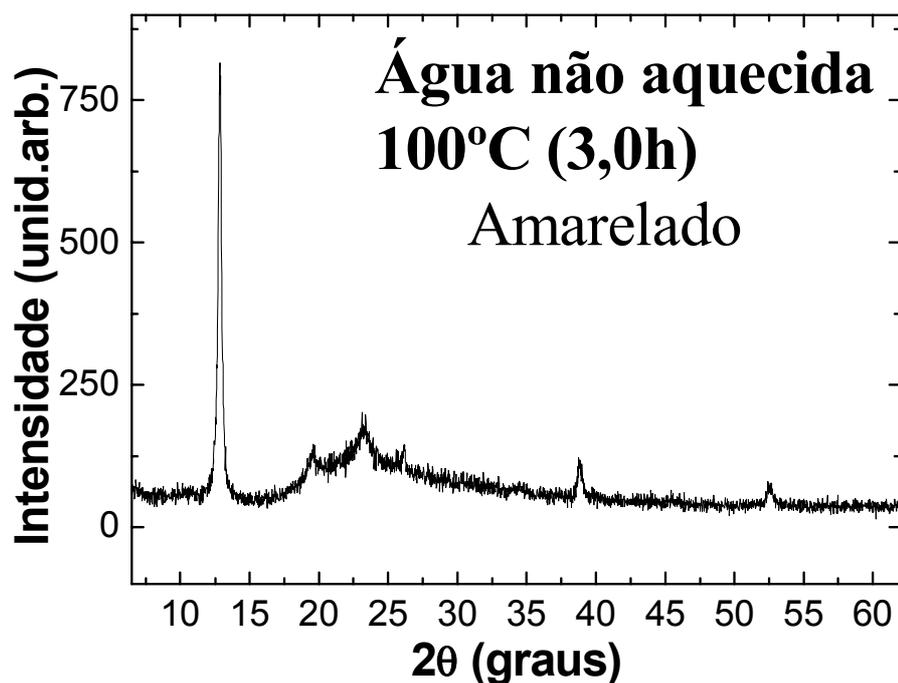


Figura 3.7 – Difração de raios-X para filme depositado à temperatura de 100° C com água não aquecida para preparo de solução.

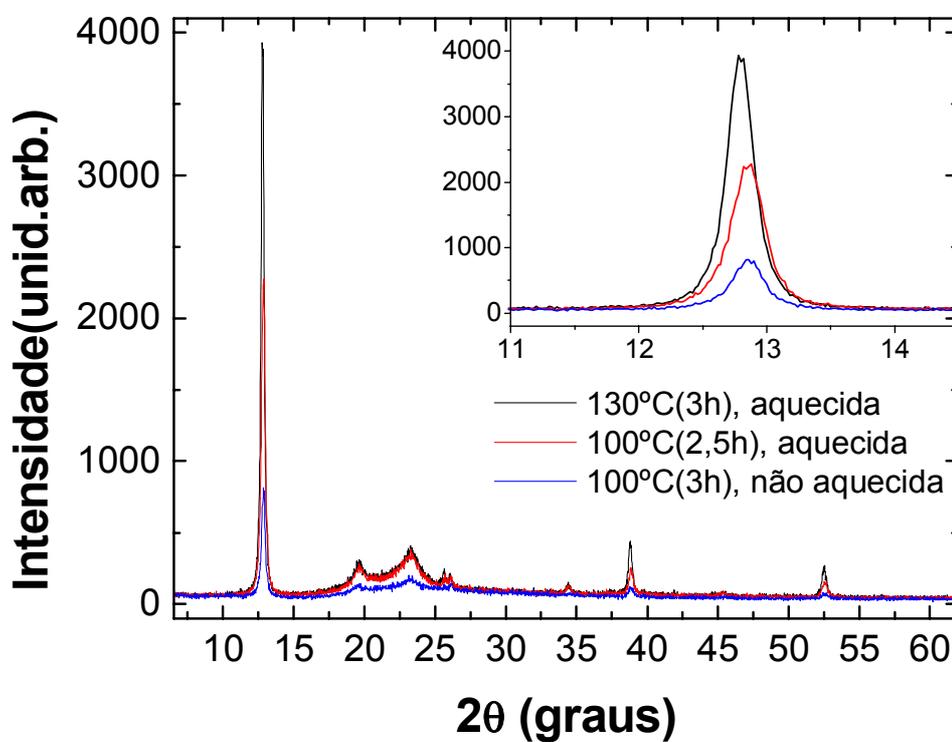


Figura 3.8 – Comparação dos espectros de raios-X para os três filmes com coloração amarela.

Estes filmes amarelados que foram obtidos acima da temperatura de 100°C nos levaram a duas conclusões possíveis sobre o que vinha influenciando na sua obtenção. A primeira conclusão seria a influência da alta temperatura que estaria causando esta transição. Por conta disso seria necessário baixar a temperatura. Baixando a temperatura seria necessário mudar de solvente, visto que estávamos trabalhando no limite de temperatura para a evaporação da água. Com isso duas variáveis deveriam ser mudadas por problemas físicos que estavam ocorrendo. Com alguns estudos chegou-se a conclusão de que esta mudança de fase abaixo da temperatura de transição pode ser ocasionada pelo choque térmico e ganho de energia pela rede cristalina devido à alta temperatura de deposição, juntamente com o caráter violento devido à alta temperatura do processo de deposição e colisões atômicas ocorrida sobre o substrato.

### 3.1.2 Filmes depositados com soluções a base de etanol.

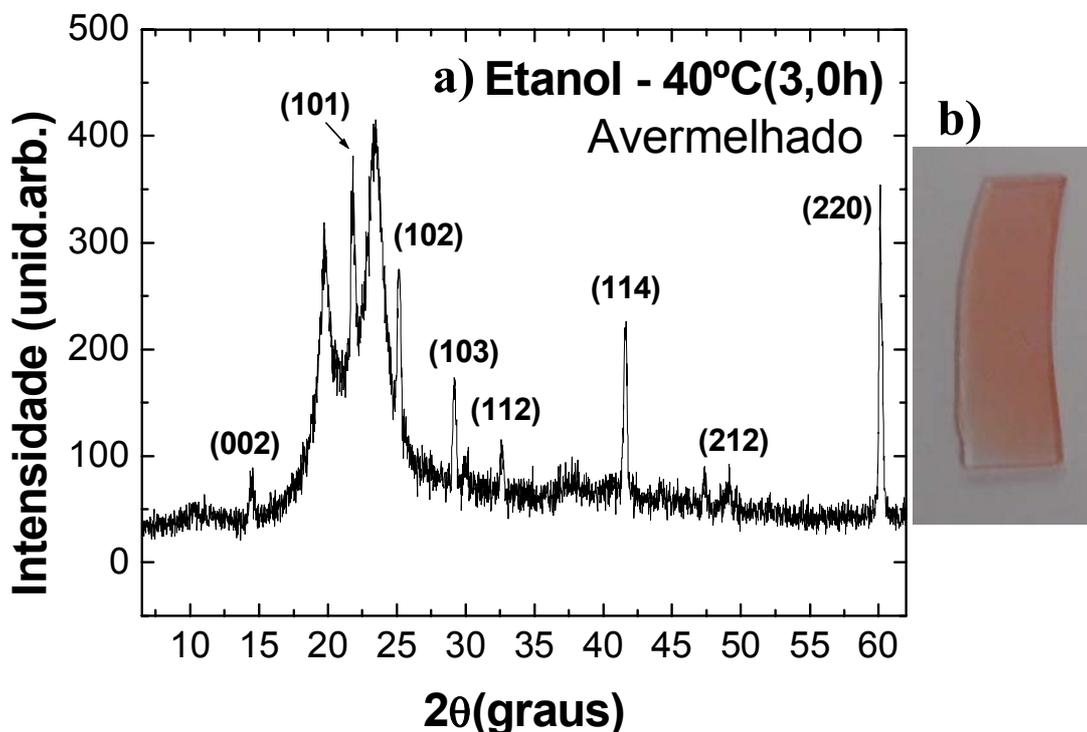
Obtidos os filmes amarelados, passou-se a estudar a obtenção de filmes avermelhados de  $\text{HgI}_2$ . Neste intuito pensou-se em baixar a temperatura de deposição visto que acima da temperatura de 127°C este material assumiria por prioridade a estrutura amarelada. Assim, utilizou-se para esta fase temperaturas de deposição abaixo do valor de 100°C.

Conseqüentemente, esta mudança acarretou numa mudança do solvente utilizado. A princípio pensou-se em utilizar o etanol, pois como já foi dito anteriormente, o  $\text{HgI}_2$  apresenta inclusive uma solubilidade maior neste solvente que em água.

As temperaturas de deposição utilizadas para este estudo foram de 40, 50, 60, 70, 75 e 80°C, variando a concentração de solução para algumas temperaturas, tempo de deposição para determinadas temperaturas e observando a reprodutibilidade dos filmes em outras temperaturas. Todos os filmes obtidos apresentaram coloração avermelhada. A seguir são apresentados os resultados em relação à temperatura de deposição.

A menor temperatura de deposição utilizada foi a de 40°C. Esta foi testada como sendo a temperatura mínima para evaporação de uma pequena quantidade de etanol. Nesta temperatura obtiveram-se dois filmes variando-se o tempo de deposição. O primeiro filme foi obtido em um tempo de deposição de 3,0h, sendo a solução usada

insaturada (concentração de  $2 \times 10^{-3}$  mg/ml). A figura 3.9 apresenta o espectro de difração para este filme obtido.

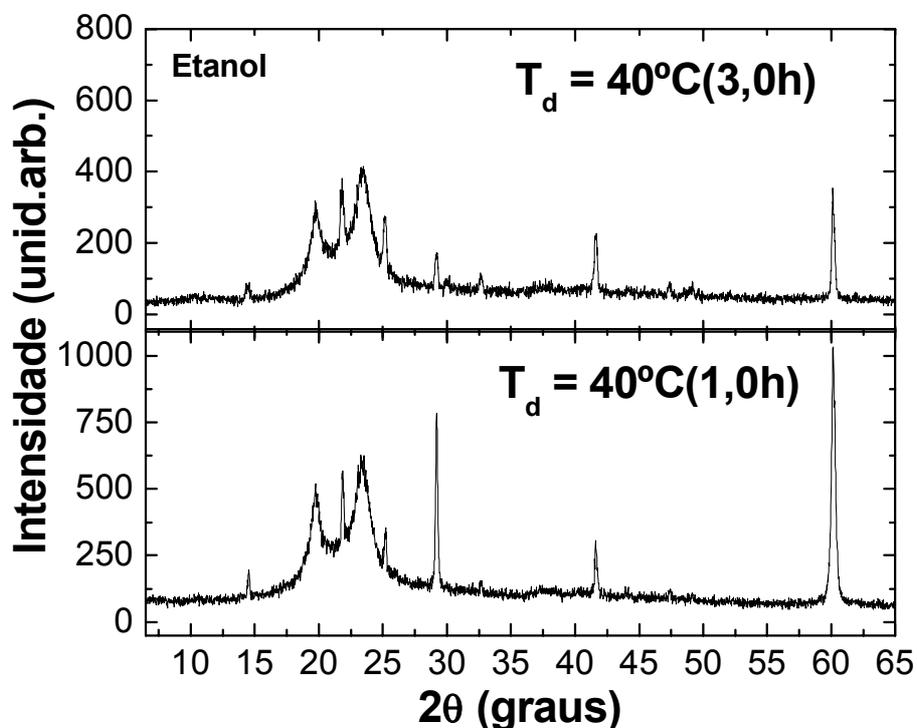


*Figura 3.9 - Gráfico de difração para o filme depositado à temperatura de 40°C utilizando etanol, com solução insaturada ( $2 \times 10^{-3}$  mg/ml) e com tempo de deposição de 3,0h. b) A foto ao lado mostra um filme vermelho.*

Observa-se nesta difração a presença de picos largos na região entre 17 e 25 graus aproximadamente. A presença destes picos largos é observada para todos os filmes obtidos, inclusive os filmes vermelhos posteriormente obtidos. Estes picos também são observados nos filmes obtidos com água, na mesma região. Acreditamos que a presença destes picos seria resquícios referentes à estrutura amarela do  $HgI_2$ . Estes picos estão presentes na tabela 3.1 como sendo o padrão para o  $HgI_2$  amarelo.

Observa-se para este filme que, além da presença desta região de picos largos, este filme tem privilegiado planos com valores maiores de  $2\theta$ , sendo os planos (220) e (114), o plano referente ao pico (101), todos referentes ao padrão de planos observado na figura 3.1. O pico principal (002) encontrado no espectro de difração do pó (figura 3.1) quase desaparece neste caso.

Além deste filme a esta mesma temperatura foi obtido outro filme, na mesma temperatura, somente variando o tempo de deposição. A figura 3.10 apresenta a comparação entre os dois filmes obtidos.

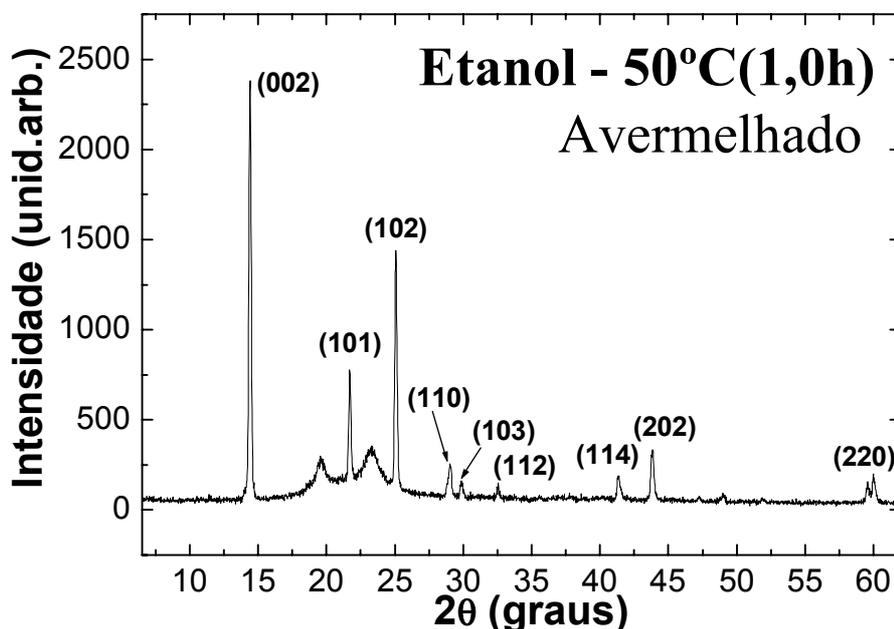


*Figura 3.10 - Comparação entre os filmes obtidos à temperatura de 40°C variando-se o tempo de deposição.*

Nesta comparação pode-se observar uma certa reprodutibilidade dos picos em relação a  $2\theta$  sendo somente diferentes os valores de intensidades. Apesar da aparente reprodutibilidade, as intensidades dos picos são diferentes dependendo do filme. Este problema pode estar sendo ocasionado por causa da baixa temperatura e da lavagem dos filmes pelo solvente usado. Portanto, tanto para um como para outro filme fica difícil inferir na quantidade de material depositado sobre o substrato, pois esta lavagem pode estar tirando material superficial dos filmes e modificando a quantidade de material sobre estes.

Com o aumento da temperatura para 50°C, foi possível obter o filme avermelhado, cujo espectro de difração é apresentado na figura 3.11. Nesta temperatura obtiveram-se 3 filmes distintos, com diferentes propriedades estruturais devido a mudanças na concentração de solução e no tempo de deposição. O primeiro filme obtido

foi depositado ao tempo de 1,0h, com solução saturada (31mg/ml) de sal. Este filme apresentou o seguinte espectro de difração de raios-X, apresentado na figura 3.11.

