

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP**

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

**Fabricação e caracterização de  
filmes finos de brometo de tálio (TlBr)**

**Natália Destefano**

**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  
2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP**

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

**Fabricação e caracterização de  
filmes finos de brometo de tálio (TlBr)**

**Natália Destefano**

**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  
2009**

---

*"Before we take to sea we walk on land,  
Before we create we must understand."*

*Joseph Louis Lagrange*

---

---

*Dedico este trabalho aos meus pais, Ademir e Maria.*

---

---

# Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pelas bênçãos em minha vida.

À minha família, em especial aos meus pais e à minha irmã Paty, pelo amor, carinho e incentivo incondicionais. Vocês são a base da minha vida.

Ao meu namorado Jonathas, pelo amor e compreensão em todos os momentos.

À minha segunda família, Aninha, Line, Pá e Lucy, por todas as nossas terapias em grupo e infinitas risadas que tornam nossa convivência maravilhosa.

Aos meus amigos de infância, de graduação e de pós-graduação que me apoiaram e me incentivaram durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Marcelo Mulato, pela amizade, orientação e confiança desde a minha iniciação científica.

Aos meus amigos que fizeram e ainda fazem parte do grupo Sensormat: Thaís, Elídia, Júlio, Tobias, Pablo, Gláucio, Zé Fernando, Ademar, Ernando, Éder e Mudim. Obrigada por tudo.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Margarida M. Hamada pelo fornecimento do pó de TIBr.

Aos técnicos Aziani, Marcílio, Élcio, Carlão e Serginho pela ajuda no desenvolvimento experimental e à secretária Nilza por sua disposição e competência.

Aos técnicos Rodrigo e Lorivaldo pelas medidas de MEV/EDS e DRX.

À Capes, CNPq e FAPESP(2007/01544-3) pelo apoio financeiro.

*Muito Obrigada!*

---

---

## Resumo

Por ser um semicondutor de elevado número atômico, elevada densidade de massa e largo *gap* de energia, o brometo de tálio (TlBr) é um material promissor para a detecção da radiação à temperatura ambiente. Entretanto, existem poucos trabalhos relacionados ao estudo deste material sob forma de filme fino policristalino para produção em grandes áreas como desejado para aplicações médicas. Neste trabalho, as técnicas de *spray pyrolysis* e evaporação térmica foram avaliadas como métodos alternativos para a deposição de filmes de TlBr policristalinos. Ambas as técnicas apresentam relativo baixo custo e podem facilmente ser expandidas para grandes áreas. O objetivo deste trabalho é o estudo da influência das principais condições de crescimento nas propriedades (estruturais, ópticas e elétricas) finais dos filmes de TlBr.

Para os filmes produzidos por *spray pyrolysis* água mili-Q foi utilizada como solvente. A solução (0,10 g de TlBr dissolvidos em 100 g de água) foi agitada à temperatura de 70°C. Cada deposição foi realizado mantendo os substratos (1cm x 1cm) à temperatura de 100°C, com um fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) de 8 l/min e um fluxo de solução de aproximadamente 1/90 (ml/s). A distância bico de *spray*-substrato utilizada foi de 19 cm. Os filmes de TlBr evaporados foram crescidos pela evaporação térmica do material a partir de um cadinho de tungstênio. Um sistema de aquecimento dos substratos foi implantado e permitiu a variação da temperatura destes durante a deposição desde a temperatura ambiente até 200°C. A separação substrato-superfície de evaporação, *h*, e o número de deposições por filme, *n*, também foram variados no intervalo de 3 a 9 cm e 1 a 4, respectivamente.

A estrutura dos filmes foi investigada por Difração de Raios-X, a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura e a composição através da Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). Experimentos ópticos de transmitância em função do comprimento de onda foram realizados para estimar o *gap* óptico dos filmes. As resistividades foram medidas a partir de experimentos de corrente em função da voltagem aplicada. A corrente de escuro foi comparada à corrente sob iluminação com uma lâmpada fluorescente (20 watts). Por fim, algumas amostras selecionadas foram expostas aos raios-X na faixa de diagnóstico mamográfico.

As melhores propriedades foram obtidas para os filmes crescidos por evaporação térmica. A maior compactação e o maior *gap* óptico foram encontrados para os filmes produzidos a partir de *h* = 9 cm, os quais garantiram a maior sensibilidade para estes filmes quando expostos aos raios-X. Para os filmes produzidos pela deposição sequencial de várias camadas, a estrutura colunar dos filmes foi mantida para camadas superiores e resultados semelhantes para todas as amostras foram obtidos em relação ao *gap* óptico e à resistividade elétrica. Além disso, a sensibilidade a partir da utilização de raios-X na faixa mamográfica foi quadruplicada para o filme mais espesso. O aumento da temperatura do substrato resultou na maior compactação e homogeneidade no recobrimento do substrato. Entretanto, uma perda significativa de material durante a evaporação determinou filmes menos espessos em relação aos depositados à temperatura ambiente. Variações cristalográficas e morfológicas foram obtidas entre os filmes depositados a diferentes temperaturas. Maiores valores de *gap* foram obtidos para 150 e 200°C. A caracterização elétrica dos filmes depositados a diferentes temperaturas foi limitada, neste trabalho, pela baixa pureza do pó utilizado para produção destes filmes.

---

## Abstract

Due to its high atomic number, high mass density and intrinsic band gap, thallium bromide (TlBr) is a promising semiconductor for room temperature radiation detection. However, there are few works related to the study of this material in the polycrystalline thin film form for production in large areas, as desired by medical applications. In this work, *spray pyrolysis* and thermal evaporation were used as alternative methods for the deposition of polycrystalline TlBr films. Both techniques present relative low cost and can be easily expanded for large areas. The aim of this work is to show the influence of the main growth conditions on the final TlBr films properties (structural, optical and electrical).

Films produced by *spray pyrolysis* used mili-Q water as solvent. The solution (0,10g of TlBr dissolved in 100g of water) was stirred at 70°C. Each deposition was performed maintaining the substrates (1cm x 1cm) at 100°C, the nitrogen rate in 8l/min and the solution flow in 1/90 ml/s approximately. The nozzle-spray to substrate distance was 19 cm.

Evaporated TlBr films were grown by thermal evaporation of purified material from a tungsten crucible. A substrate heat system was implemented and allowed the variation of substrate temperature during deposition from ambient temperature to 200°C. The separation between evaporation source and substrates,  $h$ , and the number of depositions,  $n$ , were also varied from 3 cm up to 9 cm and from 1 up to 4, respectively.

The structure of the crystals was investigated by X-ray Diffraction, the morphology by Scanning Electron Microscopy and the composition by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. Optical experiments of absorbance as a function of wavelength were performed to estimate the optical gap of the TlBr films. Resistivities were measured using current versus voltage experiments. The dark current was compared to the current under illumination with a fluorescent lamp (20 watts). Finally, some selected samples were exposed to X-ray in the range of mammography diagnosis.

The best properties were obtained for films produced by thermal evaporation. The larger packing and the larger optical gap were found for films produced from  $h = 9$  cm, which lead to higher sensitivity for these films when exposed to X-rays. For films produced from sequential deposition of layers, the colunar structure was kept for superior layers and similar results for all samples were obtained in relation to optical gap and electric resistivity. Moreover, the sensitivity using X-rays in the mammography range was increased by a factor of 4 for the thicker film. The higher substrate temperature leads to larger packing and homogeneity of the surface of the films. However, significant material loss during the evaporation determined less thick films in relation to the ones deposited at ambient temperature. Structural and morphological variations were verified for films deposited at different temperatures. Larger gap values were found for 150 and 200°C. The electrical characterization of the films deposited at different temperatures was limited, in this work, by the low purity of the powder used for production of these films.

---

# Sumário

<b>Resumo</b> .....	i
<b>Abstract</b> .....	ii
<b>Índice de Figuras</b> .....	v
<b>Índice de Tabelas</b> .....	ix
<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 2: Fundamentação Teórica</b> .....	5
2.1 Cristais semicondutores.....	5
2.2 Materiais semicondutores como detectores de radiação.....	9
2.3 O brometo de tálio.....	14
<b>Capítulo 3: Metodologia e procedimento Experimental</b> .....	16
3.1 <i>Spray pyrolysis</i> .....	16
3.1.1 A técnica de deposição.....	16
3.1.2 Preparação da solução.....	18
3.1.3 Preparação dos substratos.....	18
3.1.4 Parâmetros de deposição.....	19
3.2 Evaporação térmica.....	20
3.2.1 A técnica de deposição.....	20
3.2.2 Preparação dos substratos.....	22
3.2.3 Parâmetros de deposição.....	22
3.3 Métodos de Caracterização.....	24
3.3.1 Difração de Raios X.....	24
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia.....	24
3.3.3 Espectroscopia UV/Visível.....	25
3.3.4 Transporte Elétrico.....	26
3.3.4.1 Curva Corrente (I) x Tensão (V).....	27

---

3.3.4.2	Caracterização da fotocondutividade.....	28
<b>Capítulo 4: Resultados e Discussão.....</b>		<b>31</b>
4.1	Filmes produzidos por <i>spray pyrolysis</i> .....	31
4.1.1	Difração de Raios X.....	31
4.1.2	Microscopia óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
4.1.3	Transporte elétrico.....	34
4.2	Filmes produzidos por evaporação térmica.....	35
4.2.1	Variação da altura do substrato em relação à superfície de evaporação.....	37
4.2.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia.....	37
4.2.1.2	Difração de Raios X.....	44
4.2.1.3	Espectroscopia UV-Vis.....	47
4.2.1.4	Curva de Corrente (I) por Tensão (V).....	50
4.2.1.5	Fotocondutividade.....	52
4.2.2	Variação do número de deposições por filme.....	56
4.2.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
4.2.2.2	Difração de Raios X.....	60
4.2.2.3	Espectroscopia UV-Vis.....	63
4.2.2.4	Curva de Corrente (I) x Tensão (V).....	65
4.2.2.5	Fotocondutividade.....	66
4.2.3	Variação da temperatura do substrato.....	69
4.2.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	72
4.2.3.2	Difração de Raios X.....	80
4.2.3.3	Espectroscopia UV-Vis.....	85
4.2.3.4	Transporte elétrico.....	87
<b>Capítulo 5: Conclusões.....</b>		<b>89</b>
<b>Referências.....</b>		<b>92</b>

---

# Índice de Figuras

<i>Figura 2.1: Os três tipos de redes cúbicas.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2.2: Índices de Miller de alguns planos importantes no cristal cúbico.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.3: Estrutura de bandas para materiais semicondutores.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2.4: Esquema do dispositivo detector de Raios-X [3].....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.5: Esquema da estrutura cristalina cúbica simples do TlBr [3].....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 3.1: Esquema do sistema de deposição por spray pyrolysis [39].....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3.2: Fotografia da montagem experimental utilizada para produção de filmes finos por spray pyrolysis[39].....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3.3: Representação lateral da evaporadora térmica[40].....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3.4: Fotografia da montagem experimental da evaporadora térmica[40].....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3.5: Fotografia da evaporadora térmica após a implantação do sistema de aquecimento.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3.6: Filme fino de brometo de tálio após a adição dos contatos.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3.7: Esquema de um fotocondutor que consiste de uma camada de semicondutor e dois contatos ôhmicos nas extremidades.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 4.1: Difração de raios X: (a) filmes de TlBr depositados por spray pyrolysis no trabalho de Ernando Silva Ferreira[3]; (b) filmes de TlBr depositados por spray pyrolysis obtidos em nosso trabalho.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4.2: Imagem do filme de TlBr produzido através da técnica de spray obtida por meio da (a) reflexão e (b) transmissão da luz através da amostra.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.3: (a) e (b) MEVs superficiais do filme obtido pela técnica de spray pyrolysis; (c) MEV lateral do filme obtido pela técnica de spray pyrolysis.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.4: Imagem do filme de TlBr evaporado obtida por meio da (a) reflexão e (b)transmissão da luz através da amostra.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.5: MEV da superfície de um filme produzido com uma única deposição de 0,350g do pó de TlBr, com substrato mantido à temperatura ambiente e fixo em diferentes alturas em relação à superfície de evaporação: (a) <math>h = 3\text{cm}</math>; (b) <math>h=5\text{ cm}</math>; (c) <math>h = 7\text{ cm}</math>; (d) <math>h = 9\text{ cm}</math> .....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.6: (a) Imagem lateral de uma floco formado pelo possível recobrimento de aglomerados do pó de TlBr evaporado. (b) MEV do pó de TlBr.....</i>	<i>39</i>

---

<i>Figura 4.7: MEV lateral das amostras evaporadas com diferentes alturas do substrato em relação à superfície de evaporação para determinação da espessura do filme: (a) <math>h = 3\text{cm}</math>; (b) <math>h = 5\text{cm}</math>; (c) <math>h = 7\text{cm}</math>; (d) <math>h = 9\text{cm}</math>.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.8: Decaimento da espessura do filme obtido por evaporação térmica em função da altura <math>h</math> do substrato em relação à superfície de evaporação.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.9: Espectro de EDS para o pó de TlBr (a) e para o filme de TlBr produzido a partir de <math>h = 3\text{ cm}</math> (b).....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.10: DRX para filmes produzidos à temperatura ambiente a partir de uma única deposição de 0,350 g do pó de TlBr, com substrato fixado em diferentes alturas (<math>h</math>) em relação à superfície de evaporação: (a) <math>h=3\text{cm}</math>; (b) <math>h=5\text{cm}</math>; (c) <math>h=7\text{cm}</math>; (d) <math>h=9\text{cm}</math>.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.11: Gráfico da razão entre as áreas <math>A_{100}</math> e <math>A_{200}</math> em função da distância substrato-superfície de evaporação.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4.12: Transmitância óptica em função do comprimento de onda para filmes termicamente evaporados a partir de diferentes valores de <math>h</math>. (a) <math>h = 3\text{ cm}</math>; (b) <math>h = 5\text{ cm}</math>; (c) <math>h = 7\text{ cm}</math>; (d) <math>h = 9\text{ cm}</math>.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.13: Curva I-V na ausência (escuro) e na presença (UV/Vis) da radiação para o filme obtido a partir de <math>h = 3\text{ cm}</math>.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.14: Variação da sensibilidade das amostras em função das diferentes alturas substrato-superfície de evaporação, <math>h</math>.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.15: Curva I-V na ausência (escuro) e na presença dos raios-X (irradiado): (a) <math>h = 3\text{ cm}</math>; (b) <math>h = 9\text{ cm}</math>.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.16: MEV da superfície dos filmes produzidos a partir de diferentes números de deposição (<math>n</math>), sendo cada deposição realizada com substrato mantido à temperatura ambiente e fixo em <math>h = 3\text{ cm}</math>, utilizando 0,250 g do pó de TlBr: (a) <math>n=1</math>; (b) <math>n=2</math>; (c) <math>n=3</math>; (d) <math>n=4</math>.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.17: MEV lateral das amostras produzidas a partir de diferentes números de deposição (<math>n</math>) para determinação da espessura dos filmes: (a) <math>n = 1</math>; (b) <math>n=2</math>; (c) <math>n=3</math>; (d) <math>n=4</math>.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.18: Gráfico da variação da espessura do filme obtido por evaporação térmica em função do número <math>n</math> de deposições, sendo cada deposição realizada com substrato mantido à temperatura ambiente e fixo em <math>h = 3\text{ cm}</math>, utilizando 0,250 g do pó de TlBr.....</i>	<i>59</i>

---

<i>Figura 4.19: DRX para filmes produzidos com diferentes números de deposições (n), sendo cada deposição realizada a partir da evaporação de 0,250 g do pó de TlBr, com substratos fixos em <math>h = 3</math> cm e mantidos à temperatura ambiente.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.20: Imagem lateral do filme de TlBr produzido a partir de quatro evaporações seqüenciais do material. As setas desenhadas mostram um esquema gráfico da mudança da orientação colunar ao longo da espessura do filme.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.21: Transmissão óptica em função do comprimento de onda para filmes crescidos através da deposição de diferentes números de camada por filme. (a) <math>n = 1</math>; (b) <math>n = 2</math>; (c) <math>n = 3</math>; (d) <math>n = 4</math>.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.22: Curva I-V na ausência (escuro) e na presença dos raios-X (irradiado): (a) <math>n = 1</math>; (b) <math>n = 4</math>.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.23: MEV dos filmes produzidos a partir de diferentes taxas de deposição, sendo (a) e (b) imagens superficiais e (c) e (d) imagens laterais. (a) e (c) correspondem à taxa de deposição <math>r = 60</math> mg/min enquanto (b) e (d) correspondem a <math>r = 20</math> mg/min.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.24: DRX para filmes produzidos com uma única deposição de 0,250 g do pó de TlBr, mantendo <math>h = 3</math> cm, <math>T = 50^{\circ}\text{C}</math> e variando a taxa de deposição do material. <math>r = 20</math> mg/min ; (b) <math>r = 60</math> mg/min.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.25: MEV superficial dos filmes produzidos a partir de diferentes temperaturas do substrato: (a) Temperatura ambiente; (b) <math>T = 50^{\circ}\text{C}</math>; (c) <math>T = 75^{\circ}\text{C}</math>; (d) <math>T = 100^{\circ}\text{C}</math>; (e) <math>T = 125^{\circ}\text{C}</math>; (f) <math>T = 150^{\circ}\text{C}</math>; (g) <math>T = 200^{\circ}\text{C}</math>.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.26: MEV lateral das amostras evaporadas mantendo o substrato em diferentes temperaturas: (a) Temperatura Ambiente; (b) <math>T = 50^{\circ}\text{C}</math>; (c) <math>T = 75^{\circ}\text{C}</math>; (d) <math>T = 100^{\circ}\text{C}</math>; (e) <math>T = 125^{\circ}\text{C}</math>; (f) <math>T = 150^{\circ}\text{C}</math>; (g) <math>T = 200^{\circ}\text{C}</math>.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.27: MEV lateral do filme produzido mantendo o substrato à temperatura de <math>150^{\circ}\text{C}</math>, onde estão indicadas as duas fases de crescimento ao longo da espessura do filme, observadas para <math>T \geq 100^{\circ}\text{C}</math>.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.28: Variação da espessura dos filmes de TlBr em função da temperatura do substrato mantida durante a evaporação.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.29: (a) Base da câmara de evaporação após a deposição do material mantendo os substratos em <math>h = 3</math> cm, à temperatura de <math>200^{\circ}\text{C}</math>. (b) Material aderido à superfície do vidro que delimita a câmara de evaporação mantendo os substratos em <math>h = 9</math> cm, à temperatura de <math>50^{\circ}\text{C}</math>.....</i>	<i>79</i>

---

---

<i>Figura 4.30: DRX para filmes produzidos a partir de uma única deposição de 0,250 g do pó de TlBr, mantendo <math>h = 3</math> cm e variando a temperatura do substrato:</i>	
<i>(a) Temperatura ambiente; (b) <math>T = 50^{\circ}\text{C}</math>; (c) <math>T = 75^{\circ}\text{C}</math>; (d) <math>T = 100^{\circ}\text{C}</math>; (e) <math>T = 125^{\circ}\text{C}</math>;</i>	
<i>(f) <math>T = 150^{\circ}\text{C}</math>; (g) <math>T = 200^{\circ}\text{C}</math>.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.31: Variação das razões <math>A_{110} / A_{100}</math> e <math>A_{110} / A_{200}</math> em função da temperatura do substrato mantida durante a evaporação.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4.32: Transmissão óptica em função do comprimento de onda para filmes termicamente evaporados mantendo o substrato em diferentes temperaturas:</i>	
<i>(a) <math>h = 3</math> cm; (b) <math>h = 5</math> cm; (c) <math>h = 7</math> cm; (d) <math>h = 9</math> cm.....</i>	<i>86</i>

---

# Índice de Tabelas

<i>Tabela 2.1: Características das redes cúbicas [4].....</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2.2: Valores do gap de energia entre as bandas de valência e de condução em semicondutores, à temperatura ambiente [6,7].....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2.3: Propriedades básicas de alguns semicondutores utilizados como detectores de radiação [12].....</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 4.1: Porcentagem em massa dos elementos Br e Tl para os diferentes pós utilizados neste trabalho.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.2: Valores de espessuras dos filmes produzidos por evaporação térmica para diferentes alturas h.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 4.3: Porcentagem em massa dos elementos Br e Tl para o pó de TlBr e para os filmes evaporados a partir de diferentes valores de h.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 4.4: Gap óptico dos filmes evaporados a partir de diferentes valores de h.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 4.5: Valores de resistividade para filmes evaporados a partir de diferentes valores da distância substrato-superfície de evaporação (h).....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 4.6: Valores de espessuras dos filmes produzidos por evaporação térmica para diferentes alturas h.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 4.7: Gap óptico dos filmes crescidos através da deposição de diferentes números de camada por filme, n.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 4.8: Valores de espessuras para filmes produzidos por evaporação térmica a partir de diferentes temperaturas do substrato.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 4.9: Porcentagem em massa dos elementos Br e Tl para o pó e para os filmes evaporados mantendo-se o substrato em diferentes temperaturas.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 4.10: Gap óptico dos filmes evaporados mantendo-se o substrato em diferentes temperaturas.....</i>	<i>86</i>

---

# Capítulo 1

## Introdução

O presente trabalho refere-se aos resultados obtidos e analisados durante o período de agosto de 2007 a junho de 2009, como aluna no programa de mestrado em ciências na área de Física Aplicada à Medicina e Biologia no Departamento de Física e Matemática (DFM) da FFCLRP/USP, sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Mulato. A pesquisa foi desenvolvida no laboratório de Bio-sensores e Materiais (Sensormat), situado no DFM juntamente com a participação de outros pesquisadores que serão citados posteriormente.

O tema desta pesquisa de mestrado dá continuidade ao estudo da fabricação e caracterização de filmes finos de brometo de tálio (TlBr), já iniciado em nosso laboratório, pelo aluno Ernando Silva Ferreira durante o desenvolvimento de seu projeto de mestrado (2005).

Por ser um semicondutor de elevado número atômico, elevada densidade de massa e largo *gap* de energia, diversos trabalhos estão sendo desenvolvidos para aplicação do brometo de tálio (TlBr) como detector de radiação. Estes estudos envolvem principalmente a purificação do pó inicial e o crescimento de monocristais (bulk) deste material para sua aplicação tanto como fotodetector, quanto como detector de raios-X e raios- $\gamma$ . Entretanto, dentre os trabalhos publicados até a presente data, apenas dois artigos [1,2] avaliaram o TlBr sob a forma de filme fino (policristalino), para produção em grandes áreas (~ 40 x 40 cm), como desejado para aplicação médica. Oschner et al.<sup>(1)</sup>, em 1992, produziram filmes de brometo de tálio por evaporação térmica, tendo o material de partida uma pureza de 99,999% , a qual foi incrementada pela purificação do material por meio da fusão zonal. Os substratos foram resfriados durante a deposição. Filmes com

---

espessura aproximada de 100 - 150  $\mu\text{m}$  e área de  $10\text{cm}^2$  foram crescidos a partir de 10 g do material evaporado por duas horas. Os filmes obtidos apresentaram boa uniformidade para até aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de espessura, resistividade da ordem de  $10^{10}\ \Omega\text{cm}$  e alto produto da mobilidade por tempo de vida ( $\mu\tau \cong 2,8 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}$ ). Detectores de raios-X confeccionados a partir destes filmes foram expostos à radiação do  $^{137}\text{Cs}$  (662 keV),  $^{57}\text{Co}$  (122 keV) e  $^{241}\text{Am}$  (60keV) e apresentaram bons resultados. Entretanto, este trabalho não apresentou um estudo sistemático e aprofundado sobre a influência dos diversos parâmetros de fabricação, tais como temperatura do substrato e taxa de deposição, nas propriedades finais dos filmes obtidos. P.R.Bennett et al.<sup>(2)</sup>, em 1999, produziram filmes de brometo de tálio por evaporação térmica, com espessuras entre 30 e 200  $\mu\text{m}$  e área de aproximadamente  $10\ \text{cm}^2$ . A temperatura do substrato durante a deposição foi variada entre a temperatura ambiente e  $150^\circ\text{C}$ . Taxas de deposição não totalmente controladas foram estimadas após a deposição em  $0,2 - 0,5\ \mu\text{m}/\text{min}$ . Os filmes produzidos apresentaram estrutura colunar, medidas de transmissão óptica coerentes com o *gap* de 2,65 eV esperado para o TlBr e resistividades da ordem de  $10^9\ \Omega\text{cm}$ . Neste estudo, os autores não verificaram alterações na morfologia dos filmes em função das condições de deposição (temperatura do substrato e taxa de deposição). Entretanto, em nosso trabalho, mostraremos que as condições de deposição podem não só alterar a morfologia dos filmes, como também a estrutura e, conseqüentemente, as propriedades físicas deste material.

O objetivo deste trabalho é a fabricação e caracterização de filmes finos de brometo de tálio (TlBr) para aplicação como dispositivo detector de radiação. Duas técnicas distintas foram utilizadas para fabricação dos filmes: *spray-pyrolysis* e evaporação térmica. Estes métodos apresentam relativo baixo custo e podem facilmente ser expandidos para grandes áreas.

---

Os parâmetros de deposição para produção dos filmes de brometo de tálio por *spray-pyrolysis* foram selecionados segundo os melhores resultados obtidos pelo aluno Ernando Silva Ferreira em seu trabalho de mestrado “Filmes finos de brometo de tálio (TlBr) produzidos por *spray pyrolysis*” já desenvolvido em nosso grupo de pesquisa [3]. Para nossos filmes obtidos com parâmetros otimizados realizamos a análise estrutural e morfológica através das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e os comparamos com aqueles descritos no trabalho de mestrado acima mencionado. Posteriormente procuramos realizar a caracterização elétrica dos mesmos a partir da técnica de transporte elétrico no escuro e sob irradiação por luz ultravioleta.

Para os filmes produzidos por evaporação térmica estudamos a influência de três dos principais parâmetros de deposição: a altura do substrato em relação à superfície de evaporação, o número de deposições por filme e a temperatura do substrato durante a deposição. Para a análise das propriedades ópticas, elétricas, morfológicas e estruturais das amostras obtidas foram utilizadas as técnicas de espectroscopia UV/visível, transporte elétrico (no escuro e sob irradiação por luz ultravioleta), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) e Difração de Raios X (DRX).

A partir das propriedades estudadas buscamos obter filmes otimizados, que possam ser utilizados em dispositivos detectores de radiação de altas energias, como raios-X e raios- $\gamma$ . Como estudo inicial da fotocondutividade dos filmes, expusemos algumas amostras aos raios-X na faixa mamográfica. Os sensores futuramente desenvolvidos poderão ser utilizados na instrumentação biomédica, voltados para aplicações em imagens médicas.

O período de desenvolvimento deste trabalho pode ser dividido em quatro etapas principais: i) Complementação da pesquisa bibliográfica sobre o tema e cumprimento dos

---

créditos em disciplinas exigidas pelo programa de pós-graduação; ii) Obtenção dos filmes depositados por *spray pyrolysis* e por evaporação térmica; iii) Caracterização das propriedades estruturais, elétricas e ópticas dos filmes produzidos e iv) Caracterização do dispositivo quando exposto aos raios-X.

No Capítulo 2 apresentaremos uma breve descrição sobre a física e algumas propriedades de semicondutores. Analisaremos também as características destes materiais que favorecem sua aplicação como detectores de radiação, destacando por fim as propriedades, em particular, do brometo de tálio.

No capítulo 3 descreveremos o funcionamento dos sistemas de deposição de filmes finos por *spray pyrolysis* e evaporação térmica, assim como os parâmetros utilizados em cada tipo de deposição. Abordaremos também os procedimentos utilizados para preparação dos substratos e do material de partida para obtenção dos filmes desejados. Por fim, apresentaremos uma breve descrição das técnicas utilizadas para caracterização estrutural, óptica e elétrica dos filmes produzidos, assim como da caracterização da fotocondutividade dos filmes quando expostos aos raios-X.

O capítulo 4 aborda os resultados obtidos para os filmes depositados por *spray pyrolysis* e por evaporação térmica. O capítulo 5 destina-se às conclusões deste trabalho.

