

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE HETEROJUNÇÕES DE SILÍCIO MACROPOROSO/POLIANILINA COMO SENSOR ELETROQUÍMICO

Pedro Henrique Gomes Lopes¹ (IC), Danilo Roque Huanca (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá

A resposta elétrica de heterojunções formadas por deposição de polianilina sobre silício macroporoso em meio de solução etanólica com teor de naftaleno como elemento contaminante foram investigadas usando o método Cheung e Cheung. Observou-se que a intensidade de corrente decai com a concentração de naftaleno na solução. A caracterização mostrou que isso ocorre por uma aparente variação do potencial barreira, associado à variação do fator de idealidade em função da concentração de naftaleno.

Palavras-chave: Heterojunção. Silício macroporoso. Caracterização elétrica. Polianilina.

Introdução

A pesquisa em materiais semicondutores é crucial para o progresso tecnológico. Os diodos são componentes essenciais que surgem da junção entre semicondutores ou semicondutores e condutores. Dentro dos diferentes materiais semicondutores, o silício (Si) é amplamente usado na indústria eletrônica devido à sua versatilidade para a fabricação de diversos dispositivos semicondutores, apesar das suas limitações em termos optoeletrônicos associados à sua banda proibida indireta (SZE, 2012). As junções p-n podem ser feitas empregando o mesmo tipo de material (homojunções) ou por meio da junção de dois semicondutores com banda proibida diferente; neste caso, esse tipo de dispositivo é conhecido como heterojunção (SZE, 2012). Na literatura, o termo heterojunção tem também se empregado para designar a junção de um condutor com um semicondutor. Nesse sentido, heterojunções, como a junção de polianilina/silício macroporoso, (PANI/MPS), são notáveis por suas características singulares (HUANCA, 2021).

O silício poroso, com sua alta área superficial, é útil em sensores químicos (ROYCHAUDHURI, 2015), bem como no campo da optoeletrônica. Essa elevada área superficial permite a formação da heterojunção PANI/MPS, e esta mostrou-se ser valiosa como matriz para a fabricação de diodos emissores de luz (LED), dispositivos fotovoltaicos e sensores químicos (KUMAR; ADHIKARI; BANERJI, 2010). Segundo a literatura, a caracterização elétrica desse tipo de estrutura tem se abordado empregando o modelo de emissão termiônica de um diodo Schottky (ROYCHAUDHURI, 2015). Os dispositivos mais promissores são analisados usando a técnica de Cheung e Cheung (CHEUNG; CHEUNG, 1986) para extrair parâmetros fundamentais. Entretanto essa abordagem tem sido feita para dispositivos medidos

em ambiente de ar, deixando ainda sem resposta se esta abordagem seria possível estendê-la para o caso de o dispositivo estar imerso em uma solução líquida com teor de alguns elementos como contaminantes ou analitos. Assim, aqui são reportados os resultados da caracterização elétrica de heterojunções PANI/MPS imersas em uma solução etanólica com naftaleno como contaminante, visando sua aplicação como sensor químico.

Metodologia

Um conjunto de cinco dispositivos PANI/MPS foram fabricadas a fim de serem caracterizadas por meio da análise das curvas corrente-potencial em resposta à exposição ao naftaleno como contaminante. Alguns desses dispositivos foram dopados com 5mM e 15 mM de érbio, amostras P12 e P13, respectivamente, a fim de estabilizá-los quimicamente. Essas curvas são úteis para entender o mecanismo de transferência de carga nessas heteroestruturas, bem como extrair informações sobre o comportamento do potencial barreira Φ_b (SZE, 2012). Para esse fim, foi adotada a técnica comumente empregada na literatura (CHEUNG; CHEUNG, 1986), na qual assume-se que as heterojunções PANI/MPS comportam-se como um diodo Schottky, onde leva-se em conta o efeito da resistência de Shunt (R_s) devido a estados de interface e alta injeção de portadores de carga (SZE, 2012). Essa técnica permite calcular o coeficiente de idealidade (n) e Φ_b por meio do ajuste linear das expressões matemáticas a seguir:

$$\frac{dV}{d \ln I} = n \left(\frac{kT}{q} \right) + IR_s \quad (1)$$

$$H(I) = V - n \left(\frac{kT}{q} \right) \ln \left(\frac{-I}{AA * T^2} \right) = n\Phi_b + IR_s \quad (2)$$

As medidas elétricas foram realizadas em um porta-amostras fabricado em teflon, cujos terminais encontram-se em uma central de plugues para facilitar as conexões, conforme Figura 1. As curvas corrente-potencial foram coletadas com ajuda de um potenciostato AUTOLAB, onde o potencial de varredura foi ajustado através do software NOVA 2.1.4 e realizamos análises comparativas de corrente em relação à concentração de naftaleno para identificar dispositivos sensíveis.