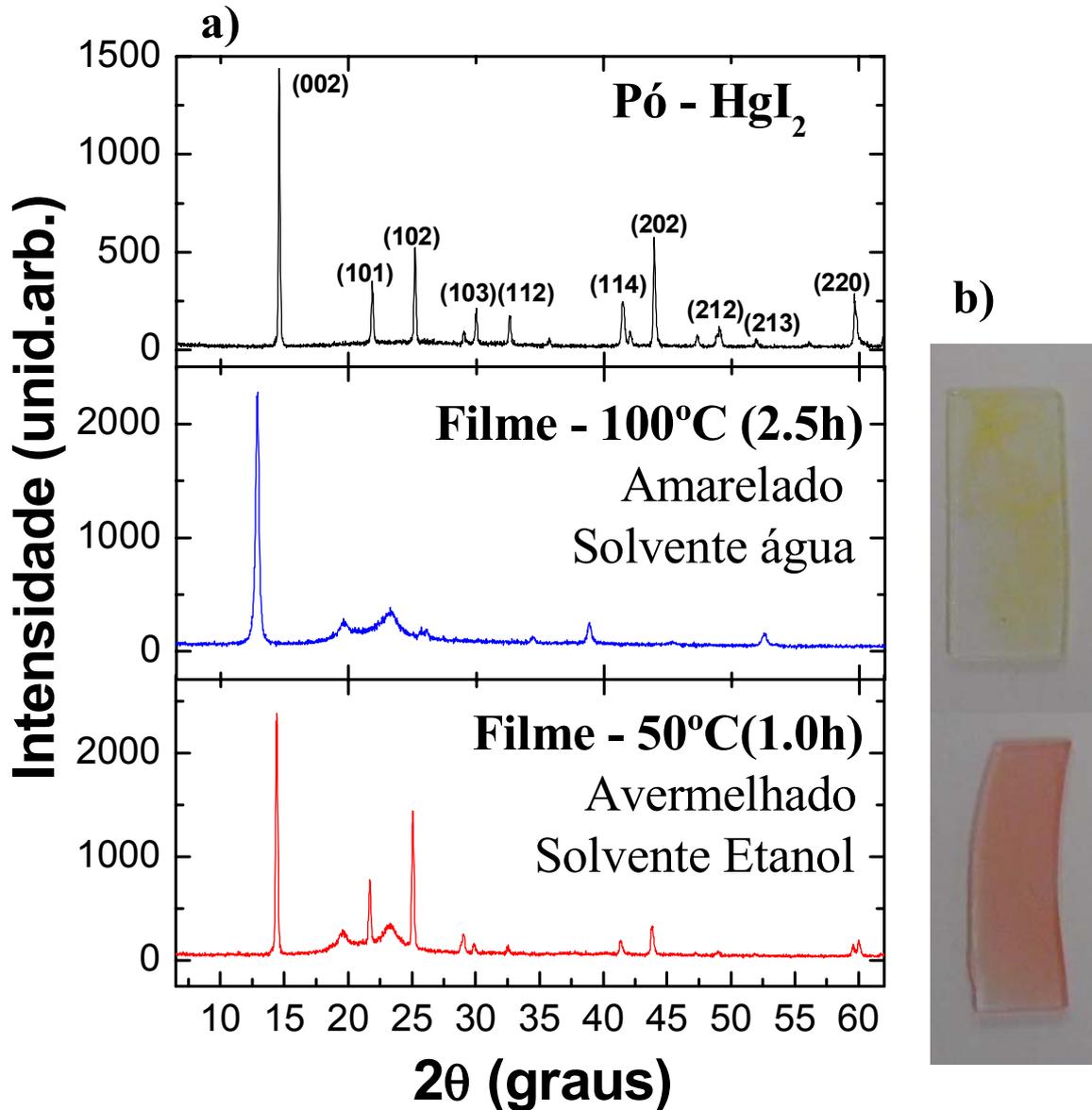


*Figura 3.11 - Filme depositado com tempo de 1 h a 50°C com solução saturada.*

Para este filme observou-se que este apresenta os mesmos valores de  $2\theta$  para os picos de difração que no padrão para o  $\text{HgI}_2$ , se repetindo alguns planos referentes ao pó utilizado. Observou-se novamente a presença dos picos (002) e (102), que voltaram a ser privilegiados neste filme. Este filme, por sua vez, pode ser comparado com o filme obtido com a solução de água saturada visto que os dois foram obtidos com a solução saturada de  $\text{HgI}_2$ . Esta comparação é vista na figura 3.12.

Nesta figura (figura 3.12) é possível observar as diferenças estruturais entre os filmes obtidos com etanol e água em concentrações saturadas. As diferenças para o filme amarelo anteriormente descrito são observadas bem claramente nesta figura. Esta figura leva em conta a comparação estrutural entre os filmes de  $\text{HgI}_2$ , não levando em conta o tempo de deposição. Em relação aos tempos de deposição não era possível obter filmes amarelados com o tempo de deposição de 1,0 h devido à baixa solubilidade deste sal em água, e por isso depois de 1,0h de deposição, não se observava a olho nu filme depositado sobre o substrato. Por sua vez, também não eram possíveis filmes avermelhados com solução saturada de etanol visto que com a passagem do tempo, o etanol presente em solução evaporava dentro do bico spray e o sal acabava bloqueando

a passagem da solução. Este é o principal motivo pelo qual trabalhou-se com solução de etanol com concentração insaturada ( $2 \times 10^{-3}$  mg/ml), que será discutida posteriormente.



**Figura 3.12** a) Difrações de raios-X dos filmes de  $\text{HgI}_2$  obtidos com água e etanol e comparados entre si e com o pó usado e em b) as fotos dos filmes obtidos.

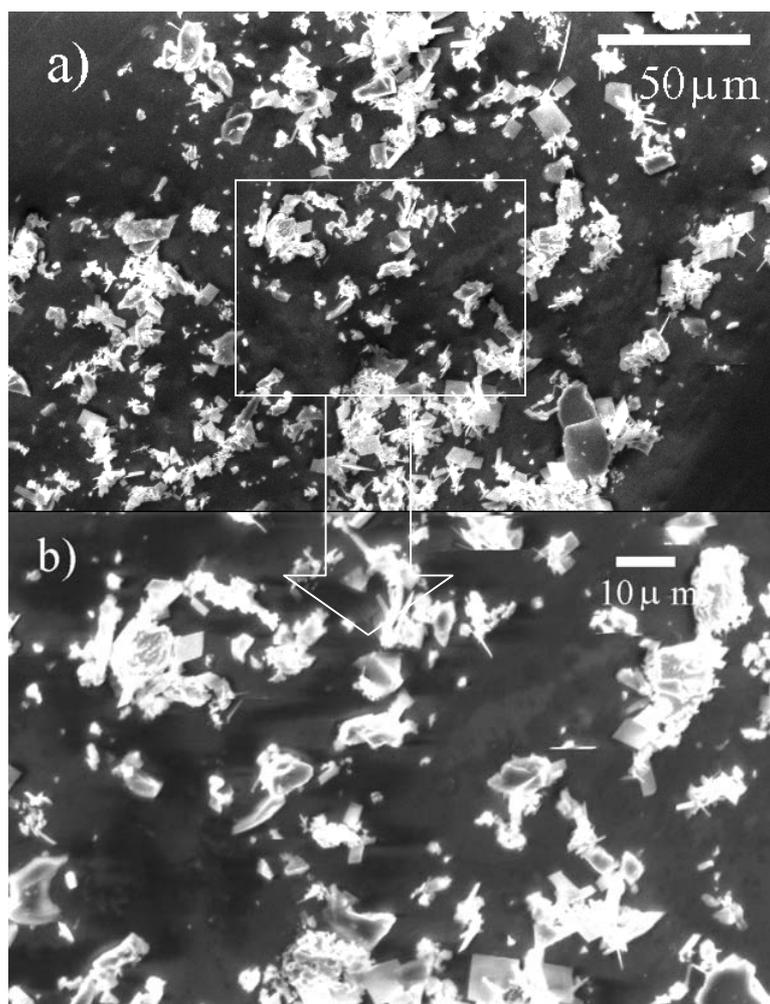
Além deste estudo, usando a relação de Scherrer dada na Eq.2.11 é possível estimar o tamanho dos grãos utilizando-se da área integrada dos picos de difração, que é associado à cristalinidade do filme. Para isso foram usados somente os picos principais de cada espectro. No caso do espectro do filme avermelhado e do pó foi usado o pico referente ao plano (002) e para o filme amarelado foi usado o pico principal deste

espectro. Os valores obtidos para a área integrada e o tamanho dos grãos são dados na tabela 3.2, onde cada linha corresponde ao pó, filme amarelado e avermelhado. Nesta tabela pode-se observar que o pó apresenta a menor área integrada, mas maior tamanho de grão. O filme amarelado, por sua vez apresentou valores intermediários da área integrada e tamanho de grãos em relação aos valores calculados para o pico principal dos espectros do pó e do filme avermelhado. O filme avermelhado, por sua vez, apresentou valor maior para a área integrada e o menor para o tamanho de grãos.

*Tabela 3.2 – Comparação entre as áreas integradas dos picos principais para o espectro de raios-X da figura 3.12 para o pó usado, o filme amarelado e avermelhado.*

	<i>Área Integrada</i>	<i>Tamanho dos Grãos(nm)</i>
<i>Pó</i>	237	114
<i>Filme amarelado</i>	527	80
<i>Filme avermelhado</i>	873	53

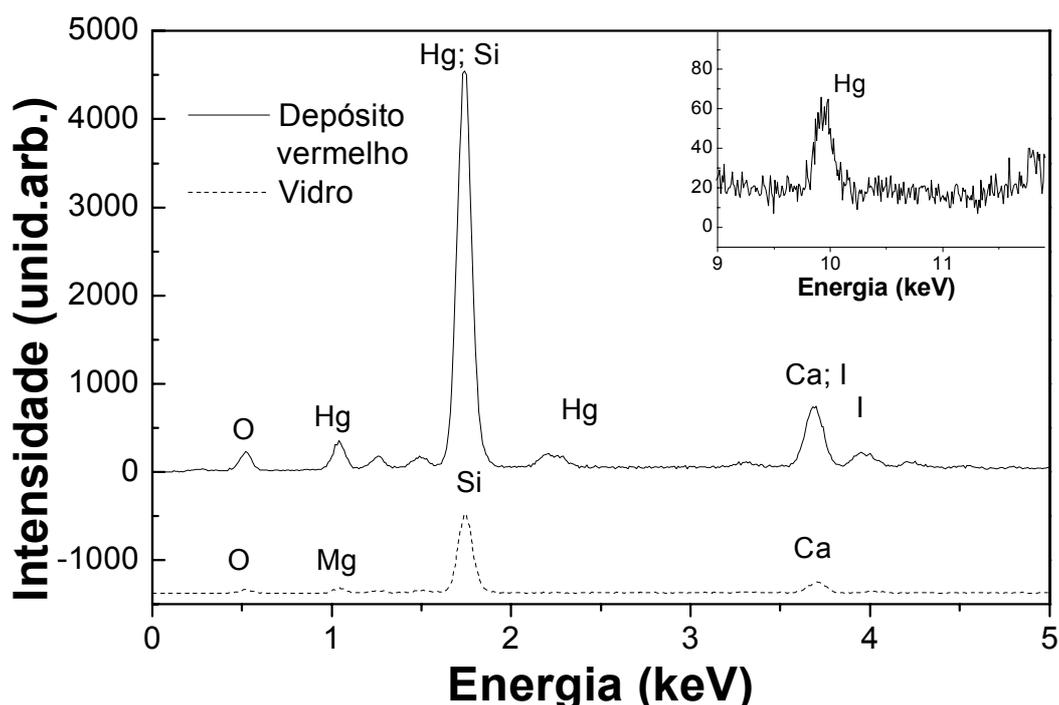
Os filmes amarelado e avermelhado, além das comparações anteriormente descritas, podem ter suas superfícies comparadas. A foto de MEV que é vista na figura 3.13, apresenta cristais isolados de  $HgI_2$  formados sobre o substrato. Estes poucos cristais são efeito do baixo tempo de deposição. Comparando esta com a MEV para o filme amarelo (figura 3.5) observa-se grandes diferenças estruturais. Enquanto que para os filmes amarelos (figura 3.5) apresenta-se uma estrutura ramificada e interconectada de cristais, para os filmes vermelhos tem-se a presença de cristais isolados. Comparando as fotos de MEV com o tamanho dos grãos calculado pela equação de Scherrer observa-se que os cristais presentes no filme amarelado (figura 3.5) apresentam grãos cristalinos maiores, diferentemente dos grãos do filme avermelhado que são menores, como mostrado na figura a seguir.



**Figura 3.13** – MEV para o filme depositado à temperatura de 50°C com solvente etanol.

Para este mesmo filme ainda foram realizados estudo composicional através do EDS, que é mostrado na figura 3.14. Este espectro é muito parecido com o espectro para o filme de  $\text{HgI}_2$  amarelado. É observado neste gráfico o mesmo espectro que para o filme amarelado, por conta de uma fina camada de filme estar presente sobre o substrato, é possível ver presença dos elementos do vidro nesta medida, o mesmo ocorrido para o filme amarelado. Neste casão, como no anterior para o filme amarelado, foi necessário fazer o mesmo procedimento para a estimativa da área integrada para se ter uma idéia da proporção de material depositado sobre o substrato. Novamente para o filme, a área integrada do pico de Si e Hg em relação ao O calculado teve o valor de 27,67, enquanto que a área integrada do pico de Ca e I em relação ao O teve o valor de 5,10. Para o vidro, foram usados os mesmo valores obtidos anteriormente, ou seja, a

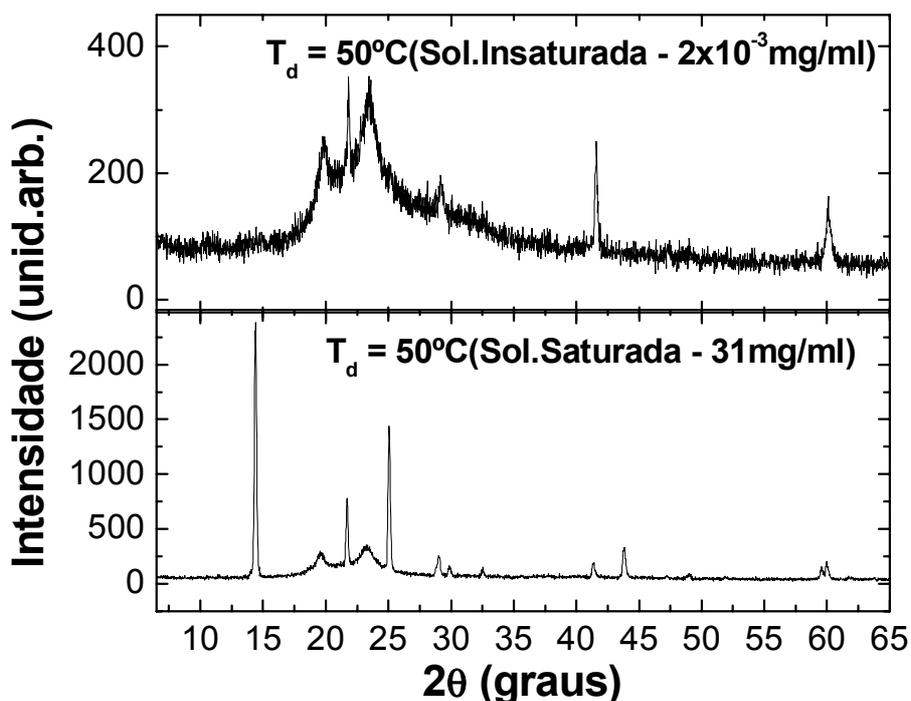
área integrada do pico de Si/O igual a 24,84 e área integrada do pico de Ca/O igual a 3,93. Realizando as mesmas operações anteriormente descritas é possível estimar a proporção de Hg e I em relação ao O, que é de 70,76% e 29,24%. Observado esta proporção vê-se que novamente tem-se a perda de átomos de I, mas esta perda é menor que para o filme amarelado. Neste caso leva-se em consideração a temperatura de deposição, que foi maior para o filme amarelado que para o filme avermelhado, e por isso maior foi a perda de átomos de I no filme amarelado que no filme avermelhado.