---

# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

### 2.1 Cristais semicondutores

Um cristal ideal é formado por átomos arranjados em uma rede definida por três vetores de translação fundamentais  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  de modo que o arranjo atômico seja o mesmo quando visto de qualquer ponto  $\vec{r}$ , assim como de qualquer ponto

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (2-1)$$

sendo  $n_1, n_2$  e  $n_3$  números inteiros. O conjunto de pontos  $\vec{r}'$  especificados pela equação (2-1) para todos os valores de  $n_1, n_2$  e  $n_3$  definem uma rede [4].

Diversos tipos de operações de simetria, tais como translação, rotação, reflexão e inversão, quando aplicadas sobre um ponto da rede, mantém a rede invariante. Em três dimensões estas operações determinam 14 tipos de rede, as *redes de Bravais*.

No sistema cúbico, existem três tipos de rede (Ver Figura 2.1): cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc) e cúbica de face centrada (fcc). As características destas redes estão descritas na Tabela 2.1.

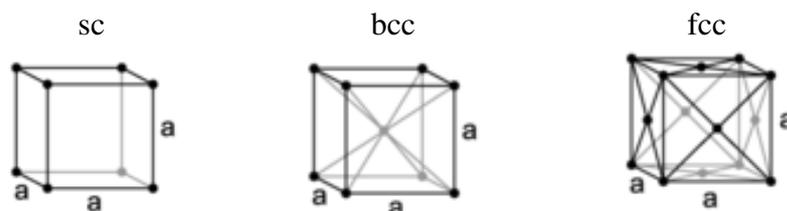


Figura 2.1: Os três tipos de redes cúbicas.

Tabela 2.1: Características das redes cúbicas [4].

	Simplex	Corpo centrado	Face centrada
Volume	$a^3$	$a^3$	$a^3$
Pontos de rede por célula	1	2	4
Pontos de rede por unidade de volume	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Número de vizinhos próximos	6	8	12
Distância entre vizinhos próximos	$a$	$3^{1/2}a/2$	$a/2^{1/2}$

Para definir vários planos em um cristal utilizam-se os índices de Miller,  $(h k l)$ , que definem um plano ou um conjunto de planos paralelos. A Figura 2.2 mostra os índices de Miller de planos importantes em um cristal cúbico.

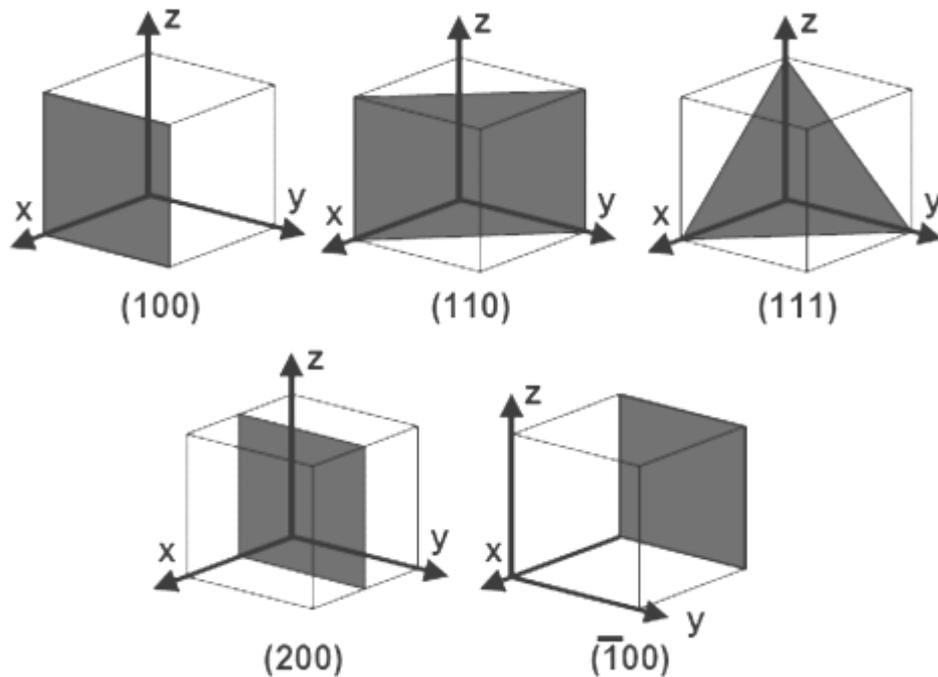


Figura 2.2: Índices de Miller de alguns planos importantes no cristal cúbico.

De modo geral, um cristal semicondutor puro perfeito torna-se isolante no zero absoluto. À temperatura ambiente, os cristais semicondutores apresentam resistividades da ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{12}$ , valores estes intermediários entre bons condutores e bons isolantes.

---

Com base na teoria de bandas de energia é possível classificar os sólidos em metais, isolantes e semicondutores. Para qualquer semicondutor existe uma região de energia proibida na qual estados de energia permitidos não podem existir. Regiões ou bandas de energia são permitidas acima e abaixo deste *gap* de energia. A banda superior é chamada banda de condução; a banda inferior é chamada banda de valência. A separação entre a energia do ponto mais baixo da banda de condução e a do ponto mais alto da banda de valência é chamado de *gap* de energia  $E_g$ , sendo este um dos parâmetros mais importantes na física de semicondutores [5]. Um esquema simplificado da estrutura de bandas de um semicondutor está mostrado na Figura 2.3. Neste esquema estão mostradas a energia do ponto inferior da banda de condução,  $E_c$ , e a energia do ponto superior da banda de valência,  $E_v$ .

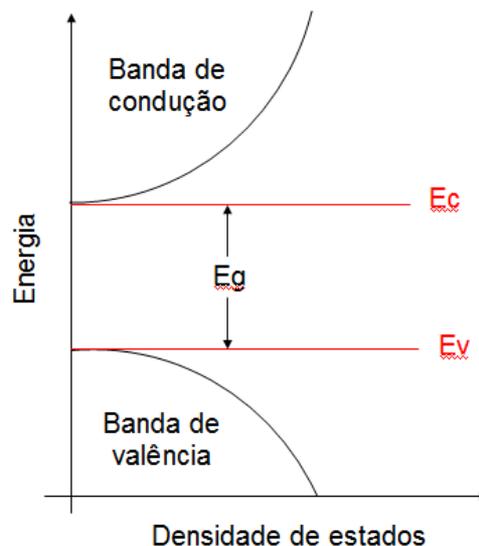


Figura 2.3: Estrutura de bandas para materiais semicondutores.

Um semicondutor com alta pureza apresenta uma condutividade intrínseca, distinta da condutividade provocada por impurezas. A banda de condução permanece vazia no zero absoluto. À medida que a temperatura aumenta, os elétrons ficam termicamente excitados e passam da banda de valência para a banda de condução. Tanto os elétrons da

banda de condução quanto os orbitais vazios ou buracos deixados na banda de valência contribuem para a condutividade elétrica. A condutividade intrínseca e a as concentrações de portadores intrínsecos são largamente influenciadas pelo termo  $E_g/K_B T$ , a razão entre o *gap* de energia e a temperatura. Quando esta razão for elevada, a concentração de portadores intrínsecos será baixa e a condutividade também [6].

O *gap* de energia de alguns semicondutores estão listados na Tabela 2.2. Os melhores valores de  $E_g$  são obtidos por meio de medidas de absorção óptica.

*Tabela 2.2: Valores do gap de energia entre as bandas de valência e de condução em semicondutores, à temperatura ambiente [6,7].*

<b>Semicondutor</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b>Semicondutor</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
InSb	0.23	Cu <sub>2</sub> O	2.1
PbSe	0.27	Hgl <sub>2</sub>	2.13
PbTe	0.30	GaP	2.25
InAs	0.33	Pbl <sub>2</sub>	2.32
PbS	0.34 - 0.37	CdS	2.42
ZnSb	0.56	ZnSe	2.60
Ge	0.67	TlBr	2.68
GaSb	0.78	AgI	2.8
Si	1.14	SiC	3
InP	1.25	TiO <sub>2</sub>	3
GaAs	1.4	AgCl	3.2
CdTe	1.45	ZnO	3.2
AlSb	1.6 - 1.7	ZnS	3.6
CdSe	1.74	Diamante	5.33

---

## 2.2 Materiais semicondutores como detectores de radiação

Os dispositivos detectores de radiação partem do princípio de transferência de energia da radiação para o detector através da excitação ou ionização dos átomos ou moléculas presentes na estrutura deste. Os detectores de radiação ionizante são importantes na área médica; os tipos encontrados no mercado atualmente são: detectores a gás, detectores de estado sólido e detectores cintiladores [8].

Os detectores semicondutores são do tipo estado sólido. Seu princípio de funcionamento está atrelado à teoria de bandas de energia já descrita anteriormente. Para que ocorra condução é necessário que os elétrons na banda de valência sejam promovidos à banda de condução através da excitação por fótons provenientes da radiação incidente.

Os detectores semicondutores são normalmente pobres condutores elétricos; entretanto, quando estes são ionizados por um evento radioativo ionizante, a carga elétrica produzida pode ser coletada por uma voltagem externa aplicada. Este princípio não poderia ser aplicado utilizando-se um material condutor, porque esses materiais podem conduzir uma grande quantidade de corrente até mesmo sem a presença de eventos ionizantes. Isolantes também não são bons materiais detectores porque eles apresentam eventuais valores de corrente muito baixos mesmo na presença da radiação ionizante. Assim, somente materiais semicondutores podem ser utilizados como “câmaras de ionização sólida” [9].

Devido ao fato dos materiais semicondutores utilizados em detectores serem 2000 a 5000 vezes mais densos que os gases, eles possuem um *stopping power* [10] muito maior e são detectores muito mais eficientes para raios X e raios  $\gamma$ . Além disso, os materiais semicondutores apresentam baixa energia para criação de pares elétron-buraco [11],  $W$ , quando comparados a outros materiais detectores como cintiladores ou gases. Assim um

---

detector semiconductor não somente é um eficiente absorvedor de radiação como também produz um sinal elétrico cerca de dez vezes maior que um detector a gás [9].

Ainda em relação aos materiais semicondutores, podemos destacar outras vantagens de sua aplicação como detectores de radiação [12]:

- Detectores semicondutores geralmente são dispositivos de baixo ruído e podem detectar sinais de baixo nível. Por outro lado, a saturação é encontrada para um alto nível de sinal. Assim, o intervalo dinâmico de detectores semicondutores pode ser bem largo.
- O sinal resultante é proporcional à energia ou ao número de fótons detectados, resultando em boa linearidade entre estes parâmetros.
- A resolução espacial depende da estrutura do detector. As tecnologias mais atuais permitem a construção de dispositivos com tamanhos de pixels bem pequenos, da ordem de micrômetros.
- Vários materiais semicondutores estão disponíveis e podem ser aplicados em diferentes áreas, tais como cristalografia, radiografia, fluoroscopia, mamografia, astrofísica e radiodiagnóstico.

Na Tabela 2.3 estão indicadas as principais propriedades de materiais semicondutores utilizados como detectores.

*Tabela 2.3: Propriedades básicas de alguns semicondutores utilizados como detectores de radiação [12].*

<b>Material</b>	<b>Número atômico</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	<b>W (eV)</b>	<b>Espessura para frear 90% de 50 keV</b>
Si	14	2.33	1.12	3.62	2.3 cm
Ge	32	5.32	0.7	2.97	1.3 cm
a-Se	34	4.3	2.3	40	1.39 mm
GaAs	31-33	5.32	1.42	1.43	1.3 mm
CdTe	48-52	6.2	1.44	4.42	66 μm
HgI <sub>2</sub>	80-53	6.4	2.13	4.15	65 μm
PbI <sub>2</sub>	82-53	6.2	2.32	4.9	64 μm
TlBr	81-35	7.6	2.68	6.5	52 μm

O silício e o germânio apresentam bons resultados espectrométricos e se tornaram padrões de detecção em laboratório. Entretanto, devido ao seu baixo poder de frenamento para fótons de alta energia, o Si somente pode ser utilizado para detecção de raios-X de baixa energia, enquanto que os detectores de Ge, devido ao pequeno *gap* de energia, precisam ser operados a temperaturas bem abaixo da temperatura ambiente, o que torna seu uso comercial e industrial limitado por difícil e dispendiosa criogenia [13]. Assim, materiais como o CdTe, o HgI<sub>2</sub>, o PbI<sub>2</sub> e o TlBr, ainda não tão bem explorados quanto o Si e o Ge, têm emergido como potenciais detectores de radiação visto que estes apresentam largo *gap* de energia, que permite que eles operem à temperatura ambiente sem excessivo ruído eletrônico, e elevados número atômico e densidade, os quais determinam elevado *stopping power* [14-17].

Os detectores de radiação ionizante vêm sendo aplicados como dosímetro e matriz de detectores. Os dosímetros têm por finalidade dosar a quantidade de radiação de um determinado equipamento ou indivíduo com o objetivo de controle de qualidade ou

---

proteção. Por sua vez, matrizes de detectores são aplicadas na obtenção de imagens, em substituição ao filme radiográfico convencional, gerando imagens em tempo real.

Os dispositivos mais sofisticados para obtenção de imagens associam uma matriz de leitura (composta por transistores de filme fino, TFT, e capacitores de armazenamento) a um material detector de radiação [18]. Enquanto o elemento conversor de raios-X é exposto, as cargas são armazenadas no capacitor. Um processador de sinais de alta velocidade, ativa os TFTs. Então, a carga acumulada no capacitor durante a exposição é lida como um sinal elétrico. Para o caso dos dispositivos baseados em semicondutores, existem dois métodos principais de detecção da radiação. No **método indireto**, um material cintilador é depositado sobre uma matriz de fotodiodos que estão conectados à matriz de leitura. Neste caso, a absorção da radiação ocorre no cintilador, o qual gera fótons que são detectados pela matriz de fotodiodos. Devido ao espalhamento dos fótons no material cintilador observa-se uma redução da qualidade da imagem obtida por este método. No **método direto**, o material semicondutor é depositado diretamente sobre a matriz de leitura. Neste caso, a absorção da radiação ocorre na região sensível do semicondutor, onde pares elétron-buraco são criados e posteriormente coletados. A Figura 2.4 mostra o esquema de um dispositivo detector de raios-X, tendo um material semicondutor a função de elemento conversor de raios-X. A determinação das dimensões de cada píxel depende da resolução espacial necessária para cada aplicação. Para aplicações na área médica, as dimensões dos pixels são da ordem de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  a  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ , os quais compõem matrizes de até  $40 \times 40 \text{ cm}^2$ .

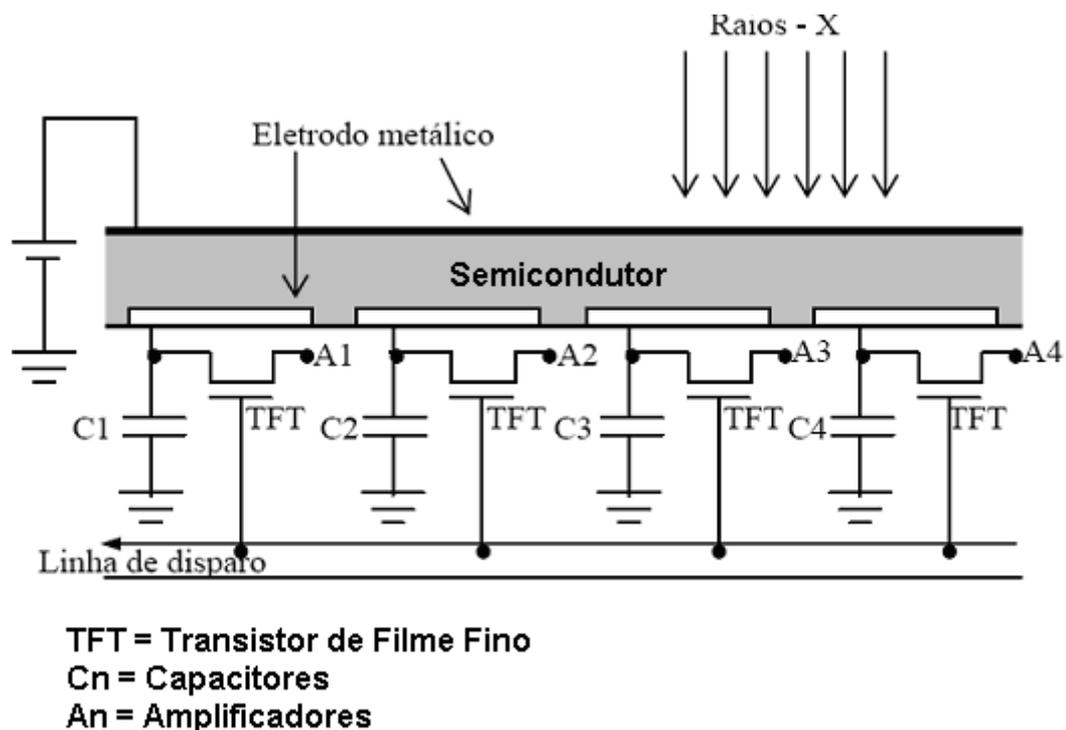


Figura 2.4: Esquema do dispositivo detector de Raios-X [3].

A necessidade de sensores de grandes áreas para obtenção de imagens levou ao estudo da possibilidade de se utilizar semicondutores sob a forma de filmes finos policristalinos em substituição aos cristais tipo *bulk* que apresentam superfície limitada. Estes filmes finos, crescidos por uma variedade de métodos de deposição, fornecem uma solução viável para a expansão de materiais semicondutores sob grandes áreas. Atualmente, um dos sistemas mais avançados utiliza selênio amorfo, operando em modo direto [19,20]. Detectores de até 40 x 40 cm<sup>2</sup> com píxeis de 150 x 150 μm<sup>2</sup> foram fabricados utilizando filme fino de a-Se. Estes forneceram imagens de boa qualidade para aplicações médicas. Entretanto, a densidade e número atômico do selênio amorfo são baixos quando comparado a outros materiais e a energia necessária para criar um par elétron-buraco é muito alta, o que implica numa diminuição da sensibilidade. Assim, outros materiais semicondutores devem superar estas limitações, além de apresentar propriedades como

---

alta resistividade, baixa corrente de escuro, boa coleção de cargas, boa uniformidade e, especialmente para aplicações médicas, baixo custo de implantação.

## 2.3 O brometo de tálio

O brometo de tálio (TlBr) é um semicondutor promissor para aplicações como detector de radiação. Ele possui um *gap* largo (2.68 eV), e elevado *stopping power* devido a seu elevado número atômico (Tl: 81. Br: 35) e densidade ( $7.56 \text{ g/cm}^3$ ) [21-23]. O número atômico elevado implica em alta densidade de elétrons na rede cristalina, o que propicia alta eficiência na produção de cargas no interior do detector devido ao aumento da probabilidade de interação da radiação com o meio material. O largo *gap* de energia do TlBr resulta em baixa corrente de fuga, e, por essa razão, permite ao dispositivo operar em baixo ruído e à temperatura ambiente. Vale lembrar que os dispositivos anteriores somente podiam ser operados em temperaturas reduzidas. O TlBr apresenta um ponto de fusão relativamente baixo de  $480^\circ \text{ C}$  e não apresenta transição de fase destrutiva entre essa temperatura e a temperatura ambiente. Assim, processos baseados na fusão do material podem ser utilizados para purificação e crescimento do cristal de TlBr [24].

Tendo em vista estas propriedades atrativas, o TlBr tem sido investigado como um material detector de raios-X e raios  $\gamma$  e bons resultados têm sido obtidos como sensores [25-29].

O TlBr pode ser produzido pela síntese da solução de ácido nítrico purificado por destilação a vácuo. Trata-se de um material muito tóxico. Sendo assim recomendam-se todos os cuidados necessários no seu manuseio [30]. Sua estrutura cristalina é cúbica simples (Ver Figura 2.5), do tipo CsCl, com parâmetro de rede  $a = 3,985$ .

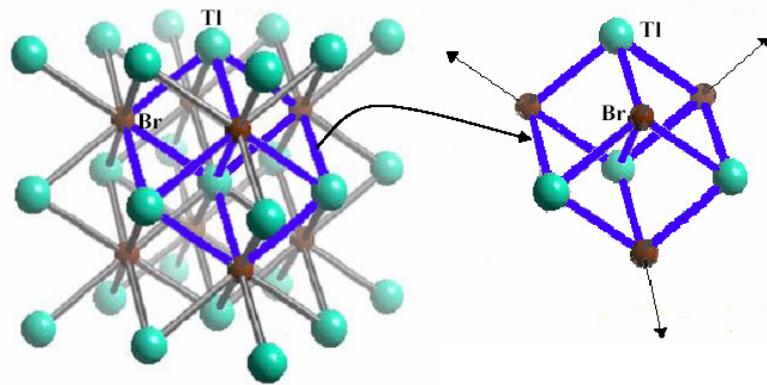


Figura 2.5: Esquema da estrutura cristalina cúbica simples do TlBr [3].

Nas últimas décadas diversos trabalhos estão sendo desenvolvidos para aplicação do brometo de tálio (TlBr) como detector de radiação. Estes estudos envolvem a purificação, fabricação e caracterização deste material [31], assim como sua aplicação tanto como fotodetector [32,33], quanto como detector de raios-X e raios- $\gamma$  [34,36]. Entretanto, dentre os trabalhos publicados até a presente data, conforme pesquisa à *Web of Science* em 2 de junho de 2009, encontramos apenas dois artigos que avaliaram o TlBr sob a forma de filme fino para aplicação em detectores. Assim sendo, fica clara a importância do desenvolvimento deste trabalho, o qual visa a produção de filmes finos do material segundo duas técnicas principais: *spray pyrolysis* e evaporação térmica.

---

# Capítulo 3

## Metodologia e Procedimento Experimental

### 3.1 *Spray pyrolysis*

#### 3.1.1 A técnica de deposição

Por se tratar de uma técnica simples e de relativamente baixo custo para a obtenção de filmes e cristais, um dos métodos de deposição de filmes finos a ser utilizado é o *spray pyrolysis* [37,38]. Este sistema utiliza um bico que forma um *spray* que é direcionado para uma placa aquecida. Com o auxílio de solventes e gases, utilizados como agentes formadores deste *spray*, e o pó de TlBr utilizado como soluto, é possível formar um filme fino sobre substratos posicionados sobre a placa aquecedora. A Figura 3.1 mostra o esquema do equipamento utilizado.

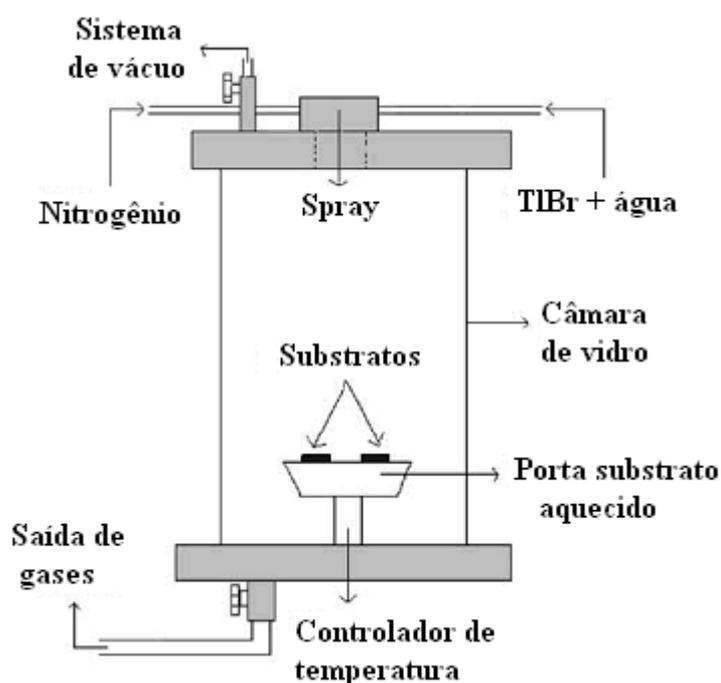


Figura 3.1: Esquema do sistema de deposição por *spray pyrolysis* [39].

---

O sistema é formado por entradas de vácuo, de solução e de gás. Inicialmente, faz-se vácuo dentro da câmara de deposição, a fim de assegurar certa pureza do filme. Em seguida abre-se a saída de gases, criando uma atmosfera de gás nitrogênio ( $N_2$ ). A saída de gases é ligada a um reservatório de água, dentro de uma capela, para evitar que descartes indesejáveis do material sejam liberados na atmosfera. Abre-se, então, uma bureta que faz parte do sistema, deixando passar a solução de TIBr no fluxo desejado. A solução e o gás misturados no bico formam um *spray* que cai diretamente sobre o substrato de vidro aquecido. O controle da chapa aquecedora é feito através de um variador de voltagem que permite variar a temperatura desejada para cada deposição, a qual é monitorada com termopares. A Figura 3.2 mostra a fotografia do sistema de deposição de filmes finos por *spray pyrolysis* confeccionado em nosso próprio laboratório.



*Figura 3.2: Fotografia da montagem experimental utilizada para produção de filmes finos por spray pyrolysis [39].*

---

### 3.1.2 Preparação da solução

A deposição do filme fino de brometo de tálio pelo método de *spray pyrolysis* foi analisada inicialmente pelo aluno Ernando Silva Ferreira, durante o desenvolvimento do seu projeto de mestrado, concluído em 2005 [3]. Neste trabalho foram preparadas soluções de TlBr utilizando-se água mili-Q como solvente. A concentração máxima da solução obtida foi de 0,05g de TlBr para cada 100 g de água, sendo mantida a solução sob constante agitação e à temperatura de 70°C.

Na tentativa de se obter uma maior quantidade de material dissolvido, utilizamos novas substâncias como possíveis solventes: dimetilformamida (DMF), tetrahydrofurano (THF), éter, etanol, acetona e clorofórmio. Entretanto, para todos os casos, a solubilidade do TlBr nestes solventes foi menor que em água. Essa questão da solubilidade é um dos principais problemas da utilização da técnica de *spray pyrolysis* no preparo de filmes de TlBr. Embora sua máxima solubilidade seja em água, a quantidade de material dissolvido ainda é bem pequena.

Como uma segunda tentativa de se obter uma maior quantidade de material dissolvido utilizamos um agitador térmico. Com o auxílio deste conseguimos dobrar a quantidade de material de brometo de tálio dissolvido em água, sendo atingida a concentração de 0,10g de TlBr em 100g de água, à temperatura de 70°C.

### 3.1.3 Preparação dos substratos

Esta etapa do experimento é de grande importância no processo de fabricação de filmes finos. Qualquer tipo de contaminação superficial dos substratos, por exemplo, a gordura, pode comprometer as propriedades do filme obtido, tais como a aderência ao substrato e o transporte elétrico.

---

Três tipos de substrato foram utilizados nesse trabalho. Para amostras produzidas para fins de caracterização estrutural e óptica, utilizou-se como substrato vidro comum (lâmina de microscópio) e quartzo, respectivamente. Para as amostras confeccionadas para fins de experimentos de transporte elétrico foi utilizado um vidro mais puro, *corning glass 7059*, de modo a minimizar a influência de impurezas nas propriedades elétricas do material.

Os substratos foram cortados em tamanho aproximado de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Para a limpeza destes, utilizamos água e detergente para lavagem prévia e, em seguida, enxaguamos os mesmos com água deionizada corrente, etanol e acetona. Os substratos foram, então, colocados em estufa para secagem.

### **3.1.4 Parâmetros de deposição**

A escolha dos parâmetros de deposição foi baseada nas condições otimizadas desenvolvidas no trabalho de mestrado “Filmes finos de brometo de tálio (TlBr) produzidos por *spray pyrolysis*”, desenvolvido pelo aluno Ernando Silva Ferreira [3]. Cada experimento foi realizado a  $100^\circ\text{C}$ , com um fluxo de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) de 8 l/min e um fluxo de solução de 1/90 (ml/s). Os substratos foram colocados no centro do porta-substrato com o objetivo de garantir que a maior quantidade possível de material fosse depositada. A distância bico de *spray*-substrato utilizada foi de 19 cm.

---

## 3.2 Evaporação térmica

### 3.2.1 A técnica de deposição

Outro método de deposição estudado foi a deposição por evaporação térmica. Essa técnica consiste na evaporação ou sublimação de uma quantidade de material por efeito Joule até a formação do filme no substrato.