*Figura 3.14 – Espectro de EDS para o filme depositado a 50°C, utilizando etanol com solução saturada (31 mg/ml).*

Nesta mesma temperatura (50°C) obteve-se outro filme, nas mesmas condições de tempo (1h de deposição), mas variando a concentração da solução. A figura 3.15 apresenta uma comparação entre os espectros de raios-X para os filmes obtidos com concentração saturada e com valor de  $2 \times 10^{-3}$  mg/ml. Nesta figura nota-se diferenças estruturais devido à posição dos picos privilegiados para cada deposição. Para a solução saturada os planos orientados estão valores pequenos de  $2\theta$  (valor da ordem de  $15^\circ$ ), enquanto que para o filme depositado com solução insaturada os planos privilegiados assumem valores pouco maiores que de  $2\theta$  (valor da ordem de  $23^\circ$ ). Estas diferentes orientações podem ser explicadas pelo volume de solvente e soluto presente em cada

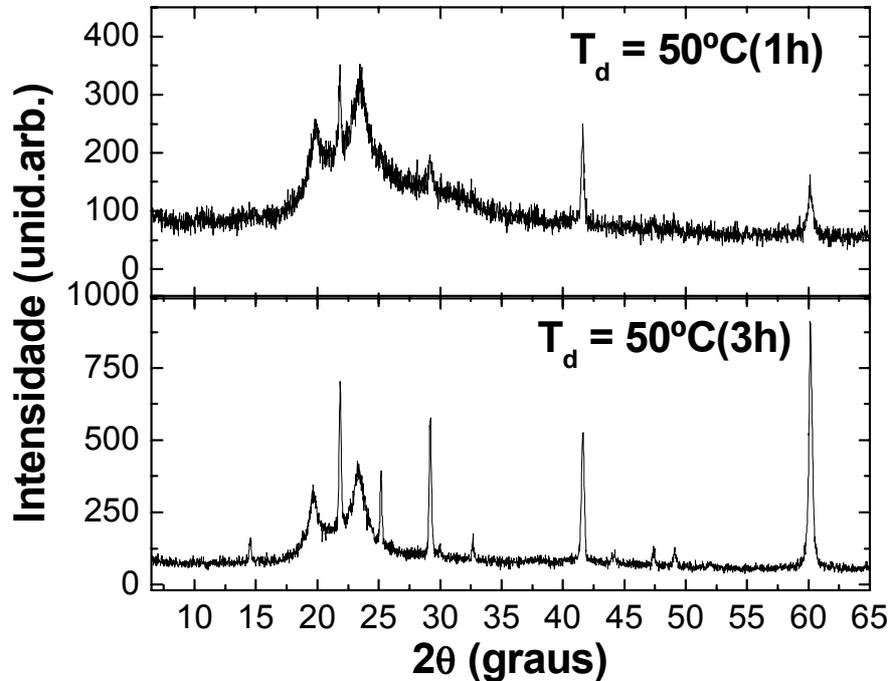
solução. Quando menos soluto em solução, se teria de evaporar muito mais solvente para se obter um filme sobre o substrato. Esta quantidade maior de solvente na solução poderia estar agindo retirando material depositado sobre os substratos, prejudicando o crescimento do filme, e assim privilegiando determinados planos, dado que o crescimento do filme seria mais lento.



*Figura 3.15 – Comparação entre filmes depositados à temperatura de 50°C com solução saturada (31mg/ml) e insaturada (2x10<sup>-3</sup> mg/ml) com etanol.*

Outro filme obtido a esta mesma temperatura (50°C), porém com um tempo maior de deposição, apresentou o espectro de difração que é mostrado na figura 3.16. Os filmes deste espectro tiveram a mesma concentração de solução, variando-se agora o tempo de deposição de 1h e 3h. Uma comparação revela que o filme com maior tempo de deposição se apresentou estruturalmente mais organizado. Isso se deve também ao efeito que o filme depositado com maior tempo de deposição teria uma espessura maior, privilegiando determinados planos. Ainda nesta figura, comparando os planos cristalinos, observa-se que o filme depositado a 1 h teve menores picos de intensidade com que o filme depositado a 3h. Além disso, para o filme depositado a 1h os picos mais privilegiados se apresentam na região valores pequenos de 2θ, enquanto que para o

filme depositado a 3h, esta região é encontrada para altos valores de  $2\theta$ . Isto pode ser decorrente da maior lavagem dos filmes quanto maior o tempo de deposição. Pode estar havendo uma competição entre a lavagem e crescimento dos grãos cristalinos, com algumas orientações sendo privilegiadas.

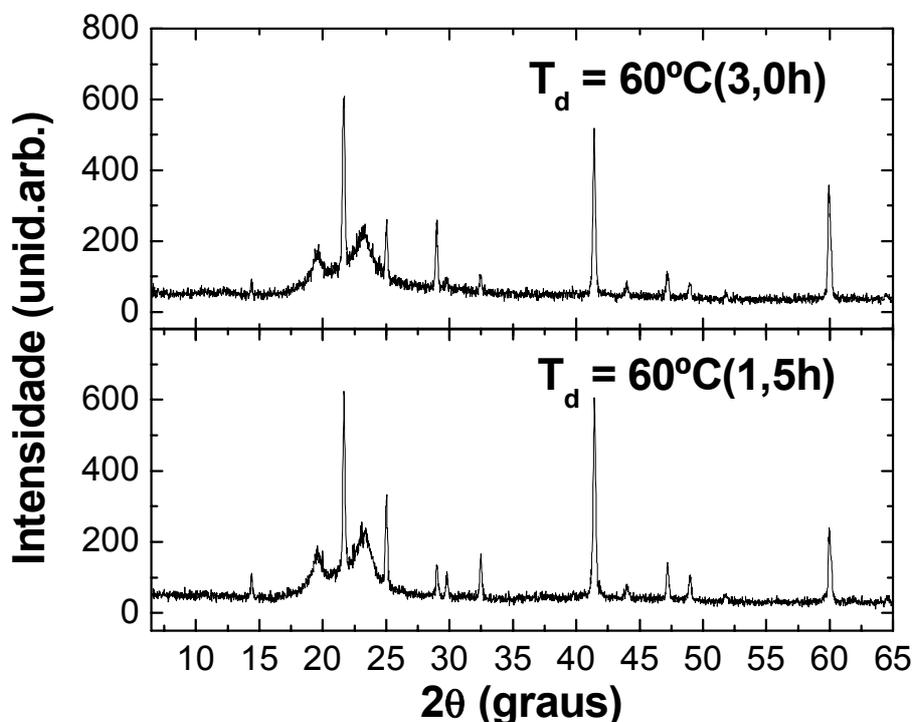


*Figura 3.16 – Comparação entre filmes depositados à temperatura de 50°C com solução insaturada ( $2 \times 10^{-3}$  mg/ml) com tempos de deposição de 1h e 3h.*

Para temperatura de 60°C foram obtidos dois filmes em diferentes condições de tempo (1,5h e 3h de deposição) e concentração insaturada ( $2 \times 10^{-3}$  mg/ml). A figura 3.17 mostra os espectros de difração para cada filme. Estes filmes se comportaram diferentemente dos filmes depositados a temperatura de 50°C, ou seja, observou-se que para 60°C as intensidades dos picos permaneceram as mesmas, independente se o tempo for 3 h ou 1,5 h, o que não é notado para a temperatura de 50°C onde estas intensidade variam. Na temperatura de 60°C notou-se que os filmes apresentaram uma melhor reprodutibilidade em relação ao tempo de deposição entre 1,5 e 3 h.

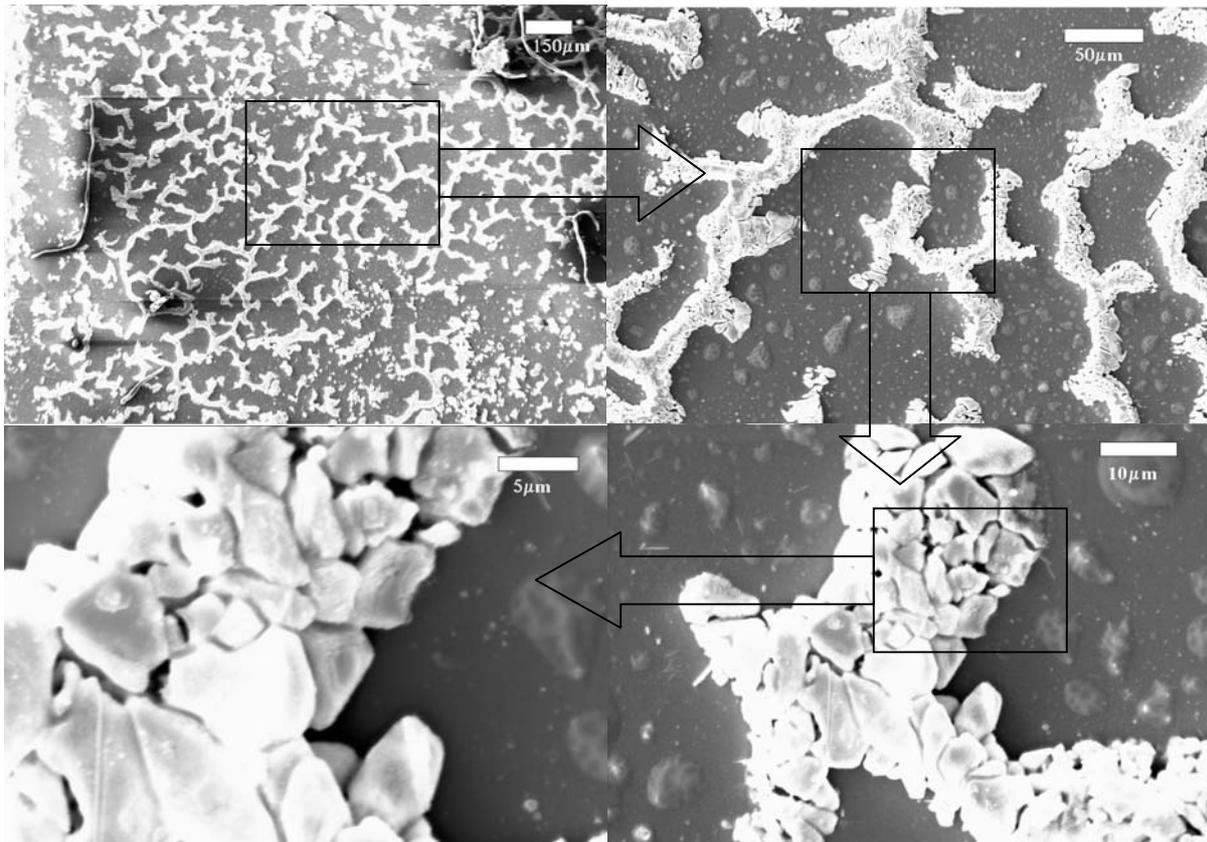
Para os filmes depositados à temperatura de 60°C também foram feitas fotos de MEV, que são apresentadas a seguir. Observa-se que para o filme depositado em menor tempo, visto na figura 3.18, ocorre a formação de ramificações de cristais aleatórios sobre o substrato devido ao spray e por este tempo de deposição ser menor, a quantidade de material depositados sobre o substrato é pequena, formando as seguintes estruturas

mostradas na figura 3.18. Já para o filme depositado a 3h, observa-se um maior recobrimento do substrato, como é visto na figura 3.19. Outro ponto a se levar em consideração é que apesar do tempo de deposição ser diferente, os cristais apresentam estruturas bastante semelhantes, somente diferindo no tamanho dos grãos cristalinos, que visualmente, são maiores para o filme depositado a 3h.

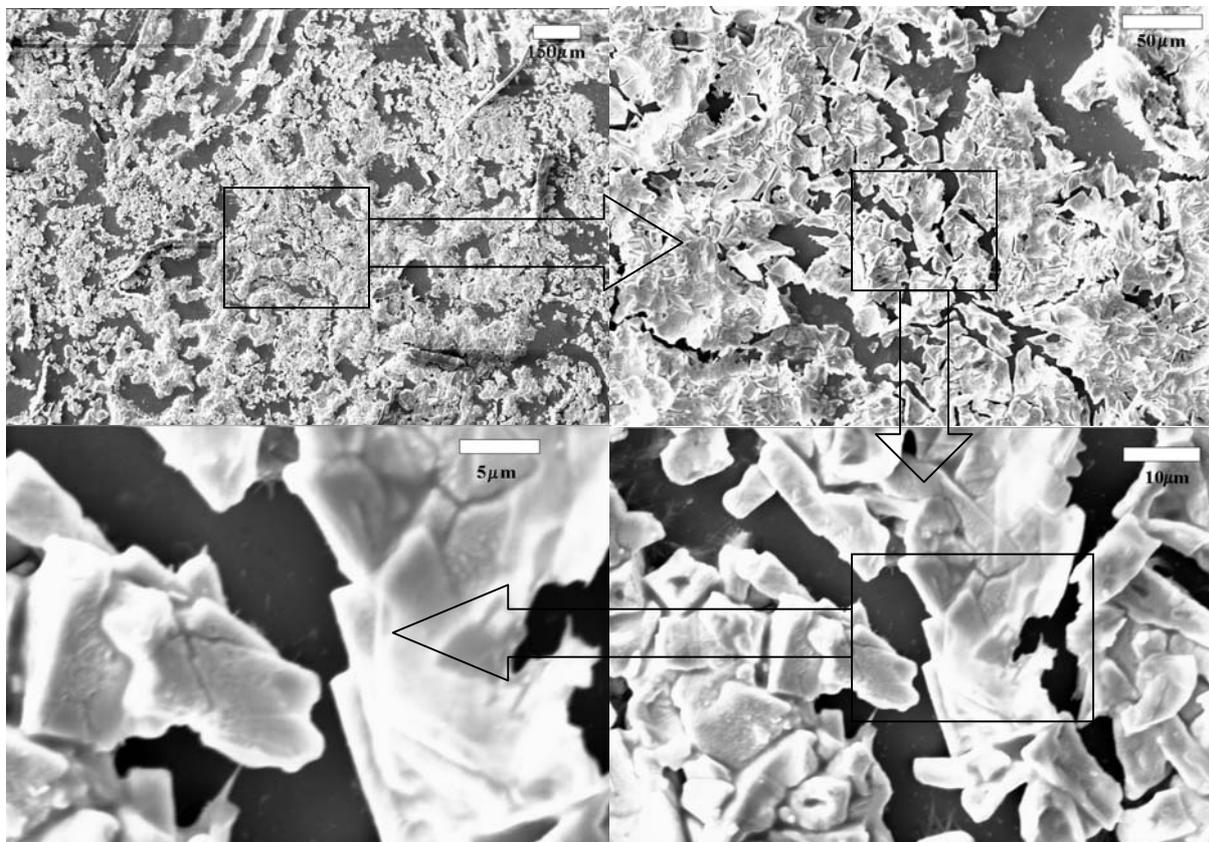


**Figura 3.17** – Comparação entre os espectros de difração de raios-X de filmes depositados com solução insaturada ( $2 \times 10^{-3}$  mg/ml) com etanol à temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

A figura 3.20 apresenta uma comparação entre a difração de raios-X para diferentes filmes obtidos entre as temperaturas de  $40^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$  com solvente etanol em solução de concentração de  $2 \times 10^{-3}$  mg/ml. Observa-se que para a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  temos pouca deposição de material devido à baixa temperatura e uma lavagem do filme. Para esta temperatura os planos privilegiados foram (220), (101) e (114) em ordem decrescente de intensidade e estes se distribuem por todo espectro de difração. Quando se aumenta a temperatura para  $50^\circ\text{C}$  temos uma maior evaporação e melhor formação de filme sobre o substrato. Neste caso os planos privilegiados continuam sendo (220), (101) e (114), sendo intercalado pelo pico de intensidade (103), e estes também estão distribuídos por todas as regiões do espectro. Para a temperatura de  $60^\circ\text{C}$  observa-se que os picos do espectro são mais intensos, isso devido a uma deposição mais efetiva e melhor evaporação do solvente.



*Figura 3.18 – MEV para filmes depositados a 60°, solvente etanol(1,5h).*

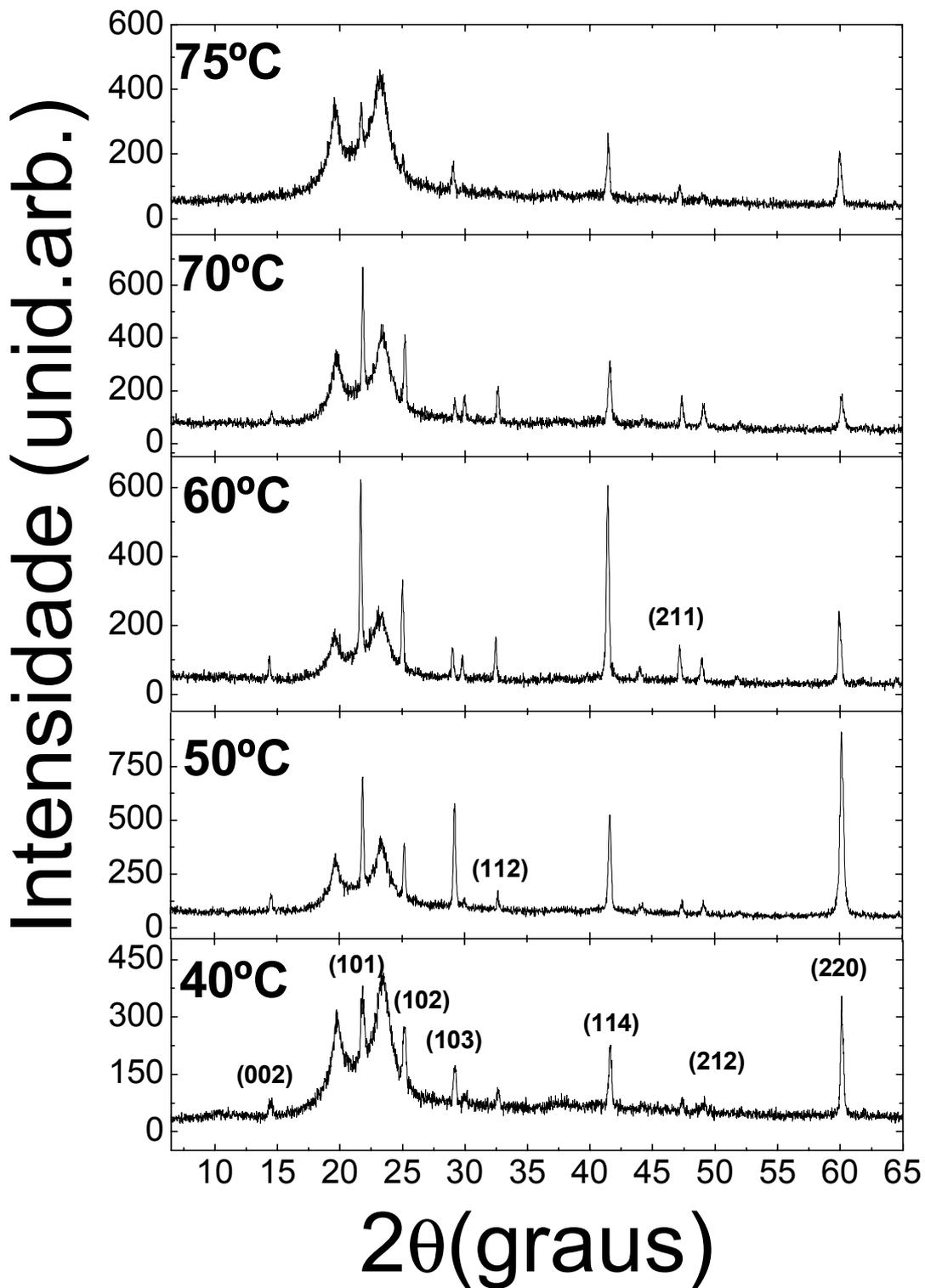


*Figura 3.19 – MEV para filmes depositados a 60°, solvente etanol(3h).*

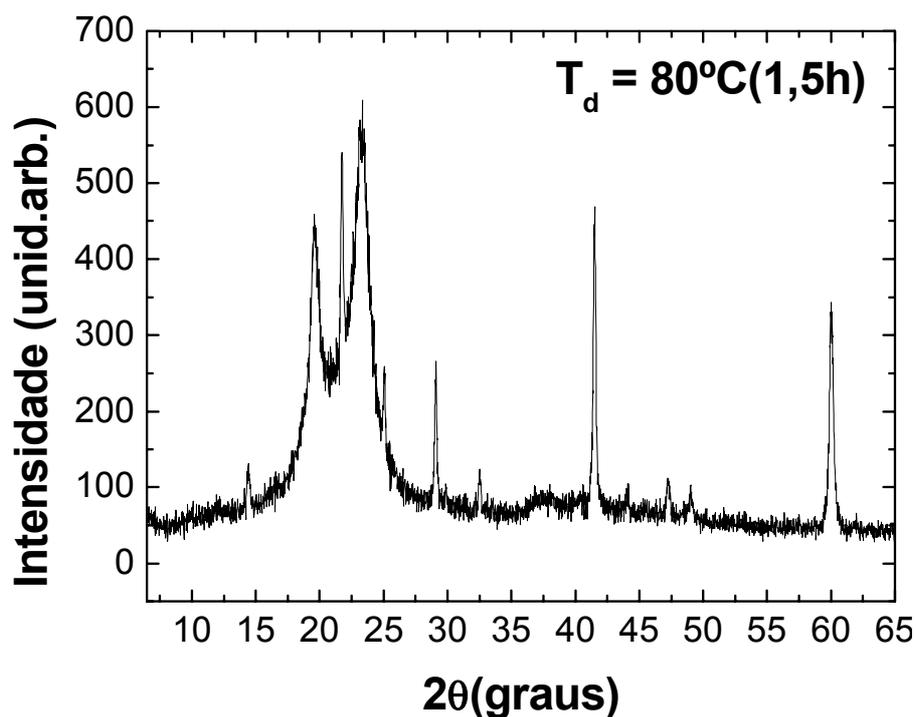
Para a temperatura de 60°C observa-se ainda as figuras de MEV (figura 3.19) que o recobrimento do filme depositado a 3h é bom, sendo que quanto maior o tempo para esta temperatura o efeito de lavagem diminui seu efeito. Apesar disso, ainda são observadas na foto de MEV algumas falhas na superfície do filmes. Para este filme os planos privilegiados foram (101), (114), (102) e (220) em ordem decrescente de intensidade. Neste caso o pico de maior intensidade, que até então era o referente ao plano (220), torna-se o (101). Nesta temperatura nota-se que ocorreu uma grande transição da estrutura do filme, devido à variação dos planos privilegiados nesta amostra.

Nesta mesma figura nota-se que para as temperaturas de 70 e 75 °C novamente é notada a redução da intensidade dos picos. Neste caso o efeito “espirro”, juntamente com a conseqüente formação de filme lateral na câmara do sistema de deposição faz parte dos problemas notados para a obtenção de filmes a esta temperatura. O efeito “espirro” é novamente observado devido à alta temperatura e um esquema para este efeito é observado anteriormente na figura 3.3. Para o etanol este efeito é observado à mais baixa temperatura do que para a água.

Acima da temperatura de 75°C obteve-se outro filme, o efeito “espirro” prevalece sobre a deposição dos filmes. Isto foi notado na parede da câmara de deposição por conta da formação de um filme vermelho nesta. A figura 3.21 que mostra o espectro de difração de um filme depositado a temperatura de 80°C. Neste caso observa-se que quanto mais aumentamos esta temperatura, este efeito torna-se mais evidente. Devido a este efeito de choque térmico das gotículas de etanol, com o passar do tempo o filme formado começa a perder material sobre o substrato, e este é observado na parede da câmara. Por conta disso, filmes depositados a temperatura maior que 80°C e com tempo maior que 1,5h podem apresentar pouca formação cristalina sobre o substrato, bem como o filme pode se apresentar “jateado” devido o impacto da solução sobre os substratos.



*Figura 3.20 – Comparação entre os espectros de difração de filmes depositados nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 75°C, por 3h usando solução insaturada ( $2 \times 10^{-3}$  mg/ml) de etanol.*



*Figura 3.21 – Difração de raios  $X$  para filme depositado à temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  com etanol como solvente.*

Apesar de problemas com altas temperaturas na deposição dos filmes, tentou-se ainda depositar filmes a temperaturas acima de  $80^{\circ}\text{C}$ , até no máximo  $100^{\circ}\text{C}$  para estudar o comportamento do filme, e se o fato da influência dos filmes serem vermelhos ou amarelos seria por conta da temperatura e não do solvente. Mas infelizmente, estes filmes não puderam ser obtidos por causa deste efeito de “espirro”, e por sua vez era observado um filme formado na parede da câmara. Por isso não é possível inferir se a influência da mudança de fase do  $\text{HgI}_2$  depositado por spray pyrolysis está associada à temperatura ou ao solvente. Portanto os dois são igualmente importantes para a obtenção de filmes amarelos ou vermelhos.

Apesar da transição de fase para o  $\text{HgI}_2$  ser acima de  $127^{\circ}\text{C}$ , para spray pyrolysis é possível obter filmes amarelos com temperaturas mais baixas. Os solventes também influenciam bastante na formação de filmes amarelos ou vermelhos de  $\text{HgI}_2$ . Utilizando-se de água como solvente, em solução saturada a temperaturas acima de  $100^{\circ}\text{C}$  é possível obter filmes amarelados. Por sua vez, com o solvente etanol, soluções saturada e insaturada é possível obter filmes avermelhados de  $\text{HgI}_2$  a temperaturas abaixo de

100°C. Observou-se que o solvente e a temperatura são importantes variáveis para a obtenção de filmes em determinada estrutura desejada. Quanto à temperatura, além de influenciar na coloração do filmes, associada ao solvente usado, ainda é importante determinante estrutural. Observou-se que para soluções insaturadas de etanol, a variação da temperatura influencia na estrutura policristalina dos filmes de  $\text{HgI}_2$ , sendo que a temperatura de 60°C é possível obter um filme com uma estrutura melhor. A temperatura de 60°C no sistema, juntamente com o solvente e solução, parece ser mais efetiva para a obtenção de filmes melhor orientados.

### 3.2. Cristais obtidos por evaporação de solvente.

Após a obtenção de filmes finos amarelos e vermelhos, iniciou-se o estudo da técnica de evaporação de solvente. Através de uma evaporação forçada do solvente etanol, conseguiu-se obter filmes de  $\text{HgI}_2$  vermelho com a técnica de spray pyrolysis. Agora, através da técnica de evaporação de solvente foi possível estudar por meio de um processo mais lento e à temperatura ambiente o crescimento de cristais na base e formação de filmes laterais.

Pelo estudo da técnica de evaporação de solvente obteve-se alguns resultados interessantes usando soluções de  $\text{HgI}_2$  com solventes voláteis. Os solventes usados foram etanol, acetona e éter. Com esta técnica foram obtidos filmes laterais e cristais, somente com a variação da taxa de evaporação e solvente. Filmes laterais tratam de cristais que foram crescidos na parede dos recipientes (placas de petri e béquers) por meio de convecções presentes na solução (convecção de Bèrnard-Maragoni[50-53]). Definiu-se como largura do filme o tamanho superficial do filme sobre o recipiente.

Além deste estudo, variou-se a concentração das soluções para o solvente etanol no estudo de determinada taxa de evaporação. Para cada taxa diferente observaram-se resultados interessantes que serão apresentados a seguir.

### 3.2.1. Taxa de evaporação rápida.

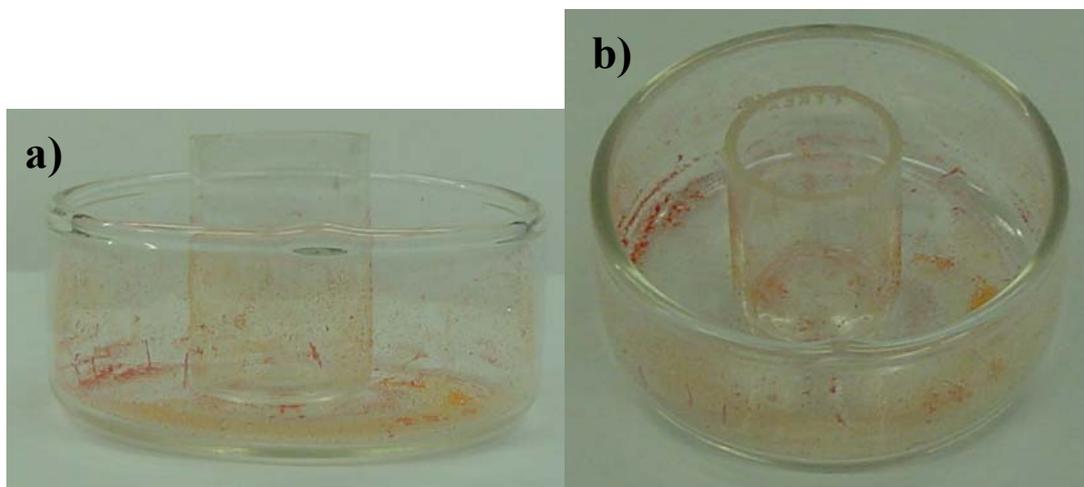
Neste caso, trabalhou-se com uma taxa de evaporação forçada. Esta é dita forçada não por ter sido aquecida, mas sim por meio de um fluxo externo tentar forçar uma evaporação rápida do solvente. Para esta taxa, que ocorreu à temperatura ambiente, colocou-se o recipiente aberto (sem cobrir), junto com a solução que seria evaporada dentro de uma capela ligada, onde esta teria o fluxo externo de ar, forçando assim a evaporação do solvente. Para as soluções de etanol utilizaram-se alguns cilindros auxiliares no centro do recipiente para o estudo da formação cristais sobre este. Estes cilindros foram importantes para tirarmos conclusões referentes às células de Bèrnard dentro do líquido.

Para esta taxa de evaporação trabalhou-se com dois tipos de solventes diferentes que tiveram o mesmo procedimento de preparo, mas por se tratarem de solventes distintos, a taxa de evaporação, obviamente, foi diferente para cada um. Os solventes utilizados foram o etanol e a acetona, sendo que a acetona teria uma maior taxa de evaporação em relação ao etanol. Para o experimento com o solvente etanol a taxa de evaporação foi estimada com valor da ordem de 10 ml/h. Para a acetona este valor foi de aproximadamente 40 ml/h. A figura 3.21 apresenta foto lateral e superior do recipiente submetido à evaporação rápida da solução saturada de etanol com  $\text{HgI}_2$ .

Para etanol nesta taxa de evaporação observa-se um início de uma formação cristalina na parede do recipiente de vidro e no cilindro auxiliar. Com uso de um cilindro auxiliar, notou-se que a importância da formação das células de Bèrnard, e conseqüente convecção de Bèrnard-Maragoni seria por causa da tensão superficial do líquido em contato com a superfície de vidro do recipiente. Esta pequena formação é explicada devido à rápida evaporação do solvente. Por conta desta tensão superficial, observa-se que a evaporação não é constante na superfície deste, tendo assim um gradiente de evaporação da parede do líquido para o centro do recipiente. Este gradiente de temperatura superficial gera as convecções de Bèrnard-Maragoni. Daí a importância de estudar estas convecções para este método.

Neste caso, o recipiente estava aberto, com um fluxo constante na capela, que forçava a evaporação. Este fluxo constante, de alguma forma, fazia com que o fluxo superficial de evaporação no líquido fosse mais ou menos uniforme fazendo com que o gradiente de temperatura superficial fosse pequeno, desestabilizando as células de Bèrnard no líquido e gerando um filme lateral com largura pequena e aparente transição

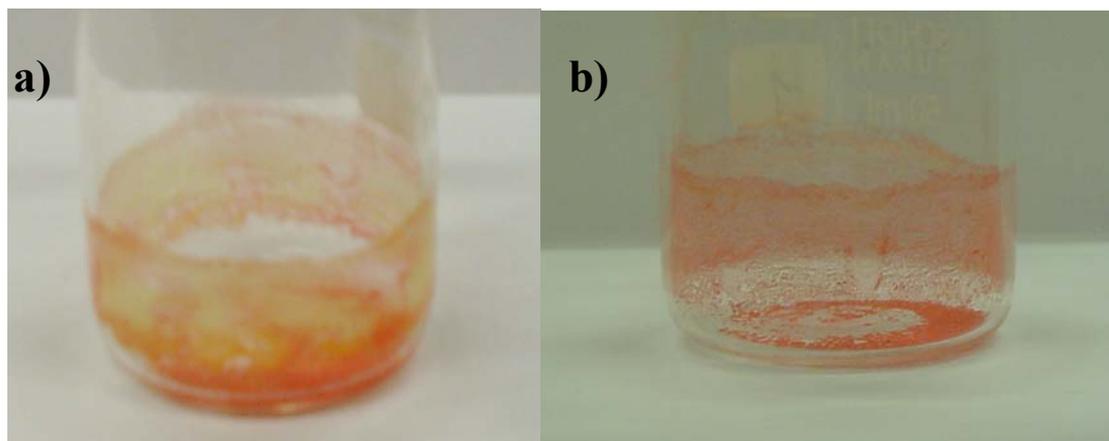
de fase entre a amarela-laranja-vermelha dos cristais encontrados no recipiente, notado na figura 3.22.