O esquema da câmara de evaporação é apresentado na Figura 3.3. A câmara de evaporação consiste em um vidro cilíndrico com volume de 4L, que envolve todo o sistema de deposição. Na base encontram-se furos para a saída de vácuo e para os eletrodos. Uma haste de altura variável prende o substrato acima do eixo da barca, permitindo alterar a taxa de deposição com a altura. A corrente elétrica para o aquecimento da barca é conduzida para dentro da câmara através dos eletrodos.

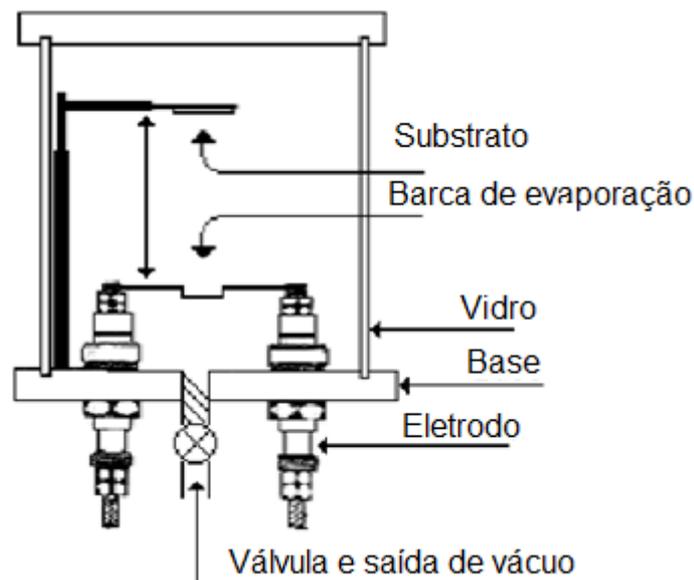


Figura 3.3: Representação lateral da evaporadora térmica [40].

Conectada aos eletrodos, a barca de tungstênio fica posicionada centralmente na câmara. A barca de tungstênio suporta uma corrente de 100 A e possui um volume útil de

---

aproximadamente  $250 \text{ mm}^3$  para postagem de amostras. A corrente que passa pela barca é controlada por uma fonte de corrente, que fornece valores de 25 até 150 A, sendo a leitura feita por um alicate amperímetro.

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

Uma fotografia do sistema completo da evaporadora térmica está apresentada na Figura 3.4.

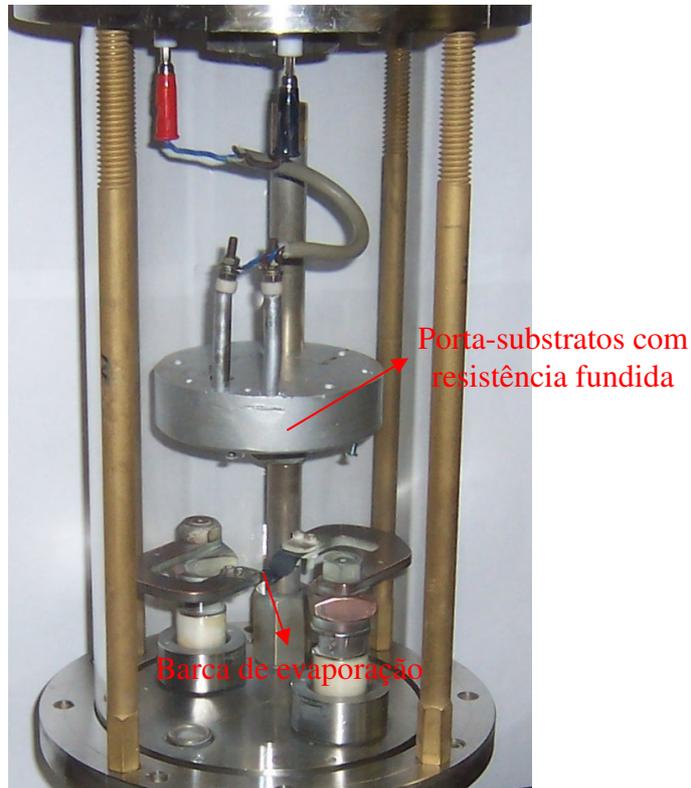


*Figura 3.4: Fotografia da montagem experimental da evaporadora térmica [40].*

Para complementar o sistema de evaporação térmica acima descrito, implantamos durante o desenvolvimento deste projeto um sistema de aquecimento dos substratos durante a deposição do filme. Um porta-substratos, com resistência fundida, foi acoplado ao sistema de evaporação, permitindo a variação da temperatura dos mesmos desde a

---

temperatura ambiente até 200°C. A temperatura do substrato é controlada por uma fonte de alta tensão e monitorada por termopares. A Figura 3.5 mostra uma fotografia do sistema após a implantação do sistema de aquecimento.



*Figura 3.5: Fotografia da evaporadora térmica após a implantação do sistema de aquecimento.*

### **3.2.2 Preparação dos substratos**

A preparação dos substratos para medidas estruturais, ópticas e elétricas seguiu o mesmo padrão descrito no item 3.1.3.

### **3.2.3 Parâmetros de deposição**

Uma das principais metas deste trabalho é a determinação das melhores condições de fabricação de filmes finos através da técnica de evaporação térmica. Assim, buscou-se

---

analisar a influência de alguns parâmetros de deposição nas propriedades finais (ópticas, elétricas e estruturais) dos filmes de TlBr.

Neste trabalho pudemos estudar a influência de três destes parâmetros de fabricação: a altura do substrato em relação à superfície de evaporação do material ( $h$ ), o número de deposições por filme ( $n$ ) e a temperatura do substrato ( $T$ ) durante a deposição do material.

Quanto à altura do substrato, realizamos uma única deposição de TlBr para distâncias superfície-substrato de 3, 5, 7 e 9 cm. Em cada deposição foram utilizados 0,350 g do pó de TlBr, quantidade esta suficiente para preencher todo o volume útil da barca de evaporação.

Quanto ao número de deposições, foram obtidos filmes com número de camadas variando de 1 a 4. A distância da barca de evaporação ao substrato nestes casos foi mantida em 3 cm. Em cada deposição foram utilizados 0,250 g do material.

A temperatura do substrato foi estudada no intervalo de 25°C (temperatura ambiente) até 200 °C. Em cada evaporação realizamos uma única deposição de 0,250 g do pó de TlBr, mantendo a distância substrato-superfície de evaporação em 3 cm.

Para todos os casos, estabeleceu-se um vácuo da ordem de  $10^{-5}$  mBar na câmara, sendo necessário um tempo de cerca de 24 h para atingir este valor. A corrente para evaporação do material foi analisada experimentalmente, sendo o valor encontrado de aproximadamente 58 A. O tempo máximo para a evaporação do material foi de aproximadamente 12 minutos.

---

## **3.3 Métodos de Caracterização**

### **3.3.1 Difração de Raios X**

A caracterização estrutural das amostras iniciou-se com a realização de experimentos de difração de raios X (DRX) [41]. Estes foram realizados utilizando a radiação proveniente da camada  $K\alpha$  do ânodo rotativo de cobre (Cu) com comprimento de onda igual a 1,5406 Å, selecionado a partir de um monocromador de grafite de um difratômetro SIEMENS modelo D5005 [DQ/FFCLRP/USP – Laboratório de Cristalografia]. Os elétrons no tubo de raios X foram acelerados por um potencial no tubo de 40 kV e corrente igual a 40 mA. A varredura do ângulo  $2\theta$  foi feita de 2 a 70 graus com passo de 0,02 graus a cada segundo.

### **3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia**

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [42] foram também realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto utilizando um microscópio eletrônico Zeiss, modelo EV050. A microanálise elementar (EDS) foi realizada a partir de um acessório IXRF systems, modelo 500 Digital Processing, acoplado ao equipamento de MEV.

Um equipamento de MEV é composto por três partes: coluna eletro-óptica, responsável pela geração e colimação do feixe de elétrons, câmara de vácuo, onde se encontra o suporte para a amostra e o sistema de detecção do sinal e geração de imagens. O feixe de elétrons, oriundo do canhão de elétrons é colimado por lentes magnéticas pertencentes à coluna eletro-óptica e atinge a amostra dentro da câmara. A amostra, por sua vez, passa a emitir elétrons secundários e fótons resultantes da excitação eletrônica de

---

sua superfície. A emissão de elétrons e fótons depende, dentre outros fatores, da topologia da amostra. Um pouco acima da superfície da amostra há um detector que realiza a coleta da emissão e, posteriormente, a converte em imagem digital.

As medidas de MEV foram obtidas para observar a morfologia superficial e lateral dos filmes de TlBr em função da variação dos parâmetros de deposição e de crescimento. As imagens da superfície permitem estudar a existência de defeitos, rugosidade e contaminantes superficiais e analisar o processo de arranjo dos grãos cristalinos dos filmes. As imagens laterais permitem estimar a espessura dos mesmos.

As medidas de EDS [42] foram utilizadas no estudo da composição dos filmes. A partir do espectro de elementos constituintes das amostras analisadas, foi possível calcular a porcentagem relativa em massa dos átomos de brometo e de tálio presentes nos filmes.

### **3.3.3 Espectroscopia UV/Visível**

Uma forma simples de se estimar o *gap* de energia dos filmes de TlBr é o estudo da transmitância óptica [43]. A luz passa através de uma amostra fina do material semicondutor e a transmitância (em porcentagem) é plotada como função da frequência óptica.

A caracterização óptica através da espectroscopia de transmissão nos permite obter informações sobre os defeitos entre bandas e sobre o início da absorção para os filmes de brometo de tálio fabricados.

As medidas de transmissão são feitas com o auxílio de um espectrofotômetro. Apesar de variarem em modelo, todos os espectrofotômetros consistem de uma fonte de luz, um monocromador (para a seleção dos comprimentos de onda), um porta-amostra transparente, um detector de luz e um registrador para acumular os dados de saída do detector. Em uma típica operação, é feita uma medição da luz transmitida somente pelo

---

substrato seguido por uma medição da luz transmitida pela amostra depositada. O primeiro valor é, então, subtraído do segundo para se ter apenas a transmissão através da amostra desejada. Isso é feito ao mesmo tempo para cada comprimento de onda da luz. O instrumento é ajustado para fazer a operação eletronicamente ou através de software, mostrando o espectro na tela de um computador.

Os espectros de transmissão para os filmes de TIBr foram realizados no Departamento de Física e Matemática da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, com a colaboração do Prof Dr. Iouri Borissevitch que gentilmente forneceu o equipamento de espectroscopia UV-VIS (Beckman Coulter, modelo DU 640). Este equipamento permite a obtenção de espectros de transmissão em comprimentos de onda na faixa de 190 a 1100 nm.

### **3.3.4 Transporte Elétrico**

Para a caracterização das propriedades de transporte elétrico dos filmes de brometo de tálio foram feitos em cada amostra contatos elétricos utilizando Aquadag, uma suspensão coloidal de grafite à base de água, na configuração co-planar. Os fios de cobre utilizados no fechamento do circuito foram conectados aos contatos utilizando cola *Epoxy* e soldados com estanho quando posicionados no porta amostra. A figura 3.6 mostra um esquema do filme de brometo de tálio após a adição dos contatos.

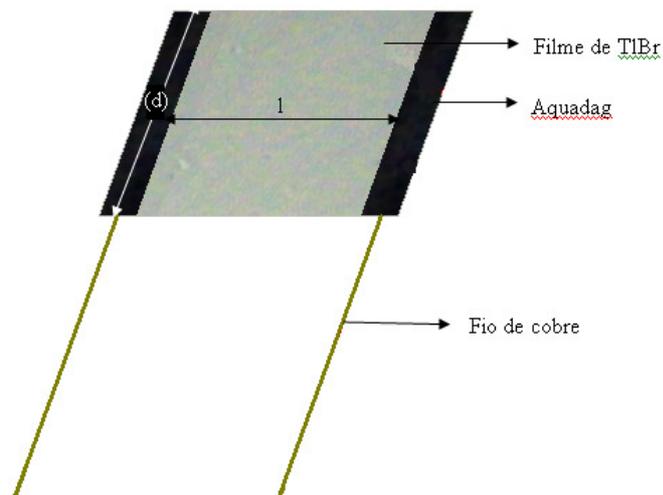


Figura 3.6: Filme fino de brometo de tálio após a adição dos contatos.

- A caracterização elétrica das amostras pode ser dividida em duas etapas:
- i) Curva da corrente elétrica (I) em função da tensão (V) aplicada à amostra;
  - ii) Caracterização da fotocondutividade quando as amostras são exposta à luz ultravioleta e ao raio-X na faixa mamográfica.

### 3.3.4.1 Curva Corrente (I) x Tensão (V)

Medidas de transporte elétrico em função da tensão aplicada às amostras foram realizadas com o propósito de obter valores de resistividade do material, utilizando as configurações geométricas do dispositivo como espessura do filme, comprimento dos contatos ( $d$ ) e separação entre eles ( $l$ ). Os valores de resistência podem ser obtidos a partir do coeficiente angular da reta formada no gráfico de corrente (I) em função da tensão (V). As medidas foram realizadas com as amostras mantidas à temperatura ambiente.

A expressão para determinação da resistividade do material está mostrada na equação abaixo [44]:

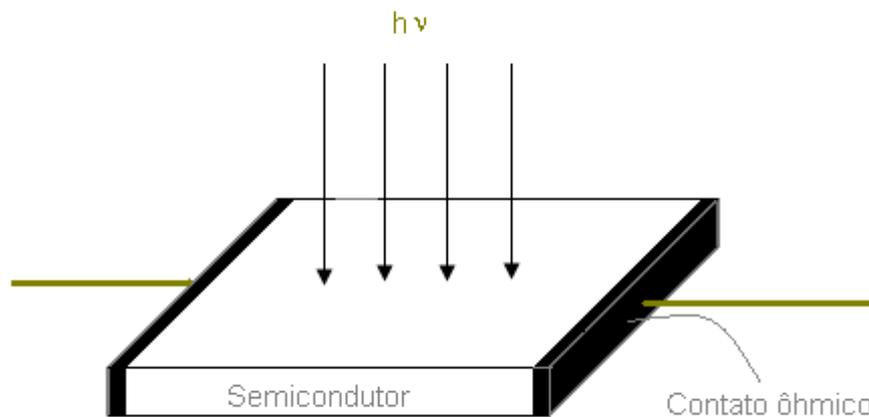
---

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{A}{l} \quad (3-1)$$

Sendo  $l$  a separação entre os contatos e  $A$  a área efetiva dada pelo produto da espessura do filme pelo comprimento dos contatos ( $d$ ).

### 3.3.4.2 Caracterização da fotocondutividade

Um fotocondutor consiste simplesmente de uma camada de material semicondutor (na forma de bulk ou filme fino) com contatos ôhmicos fixados nas extremidades (Figura 3.7). Quando a luz incidente atinge a superfície de um fotocondutor, portadores são gerados por transições entre bandas (intrínseca) ou por transições envolvendo níveis de energias proibidos (extrínseca), resultando no aumento da condutividade [45].



*Figura 3.7: Esquema de um fotocondutor que consiste de uma camada de semicondutor e dois contatos ôhmicos nas extremidades.*

Para fotocondutores intrínsecos, o aumento da fotocondutividade sob iluminação ocorre principalmente devido ao aumento no número de portadores. O comprimento de onda de corte para este caso é dado por:

---

$$\lambda_c = \frac{1.24}{E_g (eV)} (\mu\text{m}) \quad (3-2)$$

sendo  $\lambda_c$  o comprimento de onda correspondente ao *gap* de energia do semiconductor  $E_g$ . Para comprimentos de onda menores que  $\lambda_c$ , a radiação incidente é absorvida pelo semiconductor e pares elétron-buraco são gerados. Para o caso do TlBr,  $\lambda_c = 463$  nm.

Para o caso extrínseco, a fotoexcitação pode ocorrer entre a banda de valência ou de condução e um nível de energia no interior do *gap*. A fotocondutividade pode ocorrer pela absorção de fótons de energia igual ou superior à diferença de energia entre o nível no interior do *gap* e a banda de valência ou de condução. Neste caso o comprimento de onda de corte é determinado pela profundidade do nível de energia proibido.

Considerando o princípio de operação de um fotocondutor sob iluminação, no tempo 0, o número de portadores gerados em uma unidade de volume é  $n_0$ . O número de portadores em um tempo posterior,  $n(t)$ , no mesmo volume decai por recombinação através da equação:

$$n = n_0 \exp(-t/\tau) \quad (3-3)$$

onde  $\tau$  é o tempo de vida do portador.

No estado estacionário, a taxa de geração dos portadores deve ser igual à taxa de recombinação.

O estudo da resposta de fotocondutividade em nosso trabalho foi realizado em duas etapas. Primeiramente expusemos as amostras a uma lâmpada Ultra-Vitalux, com potência de 300W, cuja emissão ocorre principalmente na região UV-visível (UV-Vis), de 300nm a 600nm. Este estudo, anterior aos experimentos envolvendo raios-X, consiste apenas numa análise prévia sobre a sensibilidade das amostras quando expostas à radiação. Posteriormente, selecionamos as amostras com as características mais próximas às desejadas para confecção de dispositivos detectores de radiação e as expusemos ao raio-X

---

na faixa de diagnóstico mamográfico. Essa segunda etapa do estudo foi realizada no Hospital das Clínicas da Universidade de São Paulo em Ribeirão Preto-SP, com a colaboração do Prof. Dr. Thomaz Ghilardi Netto. As exposições foram realizadas com o auxílio de um mamógrafo da *General Electric* modelo *Senographe 500T*, que atualmente vem sendo utilizado somente para fins de pesquisa. O tubo de raios-X é constituído de um anodo de molibdênio ( $k_{\alpha}$  e  $k_{\beta}$  iguais a 17,5 eV e 19,6 eV respectivamente). A tensão no tubo (kVp) pode ser variada de 22 kV a 36 kV. O equipamento possui tempos de exposição, controlados automaticamente, dependendo do valor do mAs (produto da corrente pelo tempo de exposição) selecionado. Este parâmetro pode ser variado no intervalo de 10 a 100 mAs.

---

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Filmes produzidos por *spray pyrolysis*

#### 4.1.1 Difração de Raios X

A primeira análise realizada com os filmes produzidos por *spray pyrolysis* foi a difração de raios X. Essa medida objetivou comparar o espectro obtido em nosso trabalho com aquele apresentado na dissertação de Ernando Silva Ferreira [3]. Dentre os parâmetros de deposição adotados para a fabricação de ambos os filmes, a única variação entre os experimentos corresponde à concentração da solução utilizada. Em nosso trabalho obtivemos com o auxílio de um agitador térmico uma concentração de 0,1 g de TlBr em 100 g de água a 70°C, a qual corresponde ao dobro da concentração utilizada na referência [3].

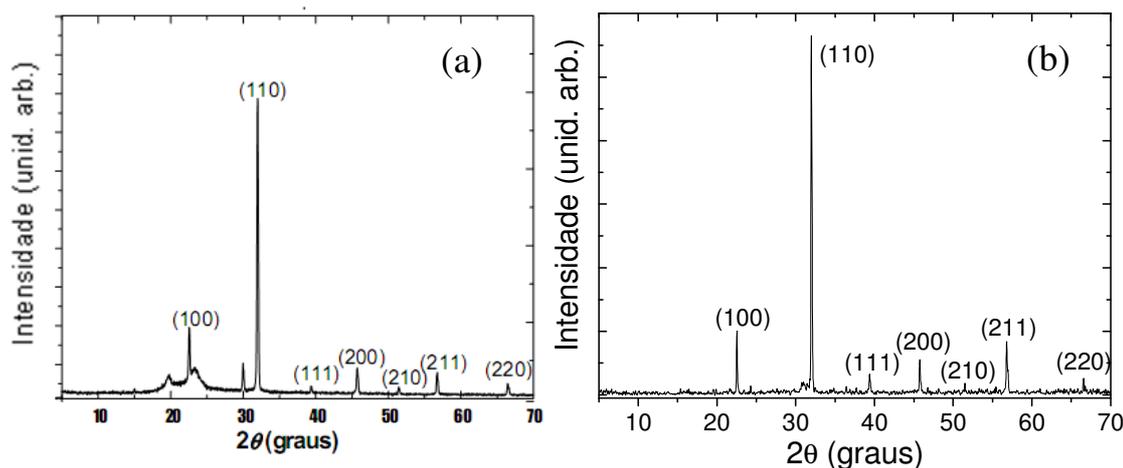


Figura 4.1: Difração de raios X: (a) filmes de TlBr depositados por *spray pyrolysis* no trabalho de Ernando Silva Ferreira[3]; (b) filmes de TlBr depositados por *spray pyrolysis* obtidos em nosso trabalho.

---

Os resultados da análise cristalográfica dos filmes obtidos em nosso trabalho são comparáveis aos descritos na referência [3]. O padrão de difração de raios X para ambos são semelhantes, como podemos observar na Figura 4.1. As posições dos picos do sinal de difração em relação ao ângulo  $2\theta$  estão em concordância. Em ambos os casos podemos observar também que o pico de maior intensidade corresponde ao plano (110).

#### **4.1.2 Microscopia óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Antes de realizarmos os experimentos de MEV dos filmes obtidos por *spray*, optamos pela análise óptica destes através de um microscópio óptico, com uma câmara CCD acoplada, possuindo aumento máximo de cem vezes. Isso foi realizado para que pudéssemos ter uma primeira noção sobre a uniformidade e o revestimento do substrato obtidos para estes filmes. As imagens foram obtidas tanto por reflexão quanto por transmissão da luz através da amostra (Figura 4.2). Os resultados permitem observar a presença de poros no filme obtido por *spray*. Essa quantidade de poros verificada microscopicamente também foi confirmada pelas imagens de MEV superficial obtidas em nosso trabalho para estes filmes (Figura 4.3 (a) e (b)). Podemos observar que mesmo as regiões da amostra aparentemente compactas através do microscópio óptico também se apresentam bastante porosas. O MEV lateral (Figura 4.3(c)) foi obtido na tentativa de medirmos a espessura do filme produzido. Para isso, foi necessário desgastar as laterais da amostra antes da obtenção das imagens, visto que durante a deposição do material as laterais dos substratos também são recobertas por TlBr. Esse procedimento, entretanto, não permitiu a visualização adequada da espessura do filme. Porém é possível observar que o recobrimento é bastante irregular e bem fino quando comparado aos filmes depositados por evaporação térmica, cujas imagens serão mostradas posteriormente.

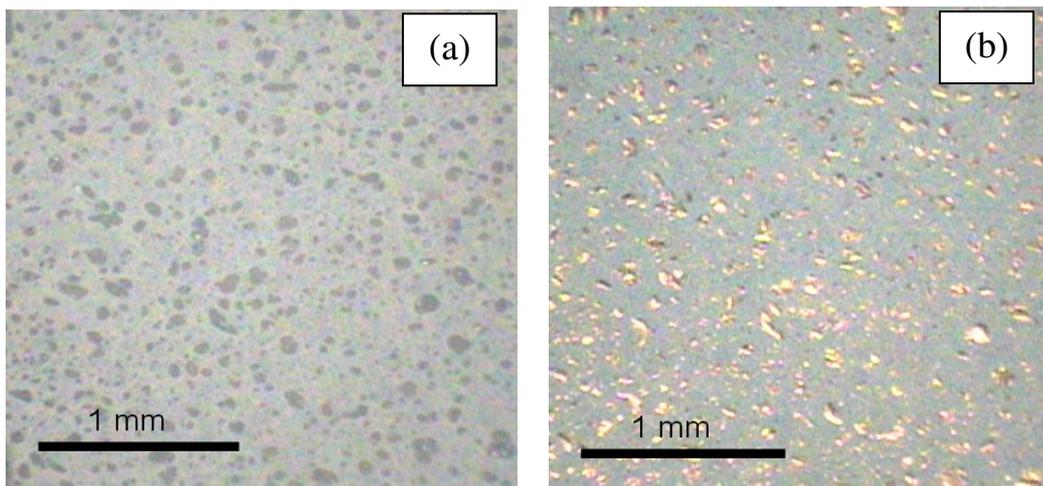


Figura 4.2: Imagem do filme de TLBr produzido através da técnica de spray obtida por meio da (a) reflexão e (b) transmissão da luz através da amostra.

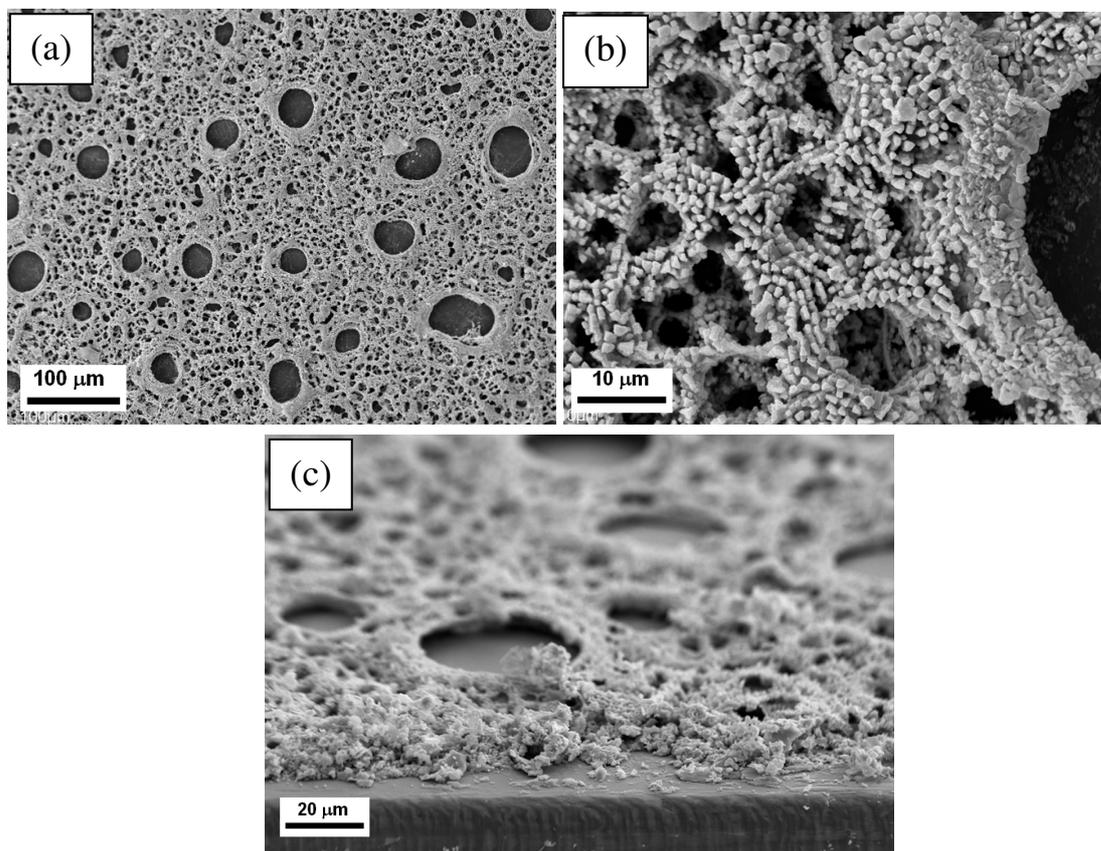


Figura 4.3: (a) e (b) MEVs superficiais do filme obtido pela técnica de spray pyrolysis; (c) MEV lateral do filme obtido pela técnica de spray pyrolysis.

---

### 4.1.3 Transporte elétrico

Apesar da grande quantidade de poros e irregularidade do recobrimento, foram feitos contatos elétricos nas amostras produzidas por *spray* e medidas elétricas de corrente em função da tensão aplicada foram realizadas. Entretanto, não foi possível medir a corrente gerada nem mesmo na presença da radiação UV/Vis. Uma das possíveis causas desse problema é que as amostras estejam muito resistivas, o que determina correntes muito pequenas (menores que  $10^{-12}$  A) que não podem ser detectadas pelo equipamento utilizado, ou ainda que as estruturas vistas no MEV não estejam devidamente interconectadas.

A baixa solubilidade do brometo de tálio em solução se apresenta como maior empecilho para fabricação de filmes de TlBr por essa técnica. A utilização de concentrações muito baixas exige a deposição de grande volume de solução a um baixo fluxo, pois verificamos experimentalmente que um aumento considerável no fluxo de solução pode resultar na lavagem (pela própria solução) do filme já depositado, visto que o substrato aquecido não é capaz de evaporar todo o solvente na mesma taxa com que esse chega à superfície. Consequentemente, os experimentos tornam-se muito longos quando comparados a outras técnicas, com duração mínima de duas horas para obtenção de filmes com espessura razoável. Assim, optamos pela continuação do nosso trabalho focando apenas na produção de filmes finos de TlBr por evaporação térmica. Esta técnica, como será descrito a seguir, permitiu uma redução considerável no tempo de deposição, além de proporcionar filmes bem mais compactos e espessos que no caso da técnica de *spray pyrolysis*.

---

## 4.2 Filmes produzidos por evaporação térmica

O pó de TlBr que dispúnhamos no início deste trabalho (marca Merck, pureza de 99,9 %) foi gentilmente cedido pela professora Margarida Mizue Hamada, do IPEN/USP, na ocasião do início das pesquisas acerca deste material em nosso laboratório. Entretanto, a quantidade desse pó que possuíamos não foi suficiente para o término de nossa pesquisa. Para darmos continuidade ao nosso trabalho, devido ao alto custo e demora no processo de importação de um material mais puro, tornou-se necessária a utilização de um pó de TlBr disponível nacionalmente (marca Sigma-Aldrich), com pureza inferior à do pó inicial (99%). Medidas de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas para verificação da estequiometria de ambos os pós (ver Tabela 4.1). As amostras padrão referentes aos elementos Tl e Br para calibração adequada do equipamento de EDS ainda não foram adquiridas pelo laboratório onde estas medidas foram realizadas. Assim, o cálculo da porcentagem em massa dos elementos Tl e Br que compõem cada amostra pode ser utilizado apenas para uma comparação qualitativa entre diferentes amostras. Valores quantitativos absolutos não podem ser extraídos a partir das medidas de EDS realizadas.

*Tabela 4.1: Porcentagem em massa dos elementos Br e Tl para os diferentes pós utilizados neste trabalho.*

	Br (%)	Tl (%)
Pó Merck (99,9%)	42,59 ± 1,57	57,41 ± 1,96
Pó Aldrich (99%)	46,40 ± 1,16	53,60 ± 1,37

---

Como pode ser observado na tabela acima, os dois pós utilizados variam não somente em relação ao grau de pureza como também apresentam diferentes estequiometrias.

A quantidade de pó de TIBr 99,9% que possuíamos inicialmente foi suficiente para o estudo das caracterizações morfológicas, estruturais, composicionais e elétricas, referentes às amostras produzidas variando-se a altura do substrato em relação à superfície de evaporação e o número de camadas por filme. Para a caracterização óptica para estes casos, entretanto, tornou-se necessária a produção de filmes a partir da evaporação do pó de pureza 99% adquirido posteriormente. Essa mudança do pó utilizado em nossos experimentos não impediu que pudéssemos correlacionar as alterações estruturais, morfológicas e elétricas às alterações nas propriedades ópticas de acordo com as diferentes condições de evaporação estudadas. Entretanto, os valores absolutos de *gap* óptico descritos no decorrer de todo este trabalho corresponderão apenas às características do segundo pó utilizado. Para o último parâmetro de deposição variado, a temperatura do substrato, todas as caracterizações foram realizadas para filmes produzidos a partir do mesmo pó (Sigma – Aldrich, 99%).

---

## 4.2.1 Variação da altura do substrato em relação à superfície de evaporação.

### 4.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia

Para simples comparação entre as técnicas de deposição, obtivemos para os filmes crescidos por evaporação térmica as mesmas imagens obtidas por microscopia óptica já mostradas para os filmes produzidos por *spray pyrolysis* (Figura 4.2, pg 33). As imagens foram obtidas tanto por reflexão quanto por transmissão da luz através da amostra. Os resultados estão mostrados na figura abaixo.

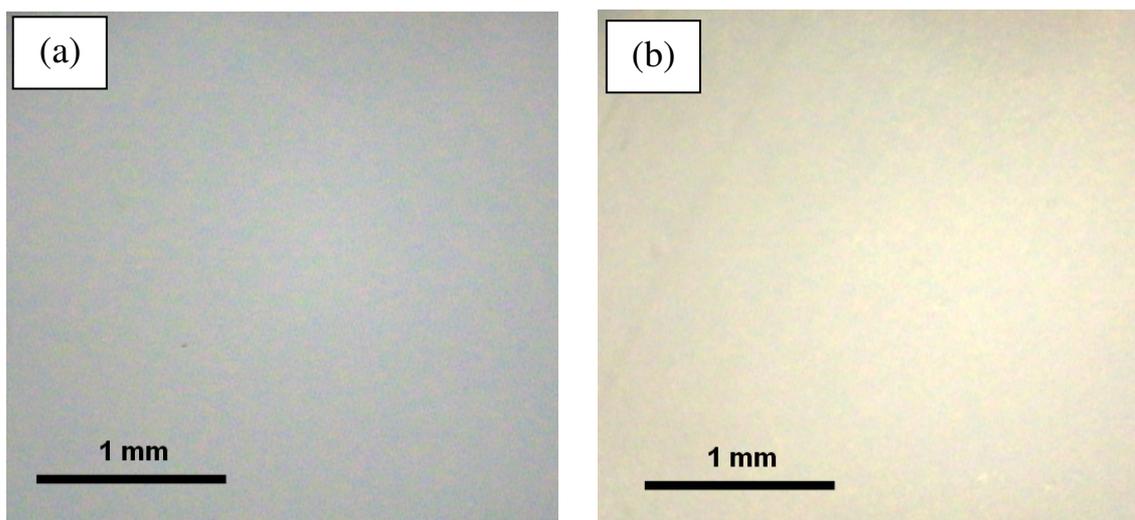
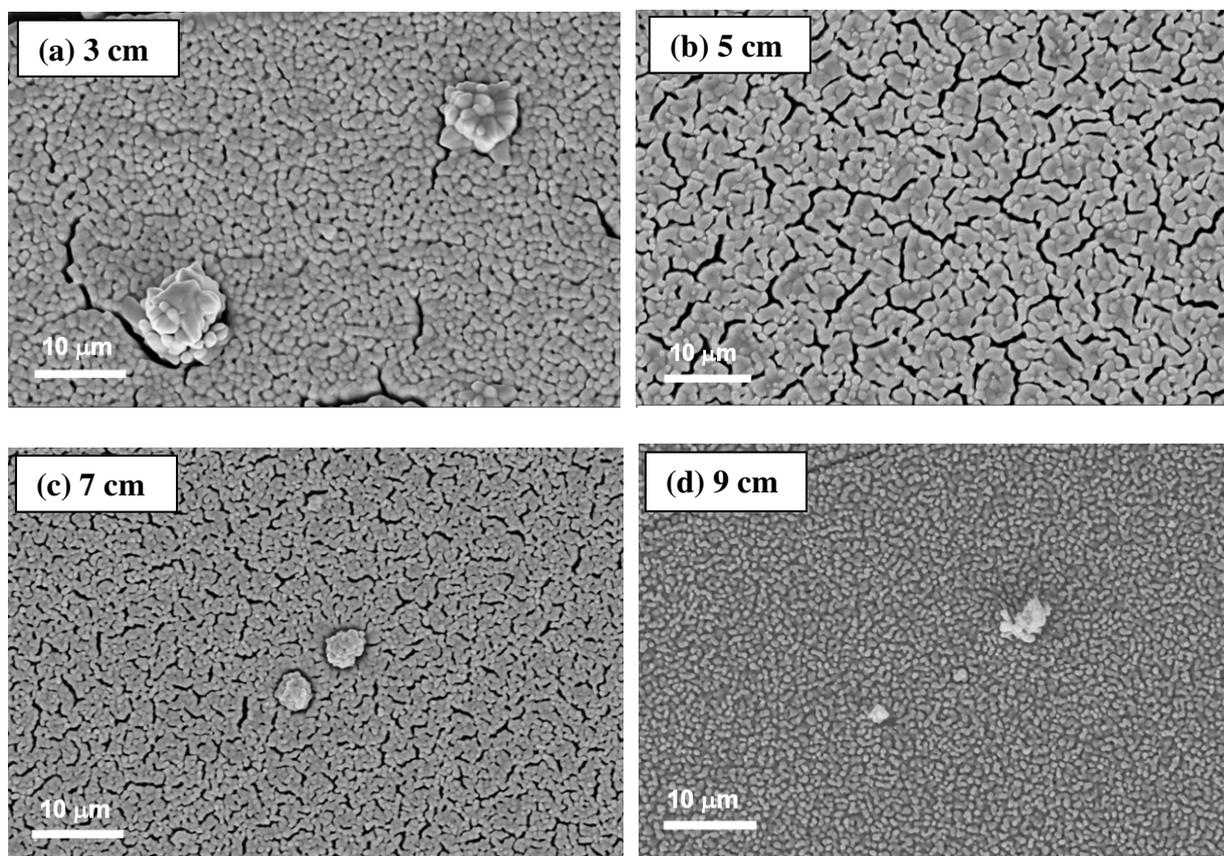


Figura 4.4: Imagem do filme de TlBr evaporado obtida por meio da (a) reflexão e (b) transmissão da luz através da amostra.

Estas imagens já permitem observar que os filmes produzidos por evaporação térmica são bem mais compactos que aqueles crescidos por *spray pyrolysis*, não apresentando os diversos poros presentes nas amostras produzidas por *spray*. Entretanto, para estudarmos melhor a estrutura macroscópica dos filmes obtivemos as imagens de MEV superficial e lateral para as amostras produzidas por evaporação térmica.

---

A Figura 4.5 mostra as imagens de MEV superficial obtidas para filmes de TlBr crescidos por evaporação térmica para diferentes alturas do substrato em relação à superfície de evaporação, mantendo os substratos à temperatura ambiente.



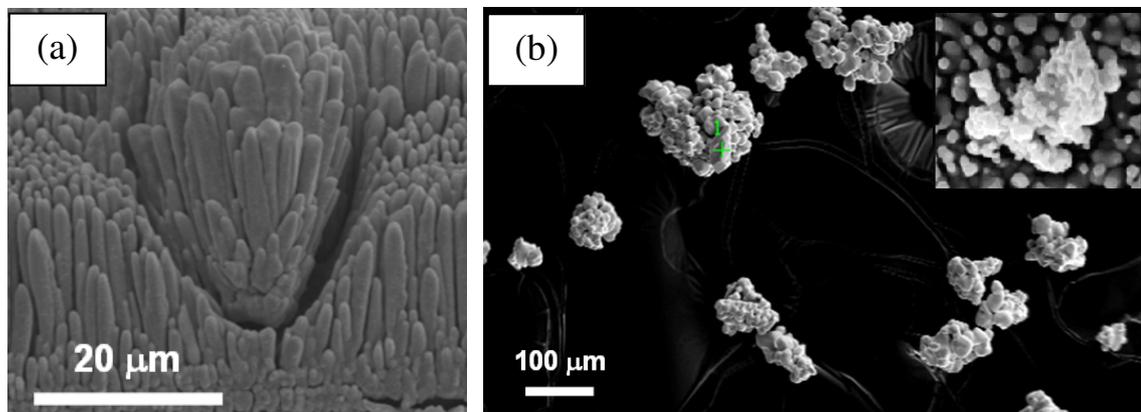
*Figura 4.5: MEV da superfície de um filme produzido com uma única deposição de 0,350g do pó de TlBr, com substrato mantido à temperatura ambiente e fixo em diferentes alturas em relação à superfície de evaporação:*

*(a)  $h = 3\text{cm}$ ; (b)  $h=5\text{ cm}$ ; (c)  $h = 7\text{ cm}$ ; (d)  $h = 9\text{ cm}$ .*

Para todos os casos, as imagens mostraram filmes bem mais compactos que aqueles produzidos por *spray-pyrolysis* (Figura 4.3, pg 33), com distribuição uniforme sobre o substrato e com a presença de alguns flocos e sulcos. Os flocos observados nas imagens são possivelmente decorrentes da evaporação de aglomerados de pó de TlBr cuja

---

evaporação em alguns casos pode ser visualizada a olho nu. Esses aglomerados quando recobertos pelo material durante a evaporação dão origem aos flocos (Figura 4.6 (a)) visualizados nos MEVs superficiais da figura acima. Na Figura 4.5 (d) referente à amostra depositada a partir de  $h = 9$  cm, podemos observar esse aglomerado de pó depositado sobre a superfície do filme. A Figura 4.6(b) mostra a imagem de MEV obtida para o pó de TlBr. Com o aumento da temperatura do substrato, observamos que estes flocos diminuem significativamente.

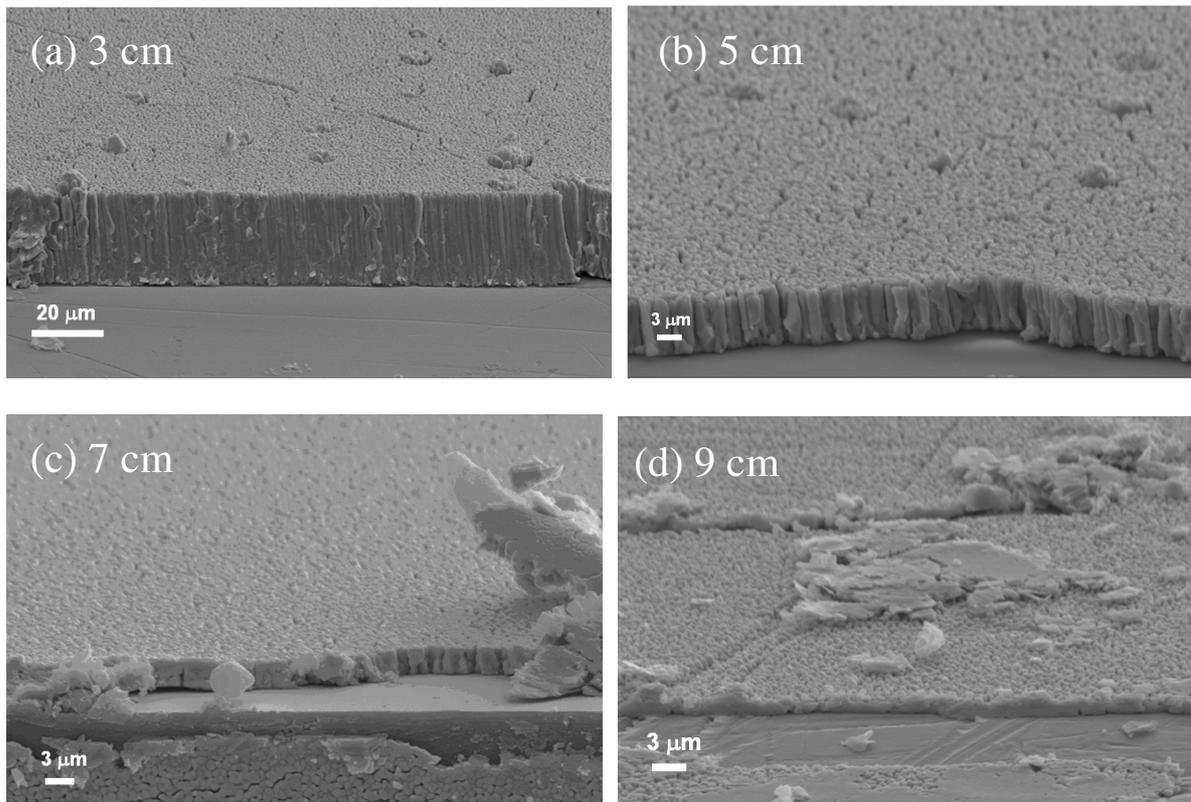


*Figura 4.6: (a) Imagem lateral de uma floco formado pelo possível recobrimento de aglomerados do pó de TlBr evaporado. (b) MEV do pó de TlBr. O inset mostrado no item (b) mostra o aglomerado de pó observado na superfície do filme de TlBr depositado a  $h = 9$  cm.*

A quantidade de sulcos nas amostras também pode ser reduzida a partir do aquecimento do substrato e da diminuição da taxa de evaporação. Embora resultados mais detalhados estarão mostrados posteriormente, já é possível verificar pelos MEVs superficiais mostrados acima que as amostras produzidas utilizando  $h = 9$  cm, as quais foram depositadas à menor taxa de evaporação, apresentam uma maior compactação em comparação com os demais filmes.

---

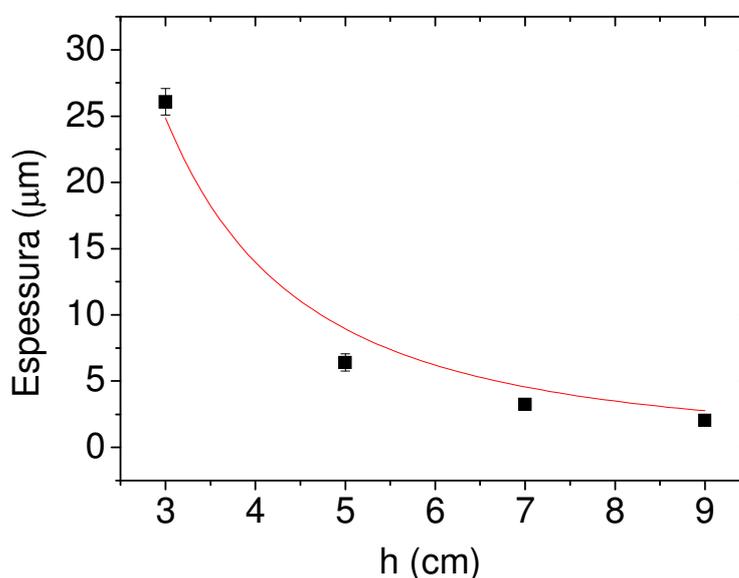
Medidas de MEV lateral também foram realizadas para estes filmes, com o objetivo de determinar a espessura das amostras. As imagens e os respectivos valores de espessura medidos estão mostrados na Figura 4.7, descritos na tabela 4.2 e plotados em função da altura  $h$  na Figura 4.8. As imagens laterais permitem observar também a estrutura essencialmente colunar do filme evaporado.



*Figura 4.7: MEV lateral das amostras evaporadas com diferentes alturas do substrato em relação à superfície de evaporação para determinação da espessura do filme: (a)  $h = 3$  cm; (b)  $h = 5$  cm; (c)  $h = 7$  cm; (d)  $h = 9$  cm.*

*Tabela 4.2: Valores de espessuras dos filmes produzidos por evaporação térmica para diferentes alturas  $h$ .*

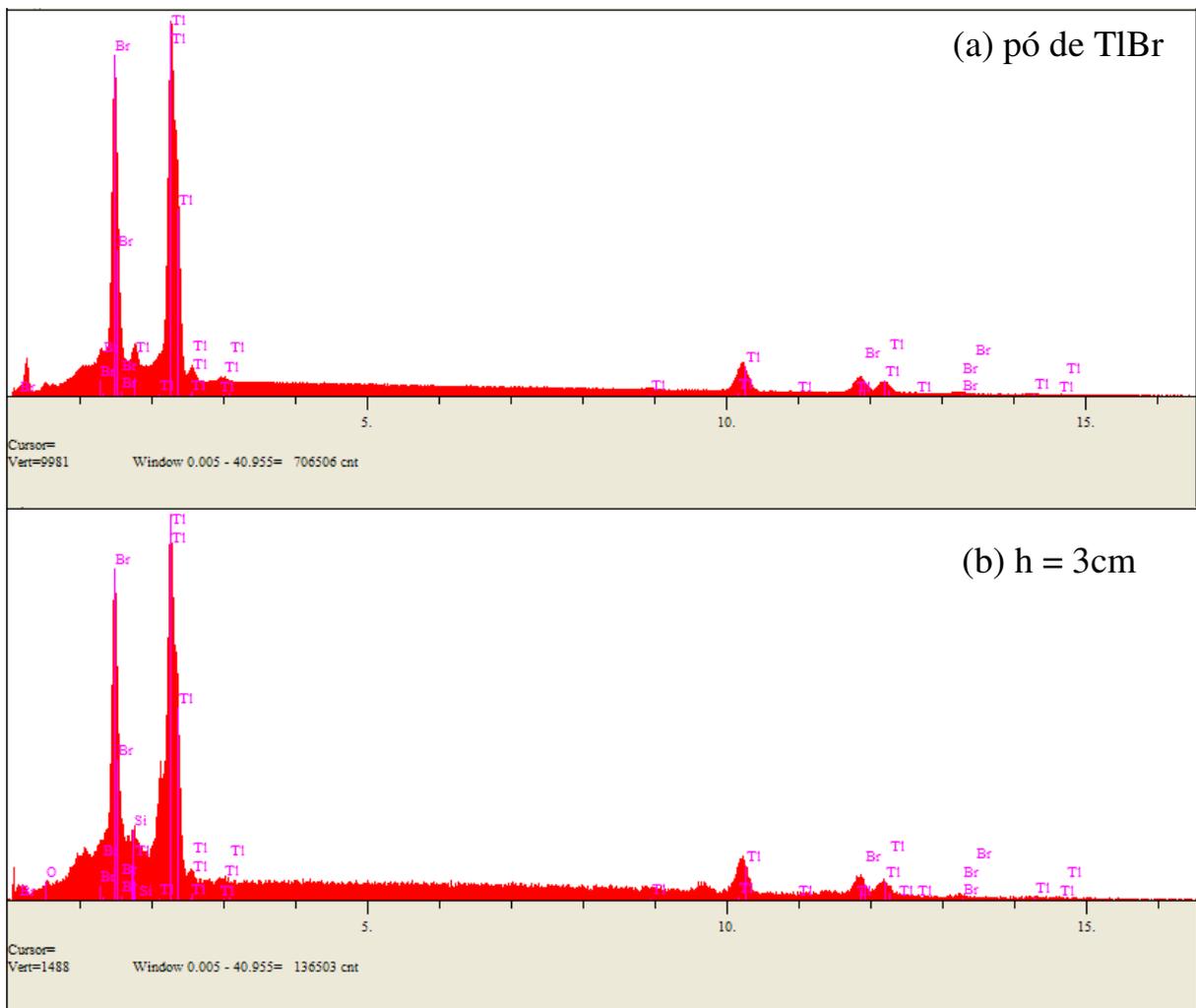
$h$ (cm)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
3	$26,08 \pm 1,00$
5	$6,40 \pm 0,64$
7	$3,23 \pm 0,32$
9	$2,05 \pm 0,21$



*Figura 4.8: Decaimento da espessura do filme obtido por evaporação térmica em função da altura  $h$  do substrato em relação à superfície de evaporação. A curva apresentada no gráfico acima corresponde a um ajuste simplificado ( $y = a / x^2$ ) do decaimento da espessura com o inverso do quadrado da distância  $h$ .*

Através do gráfico acima verificamos uma relação de decaimento da espessura do filme em relação à altura  $h$ . Isso ocorre porque a evaporação do material ocorre de forma radial de modo que a quantidade de TlBr que chega no substrato diminui com o aumento da distância entre o substrato e a superfície de evaporação.

Para analisarmos a composição dos filmes produzidos pela técnica de evaporação térmica, obtivemos os espectros de EDS para o pó de TlBr (99,9%) utilizado nas deposições e para cada uma das alturas estudadas. Na Figura 4.9 estão presentes apenas os espectros referentes ao pó de TlBr e ao filme do mesmo material produzido a partir de  $h = 3$  cm. Para as demais alturas, os espectros de EDS apresentaram o mesmo padrão mostrado na Figura 4.9 (b).



*Figura 4.9: Espectro de EDS para o pó de TlBr (a) e para o filme de TlBr produzido a partir de  $h = 3$  cm (b). O espectro obtido para os filmes produzidos a partir de outras alturas,  $h$ , seguiu o mesmo padrão mostrado no item (b).*

Todos os filmes são constituídos apenas por átomos de Br e Tl, não sendo encontrados picos referentes a nenhuma impureza. Os picos de oxigênio e silício que aparecem nos espectros são decorrentes da composição do vidro (SiO<sub>2</sub>) utilizado como substrato. As porcentagens em massa dos elementos Tl e Br que compõem o pó e os filmes evaporados à temperatura ambiente, variando a distância substrato-superfície de evaporação, estão mostradas na tabela abaixo.

*Tabela 4.3: Porcentagem em massa dos elementos Br e Tl para o pó de TlBr e para os filmes evaporados a partir de diferentes valores de h.*

	Br (%)	Tl (%)
Pó (99,9%)	42,59 ± 1,57	57,41 ± 1,96
h = 3 cm	38,54 ± 0,65	61,46 ± 0,85
h = 5 cm	39,16 ± 0,79	60,84 ± 0,99
h = 7 cm	39,60 ± 0,64	60,41 ± 0,83
h = 9 cm	39,76 ± 0,61	60,20 ± 0,79

Os resultados da EDS mostram que as porcentagens em massa dos elementos bromo e tálio são bem próximas para todos os valores de *h*. Entretanto, a técnica de evaporação térmica influencia a composição final dos filmes. Uma perda de aproximadamente 10% de bromo pode ser observada quando comparamos a composição dos filmes à do pó original. A primeira propriedade analisada para tentarmos explicar esta deficiência de bromo nos filmes evaporados foi o peso atômico dos elementos constituintes. Entretanto, o peso atômico do tálio (204,38 g/mol) é maior que o peso atômico do bromo (79,904 g/mol) e, portanto, a falta de bromo não pode ser justificada baseada nesta propriedade. Outra possível explicação para esta deficiência de bromo seria

---

a diferença entre as pressões de vapor do bromo e do tálio. Estudo semelhante já foi realizado para os filmes de ZnSe evaporados com deficiência de zinco[46]. Porém, levando-se em consideração esta propriedade física, esperaríamos uma deficiência de tálio, pois a pressão de vapor para este elemento (10 kPa à temperatura de 1252 K) é menor que a pressão de vapor para o bromo (1 kPa à temperatura de 244 K). Outra propriedade a ser analisada é o coeficiente de adesão (“sticking coefficient”) [47] destes elementos em relação ao vidro utilizado como substrato. Entretanto, estes dados não foram encontrados na literatura. Se o coeficiente de adesão do tálio for maior que o do bromo, a quantidade de átomos de bromo em relação à de tálio que aderirão ao substrato será menor. Caso o filme continue seu crescimento mantendo a estrutura deficiente em bromo para as camadas superiores, os filmes evaporados poderão apresentar-se não-estequiométricos devido à perda destes átomos durante o seu processo de crescimento.

#### **4.2.1.2 Difração de Raios X**

A Figura 4.10 mostra os resultados de difração de raios X para filmes de TlBr crescidos por evaporação térmica em diferentes alturas do substrato em relação à superfície de evaporação,  $h$ , mantendo os substratos à temperatura ambiente.