**Figura 3.22** – Estrutura lateral formada por evaporação rápida com solvente etanol. a) vista lateral e b) vista superior.

Para a solução de acetona, observada na figura 3.23, o recipiente após a evaporação do solvente apresentou um filme lateral com largura maior que o encontrado para a solução de etanol. Neste caso, temos que levar em consideração as características do próprio líquido usado.

Neste ponto entra-se em uma contradição. Se a acetona apresenta uma taxa de evaporação maior que o etanol, o fluxo ao qual este solvente seria submetido teria as mesmas características que as encontradas para etanol, e a mesma formação cristalina na parede do recipiente. Agora temos que levar em consideração a tensão superficial dos solventes, que para a acetona é diferente da encontrada no etanol. A tensão superficial para acetona, de alguma forma, privilegia a formação das células de Bèrnard neste caso com evaporação forçada. Portanto a acetona submetida a este fluxo constante da capela, não tem a desestabilização da formação das células de Bèrnard, gerando assim as estruturas observadas na figura 3.23.



**Figura 3.23** – Filme lateral formado no recipiente usando solvente acetona. a) foto tirada 2 dias após a evaporação, b) foto tirada 27 dias após a evaporação.

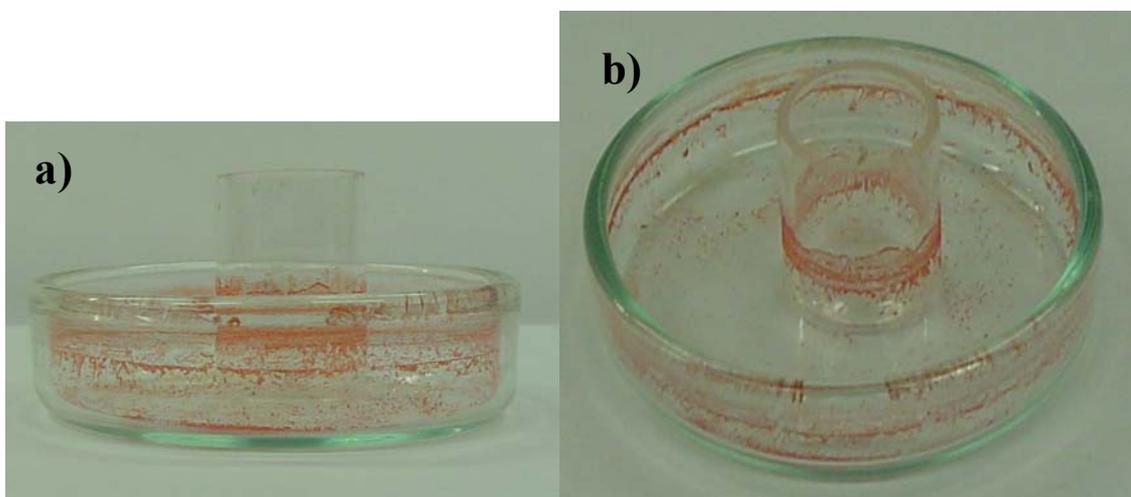
Nesta foto também é possível observar outra característica, agora não mais para o solvente, mas para o sal depositado na parede. Nota-se neste filme formado que se tem uma característica transitória de estrutura cristalina do  $\text{HgI}_2$ . Logo após a evaporação, este filme apresentava coloração totalmente amarelada. Após dois dias, observou-se as estruturas vistas na figura 3.22a). Nesta foto vê-se a presença de estruturas amareladas instáveis em meio a estruturas vermelhas, que com o passar dos dias foram tendendo à estrutura avermelhada do  $\text{HgI}_2$ , como é visto na figura 3.22b). Esta instabilidade notada para a estrutura amarela é observada na literatura com uma característica importante do  $\text{HgI}_2$  amarelo, que é muito instável comparado com a estrutura vermelha, mais estável.

Esta transição não é notada para os filmes obtidos pela técnica de spray pyrolysis acima da temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Neste caso a temperatura, o solvente e a compactação do filme influenciam nesta característica, sendo que o filme obtido continua amarelado. Acima de  $127^\circ\text{C}$ , pode-se obter cristais amarelos de  $\text{HgI}_2$  mais estáveis. Para este caso, a solução sofre um choque térmico quando entra em contato com a chapa aquecedora e por causa deste, o filme torna-se amarelo estável. Este choque faz com que o filme obtido sobre o substrato tenha uma estrutura mais estável que para o filme obtido à temperatura ambiente.

### 3.2.2. Taxa de evaporação média

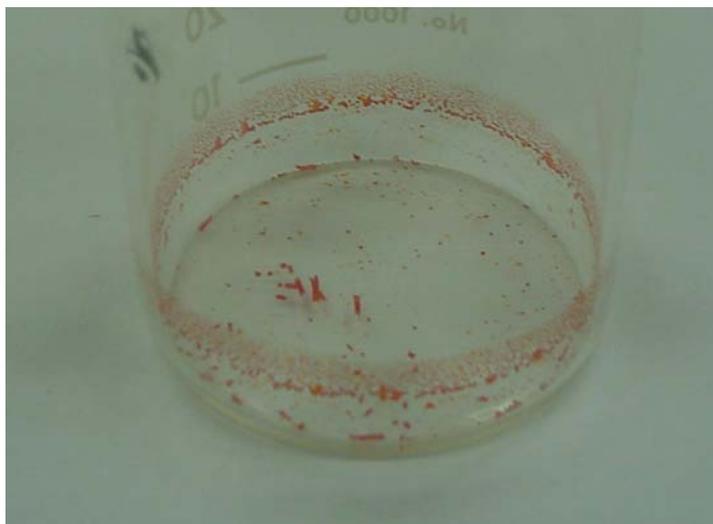
Neste caso de taxa de evaporação média, a solução é colocada para evaporar dentro da capela desligada, e o solvente é evaporado a temperatura ambiente, com o recipiente destampado. Para etanol, novamente, usaram-se cilindros auxiliares no centro dos recipientes, e chegamos as mesmas conclusões que para a taxa de evaporação anterior. Nesta taxa, trabalhou-se com os mesmos solventes usados na taxa de rápida: etanol e acetona. Nesta taxa foi possível obter um anel lateral com largura maior que o da taxa anterior para o etanol e um menor para a acetona. A taxa de evaporação neste experimento foi de 0,5 ml/h para o etanol. Para a acetona, esta foi com valor de 1,4 ml/h.

Comparando a formação da figura 3.22 com 3.24 nota-se diferenças muito consideráveis em relação à largura do filme. Para este caso de taxa de evaporação, não há a presença do fluxo de evaporação externo e constante para forçar uma evaporação mais rápida. Por conta disso, um maior gradiente de evaporação superficial é estabelecido, gerando assim linhas de convecção mais eficientes que arrastam mais sais para a parede do recipiente, gerando os anéis notados na figura 3.24. Nesta figura observa-se também o uso de um cilindro auxiliar no centro do recipiente novamente.



*Figura 3.24 – Filme lateral formado por evaporação média usando etanol. a) vista lateral e b) vista superior.*

Diferentemente, da taxa de evaporação anterior para a acetona, neste caso de taxa de evaporação o filme lateral apresentou uma largura pequena. Neste caso a evaporação da solução foi natural, mas acreditamos que devido à tensão superficial do solvente e outras características ambientais associadas a este (pressão e temperatura ambiente, umidade do ar, etc.), as células de Bèrnard, ainda presentes na solução, diminuem o seu fluxo e assim é possível gerar cristais na base, pela precipitação do sal devido à evaporação do solvente, e filmes laterais no recipiente. Isso é observado na figura 3.25.



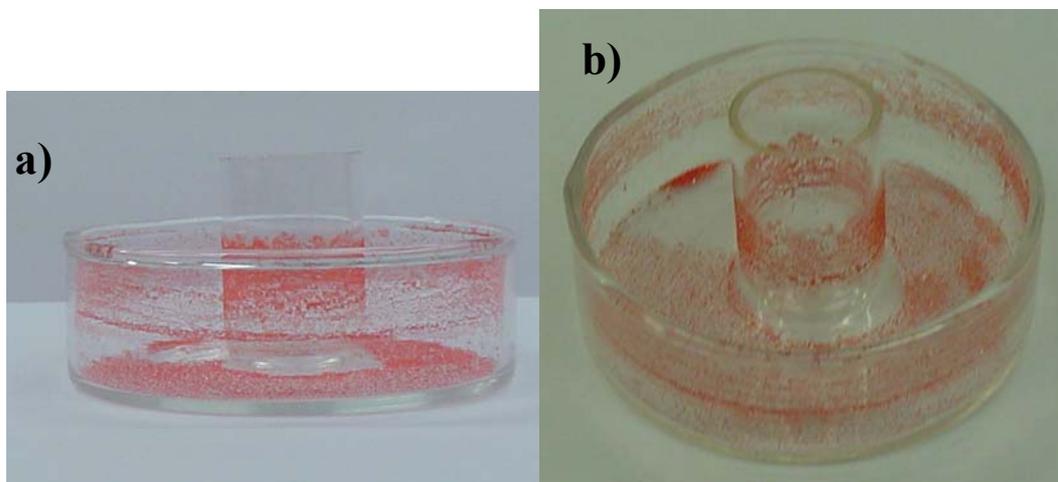
*Figura 3.25 – Filme lateral formado por solução de acetona com taxa de evaporação média.*

Estudada a evaporação a partir desta taxa, variou-se novamente a taxa de evaporação, diminuindo assim esta mais um pouco.

### **3.2.3. Taxa de evaporação lenta.**

Para esta taxa de evaporação foram usados soluções com solvente etanol e acetona. Neste experimento, a solução foi evaporada na capela desligada, sendo o recipiente fechado com um papel filtro sobre este, forçando a diminuição da evaporação. Na figura 3.26 observa-se as fotos lateral e superior do recipiente, que foi

submetido a taxa de evaporação, que foi de 0,1 ml/h. Para a acetona, esta taxa foi de aproximadamente 1,2 ml/h.

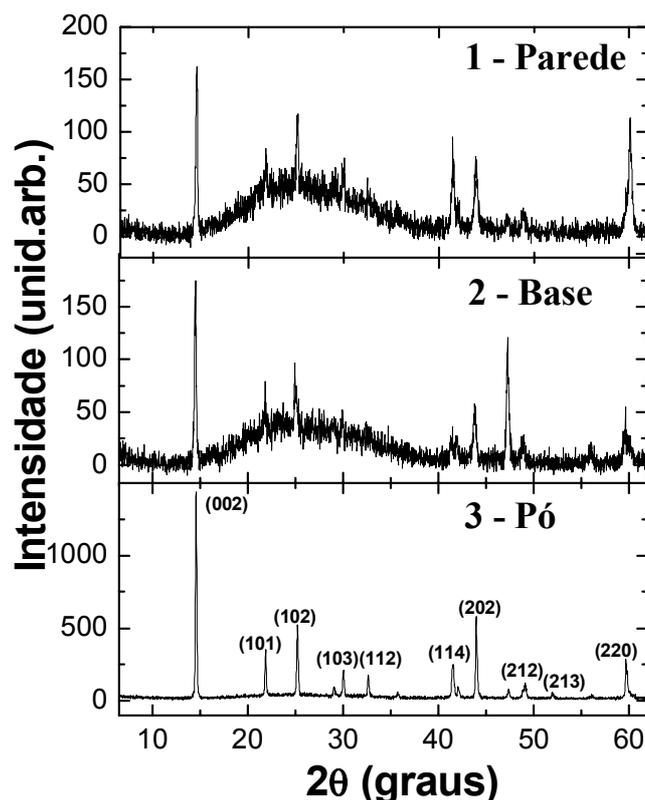


*Figura 3.26 – Fotos a) lateral e b) superior dos recipientes submetidos a evaporação lenta com solução de etanol.*

Neste caso de evaporação observa-se que há a formação de filme lateral, com largura maior que a encontrada nos dois casos anteriores, como visto na figura 3.26. Observa-se também que existem pequenos cristais na base do recipiente. Neste caso também foi usado cilindro auxiliar e observou-se que a tensão superficial ainda é importante para a formação das células de Bèrnard. Para esta taxa, nota-se que existe um fluxo de evaporação superficial que forma um filme lateral bastante largo. Como o recipiente está coberto por um papel filtro, a taxa de evaporação é diminuída, gerando, além do anel lateral, cristais na base do recipiente, que são decorrentes desta diminuição do fluxo de evaporação, e conseqüente diminuição das células de Bèrnard. Superficialmente nota-se que o fluxo de evaporação é diminuído em toda superfície do líquido, e não localmente, gerando assim um gradiente de evaporação e gradiente de temperatura, como o notado para as taxas anteriores, mas agora é menor, gerando um fluxo suficiente para formar um filme mais largo na parede do recipiente. Já os cristais na base são formados pela precipitação do sal à medida que ocorre a evaporação e esta formação se dá de forma totalmente aleatória.

Além deste estudo, observa-se na figura 3.27 o espectro de difração para os cristais da parede e da base do recipiente que foram raspados e submetidos a difração de raios-X. Para esta difração, observa-se que tanto os cristais formados na parede como os

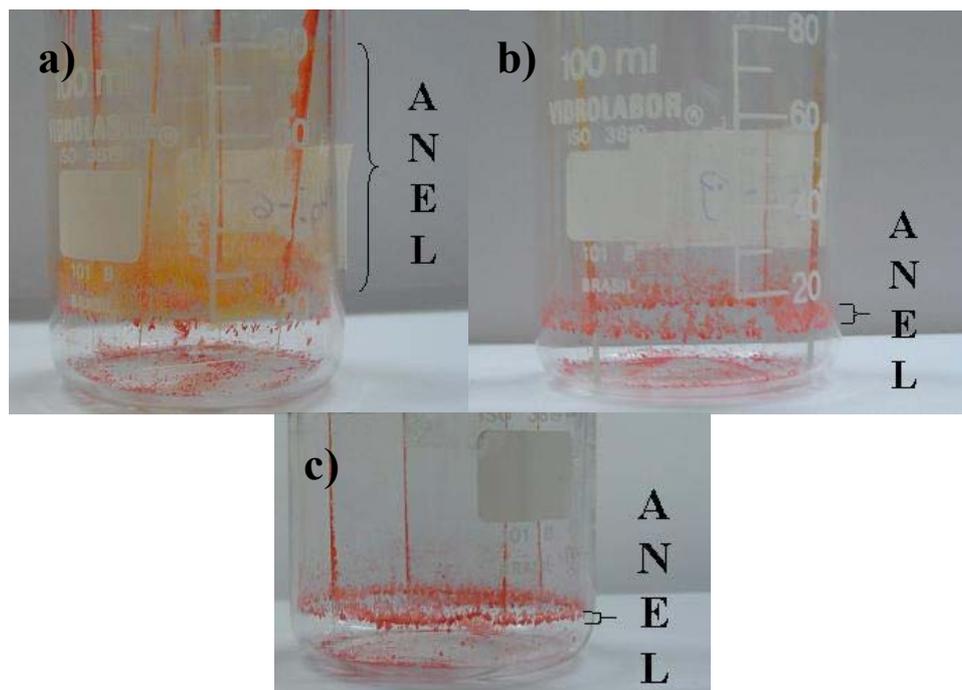
crystalinos formados na base apresentam a mesma orientação, somente mudando a intensidade de alguns picos, referentes aos planos (114), (202), (211) e (220). Estas diferenças nas intensidades podem ser referentes ao crescimento dos cristais na parede (perpendicular à tensão superficial) e na base (paralelo à tensão superficial). A banda larga presente na difração é decorrente da pouca quantidade de policristais submetidos à difração, e, portanto, esta banda é referente ao silicone que foi usado para fixar a amostra.



**Figura 3.27** – Difração de raios-X para 1 – cristais formados na parede lateral, 2 – cristais formados na base do recipiente comparado com 3- difração do pó.