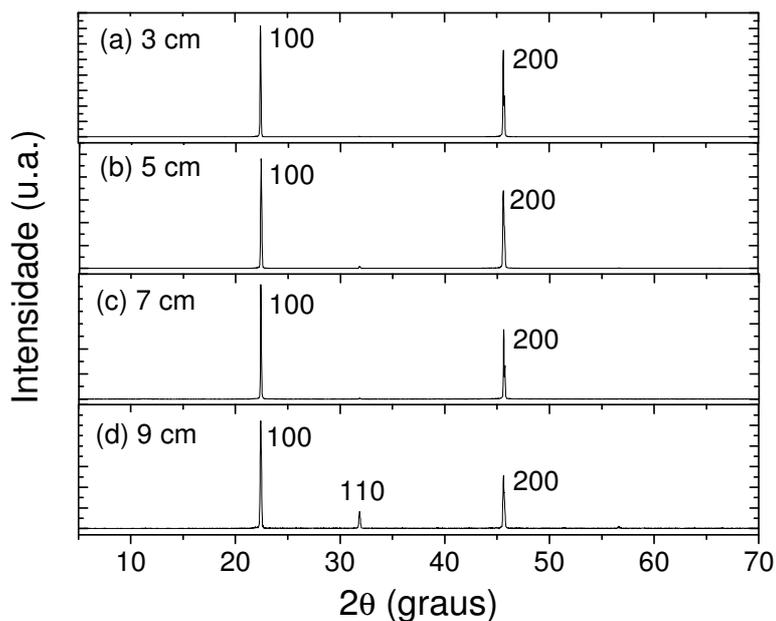
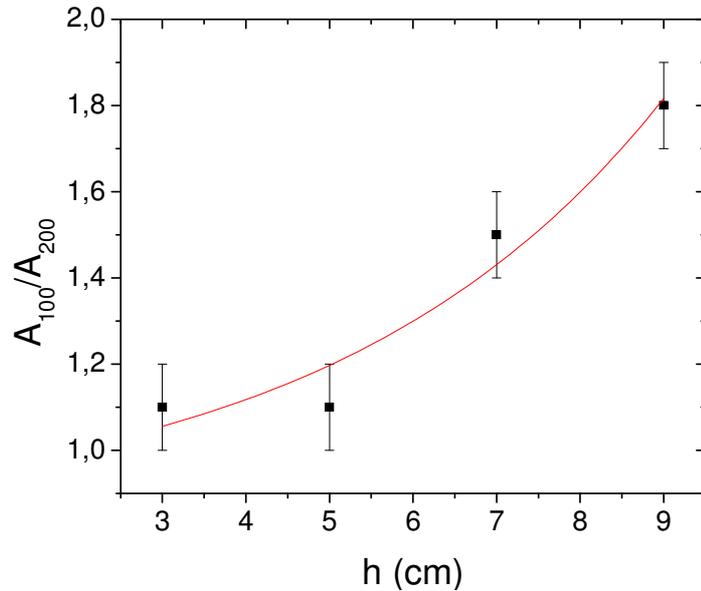


Figura 4.10: DRX para filmes produzidos à temperatura ambiente a partir de uma única deposição de 0,350 g do pó de TlBr, com substrato fixado em diferentes alturas ( $h$ ) em relação à superfície de evaporação: (a)  $h=3$ cm; (b)  $h=5$ cm; (c)  $h=7$ cm; (d)  $h=9$ cm.

Comparando os espectros de raios-X da figura acima com o espectro obtido para filmes produzidos por *spray pyrolysis* (Ver Figura 4.1(b), pg 31) verificamos que as diferentes técnicas de deposição determinam filmes com estruturas cristalinas distintas. A partir da evaporação térmica filmes bem mais cristalinos foram obtidos em comparação àqueles produzidos por *spray*, com a presença de apenas dois picos referentes aos planos (100) e (200). Os planos representados por estes picos são paralelos, visto que os índices de Miller de um plano são múltiplos dos índices do outro. Assim, para estes valores de  $h$ , os filmes apresentam uma alta cristalinidade, sendo o pico referente ao plano (100) o de maior intensidade. Entretanto a cristalinidade dos filmes evaporados não se mantém constante para as diversas alturas de deposição. Para o caso do filme depositado a partir de  $h = 9$  cm, observamos também a presença do pico referente ao plano (110), o que nos permite verificar facilmente a variação da cristalinidade para este caso. Para os demais

---

valores de  $h$  a variação da cristalinidade pode ser observada a partir do gráfico mostrado na Figura 4.11. Este gráfico mostra a razão entre as áreas integradas  $A_{100}$  e  $A_{200}$  (referentes aos picos cristalográficos (100) e (200), respectivamente) em função dos valores de  $h$  utilizados.



*Figura 4.11: Gráfico da razão entre as áreas  $A_{100}$  e  $A_{200}$  em função da distância substrato-superfície de evaporação. A linha que passa através dos pontos é apenas um guia para os olhos.*

Observa-se pelo gráfico acima que a razão  $A_{100}/A_{200}$  não varia entre as alturas 3 e 5 cm. Entretanto, essa razão não se mantém constante com o aumento da altura do substrato. Essa variação da cristalinidade, assim como o aparecimento de um novo plano cristalino para a maior altura de deposição, podem possivelmente estar associados à mudança na taxa de deposição de acordo com a altura do substrato em relação à superfície de evaporação. A quantidade de material evaporado que chega até o substrato diminui com o aumento de  $h$  e, conseqüentemente, diminui a taxa de deposição. Pelos resultados obtidos, essa diminuição torna-se significativa para alturas maiores que  $h = 5$  cm e determina, então, mudanças na cristalinidade das amostras.

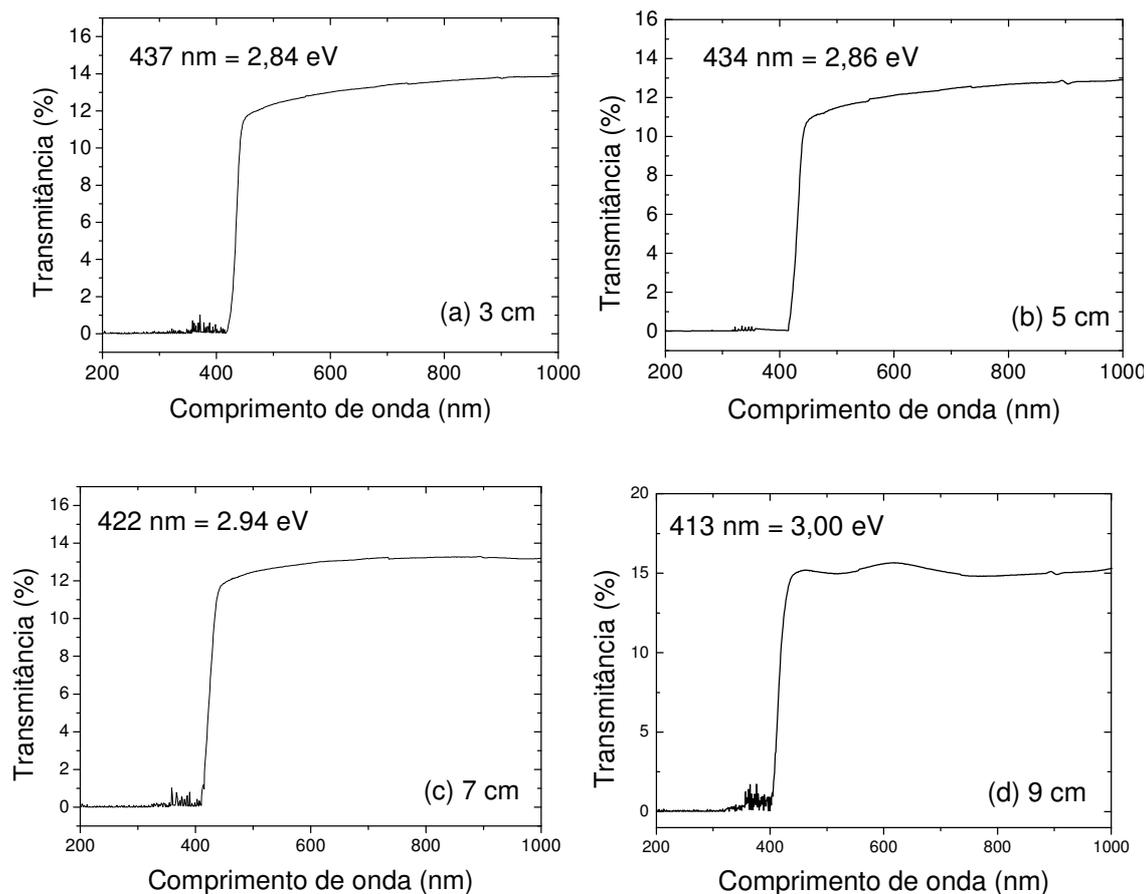
---

### 4.2.1.3 Espectroscopia UV-Vis

Inicialmente, para evitar a influência da absorção do feixe de luz pelo substrato, obtivemos o espectro de transmissão (na região de comprimento de onda de interesse) da lâmina de quartzo utilizada como substrato em nossos experimentos ópticos. Observamos a transmissão total da luz pelo quartzo na região do comprimento de onda de interesse, o que viabiliza a utilização deste material para realização das medidas ópticas.

Para a caracterização óptica dos filmes obtivemos o espectro de transmitância em função do comprimento de onda da radiação incidente para as amostras desejadas (Figura 4.12). Vale ressaltar que para essas medidas, como descrito anteriormente, as amostras foram produzidas a partir de um pó diferente do utilizado na produção das amostras para as demais caracterizações.

Nos espectros mostrados abaixo observamos uma transmitância máxima de aproximadamente 15 % para os filmes evaporados. Essa diminuição na transmissão da luz pode ser resultante do espalhamento desta devido a irregularidades nos filmes evaporados tais como a presença de fendas, como mostrado anteriormente pelas imagens de MEV.



*Figura 4.12: Transmitância óptica em função do comprimento de onda para filmes termicamente evaporados a partir de diferentes valores de  $h$ . (a)  $h = 3$  cm; (b)  $h = 5$  cm; (c)  $h = 7$  cm; (d)  $h = 9$  cm.*

O *gap* de energia para o brometo de tálio é de 2,68 eV, o qual corresponde, em comprimento de onda, a 463 nm. Assim para filmes produzidos a partir deste material esperamos que a transmissão seja nula para comprimentos de onda inferiores a 463 nm, indicando a absorção da luz pelo material. Para estimarmos o *gap* óptico dos filmes evaporados utilizamos o método derivativo [48]. Este método consiste em localizar a posição de maior intensidade na curva da derivada da transmissão em função do comprimento de onda. Os valores do *gap* estimado para cada filme estão mostrados na tabela a seguir.

---

Tabela 4.4: *Gap óptico dos filmes evaporados a partir de diferentes valores de  $h$ .*

$h$ (cm)	<i>Gap</i> óptico ( $\pm 0,03$ eV)
3	2,84
5	2,86
7	2,94
9	3,00

Em nossos experimentos obtivemos maiores valores para o *gap* óptico do TlBr que os reportados na literatura. Isto pode estar associado à composição não estequiométrica do pó de partida e/ou ainda à perda de bromo que ocorreu durante a evaporação do material, como mostrado anteriormente pelas medidas de EDS. Os resultados mostram também um pequeno aumento do *gap* óptico com o aumento da distância do substrato à superfície de evaporação. Note que o maior *gap* foi obtido para  $h = 9$  cm. A variação do *gap* óptico para estes casos possivelmente esta associada à mudança na taxa de deposição do material. Maiores taxas de deposição diminuem o tempo de arranjo dos átomos quando estes são aderidos ao substrato. Esse menor tempo para organização dos átomos aumenta a ocorrência de defeitos estruturais intrínsecos, os quais determinam o aparecimento de níveis de energia no interior do *gap*.

Embora o enfoque do nosso trabalho seja a aplicação do brometo de tálio na detecção da radiação pelo método direto, as propriedades físicas do brometo de tálio também permitem que este material seja utilizado na fabricação de detectores ópticos, operando no modo indireto, associado a materiais cintiladores. Uma das características mais importantes para materiais utilizados em detectores ópticos é a sua eficiência quântica, definida como a porcentagem dos fótons que atingem a superfície do material que produzirão um par elétron-buraco. Detectores ópticos à base de materiais

---

semicondutores exibem alta eficiência quântica para fótons com energia maior que a energia do gap correspondente a estes materiais. Assim, para o caso do brometo de tálio, alta eficiência quântica tem sido verificada para regiões com comprimento de onda inferiores a 463 nm, o que torna possível a utilização deste material acoplado a cintiladores de  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  (GSO) e  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO), cuja emissão ocorre nesta região[32,33].

#### 4.2.1.4 Curva de Corrente (I) por Tensão (V)

Após a caracterização estrutural e óptica dos filmes, realizamos experimentos de transporte elétrico para determinarmos as resistividades elétricas das amostras produzidas por evaporação térmica.

Inicialmente, obtivemos curvas de corrente elétrica em função da tensão aplicada às amostras, sem a presença de iluminação. A partir dos valores de resistência obtidos graficamente e das medidas de espessuras dos filmes, distância entre os contatos e tamanho dos mesmos pudemos calcular a partir da equação (3-1), os valores de resistividade para os filmes produzidos, mostrados na tabela abaixo.

*Tabela 4.5: Valores de resistividade para filmes evaporados a partir de diferentes valores da distância substrato-superfície de evaporação (h).*

<b><i>h</i> (cm)</b>	<b>Resistividade (<math>\times 10^8 \Omega\text{cm}</math>)</b>
3	$2,85 \pm 0,83$
5	$9,39 \pm 2,43$
7	$11,2 \pm 3,63$
9	$4,27 \pm 1,67$

---

Os valores de resistividade variaram no intervalo de  $2,85 \times 10^8$  a  $1,12 \times 10^9$   $\Omega\text{cm}$ . Essas resistividades são da ordem daquelas descritas para filmes de TlBr obtidos pela mesma técnica, cuja resistividade atinge magnitudes de até  $10^9$   $\Omega\text{cm}$ . O TlBr é um composto fortemente iônico cuja condução total é dada pela soma das componentes eletrônica e iônica [49]. Enquanto a componente eletrônica é caracterizada pelo *gap* de energia e pelos níveis interbandas, a componente iônica tem sido reportada como possuindo valores de energia de ativação de 0.75 a 0.96 eV [2], menores que  $\frac{1}{2} E_g$  ( $\sim 1.3$  eV). Assim, a condução iônica parece limitar a resistividade a valores menores que o comumente observado para outros materiais como o iodeto de mercúrio ( $\text{HgI}_2$ ) e o iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ ) [12]. Além disso, os valores de resistividade encontrados para filmes policristalinos de TlBr são ordens de grandeza menores que aquelas obtidas para monocristais crescidos pela técnica de Bridgman, cujas resistividades variam da ordem de  $10^{10}$  a  $10^{12}$   $\Omega\text{cm}$ . Isso ocorre devido à grande quantidade da migração de íons  $\text{Tl}^+$  e  $\text{Br}^-$  ao longo das ligações colunares [2].

A tabela 4.5 mostra ainda que para as alturas estudadas no intervalo de 3 a 7 cm, as resistividades obtidas aumentam com a altura  $h$ . Entretanto, embora o maior *gap* óptico tenha sido obtido para  $h = 9$  cm, a maior resistividade não ocorre para este caso. A menor resistividade encontrada para  $h = 9$  cm em relação ao esperado pode estar associada à influência da condução elétrica na superfície do filme. Os contatos elétricos foram utilizados na configuração coplanar e o filme produzido a partir de  $h = 9$  cm apresenta a menor espessura e a maior compactação dentre as amostras. Consequentemente, a condução superficial pode estar contribuindo significativamente para a condutividade neste caso, diminuindo, assim, a resistividade medida para este filme. Além disso, alterações na resistividade entre amostras podem também estar associadas à variação da influência da componente iônica na condução dos diferentes filmes. Para verificação desta

---

variação, é necessária uma caracterização elétrica mais aprofundada que a desenvolvida neste trabalho. Por exemplo, medidas das energias de ativação podem ser obtidas a partir de experimentos de condutividade no escuro em função da temperatura.

#### 4.2.1.5 Fotocondutividade

Nesta etapa do experimento realizamos medidas elétricas dos filmes produzidos quando estes foram expostos à radiação UV/Vis e aos raios-X na faixa mamográfica.

Para a obtenção das curvas I-V na presença da radiação ultravioleta, mantivemos a lâmpada ligada por dois minutos antes da realização das medidas para que a estabilidade da corrente fosse atingida.

A comparação entre as curvas I-V na presença (UV/Vis) e na ausência (Escuro) da radiação para todos os filmes foi realizada, sendo o mesmo padrão obtido para todos os casos. Na Figura 4.13 estão mostradas as curvas referentes à amostra fabricada a partir de  $h = 3$  cm.

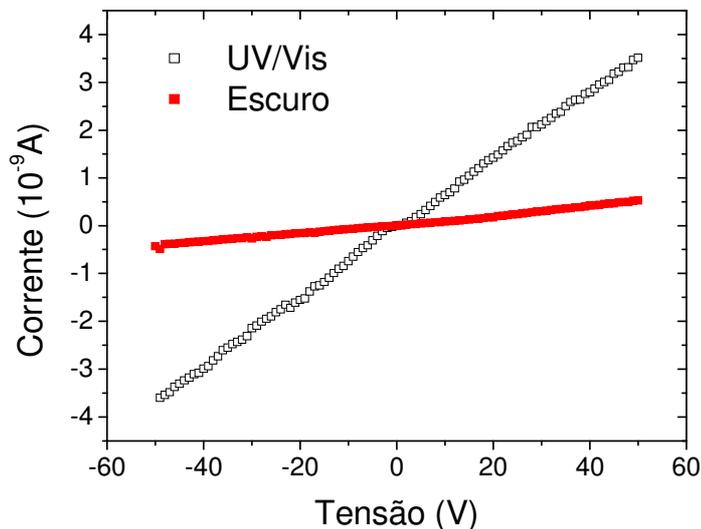
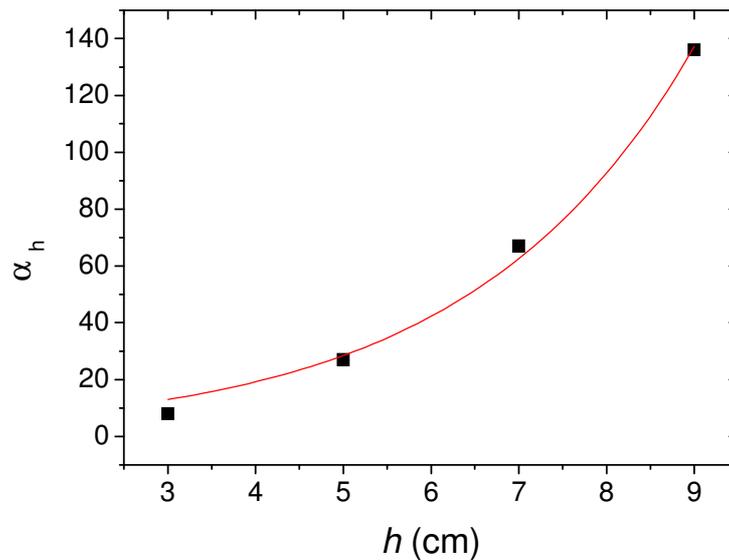


Figura 4.13: Curva I-V na ausência (escuro) e na presença (UV/Vis) da radiação para o filme obtido a partir de  $h = 3$  cm.

---

A irradiação das amostras pela luz UV/Vis determinou o aumento da corrente para todos os casos. Este aumento, no intervalo de voltagem estudado, correspondeu à corrente de escuro multiplicada por fatores ( $\alpha_h$ ) que variaram para as diferentes amostras, conforme mostrado na Figura 4.14. A sensibilidade das amostras à radiação UV-Vis aumentou com o aumento de  $h$ , sendo o maior valor de sensibilidade encontrado para  $h = 9$  cm.



*Figura 4.14: Variação da sensibilidade das amostras em função das diferentes alturas substrato-superfície de evaporação,  $h$ .*

No trabalho de outros autores [50], cristais de TlBr irradiados por uma luz polarizada de comprimento de onda 440 nm apresentaram valores de  $\alpha$  variando entre 12 e 20. Podemos verificar que no caso de nossos filmes a sensibilidade à radiação em alguns casos foi bem maior que a descrita por estes autores.

Após este estudo inicial sobre a fotocondutividade das amostras produzidas, selecionamos o filme evaporado a partir de  $h = 9$  cm para realização das medidas de fotocondutividade na presença dos raios-X na faixa mamográfica. Este filme apresentou dentre as amostras estudadas a melhor compactação, o maior *gap* óptico e a maior

sensibilidade quando exposto à radiação UV/Vis. Embora sua espessura seja menor em comparação com as demais amostras e esse fator possivelmente tenha determinado um menor valor de resistividade para este filme, este problema pode ser resolvido pela produção de filmes mais espessos a partir da utilização de um equipamento que permita a evaporação de uma maior quantidade inicial do pó de TlBr. O volume útil da barca de evaporação utilizada em nossos experimentos limitou a espessura atingida para este caso a apenas  $\approx 2 \mu\text{m}$ . Para simples comparação, expusemos também aos raios-X a amostra evaporada a partir de  $h = 3 \text{ cm}$ . Os parâmetros selecionados para a exposição foram 30kVp e 50mAs. Os resultados estão mostrados na figura abaixo.

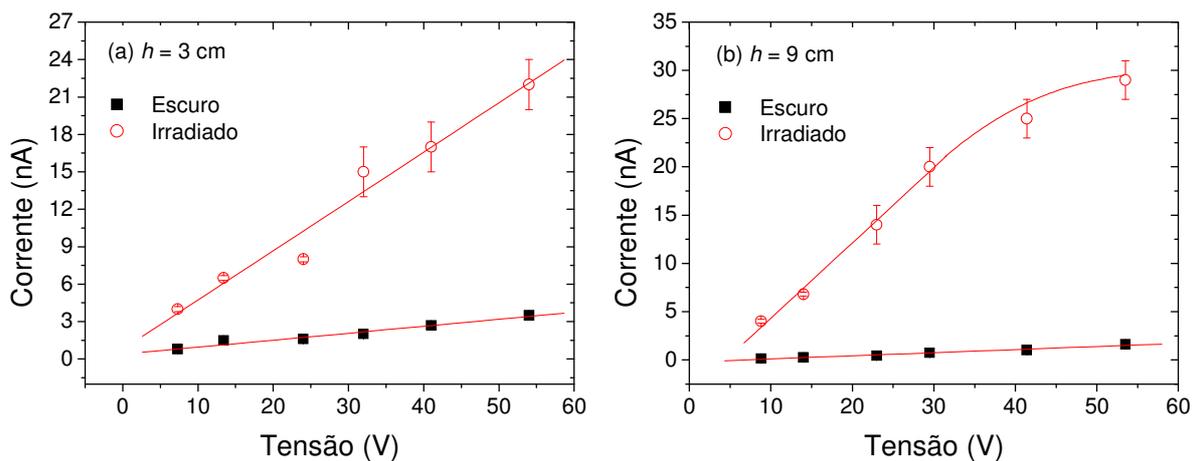


Figura 4.15: Curva I-V na ausência (escuro) e na presença dos raios-X (irradiado):

(a)  $h = 3 \text{ cm}$ ; (b)  $h = 9 \text{ cm}$ .

Os resultados mostram que para  $h = 9 \text{ cm}$ , a corrente medida na presença da radiação inicia uma região de saturação, a partir de aproximadamente  $V = 30 \text{ V}$  (correspondente a um campo elétrico de  $0,01 \text{ V}/\mu\text{m}$ ). Nessa região de saturação toda carga elétrica gerada está sendo coletada, de modo que aumentar a tensão através da amostra não

---

umenta a corrente medida. Para  $h = 3$  cm a região de saturação não foi atingida, pois a espessura do filme para este caso é maior que a obtida a partir de  $h = 9$  cm.

Considerando apenas a região linear da curva I-V, o fator de aumento da corrente sob irradiação em relação à corrente de escuro,  $\alpha_{RX}$ , foi de aproximadamente 7 e 24 para as alturas de 3 e 9 cm, respectivamente. A maior sensibilidade obtida nos experimentos com radiação UV-Vis para o filme produzido a partir de  $h = 9$  cm também foi observada quando as amostras foram expostas aos raios-X. A questão da saturação observada para este caso pode ser resolvida a partir do crescimento de filmes mais espessos.

A partir desta primeira etapa de nosso trabalho, verificamos que os filmes de TlBr produzidos a partir de  $h = 9$  cm apresentaram as melhores propriedades para utilização deste material como detector de radiação. A maior compactação e o maior *gap* óptico obtidos para este caso garantiram uma maior sensibilidade dos filmes quando expostos à radiação. Melhores resultados para  $h = 9$  cm podem ainda ser obtidos a partir da confecção de filmes mais espessos e de um estudo mais aprofundado acerca das propriedades elétricas do material.

---

## 4.2.2 Variação do número de deposições por filme

Os filmes descritos até o momento foram produzidos a partir da evaporação de 0,350 g do pó de TlBr, quantidade esta suficiente para preencher todo o volume útil da barca de evaporação. Entretanto, as espessuras obtidas para os filmes evaporados não são suficientes para aplicação destes em dispositivos detectores de radiação de altas energias, os quais exigem filmes com espessuras superiores a 100  $\mu\text{m}$ . Objetivando a produção de filmes mais espessos, realizamos um estudo sobre as possíveis modificações nas propriedades dos filmes evaporados decorrentes de evaporações seqüenciais do material. Os resultados serão mostrados nos itens a seguir.

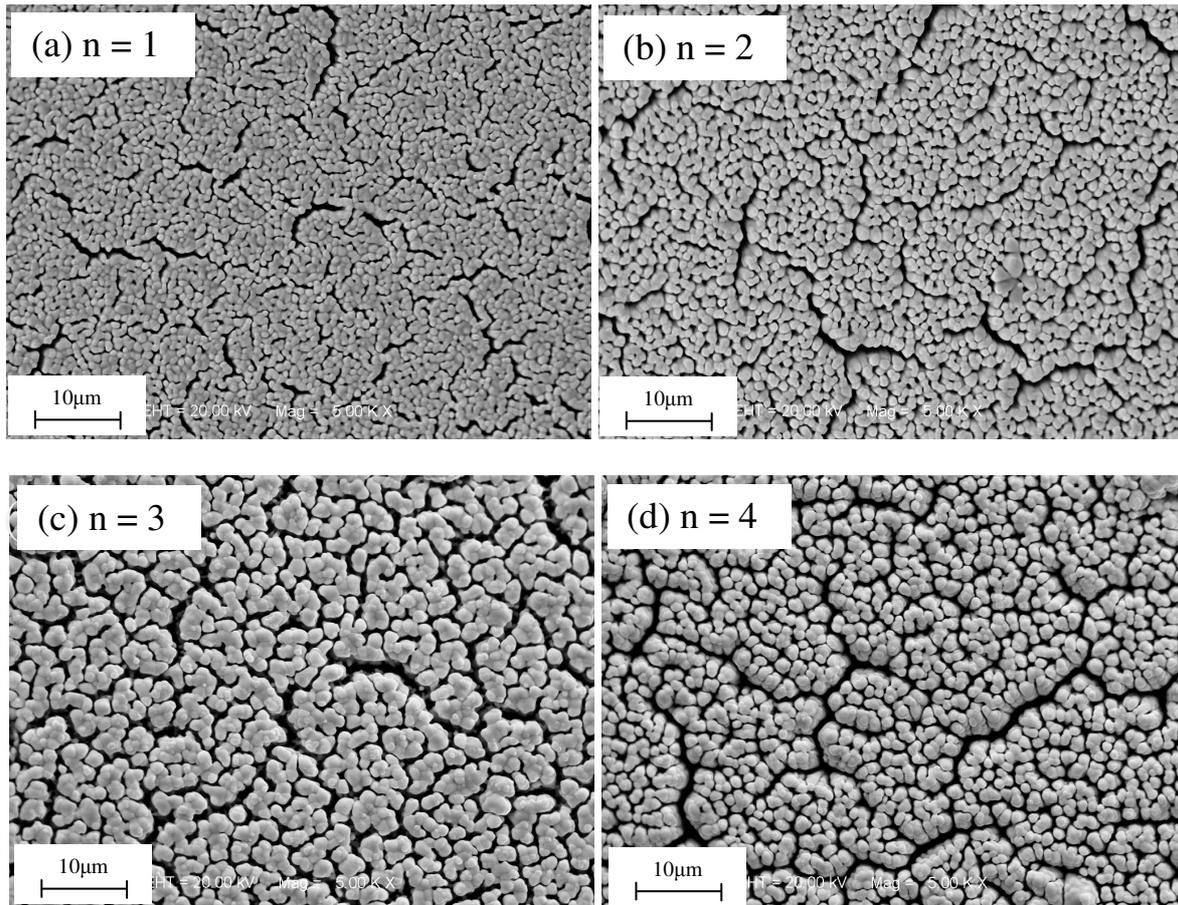
O estudo sobre a influência da altura do substrato em relação à superfície de evaporação nas propriedades dos filmes evaporados mostrou que, dentre as alturas estudadas, os melhores resultados foram obtidos para  $h = 9$  cm. Entretanto, a ordem de apresentação dos resultados deste trabalho não corresponde à ordem cronológica de realização dos experimentos, e, ao iniciarmos o estudo sobre a variação do número de deposições por filme, ainda não possuíamos a análise final referente ao parâmetro  $h$ . Assim, optamos pela produção de filmes o mais espessos possível, o que corresponde a manter a distância substrato-superfície de evaporação em  $h = 3$  cm.

Ressaltamos ainda que nos experimentos realizados para o estudo de evaporações seqüenciais do material utilizamos uma menor quantidade do pó de partida ( $\sim 0,250$  g). Esse procedimento foi adotado visando a redução do consumo de TlBr a cada deposição, devido à quantidade limitada que dispúnhamos do mesmo para continuação da caracterização desejada.

---

### 4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.16 mostra as imagens de MEV para filmes de TlBr crescidos por evaporação térmica produzidos a partir de diferentes números de camada por amostra, mantendo  $h = 3$  cm e os substratos à temperatura ambiente.



*Figura 4.16: MEV da superfície dos filmes produzidos a partir de diferentes números de deposição ( $n$ ), sendo cada deposição realizada com substrato mantido à temperatura ambiente e fixo em  $h = 3$  cm, utilizando 0,250 g do pó de TlBr:*

*(a)  $n=1$ ; (b)  $n=2$ ; (c)  $n=3$ ; (d)  $n=4$ .*

Para todos os casos, as imagens da Figura 4.16 mostraram que mesmo após uma sequência de quatro deposições os filmes continuam apresentando uma maior

---

compactação que aqueles obtidos por *spray pyrolysis*, com bom recobrimento do substrato e superfícies semelhantes às mostradas para os filmes depositados em diferentes alturas do substrato. Entretanto, observamos que a deposição de novas camadas de material não preenchem os sulcos que compõem as camadas inferiores e estes sulcos tornam-se, então, maiores e mais evidentes com o aumento do número de deposições.

Medidas de MEV lateral também foram realizadas para estes filmes. As imagens estão mostradas na Figura 4.17 e os valores de espessura plotados como função de  $n$  na Figura 4.18.

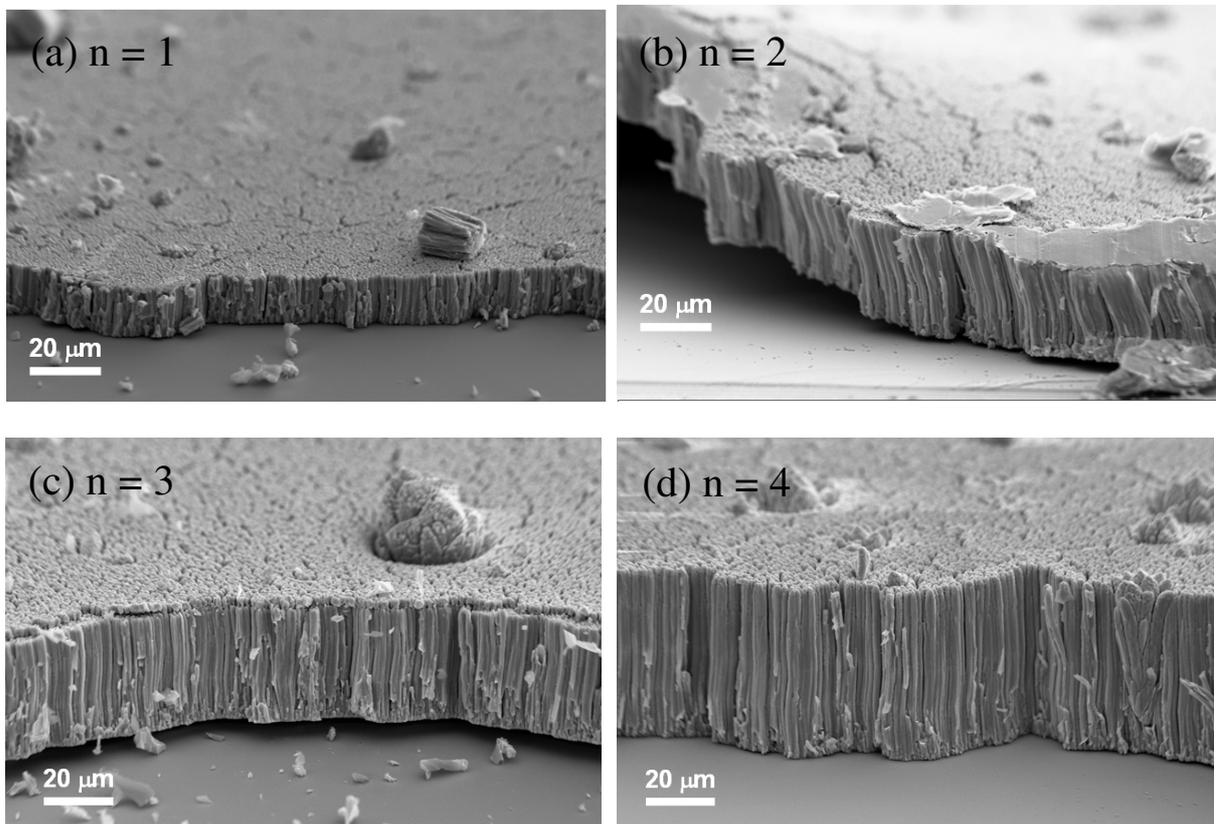


Figura 4.17: MEV lateral das amostras produzidas a partir de diferentes números de deposição

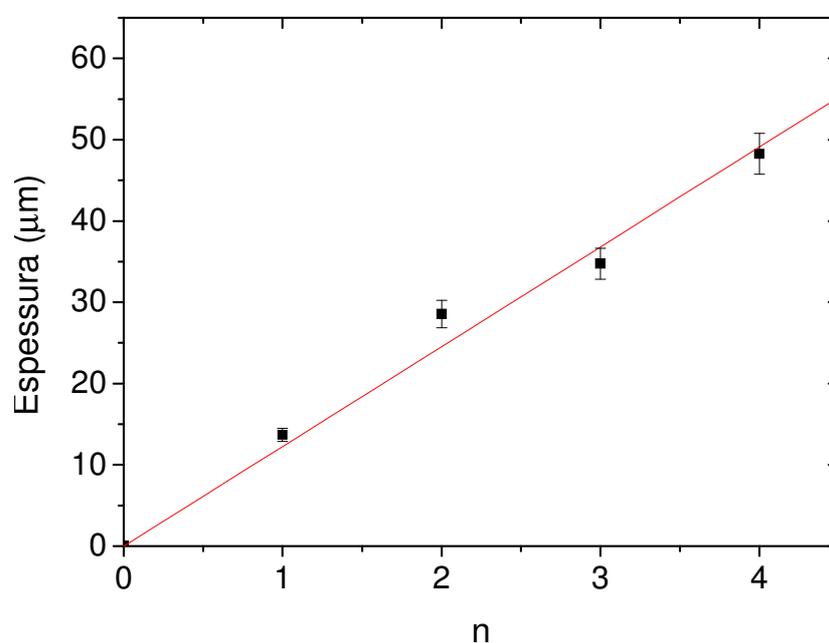
( $n$ ) para determinação da espessura dos filmes:

(a)  $n = 1$ ; (b)  $n=2$ ; (c)  $n=3$ ; (d)  $n=4$ .

---

*Tabela 4.6: Valores de espessuras dos filmes produzidos por evaporação térmica para diferentes alturas  $h$ .*

$n$	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1	$13,70 \pm 0,80$
2	$28,55 \pm 1,70$
3	$34,76 \pm 1,90$
4	$48,26 \pm 2,50$



*Figura 4.18: Gráfico da variação da espessura do filme obtido por evaporação térmica em função do número  $n$  de deposições, sendo cada deposição realizada com substrato mantido à temperatura ambiente e fixo em  $h = 3$  cm, utilizando 0,250 g do pó de TlBr. A linha que passa através dos pontos é um ajuste linear com parâmetro de correlação dado por  $R = 0,99$ .*

Como esperado, a espessura do filme varia linearmente em relação ao número de deposições  $n$ . A cada deposição utilizamos os mesmos parâmetros de fabricação, tais

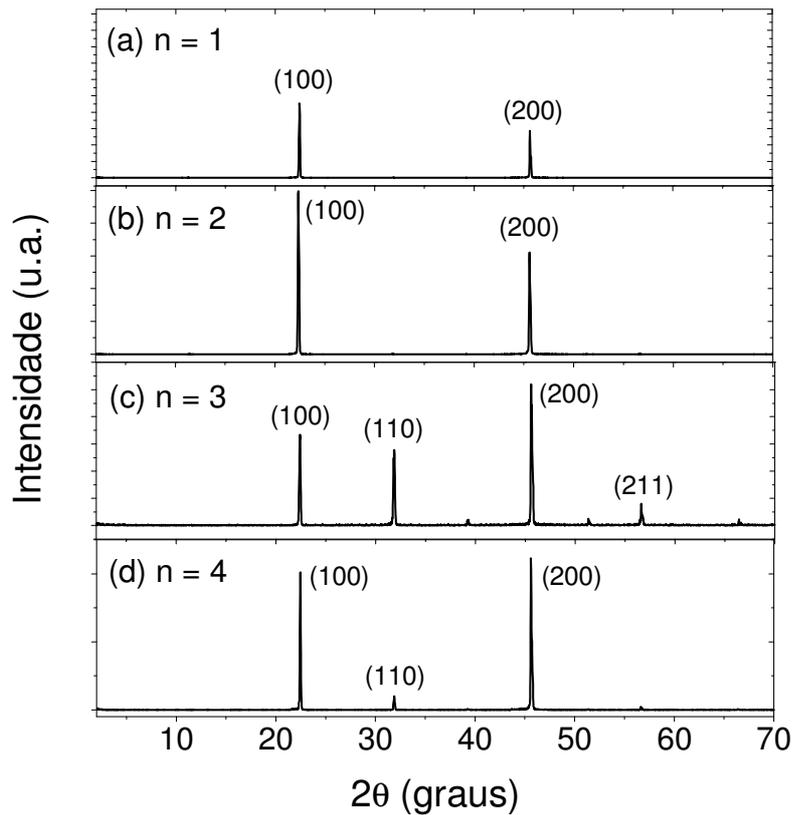
---

como altura do substrato em relação à superfície de evaporação e quantidade de material depositado. Assim esse comportamento linear entre espessura e  $n$  mostra que o aumento de espessura se mantém constante a cada deposição.

Com apenas quatro deposições os filmes produzidos a partir de  $h = 3$  cm apresentam espessura próxima ao desejado para aplicações médicas. Entretanto, para  $h = 9$  cm, para a qual obtivemos os melhores resultados, a espessura atingida com apenas quatro deposições não é suficiente, sendo necessário um número bem maior de deposições ( $n \sim 50$ ) para que a espessura desejada seja obtida. Assim, para a geometria do equipamento utilizado em nossos experimentos, a produção de filmes com a espessura desejada a partir desta altura não é viável, visto que o processo de evaporação torna-se muito longo e trabalhoso.

#### **4.2.2.2 Difração de Raios X**

A Figura 4.19 mostra os resultados de difração de raios X obtidos para filmes de TlBr crescidos por evaporação térmica através da deposição de diferentes números de camada por filme, mantendo os substratos à temperatura ambiente.



*Figura 4.19: DRX para filmes produzidos com diferentes números de deposições ( $n$ ), sendo cada deposição realizada a partir da evaporação de 0,250 g do pó de TlBr, com substratos fixos em  $h=3$  cm e mantidos à temperatura ambiente.*

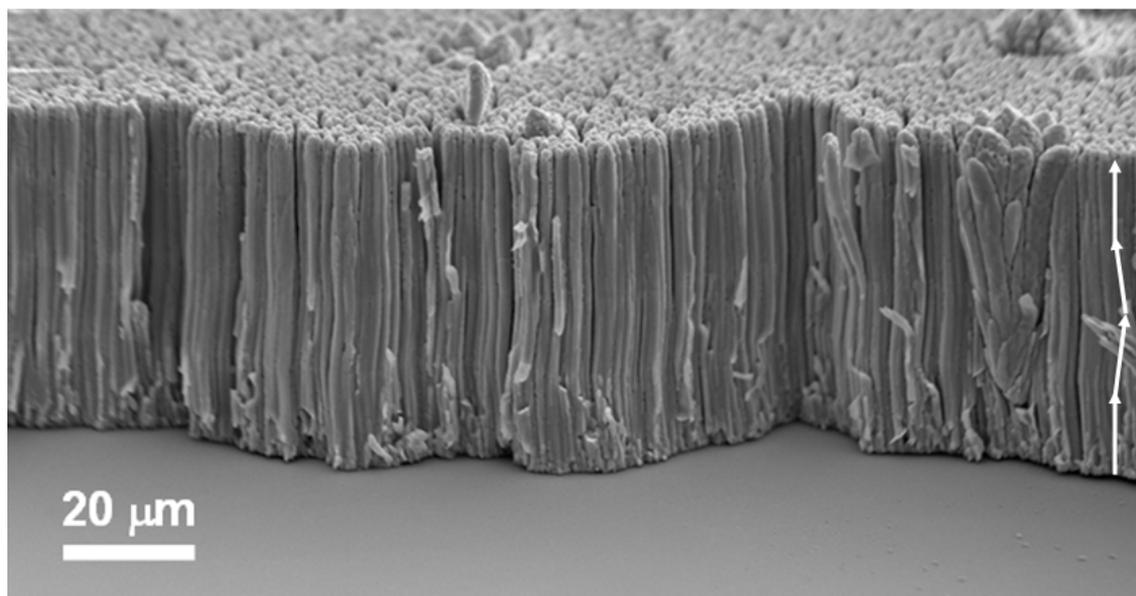
Os picos referentes aos planos (100) e (200) aparecem em todos os espectros de difração. Entretanto, para o caso dos filmes obtidos a partir de 3 deposições, observamos que o pico de maior intensidade passa a ser o referente ao plano (200), em substituição ao pico (100) observado como o de maior intensidade até então. Além disso, verificamos também a presença dos novos picos referentes aos planos (110) e (211) para  $n = 3$  e do pico referente ao plano (110) para  $n = 4$ . Com isso fica clara a variação de cristalinidade entre estes filmes e destes com aqueles produzidos a partir de 1 e 2 deposições.

Para verificarmos quantitativamente o comportamento da cristalinidade destes filmes em relação à variação do número de deposições ( $n$ ), obtivemos a razão entre as

---

áreas integradas  $A_{100}$ , referente ao pico (100), e  $A_{200}$ , referente ao pico (200) para cada amostra. Para o caso das amostras produzidas com 1 e 2 deposições, a razão encontrada é a mesma, sendo  $A_{100}/A_{200} = 1,3 \pm 0,1$ . Isto mostra que não houve variação da cristalinidade nestes dois casos, de modo que a variação na intensidade dos picos entre ambas está relacionada apenas à variação na quantidade de material depositado. Para as amostras produzidas com 3 e 4 deposições, entretanto, essa razão não se manteve constante. Os valores de  $A_{100}/A_{200}$  encontrados para  $n = 3$  e  $n = 4$  foram, respectivamente,  $0,5 \pm 0,1$  e  $0,7 \pm 0,1$ , confirmando a variação da cristalinidade para estes casos.

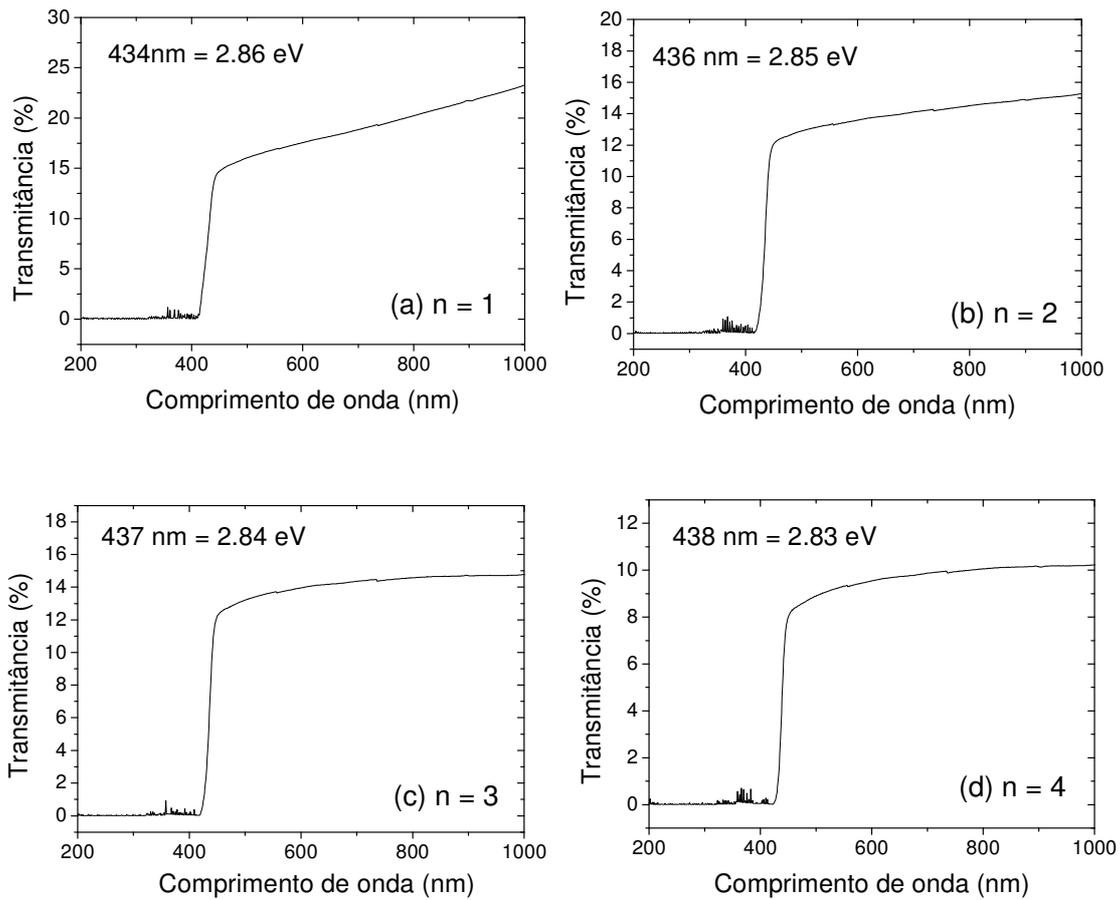
Para valores de  $n$  maiores que 1, após o crescimento da primeira camada de material que compõe o filme, o TIBr evaporado passa a ser depositado sobre a superfície da camada inferior. A superfície de um filme apresenta diversas irregularidades e defeitos, tais como os sulcos observados nas imagens de MEV mostradas na Figura 4.7, os quais podem influenciar o crescimento das camadas superiores. A partir dos MEVs laterais (Figura 4.17) podemos observar que, para  $n \geq 2$ , embora o crescimento colunar tenha se mantido para as camadas superiores, a orientação das colunas que compõem camadas distintas variam ligeiramente entre si. Na figura abaixo, as setas desenhadas mostram um esquema gráfico dessa variação da orientação colunar ao longo da espessura do filme crescido a partir de quatro evaporações seqüenciais ( $n = 4$ ).



*Figura 4.20: Imagem lateral do filme de TlBr produzido a partir de quatro evaporações sequenciais do material. As setas desenhadas mostram um esquema gráfico da mudança da orientação colunar ao longo da espessura do filme.*

### **4.2.2.3 Espectroscopia UV-Vis**

A Figura 4.21 mostra os espectros de transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente para filmes de TlBr crescidos por evaporação térmica através da deposição de diferentes números de camada por filme. Novamente, ressaltamos que para essas medidas as amostras foram produzidas a partir de um pó diferente do utilizado na produção das amostras para as demais caracterizações.



*Figura 4.21: Transmissão óptica em função do comprimento de onda para filmes crescidos através da deposição de diferentes números de camada por filme. (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 2$ ; (c)  $n = 3$ ; (d)  $n = 4$ .*

Os valores do *gap* estimado para cada filme através do método derivativo estão mostrados na tabela a seguir.

---

*Tabela 4.7: Gap óptico dos filmes crescidos através da deposição de diferentes números de camada por filme,  $n$ .*

$n$	Gap óptico ( $\pm 0,03$ eV)
1	2,86
2	2,85
3	2,84
4	2,83

O valor do *gap* óptico obtido para estes casos não apresentou nenhuma variação significativa entre as diferentes amostras. Embora a taxa de deposição não seja um parâmetro precisamente controlado em nossos experimentos, a cada nova camada depositada, mantidos todos os demais parâmetros constantes, essa taxa não sofre variações significativas. Assim, as mudanças no *gap* óptico que foram encontradas com a mudança na taxa de deposição a partir da variação de  $h$ , não são verificadas para estes casos.

#### **4.2.2.4 Curva de Corrente (I) x Tensão (V)**

Após a caracterização estrutural dos filmes, realizamos experimentos de transporte elétrico para determinarmos as propriedades elétricas das amostras produzidas com diferentes números de camadas.

Inicialmente, obtivemos curvas de corrente elétrica em função da tensão aplicada às amostras, sem a presença de iluminação, objetivando determinar os valores de resistividade das amostras desejadas. Os valores de resistividade encontrados também não apresentaram variação sistemática em relação à mudança no número de camadas depositadas por filme, sendo o valor médio encontrado da ordem de  $10^9 \Omega\text{cm}$ . Este valor está de acordo com aqueles encontrados na literatura para filmes finos do mesmo material.

---

### 4.2.2.5 Fotocondutividade

Seguindo o mesmo procedimento descrito para a variação da distância substrato-superfície de evaporação,  $h$ , obtivemos a comparação entre as curvas I-V na presença (UV/Vis) e na ausência (Escuro) da radiação para todos os filmes compostos por diferentes números de camadas,  $n$ . Novamente, a irradiação das amostras pela luz UV/Vis determinou o aumento da corrente para todos os casos, sendo que, este aumento, no intervalo de voltagem estudado, correspondeu à corrente de escuro multiplicada por fatores ( $\alpha_n$ ) que variaram entre as diferentes amostras, sendo  $3 < \alpha_n < 18$ . A variação da sensibilidade para estes casos é bem menor quando comparada à variação observada para o parâmetro  $h$ . A maior sensibilidade foi obtida para  $n = 1$ .

Após este estudo inicial sobre a fotocondutividade das amostras realizamos medidas de fotocondutividade na presença dos raios-X para os filmes compostos por uma e quatro camadas. Os parâmetros selecionados para a exposição foram 30kVp e 50mAs. Os resultados estão mostrados na figura abaixo.

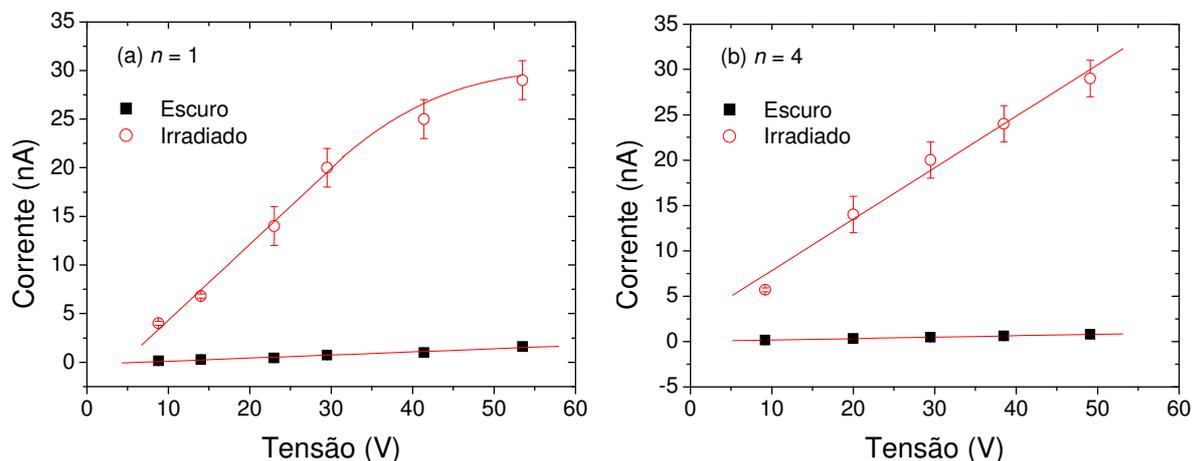


Figura 4.22: Curva I-V na ausência (escuro) e na presença dos raios-X (irradiado):

(a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 4$ .

---

Os resultados mostram que para  $n = 1$ , a corrente medida na presença da radiação inicia uma região de saturação, a partir de aproximadamente  $V = 35V$  (correspondente a um campo elétrico de  $0,005V/\mu m$ ). Nessa região de saturação toda carga elétrica gerada está sendo coletada, de modo que aumentar a tensão através da amostra não aumenta a corrente medida. Para  $n = 4$ , amostra com o quádruplo da espessura em relação a  $n = 1$ , a região de saturação não foi atingida.

Considerando apenas a região linear da curva I-V, o fator de aumento da corrente sob irradiação em relação à corrente de escuro,  $\alpha_{RX}$ , foi de aproximadamente 10 e 40 para filmes compostos por 1 e 4 camadas, respectivamente. Com o aumento da quantidade de material para o filme produzido a partir de um maior número de camadas, maior foi a sensibilidade encontrada devido à maior geração e captação de portadores.

Embora a variação do número de camadas por filme tenha determinado mudanças microestruturais verificadas a partir dos resultados de DRX, nenhuma alteração significativa foi observada dentre as propriedades analisadas neste trabalho. A estrutura colunar foi mantida para todos os casos, como verificado pelas imagens de MEV lateral, e resultados semelhantes para todas as amostras foram obtidos em relação ao *gap* óptico e à resistividade elétrica. Além disso, as medidas de fotocondutividade realizadas utilizando raios-X na faixa mamográfica mostraram que a sensibilidade foi quadruplicada para o filme mais espesso. Essas propriedades tornam viável a obtenção de filmes finos com espessuras desejadas a partir da deposição seqüencial de várias camadas. Entretanto, é necessário um estudo mais aprofundado acerca das propriedades elétricas destes filmes para que possíveis alterações decorrentes da variação microestrutural observada possam ser detectadas. Por exemplo, medidas de transporte elétrico em função da temperatura para

---

determinação das energias de ativação e medidas comparativas da fotocondutividade de amostras de mesma espessura e número de camadas distinto podem ser realizadas.

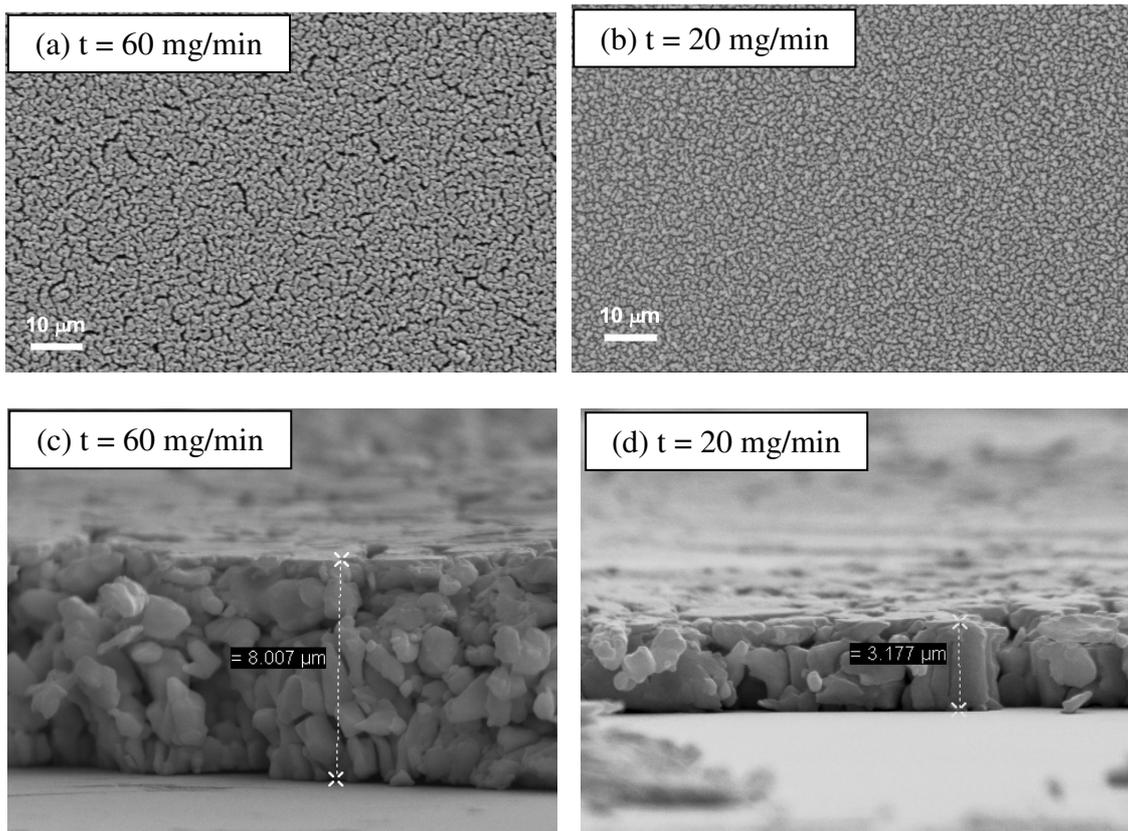
---

### 4.2.3 Variação da temperatura do substrato

Como já descrito anteriormente, o pó utilizado no estudo dos parâmetros  $h$  e  $n$  descritos anteriormente não foi suficiente para o término de nossa pesquisa. As evaporações referentes à análise da influência da temperatura dos substratos (a qual será descrita nos itens a seguir) foram realizadas a partir do novo pó adquirido (99%). Ressaltamos ainda que os diferentes pós utilizados neste trabalho variaram não somente em relação ao grau de pureza como também apresentaram diferentes estequiometrias.