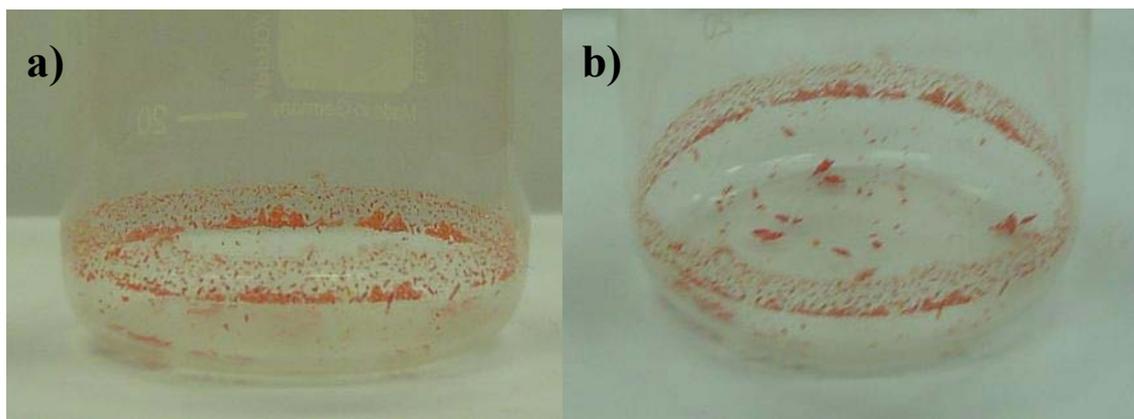
Nesta taxa de evaporação e usando etanol, também estudamos este método variando a concentração de  $\text{HgI}_2$ . As concentrações utilizadas para as soluções foram de  $2 \times 10^{-3}$  g/ml,  $9 \times 10^{-4}$  g/ml e  $5 \times 10^{-4}$  g/ml. Neste caso, observou-se que quanto maior a concentração de soluto em solução, maior é o anel evaporado, o que seria esperado. Nota-se que para a formação destes anéis nas paredes do recipiente deve-se novamente levar em consideração as células de Bèrnard. Portanto, esta formação existe devido a convecção de Bèrnard-Maragoni. O que é interessante notar é que quanto maior a concentração da solução, maior o anel, e este, por sua vez, começa a ser formado em

determinado ponto do recipiente. Acreditamos que este ponto é o ponto onde ocorre a concentração de saturação da solução. Enquanto o solvente evapora, a concentração da solução vai aumentando e no ponto onde esta se torna saturada, inicia-se a formação do anel. A figura 3.28 apresenta os recipientes para as evaporações. A figura 3.28 a) corresponde à solução com maior concentração, enquanto que a figura 3.28 c) corresponde à solução menos concentrada.



**Figura 3.28** - Recipientes variando a concentração de solução de a)  $2,0 \times 10^{-3}$  g/ml, b)  $9,0 \times 10^{-4}$  g/ml e c)  $5,02 \times 10^{-4}$  g/ml para evaporação com solvente etanol.

Na figura 3.29 observa-se o recipiente para o qual usou-se o solvente acetona. A solução preparada com  $\text{HgI}_2$  e acetona teve concentração de 22 mg/ml. Nesta figura não é possível observar uma diferença em relação ao recipiente condicionado à evaporação média. Praticamente a diferença para os recipientes condicionados a esta taxa de evaporação e a taxa de evaporação anterior é o que se encontram cristais na base do recipiente, além de cristais na parede. Observa-se a maior presença de cristais da ordem de milímetros na base do béquer que foi submetido à evaporação lenta que no recipiente onde ocorreu a taxa de evaporação média. Esta relação também é observada para o etanol para a taxa de evaporação super-lenta, que será apresentada a seguir .

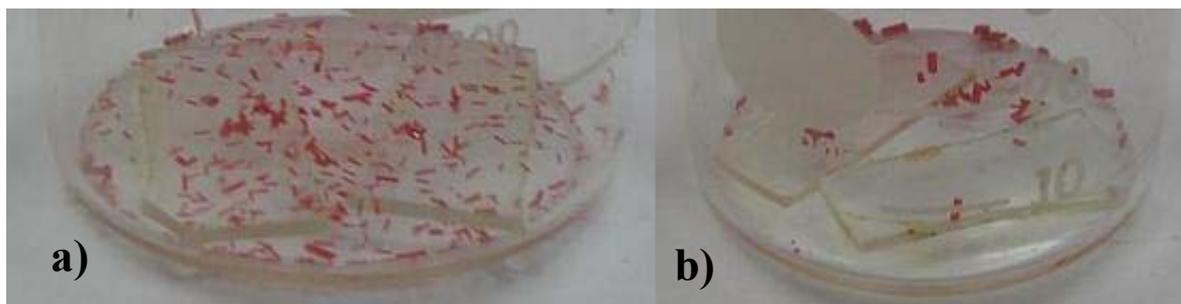


*Figura 3.29 – Filme lateral formado com solução de acetona em vista a) lateral e b) superior.*

### 3.2.4. Taxa de evaporação super-lenta.

Nesta taxa de evaporação, a solução é submetida a uma evaporação super-lenta. O procedimento para este foi o seguinte: colocou-se a solução saturada de  $\text{HgI}_2$  num recipiente, que posteriormente foi coberto com filme plástico de PVC, diminuindo consideravelmente a taxa de evaporação. Foram utilizadas soluções à base de etanol e éter. Para a acetona com a taxa de evaporação de aproximadamente de 0,5 ml/h foram obtidos os mesmos resultados que para as duas taxas de evaporação anteriores. A solução de etanol foi submetida a duas condições ambientais diferentes: em uma delas, o cristal foi crescido no ambiente com presença luz, e na outra, foi crescido no escuro. A taxa de evaporação usada para o crescimento destes cristais foi de 0,01ml/h para o etanol. Para o éter esta taxa foi de 1,7 ml/h.

Na figura 3.30 apresentam-se fotos dos recipientes onde foram evaporadas as soluções de etanol submetidas à luz ambiente (3.30a) e com ausência de luz (3.30b). Observa-se que os cristais crescidos a luz ambiente são menores que os cristais crescidos no escuro.



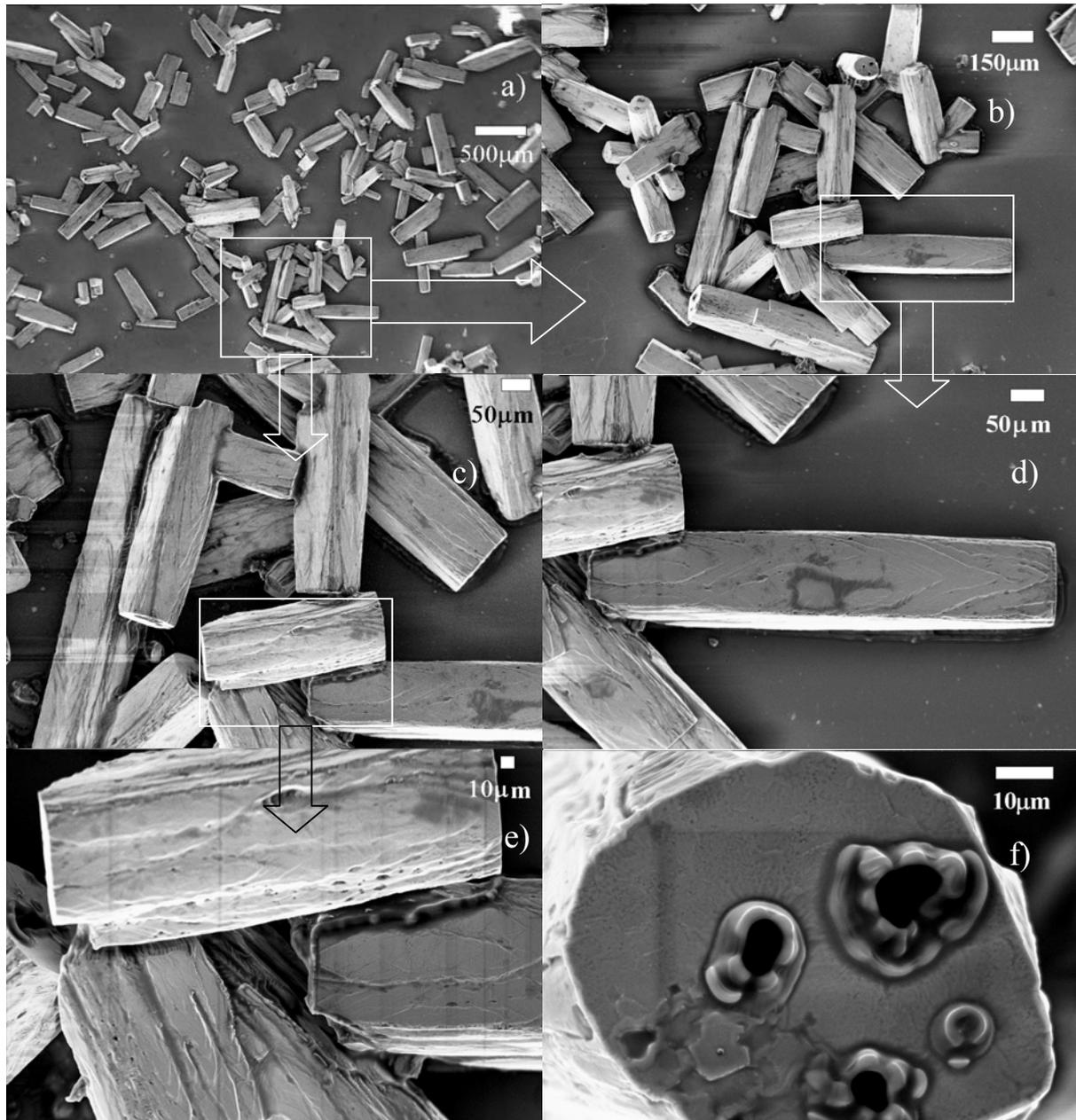
*Figura 3.30 – Cristais obtidos pela evaporação super-lenta com etanol como solvente nas condições a) luz ambiente e b) escuro.*

Quando os recipientes estavam cobertos se esperaria que as células de Bèrnard não existissem, pois não temos a formação de um anel na parede dos recipientes. Mas apesar destas estruturas não serem observadas, nota-se que estas convecções ainda são presentes e são responsáveis pela formação destes cristais regulares na base dos recipientes. Neste caso a evaporação na superfície é diminuída mais ainda, sendo muito pequena, mas como na taxa anterior, esta é reduzida sobre toda a superfície do recipiente. Portanto, como o fluxo de evaporação é extremamente pequeno, neste caso, observa-se que a convecção de Bèrnard-Maragoni gera somente cristais na base do recipiente.

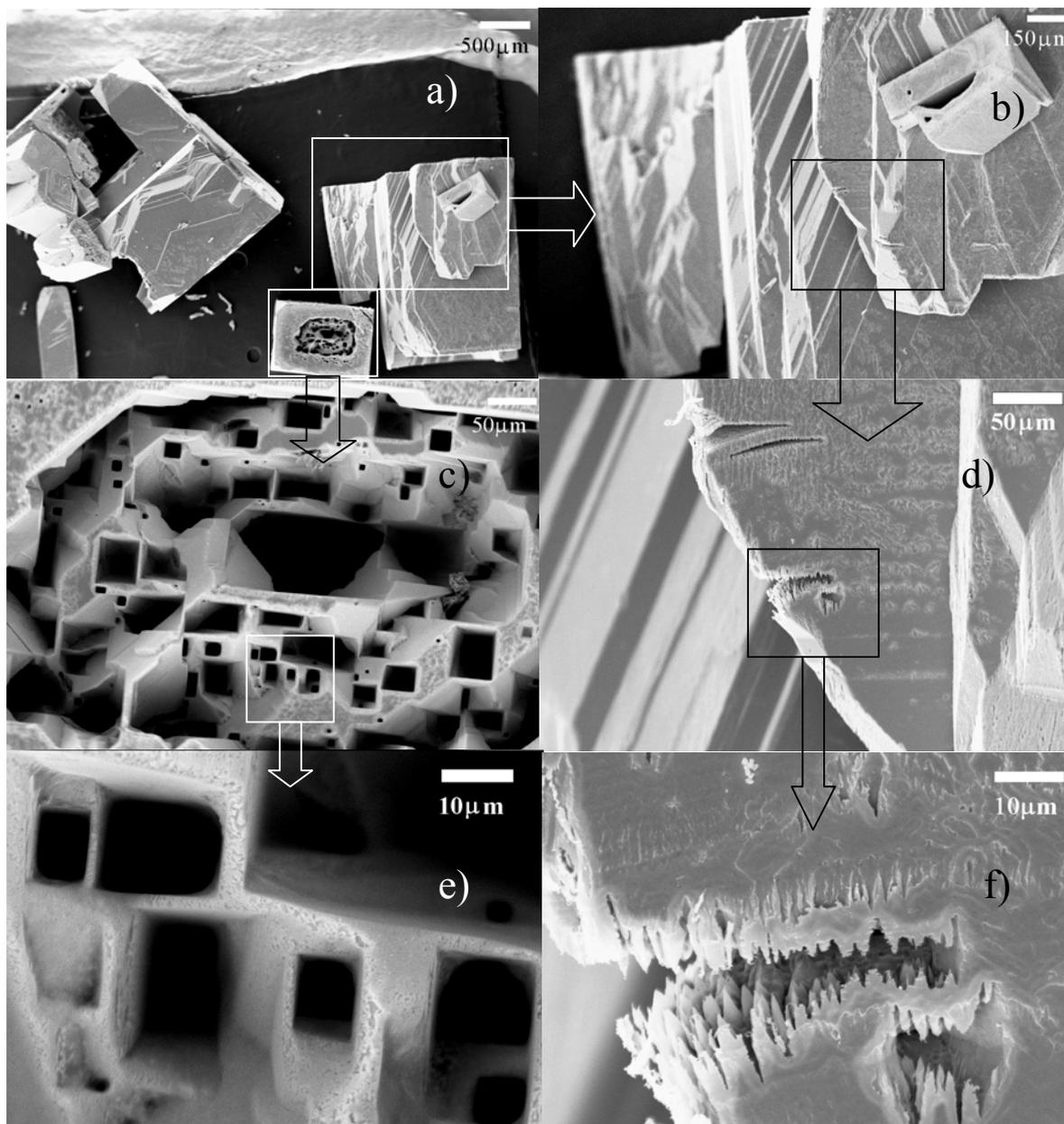
Outro ponto a ser notado é que se observa que a luz do ambiente influencia no crescimento dos cristais. Esta conclusão é relevante visto que as duas soluções tinham a mesma concentração de soluto, mesmo volume de solução, somente diferenciando da luz do ambiente. Com o efeito da luz ambiente, os átomos de Hg e I não se agregam facilmente, formando assim cristais menores por toda a superfície do recipiente. Acreditamos que este efeito seja decorrente da excitação eletrônica no semicondutor, ou seja, elétrons excitados pela luz ambiente dentro do material, com energia suficiente para estarem livres dentro do cristal, não fazendo muitas ligações. Por conta disso é observável um número maior de cristais menores nos filmes expostos a luz que nos não expostos. Não encontramos nenhum trabalho sobre o assunto na literatura, o que poderia por si só se desdobrar numa nova linha de pesquisa.

Para as diferentes condições foram feitas medidas de MEV dos cristais obtidos que são observadas a seguir. Para os cristais obtidos na luz ambiente apresenta-se a MEV na figura 3.31 em diferentes aumentos. É possível verificar que este apresenta

ramificações entre outras estruturas interessantes e que se verifica a presença de pequenas cavidades em apenas uma das faces do cristal retangular.



*Figura 3.31* – MEV para os cristais obtidos na condição com iluminação ambiente.