Antes de iniciarmos a discussão sobre os resultados encontrados para a variação da temperatura do substrato ( $T$ ), realizaremos uma análise sucinta da influência da taxa de deposição nas propriedades dos filmes evaporados, a qual poderá nos ajudar a explicar resultados descritos posteriormente.

O sistema de evaporação térmica desenvolvido em nosso laboratório não apresenta a instrumentação necessária para que possamos controlar com precisão a taxa de deposição,  $r$ , a cada evaporação, de modo que não foi possível um estudo mais aprofundado deste parâmetro. Entretanto, para que pudéssemos observar alguma possível influência da variação da taxa de deposição nas propriedades finais dos filmes, evaporamos por duas vezes a mesma quantidade de material (0,250 g de TlBr), alterando o valor da corrente que passa pela barca contendo o material e monitorando o tempo total de cada evaporação. A temperatura do substrato foi mantida em 50°C e altura fixa em  $h = 3$  cm. Os valores médios encontrados, utilizando-se os extremos do intervalo de corrente possível para a evaporação deste material, foram: 60 mg/min e 20 mg/min. A Figura 4.23 mostra as imagens de MEV lateral e superficial para estes filmes.



*Figura 4.23: MEV dos filmes produzidos a partir de diferentes taxas de deposição, sendo (a) e (b) imagens superficiais e (c) e (d) imagens laterais. (a) e (c) correspondem à taxa de deposição  $r = 60$  mg/min enquanto (b) e (d) correspondem a  $r = 20$  mg/min. Os filmes foram crescidos a partir de uma única deposição de 0,250 g do pó de TlBr, mantendo  $h = 3$  cm e  $T=50^{\circ}\text{C}$ .*

Com a diminuição na taxa de deposição, o filme torna-se mais compacto, com uma redução significativa da quantidade de sulcos, os quais aparecem nos filmes evaporados a maiores taxas e que também foram observadas nos filmes crescidos mantendo o substrato à temperatura ambiente. Com a diminuição na taxa de deposição, o tempo para que os átomos se organizem e se difundam através do substrato aumenta, permitindo a obtenção de filmes mais compactos e homogêneos, até mesmo com a minimização da presença de

---

sulcos. Como esperado, a maior compactação dos filmes diminui a espessura obtida para o filme, como pode ser observado comparando as imagens 4.23 (c) e (d).

Ainda para os filmes produzidos a partir de diferentes taxas de deposição, obtivemos os espectros de DRX, mostrados na figura a seguir.

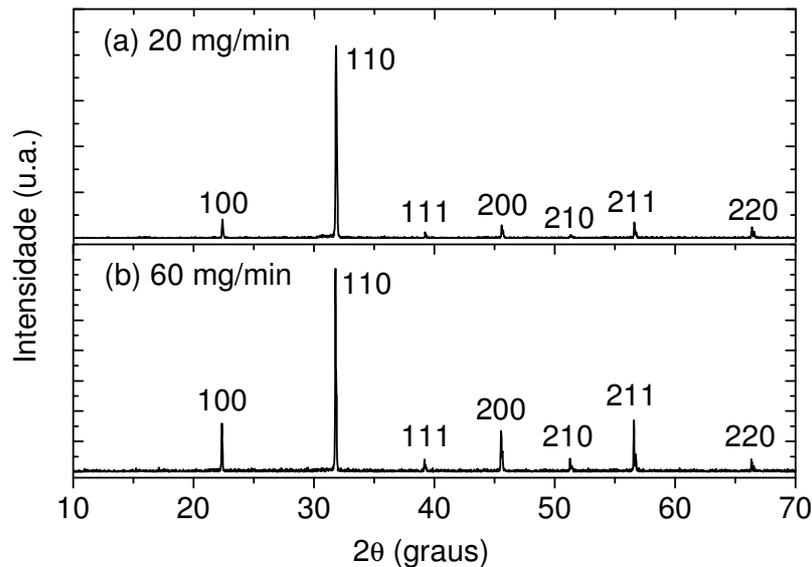


Figura 4.24: DRX para filmes produzidos com uma única deposição de 0,250 g do pó de  $TiBr$ , mantendo  $h = 3$  cm,  $T = 50^\circ C$  e variando a taxa de deposição,  $t$ , do material.

(a)  $r=20$  mg/min ; (b)  $r= 60$  mg/min.

Neste momento, nos ateremos apenas à variação entre os espectros decorrente da mudança na taxa de deposição. As variações observadas na cristalografia destes filmes para aqueles estudados até o momento serão explicadas posteriormente no item 4.2.3.2.

Seja  $A_{110}$  a área integrada referente ao pico de maior intensidade (110) e  $A_{ijk}$  a área integrada referente a qualquer um dos picos de menor intensidade encontrados na análise cristalográfica mostrada na figura acima. Com o aumento da taxa de deposição, a razão  $A_{110} / A_{ijk}$  diminui significativamente. Isso ocorre porque o aumento da taxa de deposição

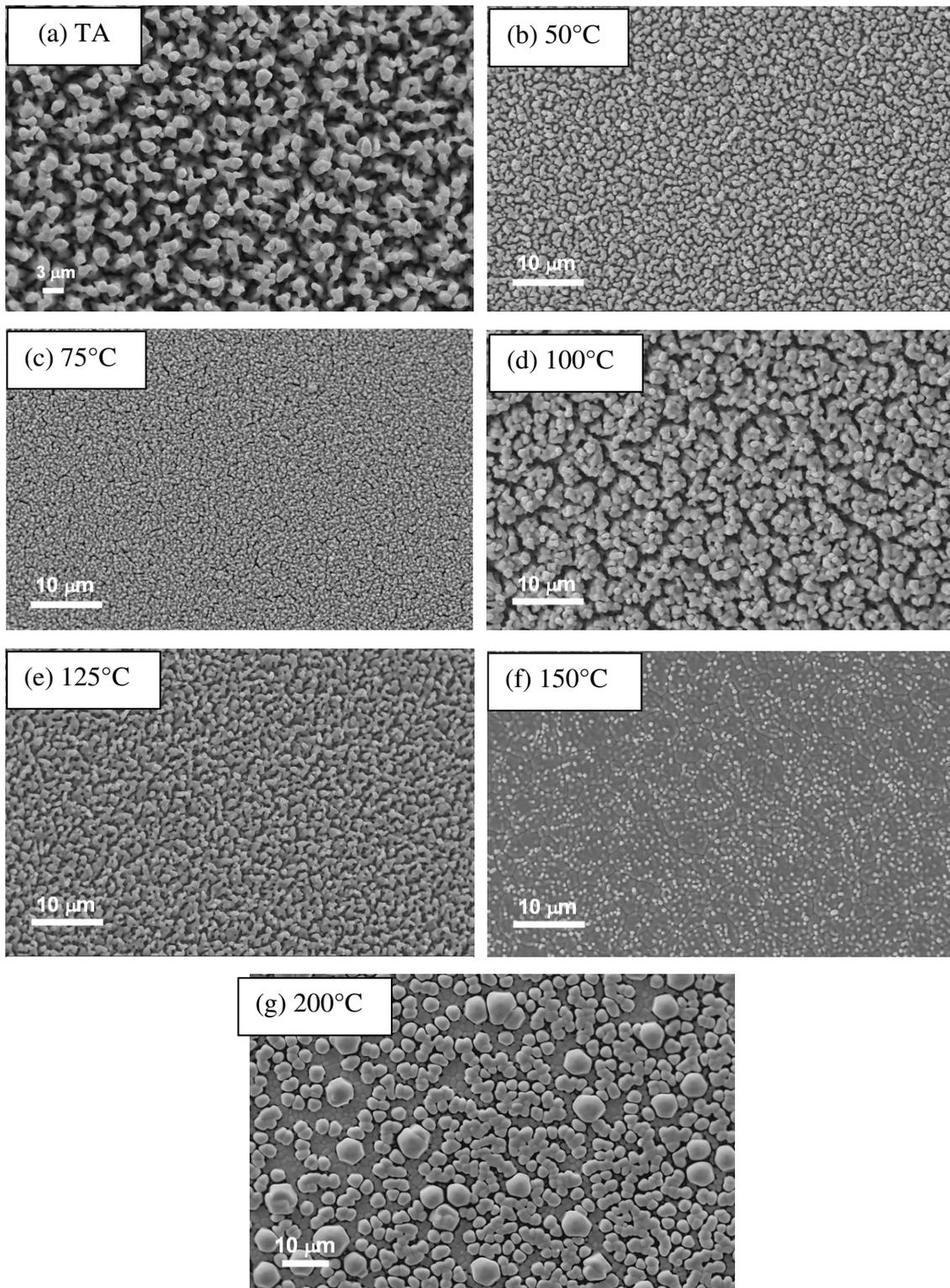
---

diminui o tempo de organização dos átomos quando estes chegam ao substrato e, conseqüentemente, favorece o crescimento do filme na direção de planos secundários.

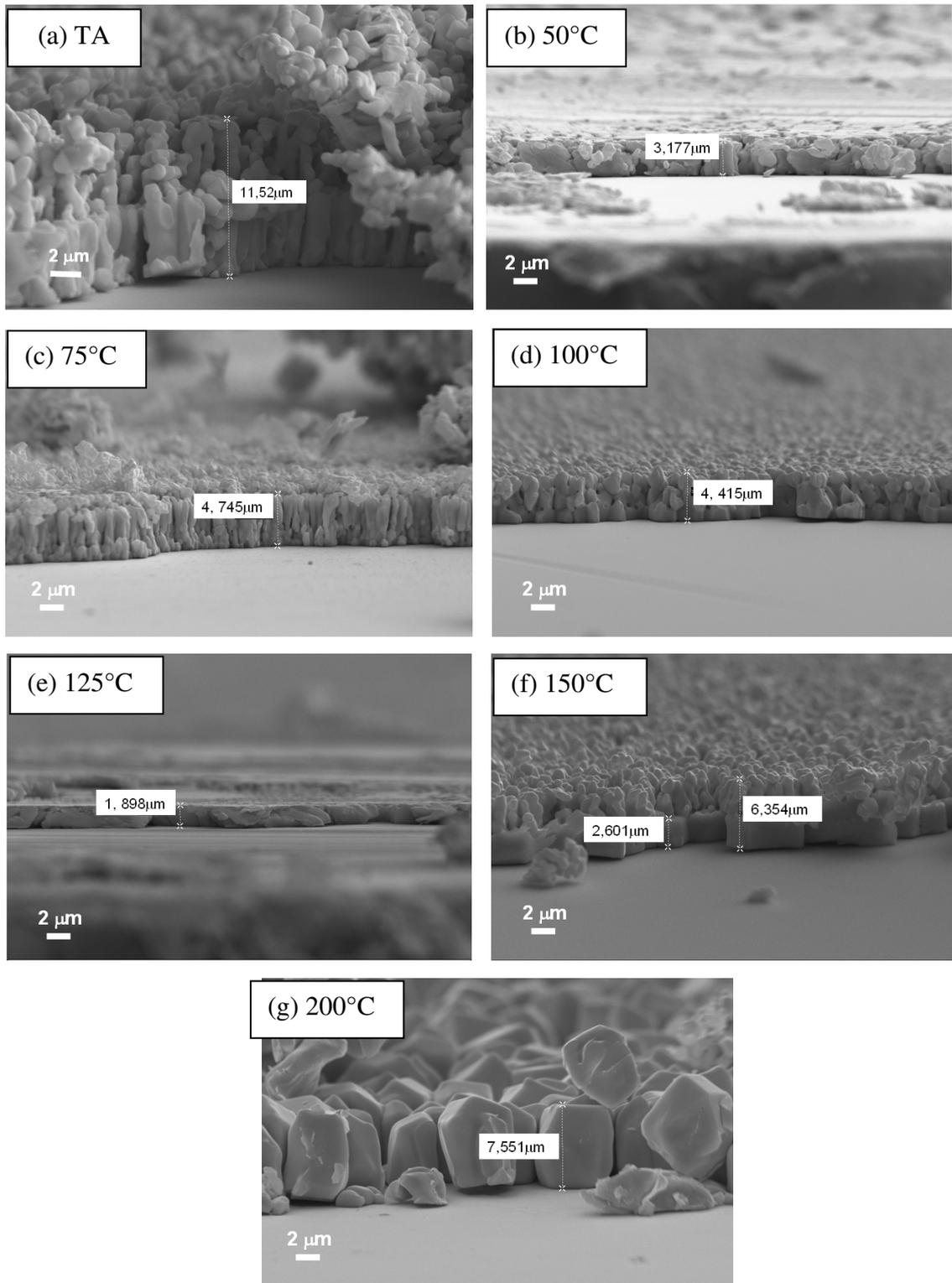
Nos próximos itens passaremos a discutir os resultados obtidos para a variação da temperatura do substrato.

### **4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram, respectivamente, as imagens de MEV superficial e lateral obtidas para filmes de TlBr crescidos por evaporação térmica a partir de diferentes temperaturas do substrato durante a deposição. Cada filme foi produzido utilizando-se 0,250 g do pó de TlBr, com a distância substrato-superfície de evaporação mantida em  $h = 3$  cm.



*Figura 4.25: MEV superficial dos filmes produzidos a partir de diferentes temperaturas do substrato: (a) Temperatura ambiente; (b)  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T = 75^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $T = 125^{\circ}\text{C}$ ; (f)  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ; (g)  $T = 200^{\circ}\text{C}$ . Os filmes foram crescidos utilizando-se uma única deposição de 0,250 g do pó de TlBr, mantendo  $h = 3$  cm.*

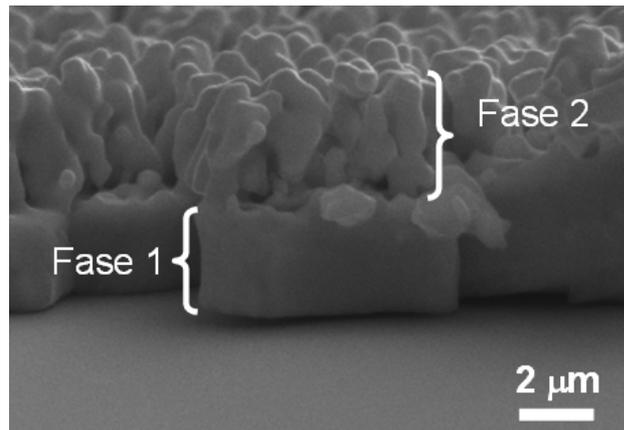


*Figura 4.26: MEV lateral das amostras evaporadas mantendo o substrato em diferentes temperaturas: (a) Temperatura Ambiente; (b)  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T = 75^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $T = 125^{\circ}\text{C}$ ; (f)  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ; (g)  $T = 200^{\circ}\text{C}$ . Os filmes foram crescidos utilizando-se uma única deposição de 0,250 g do pó de TlBr, mantendo  $h = 3$  cm.*

---

Durante o processo de nucleação, com o aumento da temperatura do substrato, maior é a mobilidade dos átomos que aderem à superfície, e conseqüentemente, melhor é a compactação e a homogeneidade no recobrimento do substrato. Este comportamento pode ser observado a partir dos MEVs superficiais obtidos para as temperaturas ambiente,  $T = 50^{\circ}\text{C}$  e  $T = 75^{\circ}\text{C}$ , os quais mostram que com o aumento da temperatura maior é a compactação dos filmes, com diminuição do número e do tamanho dos sulcos que são observadas nos filmes depositados à temperatura ambiente. As imagens laterais mostram que para temperaturas até  $75^{\circ}\text{C}$ , os filmes mantêm a estrutura colunar de crescimento observada para a temperatura ambiente. Devido ao recobrimento da lateral do substrato durante o processo de deposição, tornou-se necessária a raspagem das bordas do substrato para visualização da lateral do filme. Entretanto, esse processo de raspagem em alguns casos, como para as temperaturas de  $50$  e  $125^{\circ}\text{C}$ , não permitiu a visualização adequada da lateral do filme devido à destruição de sua estrutura.

Para temperaturas maiores que  $75^{\circ}\text{C}$ , embora as imagens superficiais mostrem um recobrimento aparentemente menos compacto e menos homogêneo que o referente às temperaturas inferiores, os MEVs laterais revelam alterações no processo de crescimento ao longo da espessura destes filmes. Entre  $75^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$  existe uma transição na estrutura dos filmes, marcada pelo surgimento de duas fases distintas ao longo da espessura destes (Ver Figura 4.27). Para regiões mais próximas ao substrato, onde temperaturas mais altas garantem a maior mobilidade dos átomos durante o processo de nucleação e crescimento, os filmes são compostos por macroestruturas mais largas e compactas, que recobrem o substrato de maneira mais homogênea. A partir de determinada espessura crítica,  $\delta$ , a qual varia entre as diferentes temperaturas, o filme parece restabelecer seu crescimento colunar. Nesta segunda fase do crescimento do filme a quantidade de material que ainda chega ao substrato não é suficiente para garantir a compactação observada para  $T \leq 75^{\circ}\text{C}$ .



*Figura 4.27: MEV lateral do filme produzido mantendo o substrato à temperatura de 150°C, onde estão indicadas as duas fases de crescimento ao longo da espessura do filme, observadas para  $T \geq 100^\circ\text{C}$ .*

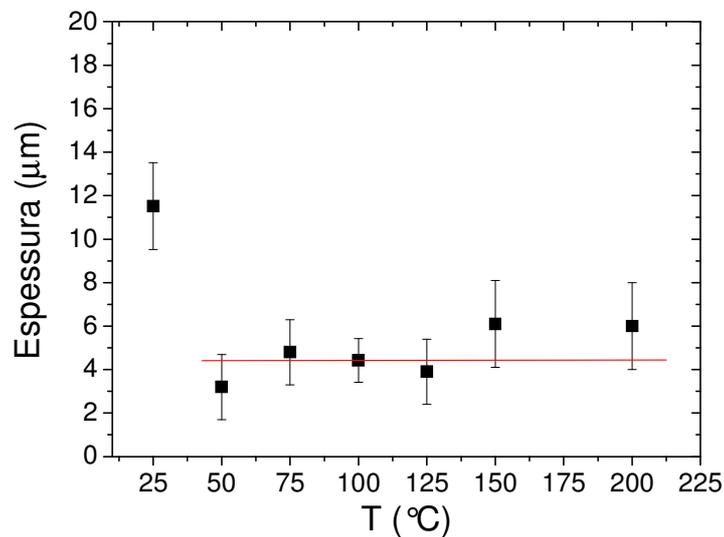
O valor de  $\delta$ , espessura atingida até o início do crescimento colunar, cresce com o aumento da temperatura, de modo que para  $T = 200^\circ\text{C}$ , observamos apenas a primeira fase do crescimento (Fase 1). Uma das possíveis causas para essa variação na estrutura ao longo da espessura do filme é a influência do *stress* interno devido ao efeito de acúmulo de falhas cristalográficas que se formam no filme durante a evaporação. Com o aumento da temperatura, o *stress* decorrente destas falhas cristalográficas provavelmente é menor e influencia a estrutura de crescimento do filme somente a partir de maiores valores de espessura. A diminuição do *stress* interno em função do aumento da temperatura do substrato já foi verificada para filmes de ZnSe evaporados [46]. Embora pouco provável, outra possível causa desta variação estrutural é um gradiente de temperatura ao longo da espessura do filme durante a evaporação. Caso a taxa de evaporação do material seja suficientemente alta, as camadas inferiores sobre as quais o material vai sendo depositado podem não ter atingido o equilíbrio térmico com o substrato, dando origem a um gradiente de temperatura ao longo da espessura do filme.

---

Ainda a partir das medidas de MEV lateral pudemos analisar a variação da espessura dos filmes com o aumento da temperatura. Os resultados estão descritos na Tabela 4.8 e mostrados na Figura 4.28.

*Tabela 4.8: Valores de espessuras para filmes produzidos por evaporação térmica a partir de diferentes temperaturas do substrato.*

$T$ (°C)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
TA	$11,52 \pm 2,00$
50	$3,18 \pm 1,50$
75	$4,75 \pm 1,50$
100	$4,42 \pm 1,00$
125	$3,89 \pm 1,50$
150	$6,10 \pm 2,00$
200	$6,00 \pm 2,00$



*Figura 4.28: Variação da espessura dos filmes de TlBr em função da temperatura do substrato mantida durante a evaporação. A linha que passa através dos pontos é apenas um guia para os olhos.*

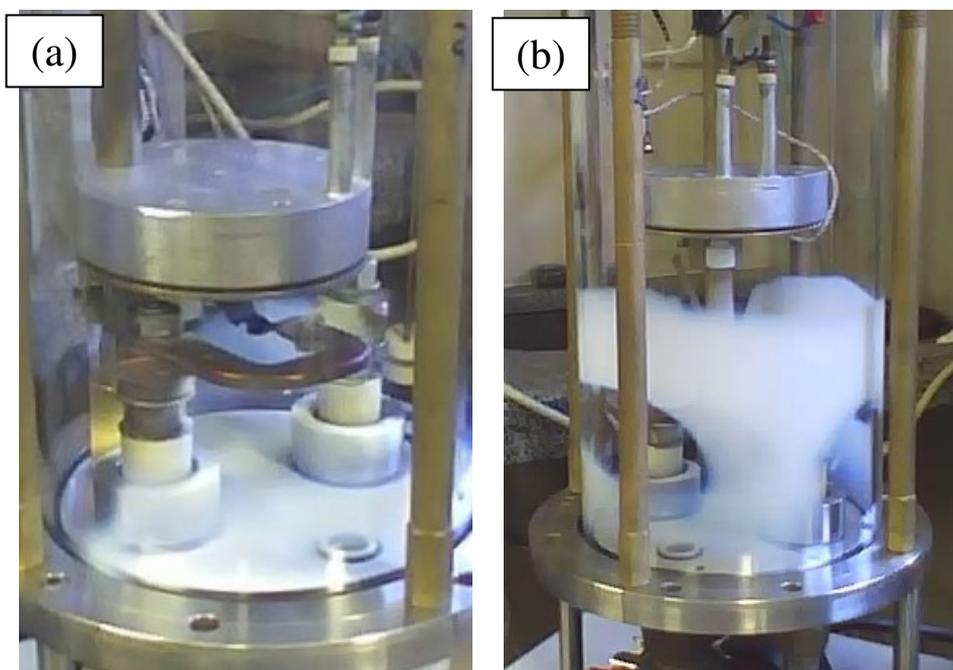
---

Para  $T \geq 50^{\circ}\text{C}$ , a temperatura do substrato durante a evaporação do material não influencia a espessura total obtida para os filmes. Entretanto, como já descrito anteriormente, as espessuras referentes a cada fase variam para as diferentes temperaturas. Além disso, uma dificuldade encontrada durante a evaporação para maiores temperaturas do substrato ( $T \geq 125^{\circ}\text{C}$ ) foi a falta de homogeneidade na distribuição do filme ao longo da superfície do substrato. Devido à maior dificuldade de adesão dos átomos para estes casos, uma maior concentração do material é observada na região do substrato centralizada em relação à barca de evaporação, havendo uma diminuição dessa concentração do centro para as bordas do substrato.

Ainda em relação aos resultados mostrados na Figura 4.28, podemos observar que a espessura média dos filmes evaporados mantendo-se o substrato aquecido é menor que a obtida quando o substrato foi mantido à temperatura ambiente. Dois processos estão envolvidos nessa diminuição da espessura dos filmes com o aquecimento do substrato. O primeiro refere-se à diminuição da espessura como consequência da maior compactação dos filmes para maiores temperaturas, devido à maior mobilidade dos átomos que aderem ao substrato. O segundo processo, provavelmente o mais significativo, consiste na maior perda de material durante a evaporação quando o substrato é aquecido. A Figura 4.29 (a) mostra a base da câmara de evaporação para o caso em que os substratos foram mantidos à temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ . Este recobrimento da base pelo pó de TIBr não é verificado para evaporações em que o substrato foi mantido à temperatura ambiente. Maiores temperaturas dificultam a adesão dos átomos ao substrato devido ao aumento da energia livre de formação dos núcleos, e, conseqüentemente, parte dos átomos acabam por aderir às superfícies mais frias da base e do vidro que delimita a câmara de evaporação. Este processo impediu, para os parâmetros de deposição deste trabalho, que deposições mantendo a distância substrato-superfície de evaporação em  $h = 9$  cm fossem realizadas. A

---

Figura 4.29 (b) mostra o alcance do material evaporado para  $T = 50^{\circ}\text{C}$ . Podemos observar que o TlBr evaporado não chega a atingir a superfície do substrato quando este é mantido em  $h = 9$  cm.



*Figura 4.29: (a) Base da câmara de evaporação após a deposição do material mantendo os substratos em  $h = 3$  cm, à temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ . (b) Material aderido à superfície do vidro que delimita a câmara de evaporação mantendo os substratos em  $h = 9$  cm, à temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ .*

Para verificarmos a composição dos filmes em função da temperatura do substrato obtivemos os espectros de EDS para cada uma das temperaturas estudadas. Os espectros obtidos seguem o mesmo padrão mostrado anteriormente para a variação do parâmetro  $h$  (Figura 4.9(b), pg 42) e não serão apresentados nesta seção. Apenas átomos de Br e Tl compõem os filmes para todos os casos, não sendo encontrados picos referentes a nenhuma impureza. As porcentagens em massa dos elementos Tl e Br para o pó e para cada amostra produzida estão mostradas na tabela abaixo.

---

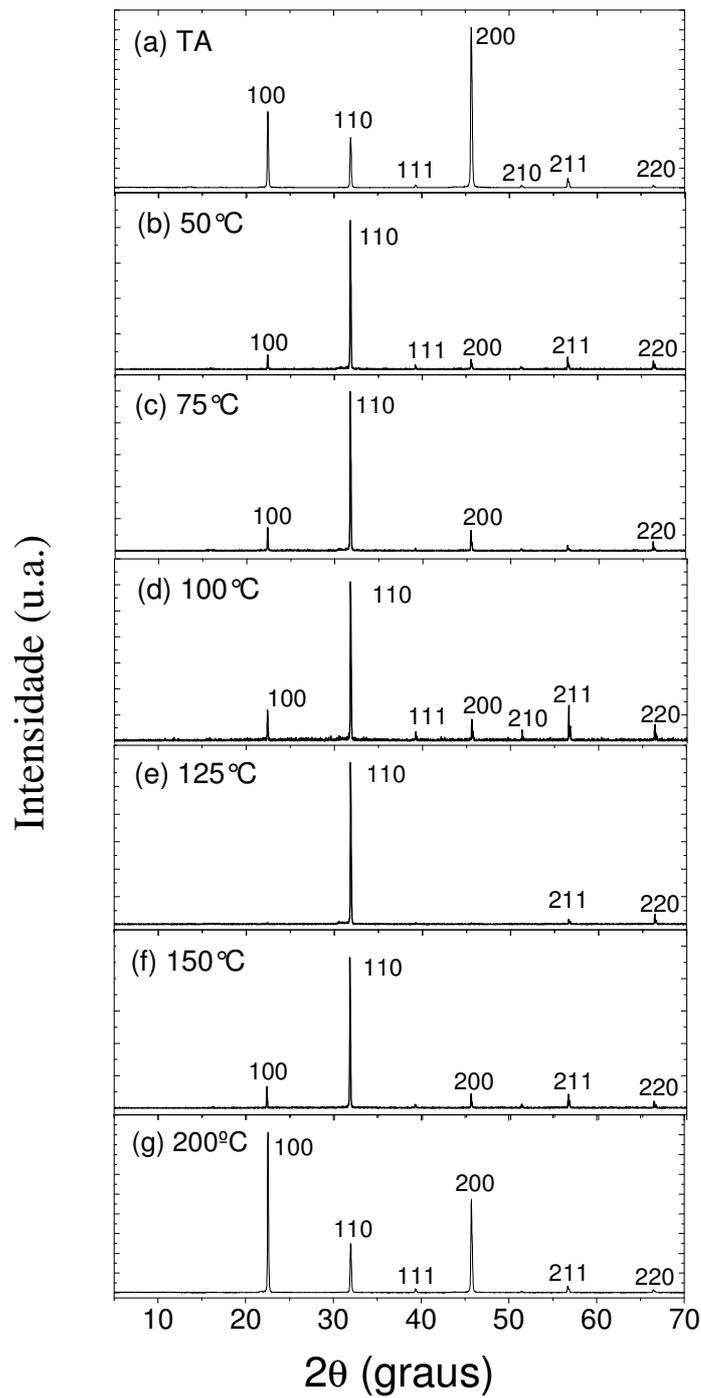
*Tabela 4.9: Porcentagem em massa dos elementos Br e Tl para o pó e para os filmes evaporados mantendo-se o substrato em diferentes temperaturas.*

	Br (%)	Tl (%)
Pó (99%)	46,40 ± 1,16	53,60 ± 1,37
T = 50°C	40,50 ± 0,69	59,50 ± 0,88
T = 100°C	41,67 ± 0,70	58,33 ± 0,88
T = 150°C	39,81 ± 0,63	60,19 ± 0,82
T = 200°C	37,52 ± 0,63	62,45 ± 0,85

Novamente observamos que a técnica utilizada para produção dos filmes determina uma perda de bromo durante a evaporação. Pela tabela acima podemos verificar que essa perda é maior com o aumento da temperatura do substrato. Como descrito anteriormente, o aquecimento do substrato dificulta a adesão dos átomos à superfície deste. Maiores temperaturas aumentam esta dificuldade de adesão, a qual possivelmente manifesta-se de forma intensificada para o caso dos átomos de bromo.

### **4.2.3.2 Difração de Raios X**

A Figura 4.30 mostra os resultados de difração de raios X para as amostras de TlBr evaporadas a partir da variação da temperatura do substrato durante a deposição.



*Figura 4.30: DRX para filmes produzidos a partir de uma única deposição de 0,250 g do pó de TlBr, mantendo  $h = 3$  cm e variando a temperatura do substrato:*

*(a) Temperatura ambiente; (b)  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T = 75^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $T = 125^{\circ}\text{C}$ ;*

*(f)  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ; (g)  $T = 200^{\circ}\text{C}$ .*

---

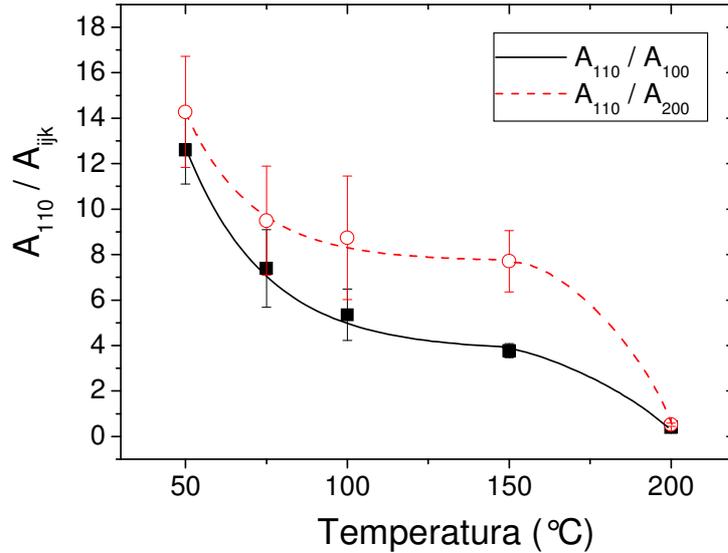
A utilização de um pó de origem distinta do pó original determinou variações significativas na cristalinidade dos filmes obtidos. Isto pode ser observado comparando-se os espectros das Figuras 4.30(a) e 4.19(a) (pg 61) . Para o pó utilizado no início deste trabalho, os filmes produzidos mantendo-se o substrato fixo em  $h = 3$  cm apresentaram duas direções principais de crescimento determinadas pelos planos cristalográficos (100) e (200). Para o novo pó, o espectro de difração referente a filmes produzidos sob as mesmas condições iniciais é marcado pelo acréscimo de um novo pico principal de difração referente ao plano (110) e de picos secundários, de menor intensidade, referentes aos planos (111), (210), (211) e (220). A razão entre as áreas integradas  $A_{100}$ , referente ao pico (100), e  $A_{200}$ , referente ao pico (200), variou significativamente entre os dois casos, sendo igual a  $(1,3 \pm 0,1)$  para o pó utilizado inicialmente e  $(0,4 \pm 0,1)$  para o novo pó. Essas alterações significativas na cristalinidade de filmes produzidos a partir dos diferentes pós de partida possivelmente estão associadas à variação estequiométrica entre os dois materiais (Ver tabela 4.1, pg 35).

Com o aquecimento do substrato, para  $50^{\circ} \leq T \leq 150^{\circ} \text{ C}$ , o pico referente ao plano (110) aumenta significativamente em relação aos picos (100) e (200), tornando-se o pico de maior intensidade para estes casos. Os picos referentes aos planos secundários continuam a aparecer em pequenas intensidades e de forma não padronizada. Com o aquecimento dos substratos, devido à maior dificuldade de adesão dos átomos, o tempo de evaporação aumenta em relação aos filmes evaporados à temperatura ambiente. Como descrito anteriormente, esse aquecimento determina também uma perda de material durante a evaporação. Esses dois fatores contribuem para a diminuição significativa da taxa de deposição para os casos em que os substratos são aquecidos. Além dessa diminuição na taxa de deposição, o aquecimento do substrato proporciona também uma maior mobilidade dos átomos que são aderidos à sua superfície. Com isso, melhor é a

---

organização e distribuição dos átomos durante os processos de nucleação e de crescimento do filme, e, conseqüentemente, alterações cristalográficas são observadas em relação aos filmes depositados mantendo os substratos à temperatura ambiente. Essas alterações podem ser visualizadas a partir da comparação dos espectros de difração mostrados na Figura 4.30 (a) e (b). Como verificado anteriormente, a diminuição da taxa de deposição aumenta a razão  $A_{110} / A_{ijk}$ , sendo  $A_{110}$  a área integrada referente ao pico (110) e  $A_{ijk}$  a área integrada referente a outro pico qualquer encontrado nos espectros de difração para o TlBr. Com o aquecimento do substrato, devido tanto à diminuição na taxa de deposição quanto ao aumento da mobilidade dos átomos aderidos, esse aumento da razão  $A_{110} / A_{ijk}$  é claramente observado para os picos (100) e (200). Para a temperatura ambiente, os valores encontrados para as razões  $A_{110} / A_{100}$  e  $A_{110} / A_{200}$  são, respectivamente,  $(0,8 \pm 0,1)$  e  $(0,3 \pm 0,1)$ . Para  $T = 50^\circ\text{C}$  esses valores são alterados para  $(12,6 \pm 1,5)$  e  $(14,3 \pm 2,5)$ , respectivamente.

Para  $50^\circ \leq T \leq 200^\circ \text{C}$ , dentre os fatores que podem contribuir para a variação da cristalinidade entre os filmes podemos citar o aumento da mobilidade dos átomos na superfície do substrato com o aumento da temperatura, as pequenas flutuações na taxa de evaporação entre esses casos decorrentes da falta de controle absoluto deste parâmetro em nossos experimentos e a diminuição da porcentagem dos átomos de bromo na composição dos filmes com o aumento da temperatura. A combinação destes três fatores determinou a diminuição das razões  $A_{110} / A_{100}$  e  $A_{110} / A_{200}$  com o aumento da temperatura. Os resultados encontrados estão mostrados no gráfico abaixo.

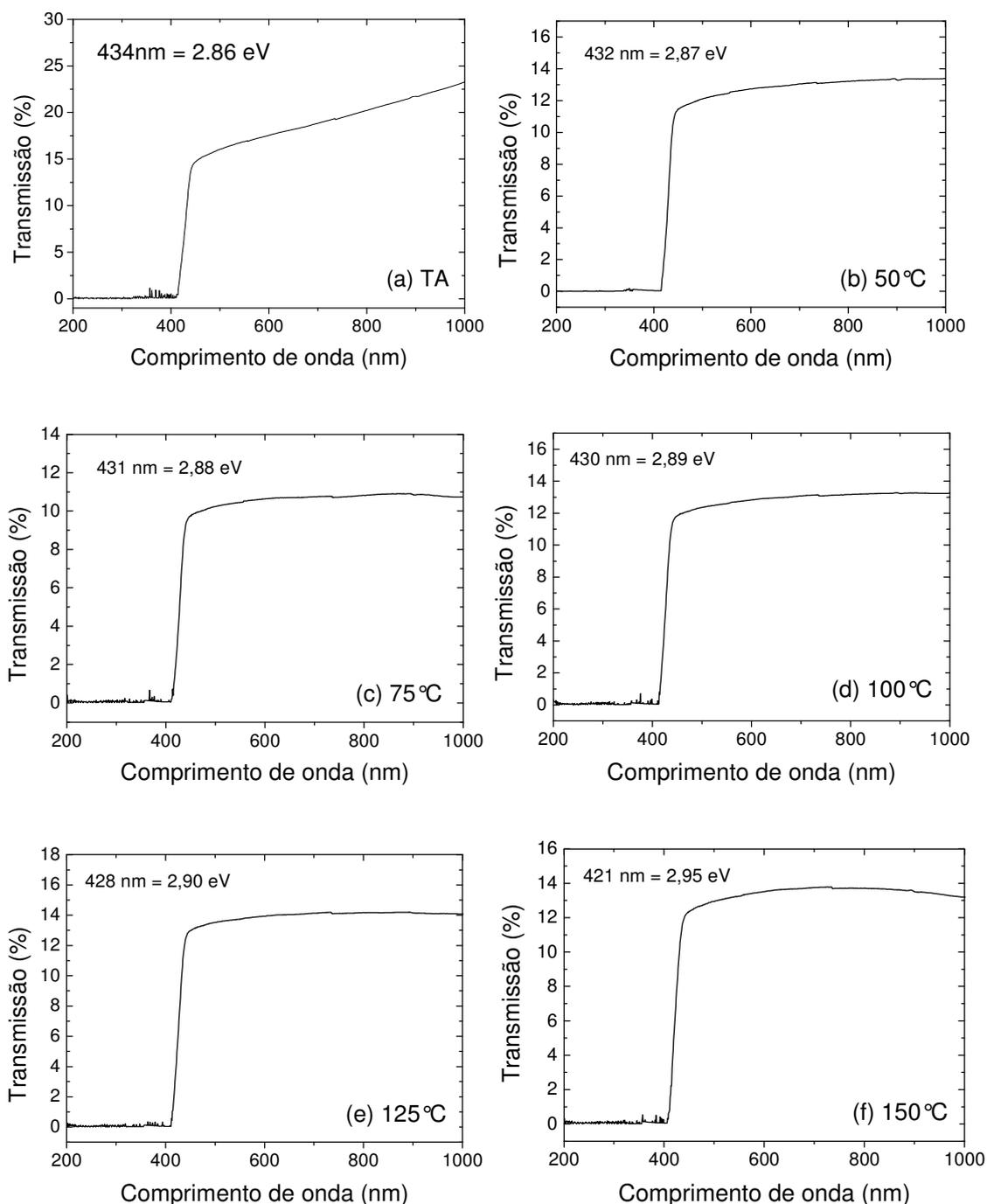


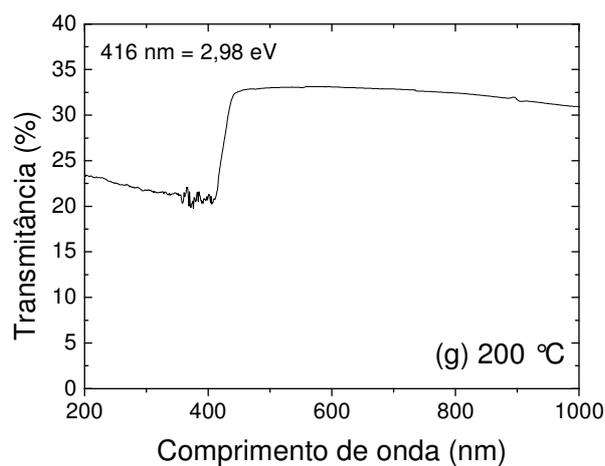
*Figura 4.31: Variação das razões  $A_{110} / A_{100}$  e  $A_{110} / A_{200}$  em função da temperatura do substrato mantida durante a evaporação. A linha que passa através dos pontos é apenas um guia para os olhos.*

Para  $50^{\circ} \leq T \leq 150^{\circ} \text{ C}$ , observamos um decaimento contínuo para as duas razões, sendo que uma diminuição mais acentuada é observada para  $A_{110} / A_{100}$ . Para  $T = 200^{\circ} \text{ C}$ , entretanto, a alteração da cristalinidade em relação aos demais filmes torna-se mais intensa, sendo que as áreas dos picos referentes aos planos (100) e (200) superam à do pico (110). Além disso, ao contrário do observado para as outras temperaturas, a diminuição mais acentuada para este caso é observada para a curva referente à razão  $A_{110} / A_{100}$ . Para esta temperatura observamos anteriormente que o filme é composto apenas por uma fase (Fase 1), enquanto que para  $50^{\circ} \leq T \leq 150^{\circ} \text{ C}$  as camadas superiores são compostas pela estrutura colunar que caracteriza a segunda fase. Possivelmente, esta mudança mais acentuada observada entre  $T = 200^{\circ} \text{ C}$  e as demais temperaturas advém da ausência da segunda fase que compõem os demais filmes.

### 4.2.3.3 Espectroscopia UV-Vis

Para a caracterização óptica das amostras obtivemos o espectro de transmitância em função do comprimento de onda da radiação incidente para as diferentes temperaturas do substrato (Figura 4.32). O *gap* óptico obtido para cada amostra através do método derivativo está descrito na Tabela 4.10.





*Figura 4.32: Transmissão óptica em função do comprimento de onda para filmes*

*termicamente evaporados mantendo o substrato em diferentes temperaturas:*

*(a) Temperatura ambiente; (b)  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T = 75^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $T = 125^{\circ}\text{C}$ ; (f)  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ; (g)  $T = 200^{\circ}\text{C}$ .*

*Tabela 4.10: Gap óptico dos filmes evaporados mantendo-se o substrato em diferentes temperaturas.*

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Gap óptico ( $\pm 0,03$ eV)
25	2,86
50	2,87
75	2,88
100	2,89
125	2,90
150	2,95
200	2,98

---

Para  $T = 200^{\circ}\text{C}$  observamos a partir da Figura 4.32 (g), que o filme não foi capaz de zerar a transmissão da luz mesmo para regiões de energia superiores ao seu *gap* óptico. Como descrito anteriormente, as temperaturas mais altas determinaram filmes com distribuição não homogênea ao longo do substrato. Para  $T = 200^{\circ}\text{C}$ , regiões do substrato não recobertas adequadamente pelo material geraram espaços entre as macroestruturas que permitiram a passagem da luz incidente mesmo para maiores energias. Apenas uma pequena fração desta luz incidente foi absorvida pelo material.

Os resultados obtidos para as diferentes temperaturas mostram que o *gap* variou suavemente para temperaturas menores que  $125^{\circ}\text{C}$ , sofrendo um pequeno aumento para as temperaturas de  $150$  e  $200^{\circ}\text{C}$ . Essa variação no *gap* para maiores temperaturas possivelmente está refletindo a variação da estequiometria descrita anteriormente para estes filmes. A influência da perda de bromo na determinação do tamanho do *gap* óptico dos filmes estudados começa a torna-se expressiva apenas para temperaturas superiores a  $125^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.2.3.4 Transporte elétrico**

Após a caracterização estrutural dos filmes, obtivemos as curvas de corrente elétrica em função da tensão aplicada às amostras objetivando a determinação dos valores de resistividade para as diferentes temperaturas do substrato. Entretanto, a pureza inferior do pó utilizado para a realização deste estudo determinou a obtenção de resistividades da ordem de  $10^7 \Omega\text{cm}$ . Estes valores são bem inferiores aos obtidos para amostras produzidas neste trabalho a partir do pó de maior pureza e aos descritos na literatura.

Para que a obtenção das propriedades elétricas para estes filmes possa ser realizada torna-se necessária a importação de um pó de maior pureza. Devido às limitações para esta importação durante a realização deste trabalho, fica como sugestão para trabalhos futuros

---

a continuação deste estudo sobre a variação da temperatura do substrato durante a deposição dos filmes de TlBr.

---

# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho pudemos analisar a produção de filmes finos de TlBr produzidos por duas técnicas distintas: *spray pyrolysis* e evaporação térmica. Os filmes obtidos por *spray* apresentaram um recobrimento bastante irregular dos substratos, com a presença de uma grande quantidade de poros ao longo de toda sua superfície. Correntes elétricas não foram detectadas para estes filmes nem mesmo na presença da radiação UV/Vis. A baixa solubilidade do brometo de tálio em solução se apresenta como maior empecilho para fabricação de filmes de TlBr por essa técnica. A utilização de concentrações muito baixas exige a deposição de grande volume de solução a um baixo fluxo, e, conseqüentemente, torna os experimentos muito longos. A técnica de evaporação térmica permitiu uma redução significativa deste tempo de deposição, além de proporcionar filmes com maior cristalinidade e bem mais compactos e espessos que aqueles produzidos por *spray*. Essas propriedades garantem que, dentre as técnicas estudadas, o melhor método para produção de filmes finos de TlBr é a evaporação térmica. A continuação deste trabalho foi focada, portanto, na determinação dos melhores parâmetros de deposição para os filmes crescidos por evaporação térmica.

Para a variação da altura substrato-superfície de evaporação ( $h$ ), os filmes produzidos a partir de  $h = 9$  cm apresentaram as melhores propriedades para utilização deste material como detector de radiação. A maior compactação e o maior *gap* óptico obtidos para este caso garantiram uma maior sensibilidade dos filmes quando expostos à radiação. Melhores resultados para  $h = 9$  cm podem ainda ser obtidos a partir da

---

confeção de filmes mais espessos e de um estudo mais aprofundado acerca das propriedades elétricas do material.

Embora a variação do número de camadas por filme ( $n$ ) tenha determinado mudanças microestruturais verificadas a partir dos resultados de DRX, nenhuma alteração significativa foi observada dentre as propriedades analisadas neste trabalho. A estrutura colunar foi mantida para todos os casos e resultados semelhantes para todas as amostras foram obtidos em relação ao *gap* óptico e à resistividade elétrica. Além disso, as medidas de fotocondutividade realizadas utilizando raios-X na faixa mamográfica mostraram que a sensibilidade foi quadruplicada para o filme mais espesso. Essas propriedades tornam viável a obtenção de filmes finos com espessuras desejadas a partir da deposição sequencial de várias camadas. Entretanto, é necessário um estudo mais aprofundado acerca das propriedades elétricas destes filmes para que possíveis alterações decorrentes da variação microestrutural observada possam ser detectadas.

Embora não possamos ter realizado um estudo mais aprofundado acerca da influência da taxa de deposição,  $r$ , verificamos que a diminuição dessa taxa determina a obtenção de filmes mais compactos e homogêneos, com diminuição do crescimento estrutural na direção de planos secundários.

Para o último parâmetro analisado, a temperatura do substrato (T) durante a deposição, alterações estruturais e morfológicas foram observadas entre as diferentes amostras. Com o aumento de T melhor é a compactação e a homogeneidade no recobrimento do substrato. Entretanto, temperaturas maiores que 75°C determinam o surgimento de duas fases distintas ao longo da espessura dos filmes, decorrentes possivelmente da influência do *stress* interno durante o crescimento. A perda significativa de material durante a evaporação com o aquecimento do substrato determinou filmes menos espessos para estes casos. Além disso, temperaturas a partir de 125°C dificultam a

---

homogeneidade na distribuição do filme ao longo da superfície do substrato. Maiores valores de *gap* foram obtidos para 150 e 200°C. A continuidade na caracterização dos filmes a partir da variação da temperatura do substrato foi limitada, neste trabalho, pela baixa pureza do pó utilizado. Fica como sugestão para trabalhos futuros a obtenção das propriedades elétricas e de fotocondutividade para estes casos.

---

## Referências

- [1] F. Olshner, K.S. Shah, J.C. Lund, J.Zhang, K. Daley, S.Medrick, M.R. Squillante, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 322, 504-508, 1992.
- [2] P.R. Bennett, K.S. Shah, L.J. Cirignano, M.B. Klugerman, L.P. Moy, F. Olshner, M.R. Squillante, IEEE Transactions on Nuclear Science 46, 266-270, 1999.
- [3] E.S.Ferreira, Filmes finos de brometo de tálio produzidos por *spray pyrolysis*, Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia, Ribeirão Preto, 2005.
- [4] C.Kittel, Introduction to Solid State Physics, 3<sup>rd</sup> edition, Cap.1, John Wiley & Sons, 1966.
- [5] S.M.Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> edition, Cap.1, John Wiley & Sons, 1981.
- [6] C.Kittel, Introduction to Solid State Physics, 3<sup>rd</sup> edition, Cap.10, John Wiley & Sons, 1966.
- [7] P.J.Sellin, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 563, 1-8, 2006.
- [8] G.F.Knoll, Radiation Detection and Measurement, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, 1989.
- [9] S.R. Cherry, J. A. Sorenson, M.E. Phelps, Physics in Nuclear Medicine, 3<sup>rd</sup> edition, Cap.7, Saunders, 2003.
- [10] F.H.Attix, Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry, Cap.8, Wiley & Sons, 1986.
- [11] G. Lutz, Semiconductor radiation detectors: device physics, Cap.4, Springer, 1999.
- [12] J.P.Ponpon, Semiconductor detectors for 2D X-ray imaging, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 551, 15-26, 2005.

- 
- [13] A. Owen, A. Peacock, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 531, 1-2, 18-37, 2004.
- [14] D.S. McGregor, H. Hermon, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 395, 101-124, 1997.
- [15] E. Saucedo, V. Corregidor, L. Fornaro, A. Cuña, E. Dieguez, Thin Solid Films 471, 1-2, 304-309, 2005.
- [16] P. R. Bennett, K. S. Shaha, Y. Dmitrieva, M. Klugermana, T. Guptaa, M. Squillantea, R. Streetb, L. Partainc, G. Zentaic, R. Pavyluchovac, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 505, 1-2, 269-272, 2003.
- [17] N. E. Hartsough, J. S. Iwanczyk, B. E. Patt, N. L. Skinner, IEEE Transactions on Nuclear Science 51, 4, 2004.
- [18] Jean-Pierre Moy, Thin Solid Films 337, 213-221, 1999.
- [19] S. O. Kasap, C. Haugen, M. Nerdolya, J. A. Rowlands, Journal of Non-Crystalline Solids, 266-269, 1163-1167, 2000.
- [20] S.O.Kasap, J.A.Rowlands, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 11, 179-198, 2000.
- [21] K. Hitomi, O. Muroi, M. Matsumoto, R. Hirabuki, T. Shoji, T. Suehiro, Y. Hiratate, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 458, 365-369, 2001.
- [22] T. Onodera, K. Hitomi, T. Shoji, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 568 433–436, 2006.
- [23] T. Onodera, K. Hitomi, T. Shoji, Y. Hiratate, H. Kitaguchi, IEEE Transactions on Nuclear Science 52, 1999-2002, 2005.
- [24] M. S. Kouznetsova, I. S. Lisitskya, S. I. Zatolokab, V. V. Gostilo, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 531, 174-180, 2004.

- 
- [25] K. Hitomi, O. Muroi, M. Matsumoto, R. Hirabuki, T. Shoji, Y. Hiratate, IEEE Transactions on Nuclear Science 47,777-779, 2000.
- [26] Alan Owens, M. Bavdaz, G. Brammertz, V. Gostilo, H. Graafsma, A. Kozorezov, M. Krumrey, I. Lisjutin, A. Peacock, A. Puig, H. Sipila, S. Zatoloka, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 497 , 370–380, 2003.
- [27] Fábio E. da Costa, Paulo R. Rela, Icimone B. de Oliveira, Maria C. C. Pereira, Margarida M. Hamada, IEEE Transactions on Nuclear Science 53, 1403-1407, 2006.
- [28] A. Owens, M. Bavdaz, G. Brammertz, V. Gostilo, N. Haack, A. Kozorezov, I. Lisjutin, A. Peacock, S. Zatoloka, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 497, 359–369, 2003.
- [29] T. Onodera, K. Hitomi, T. Shoji, Y. Hiratate, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 525, 199–204, 2004.
- [30] Safet Data Sheet: Thallium Bromide Optical Crystal, Crystran Ltd Infrared and Ultraviolet Optics. Disponível em <<http://www.crystran.co.uk>>. Acesso em junho de 2009.
- [31] V. Kozlov, M. Leskela, T. Prohaska, G. Schultheis, G. Stinger, H. Sipila, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 531, 165–173, 2004.
- [32] K. Hitomi, O. Muroi, T. Shoji, Y. Hiratate, H. Ishibashi, M. Ishii, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 448, 571-575, 2000.
- [33] K. Hitomi, M. Matsumoto, O. Muroi, T. Shoji, Y. Hiratate, IEEE Transactions on Nuclear Science 49, 2526-2529, 2002.
- [34] V. Gostilo, A. Owens, M. Bavdaz, I. Lisjutin, A. Peacock, H. Sipila, S. Zatoloka, IEEE Transactions on Nuclear Science 49, 2513-2516, 2002.
- [35] K. Hitomi, M. Matsumoto, O. Muroi, T. Shoji, Y. Hiratate, Journal of Crystal Growth 225, 129-133, 2001.

- 
- [36] M. Shorohov, L. Grigorjeva, D. Millers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 563, 78-81, 2006.
- [37] J. F. Condeles, R. A. Ando, M. Mulato, Journal of Materials Science 43, 525–529, 2008.
- [38] J. F. Condeles, T.M.Martins, T.C. Dos Santos, C.A. Brunello, J.M. Rosolen, M. Mulato, Journal of Non-Crystalline Solids 338, 81-85, 2004.
- [39] J. F. Condeles, Filmes finos de Iodeto de chumbo produzidos por spray pyrolysis, Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia, Ribeirão Preto, 2003.
- [40] A.M. Caldeira Filho, Fabricação e caracterização de filmes finos de iodeto de chumbo e cristais de iodeto de mercúrio, Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia, Ribeirão Preto, 2008.
- [41] B.D.Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [42] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Publishers, 1992.
- [43] A.Knowles, C.Burgess, Practical Absorption Spectrometry, 3<sup>rd</sup> edition, Chapman and Hall, 1984.
- [44] Dieter K. Schroder, Semiconductor Material And Device Characterization, 3<sup>rd</sup> edition, Cap.1, John Wiley & Sons, 2006.
- [45] S.M.Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> edition, Cap.13, John Wiley & Sons, 1981.

- 
- [46] S. Chaliha, M. N. Borah, P. C. Sarmah, A. Rahma, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 10, 427 – 433, 2008.
- [47] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2<sup>nd</sup> edition, Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [48] A.F. Silva, N. Veissid, C.Y. An, I. Pepe, N. B. Oliveira, A.V. Batista da Silva, *Applied Physics Letter*, 69(13), 1930, 1996.
- [49] J. Vaitkus, J. Banys, V. Gostilo, S. Zatuloka, A. Mekys, J. Storasta, A. Zindulis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 546, 188-191, 2005.
- [50] V. Kozlov, M. Leskela, H. Sipila, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 546, 200–204, 2005.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)