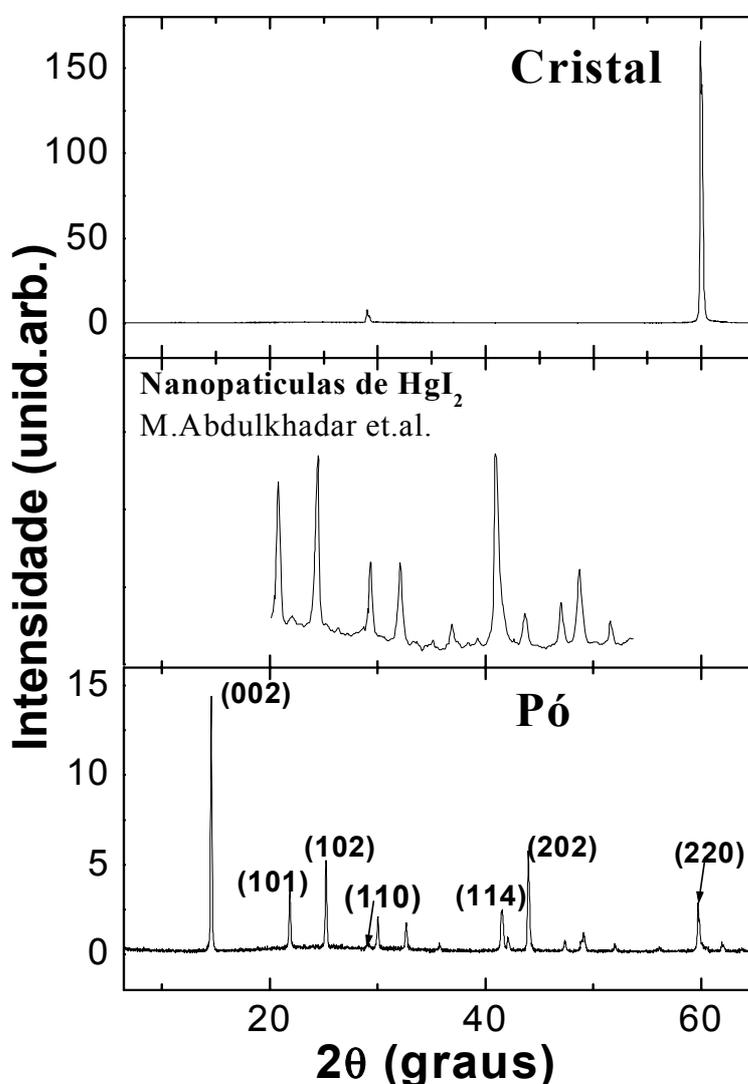


**Figura 3.32** – MEV para os cristais obtidos na condição sem iluminação.

As diferenças entre os cristais crescidos no ambiente iluminado e no escuro são claramente observadas. Olhando para a figura 3.31 onde se apresenta a medida de MEV para os cristais obtidos na condição de escuro, observa-se que apesar das diferenças de tamanho nos cristais, algumas características como as ramificações e as cavidades permanecem as mesmas. Outro ponto a se levar em consideração, é uma cavidade presente na figura 3.32 d) e f), que como esta localizada pode ter sido feita devido os stress no cristal ocasionado pelas células de convecção dentro do solvente. Estas estruturas são explicadas pela convecção das células de Bèrnard aleatórias dentro na

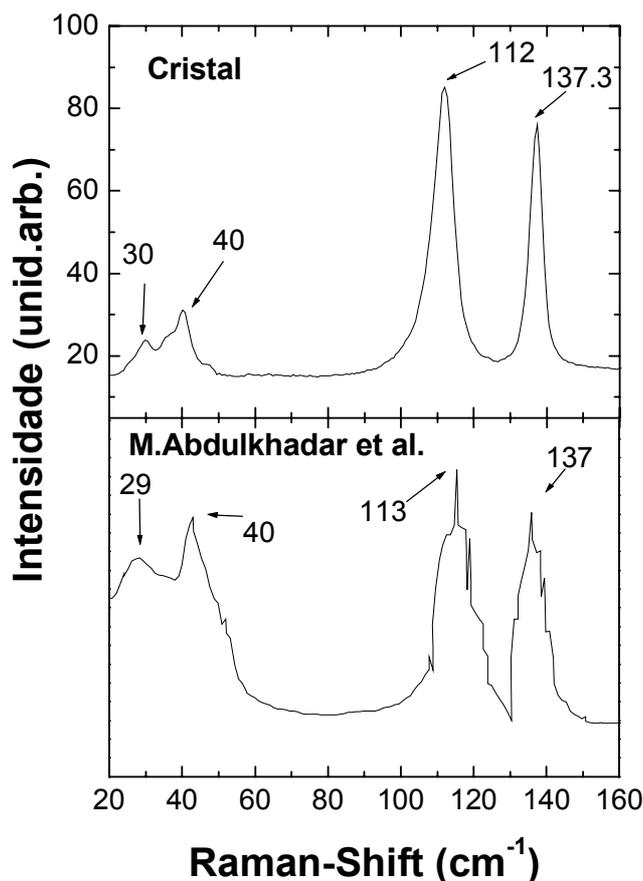
solução. Estas convecções explicam todas as formações de ramificações, pois, como exemplo, um cristal vem se formando em determinada direção devido a uma linha de convecção bem distinta. Quando esta muda de direção, gera as ramificações aleatórias no cristal. As cavidades também podem ser explicadas a partir destas da evaporação do solvente em sobre os cristais, gerando estas estruturas, além e acreditarmos que as convecções aleatórias também podem influenciar nesta formação. Portanto, todas as formações notadas no claro e escuro são decorrentes da lenta convecção de Bèrnard-Maragoni dentro da solução.

Além das fotos de MEV, estes cristais obtidos sem iluminação foram submetidos à caracterização estrutural de difração de raios-X e espalhamento Raman. Estes ao apresentados a seguir.



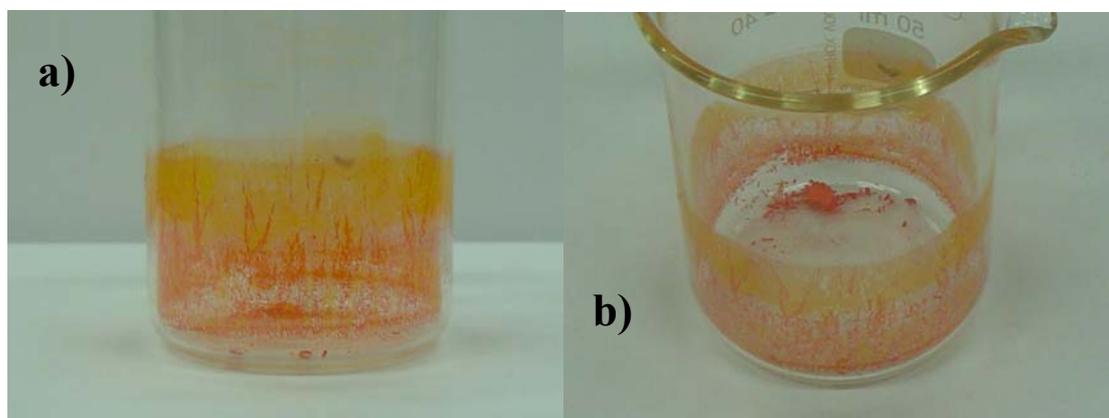
*Figura 3.33 – Comparação entre difração de raios-X do cristal obtido com o pó e com nanopaticulas de HgI<sub>2</sub> encontradas no artigo do M. Abdulkhadar e B. Thomas [31].*

Na figura 3.33, observa-se a difração de raios-X do cristal de  $\text{HgI}_2$ . Nota-se que este apresenta uma orientação segundo o plano (220) comparado com o espectro do pó. Nesta figura temos comparado os espectros de difração para nanopartículas, encontrado no artigo de M.Abdulkhadar[31], que apresenta um estudo de Raman de nanopartículas de  $\text{HgI}_2$ . A figura 3.34 apresenta o espectro Raman para o cristal comparado com as nanopartículas de M.Abdulkhadar[31]. Neste caso observa-se que o espectro Raman para o cristal tem a mesma estrutura que nanopartículas de  $\text{HgI}_2$ . Cada pico deste espectro está relacionado com determinada vibração da rede. O que se nota é que as imperfeições de superfície têm influenciado na medida de Raman, fazendo com que este espectro seja parecido o  $\text{HgI}_2$  do artigo do M. Abdulkhadar. Estas imperfeições são desde cavidade provocadas pela evaporação do solvente, causando ligações pendentes no cristal, stress provocado pelo método de deposição entre outros. Portanto, podemos concluir que os nossos cristais se apresentam como monocristal com imperfeições de superfície provocadas pelo método de evaporação.



**Figura 3.34** – Espalhamento Raman para o cristal crescido no escuro através da taxa de evaporação super-lenta comparado com nanopartículas de  $\text{HgI}_2$  encontradas no artigo do M.Abdulkhadar e B.Thomas [31].

Com o éter como solvente, neste tipo de evaporação, observa-se que um filme largo se forma no recipiente. Novamente, propriedades do solvente, tais como o quanto o solvente é volátil e tensão superficial são importantes para a formação dos filmes mostrados na figura 3.35. Neste caso, o recipiente estava coberto com um filme plástico de PVC, e por conta da volatilidade do solvente, a taxa de evaporação foi suficiente para a formação das células de Bèrnard e para a formação do filme na lateral do recipiente. Conclui-se que para este solvente, apesar de estar coberto com filme PVC, as convecções no líquido influenciaram na formação do filme, por conta de propriedades do próprio solvente.



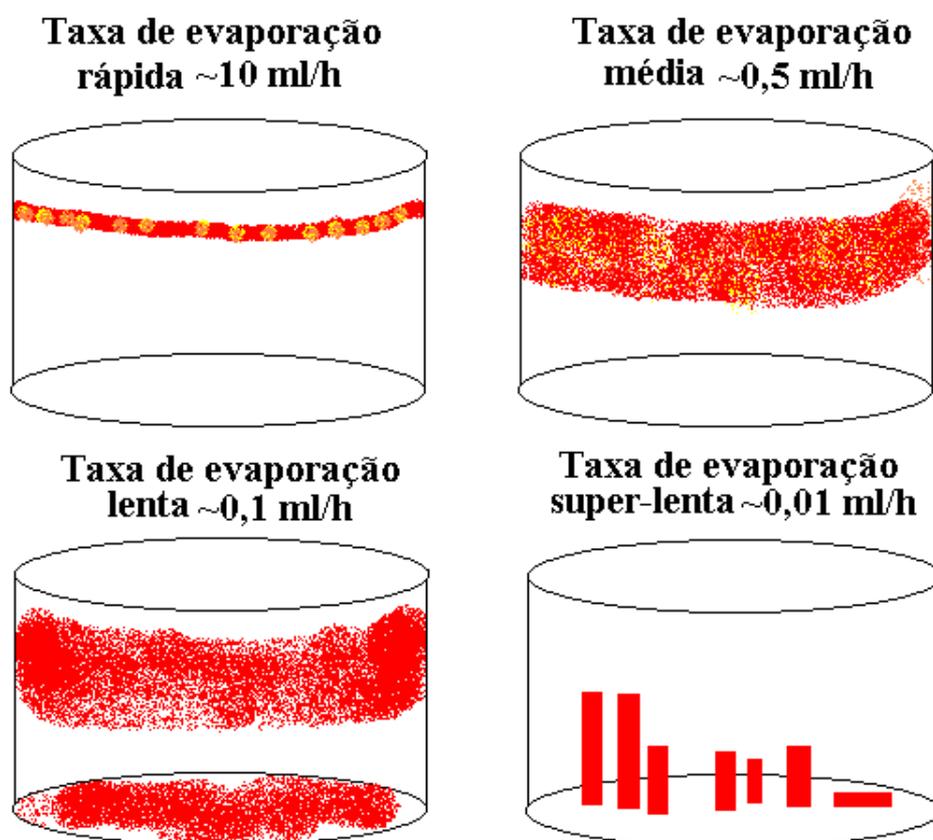
*Figura 3.35 – Filmes laterais obtidos pela evaporação super-lenta com éter como solvente. a) foto lateral, b) foto superior.*

### 3.3. A taxa de evaporação.

Comparando as duas técnicas, chega-se à conclusão que para todos os filmes e cristais obtidos a taxa de evaporação é uma importante variável para a obtenção destes. No caso do spray pyrolysis a evaporação é forçada pela temperatura da chapa aquecedora e a formação do filme é basicamente de policristais, como pode ser notado em todas as difrações de raios-X os filmes obtidos. Estes policristais apresentaram diversos planos característicos, que variaram dependendo da temperatura usada na deposição.

Os cristais e filmes laterais obtidos pela técnica de evaporação de solvente tiveram características distintas dependendo da taxa de evaporação e solvente usado.

Para taxa de evaporação rápida com etanol, a formação cristalina foi um filme lateral com largura fina. Com a diminuição da taxa de evaporação, e ainda com o solvente etanol, estes cristais encontrados na parede começaram a se formar na base do recipiente devido à baixa evaporação do solvente. O esquema dado na figura 3.36 mostra as formações cristalinas dependendo da taxa de evaporação de solvente usada. Para os demais solventes estas características permanecem, sendo que a importância deles neste estudo é basicamente qualitativa.



*Figura 3.36 – Esquema das formações cristalinas nos recipientes para as diferentes taxas de evaporação usadas.*

Os filmes laterais, por sua vez, obtidos pela técnica de evaporação de solvente apresentam uma tendência a cristalinidade, apresentando, assim um pico de orientação mais definido para determinado plano, como observado na figura 3.26. Nesta figura percebe-se que o pico de orientação do plano (002) é privilegiado, diferentemente dos cristais crescidos na base, que tiveram a orientação segundo o plano (220), como mostra a figura 3.32.

Portanto nota-se que a quanto menor a taxa de evaporação, mais cristalino é o material. Enquanto que, quanto maior for esta taxa de evaporação, mais policristalino será o filme ou cristal caso seja obtido.

# Capítulo 4

## Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste presente trabalho foram apresentados resultados muito relevantes que levam em consideração a estrutura cristalina do  $\text{HgI}_2$  em forma de filmes finos obtidos por spray pyrolysis e cristais obtidos por evaporação de solvente. A importância deste trabalho está num estudo concreto e experimental de um material que no Brasil vem sendo pouco estudado experimentalmente, e que apresenta promissoras aplicações na área de física médica. Outro ponto relevante está no estudo de novas técnicas de deposição mais econômicas para este material, que é de real importância atualmente na indústria microeletrônica.

Como conclusões deste trabalho, observou-se que os dois métodos de deposição apresentam uma variável em comum, que é a taxa de evaporação, e esta determina como o filme ou cristal se comportará estruturalmente. Foi listado que quanto maior a taxa de evaporação, mais policristalino se apresenta o filme, enquanto que quanto menor esta taxa, o material tem uma tendência mais monocristalina. Isto é verdade, pois quanto menor a agitação das moléculas do solvente tanto na solução quanto na chapa

aquecedora do sistema de spray ocasionado pela temperatura e taxa de evaporação, mais facilmente as moléculas do sal se arranjam tendendo a uma estrutura mais cristalina.

Quanto ao método de spray pyrolysis, conclui-se que se podem obter somente filmes policristalinos de  $\text{HgI}_2$ , tanto com solvente água como com o solvente etanol. Filmes na estrutura do  $\beta\text{-HgI}_2$  (amarelos) são possíveis de ser obtidos com solvente água a temperaturas acima da temperatura de transição do sal e abaixo até a temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Neste caso concluiu-se que a alta temperatura tem influência nesta formação, bem como o solvente, e a estabilidade destes filmes é ocasionada por esta alta temperatura e ao choque térmico sofrido pelos solventes e sal quando em contato com a chapa aquecedora, e à rápida taxa de deposição.

Por sua vez, à temperatura a baixo de  $100^\circ\text{C}$  com o solvente etanol foi possível obter filmes com estrutura do  $\alpha\text{-HgI}_2$  (vermelhos). O efeito da temperatura para os filmes obtidos com o solvente etanol também foi estudado neste trabalho. As temperaturas para este solvente variaram de  $40$  a  $80^\circ\text{C}$ . Para temperaturas mais próximas de  $40^\circ\text{C}$ , os filmes tornavam-se ruins devido à lavagem do substrato pelo solvente da solução. Isto foi ocasionado pela baixa temperatura e baixa taxa de evaporação do solvente. Já a temperaturas a partir de  $80^\circ\text{C}$ , é possível observar a formação de um filme fino na parede da câmara de deposição devido ao efeito que denominamos efeito “espirro” e nenhum filme formado sobre o substrato. Estas conclusões foram tiradas através de observações dos espectros de difração de diversos filmes depositados a diferentes temperaturas e, visualmente, na observação de falhas sobre os filmes depositados. Mas, concluiu-se que os filmes depositado à temperatura de  $60^\circ\text{C}$  têm melhores resultados estruturais, sendo assim esta temperatura uma de otimização para obtenção de filmes vermelhos de  $\text{HgI}_2$ .

Observou-se também, que por conta do método de deposição ser muito agressivo decorrente da temperatura, a estequiometria dos filmes é afetada, como foi comprovado nas medidas de EDS uma perda de iodo nos filmes.

Quanto ao método de evaporação de solvente, utilizando-se de diversos solventes voláteis é possível obter filmes laterais e cristais somente variando a taxa de evaporação. Com a variação das taxas de evaporação das soluções, observou-se também as diferenças nos filmes obtidos. Quanto menor a taxa de evaporação (da ordem  $0,01$  ml/h - evaporação super-lenta), menor é a formação de filmes na parede dos recipientes, conduzindo assim à formação de cristais regulares na base dos recipientes. Estes cristais também são influenciados pela presença ou não de luz, sendo que cristais menores

podem ser obtidos na presença de luz devido a transições eletrônicas no material que não dificultaria o crescimento do cristal. Como não se encontrou na literatura com esta característica, isto poderia estar sendo estudado como uma nova linha de pesquisa para a área de crescimento de cristais.

Aumentando a taxa de evaporação, a formação de filmes na parede do recipiente é inevitável devido à convecção de Bernard-Maragoni, sendo que estas convecções são predominantes para taxas de evaporação intermediárias (entre taxas de evaporação lenta - 0,5 ml/h e média - 0,1 ml/h) e altas (taxa de evaporação alta – 10 ml/h). Estas somente diferem na largura do filme lateral, que é menor para taxas de evaporação maiores devido à alta taxa de evaporação e conseqüente sublimação do sal, juntamente com o solvente. Para taxas intermediárias os filmes observados na parede do recipiente apresentam uma largura dependendo da conseqüente taxa utilizada. Já para a taxa de evaporação lenta, é observado além da formação do filme lateral, pó na base do recipiente decorrente da baixa taxa. Esta pode ser considerada como uma fase intermediária entre a taxa de evaporação rápida e super-lenta.

Cada método de deposição apresenta suas particularidades na obtenção de filmes e cristais de  $\text{HgI}_2$ , mas estes dois métodos apresentam uma variável em comum que seria a taxa de evaporação, como já foi dito anteriormente. Através da variação desta foi possível obter desde cristais vermelhos até filmes amarelos, sendo este trabalho uma contribuição para o estudo do  $\text{HgI}_2$  tanto com seu comportamento químico e físico, para um melhor entendimento de suas propriedades e conseqüente aplicação em detectores de radiação de alta energia (raios  $-X$  e  $-\gamma$ ).

Os resultados deste trabalho, foram apresentados em diversas conferências, fazendo parte de anais e livros de resumo, e estes serão listados a seguir:

1. J.F. Condeles, J.C. Ugucioni, M.Mulato. *“Evaluation of an alternative technique for the fabrication of direct detector X-ray imagers: spray pyrolysis of lead iodide and mercury iodide”*. MRS (Material Resources Society) Spring Meeting 2004, A4.40, San Francisco, USA.
2. J. C. Ugucioni, C. A. Brunello, J.M. Rosolen, M. Mulato. *“Filmes Finos de iodeto de mercúrio ( $\text{HgI}_2$ ) para o desenvolvimento de detectores de radiação”* XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 4 a 8 de Maio de 2004 em Poços de Caldas, MG, Brasil.
3. M.Mulato, J.C. Ugucioni, C.A.Brunello, F.Fajardo, J.M.Rosolen, R.C.Z. Lofrano. *“Mercuric Iodide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis”*. BRAZILIAN

MRS MEETING 2004 – III ENCONTRO DA SBPMat – SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA DE MATERIAIS, 10 a 13 de Outubro em 2004 em Foz do Iguaçu, Brasil.

4. M.Mulato, J.C.Ugucioni, M.Ferreira e F.Fajardo. *“Millimeter-Sized Crystals and Thin Films of Mercuric Iodide Grown by Solvent Evaporation Method”*. BRAZILIAN MRS MEETING 2004 – III ENCONTRO DA SBPMat – SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA DE MATERIAIS, 10-13 de Outubro em 2004 em Foz do Iguaçu, Brasil.

Além destes trabalhos será apresentado o trabalho “Growth of Mercuric Iodide Crystals” no 12th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics de 4 a 8 de abril de 2005. Está se aguardando, também, a resposta para mais uma conferência que se realizará na Colômbia, bem como dois manuscritos devem ser encaminhados a revistas científicas internacionais divulgando este trabalho.

Decorrente da importante aplicação do HgI<sub>2</sub> como detectores de radiação de alta energia, diversos estudos experimentais deverão ser realizados para uma melhor caracterização deste material diante das duas técnicas de deposição. Esta caracterização de cunho elétrico tem sua importância redobrada, pois este material seria parte integrante de um circuito eletrônico e, portanto, propriedades tais como resistividade, condutividade entre outras, são importantes para se definir um bom detector. Além disso, a exposição deste material a raios-X da ordem de energia de diagnóstico nos daria uma idéia do potencial de absorção deste material para as aplicações anteriormente descritas.

Contudo o estudo dos métodos de deposição não termina com este trabalho. Diversos pontos destes métodos ainda devem ser melhor entendidos para a montagem de diferentes arquiteturas de dispositivos. A obtenção de filmes com diferentes espessuras, por exemplo, para método de spray pyrolysis, determinaria uma melhor espessura deste material para as aplicações como detector. Outro ponto seria o controle do crescimento de cristais através da técnica de evaporação de solvente com a taxa de evaporação de solvente super-lenta, que poderia tornar-se uma ferramenta muito útil para o crescimento de cristais em substratos com lacunas, bem como, sobre contatos metálicos em substratos onde se tivesse matrizes de detectores de contatos, para uma montagem de uma matriz de detectores para ser usada em imagens médicas.

A contribuição deste trabalho não terminará por aqui, sendo que parte deste estudo será estendida como nosso trabalho de doutorado como nossa contribuição científica para o

## Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas Futuras

---

melhor entendimento do  $\text{HgI}_2$ , do seu comportamento estrutural (através das técnicas difração raios-X, espalhamento Raman, MEV, etc.), elétrico (através do levantamento de curvas IxV do material, bem como, estudos de transporte elétrico, obtenção de valores de resistividade, etc.) e óptico (através de estudos da sua absorção, transmissão e reflexão óptica) e obtenção de detectores em potencial para serem aplicados na física médica.

---

## Referências:

- [1] P. Peshev, I.Stambolova, S.Vassilev, P.Stefanov, V. Blaskov, K. Starbova, N. Starbov, Materials Science and Engineering **B97**,107 (2003).
- [2] J.C Condeles. Dissertação de Mestrado. “*Filmes finos de iodeto de chumbo (PbI<sub>2</sub>) produzidos por spray pyrolysis*”. Área de concentração em Física Aplicada a Medicina e Biologia. DFM-FFCLRP-USP.
- [3] Condeles J.F., Martins T.M., dos Santos T.C., Brunello C.A., Mulato M., Rosolen J.M.  
Journal of Non-Crystalline Solids **338(40)**, 81 (2004).
- [4] A.Burger, S.H.Morgan, E.Silberman, D.Nason, A.Y.Cheng. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A322**,427 (1992).
- [5] M.Piechotka, E.Kaldis. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A322**, 387 (1992).
- [6] R.Cadoret. Journal of Crystals Growth **146**, 9 (1995).
- [7]M.Schieber, H.Hermon, A.Zuck, A.Vilensky, L.Melekhov, R.Shatunovsky, E.Meerson, Y.Saado, M.Lukach, E.Pinkhasy, S.E.Ready, R.A.Street. Journal of Crystal Growth **225**, 118 (2001).
- [8] E.R.Manoel, M.C.C. Custódio, F.E.G.Guimarães, R.F. Bianchi, A.C.Hernandes. Materials Research **2(2)**, 72 (1999).
- [9] L. Fornaro, L.Luchini, M. Köncke, L. Mussio, E.Quagliata, K.Chattopadhyay, A.Burger. Journal of Crystal Growth **217**, 263 (2000).
- [10] V.F. Agekyan, A.Yu.Serov, Yu.A.Stepanov. Physical of Solid State **42(10)**, 1832 (2000).
- [11] X.M.Wen, N. Ohno. Journal of Applied Physics **91(7)**, 4095 (2002).
- [12] X.M. Wen, P.Xu, N.Ohno. Journal of Physics and Chemistry of Solids **63**, 2107 (2002).
- [13] G.F. Knoll. Radiation Detection and Measurement. 2<sup>nd</sup> edition. Cap.5,7,8,11,12. John Wiley & Sons(1989).
- [14] C.Kittel. Introduction to Solid State. 7<sup>th</sup> edition. Cap.2. Jonh Wiley (1996).
- [15] S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices. 2<sup>nd</sup> edition. Cap.13. John Wiley & Sons(1981).

- 
- [16] D.E.Turner, B.N.Harmon. *Physical Review* **B40(15)**, 10516 (1989).
- [17] S.E.Derenzo, M.J.Weber, M.K.Klintenberg. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A486**, 214 (2002).
- [18] H.Hermon, M.Roth, M.Schieber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A322**, 442 (1992).
- [19] K.-T. Chen, L.Salary, A.Burger, E.Soria, A.Antolak, R.B.James. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A380**, 53 (1996).
- [20] M.Schieber, A.Zuck, S.Sanguinetti, M.Moltalti, M.Braiman, L.Melekhov, J.Nissenbaum, E.Grilli, M.Gruzzi, R.Turchetta, W.Dulinski, D.Husson, J.L.Riester. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A428**, 25 (1999).
- [21] Zhong He, R.D.Vigil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A492**, 387 (2002).
- [22] D.Alexiev, N.Dytlewski, M.I.Reinhard, L.Mo. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A517**, 226 (2004).
- [23] L. Grigorjeva, D. Millersa, M. Shorohova, I.S. Lisitskiib, M.S. Kuznetsovb, S. Zatolokac, V. Gostiloc. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A531**, 197 (2004).
- [24] R.Turchetta, W.Dulinski, D.Husson, J.L.Riester, M.Schieber, A. Zuck, L.Melekhov, Y.Saado, H.Hermon, J.Nissenbaum. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A428**, 88 (1999).
- [25] R.H. Bube. *Physical Review* **106(4)**, 703 (1957).
- [26] J.Iwaczyk, W.F.Schneppe, M.J.Masterson. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A322**, 421 (1992).
- [27] Yia-Chung Chang, R.B.James. *Physical Review* **B46(23)**, 15040 (1992).
- [28] H.Hermon, M. Roth, M.Schieber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A322**, 432 (1992).
- [29] T.E. Schlesinger, X.L.Bao, R.B.James, A.Y.Cheng, C.Ortale, L.van den Berg. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A322**, 414 (1992).
- [30] R.B. James, X.J.Bao, T.E.Schlesinger, A.Y.Cheng, C.Ortale, L.van den Berg. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A322**, 435 (1992).

- 
- [31] M.Abdulkhadar, B. Thomas. *Materials Research Bulletin* **30(10)**, 1301 (1995).
- [32] J.S.Iwanczyk, B.E. Patt, Y.J.Wang, A.Kh.Khsainov. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A380**, 186 (1996).
- [33] B.E.Patt, J.S.Iwanczyk, Y.L. Wang, M.P.Tornai, C.S.Levin, E.J.Hoffman. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A380**, 295 (1996).
- [34] Weitag Li, Zhenghui Li, Shifu Zhu, Shujun, Yin, Beijun Zhao, Guanxiong Chen. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A370**, 435 (1996).
- [35] H.Yao, L.A.Lim, R.B.James, M.Schieber, M.Natarajan. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A380**, 26 (1996).
- [36] Yia-Chung Chang, R.B.James. *Physical Review* **B53(21)**, 14200 (1996).
- [37] S.I.Skachkov, V.G.Tyuterev. *Physics of the Solid State* **40(3)**, 494 (1998).
- [38] F.Ortega, E.Caselli, M.Lester, M.Santiago. *Physics of Solid States* **206**, R7, (1998).
- [39] R.A. Street, S.E.Ready, K.van Schuylenbergh, J.Ho, J.B.Boyce, P.Nylen, K.Shah, L.Melekhov, H.Hermon. *Journal of Applied Physics* **91(5)**, 3345 (2002).
- [40] M. Hostettler, H.Biekerdal, D.Schwarzenbach. *Acta Crystallographica* **B58**, 903 (2002).
- [41] A.Owens, H.Andersson, M.Bavdaz, L.van den Berg, A.Peacock, A.Puig. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A487**, 90 (2002).
- [42] M.Zehangir Kabir, S.O.Kasap. *Applied Physics Letters* **80(9)**, 1664 (2002).
- [43] M. Hostettler, H.Biekerdal, D.Schwarzenbach. *Helvetica Chimica Acta* **83**, 1410 (2003).
- [44] U.Khadilkar, R.Mamazza, C.S.Ferekides, D.L.Morel, R.DeVito, J.Sandoval, L.van den Berg. *Thin Solid Films* **427**, 381 (2003).
- [45] F.Ayres, L.V.C.Assali, W.V.M.Machado, J.F.Justo. *Brazilian Journal of Physics* **34(2B)**, 681 (2004).
- [46] A.K.Solanki, Arti Kashyap, T.Nautiyal, S.Auluck. *Physical Review* **B55(15)**, 9215 (1997).
- [47] J.C.Bailar Jr., H.J.Eleméus, Sir R. Nyholm. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 3, Pergamon Press (1973).
- [48] F.A.Cotton, G.Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed., A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons (1989).

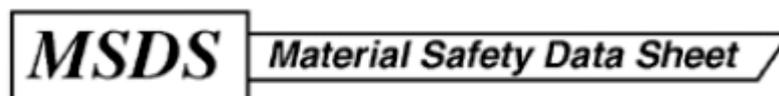
- 
- [49] J.W.Hill, R.H.Petrucci. General Chemistry: An Integrated Approach, 3<sup>rd</sup> edition. Cap.11 figure 11.11. Prentice Hall (1999).
- [50] R.F. Probstein. Physicochemical Hydrodynamics, **Cap.10**. A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons (1994).
- [51] C.Normand, Y.Pomeau, M.V.Velarde. Reviews of Modern Physics, **49(3)**, 581(1977).
- [52] K.A. Cliffe, S.J. Tavener. Journal of Computational Physics, **145**, 193 (1998)
- [53] T.Cuk, S.M.Troian, C. M. Hong, S.Wagner. Applied Physics Letters, **77(13)**, 2063 (2000).
- [54] B.D.Cullity. Elements of X-ray Diffraction 2<sup>nd</sup> ed, Cap.3 (1978)
- [55] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E.Wiberle. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy 3<sup>rd</sup> ed, Cap. 1 (1990).
- [56] O. Sala. Fundamento da espectroscopia Raman e o infravermelho. Cap.2 e 13. Editora Unesp (1995).
- [57] P.J.Duke, A.G.Michette. Modern Microscopies – Techniques and applications. Cap. 5. Plenum Press (1990).
- [58] C. Whiston. X-ray Methods, Cap. 5 e 6. John Wiley & Sons (1987).

# Anexo 1

## Iodeto de mercúrio (HgI<sub>2</sub>).

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<sub>2</sub>

## 2. Identificações de perigo.

**Emergência.**

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

**Fonte: J.T. Baker SAF-T-DATA(tm)**

*Riscos*

Risco a Saúde: 3 - Severo (Veneno)

Risco de incêndio: 0 - None

Razão de Reatividade: 0 – Nenhuma.

Razão de Contato: 3 - Severo (Vida)

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

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

### **Potencial de Efeito para a Saúde.**

#### **Inalação:**

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

### **Ingestão:**

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

### **Contato com a pele:**

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

### **Contato com os olhos:**

Causa irritação dos olhos, queimaduras e danos a visão.

### **Exposição Crônica:**

A exposição crônica de alguma via pode produzir danos ao sistema nervoso central. Pode causar tremor nos músculos, mudanças de personalidade e comportamento, perda de memória, gosto metálico, perda dos dentes, desordens digestivas, erupções cutâneas, danos ao cérebro e aos rins. Pode causar alergias e ser acumulado no organismo. Contatos repetidos com a pele podem causar a mudança de cor da pele 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. Ricos quando submetidos ao fogo.**

**Fogo:**

Não é considerado perigoso quando no fogo.

**Explosão:**

Não apresenta ricos de explosão. Contêineres selados podem se romper quando aquecidos.

**Média de Extinção do Fogo:**

Usado em alguns meios para extinguir regiões de fogo. Não se permite o uso deste próximo a reservatórios de água ou nascentes.

**Informações especiais:**

Num evento com fogo, usar roupas protetoras e aparatos de respiração como máscaras devem ser usados.

#### **5. 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 polisulfeto de cálcio o enxofre para suprimir o mercúrio.

## 6. Manipulação e armazenamento.

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

## 7. Propriedades Física 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.