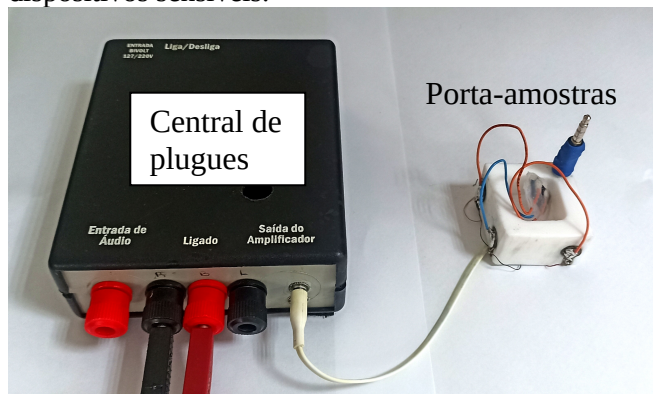


Figura 1 – Porta-amostras conectado à central de plugues.

Resultados e discussão

As curvas corrente-potencial de um dos dispositivos PANI/MPS em diferentes concentrações de naftaleno em soluções etanólicas, visando sua aplicação como sensores químicos, são mostradas na Figura 2.

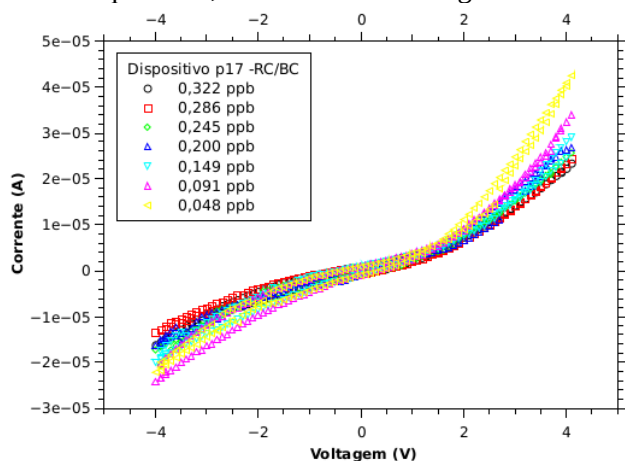


Figura 2 – Curvas I-V em diferentes concentrações de naftaleno do dispositivo p17 - RC/BC.

Em particular, a relação entre a corrente e a concentração de naftaleno para a amostra P17, medida a 4V, é melhor visto na Figura 3, onde se observa que na medida em que a concentração do contaminante aumenta, a intensidade da corrente medida diminui.

Comparáveis resultados foram observados em todos os dispositivos estudados, embora que alguns apresentaram uma maior dispersão, como no caso do dispositivo P20 (não mostrado aqui). A causa deste comportamento foi atribuída à não homogeneidade local do tamanho e concentração de poros, bem como a dificuldades na deposição da PANI (HUANCA, 2021).

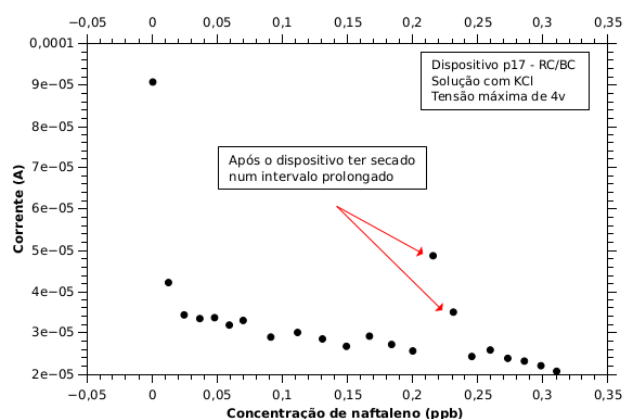


Figura 3 – Curva corrente - concentração de naftaleno em ppb medida em solução de etanol+3M KCl a 4V.

Para simplificar a análise, agrupamos os dispositivos com processos de fabricação semelhantes: com dopagem de érbio (p12 e p13) e aqueles sem dopagem (p17 e p20). O dispositivo p12 apresentou uma curva corrente – concentração dispersos, mostrando, assim, a complexidade do sistema, ao passo que reforça a hipótese da não uniformidade da deposição da PANI em algumas amostras.

No entanto, o dispositivo p13 mostrou uma tendência clara de aumento da resistência com a concentração de naftaleno, comportamento compartilhado com os dispositivos p17 e p20, porém com menor intensidade de corrente que, por sua vez influencia na sensibilidade do dispositivo. Esse fato foi atribuído à falta de condutividade do etanol, uma vez que essa solução é isenta de íons, logo o transporte de carga na solução com contaminante é associada unicamente à presença do naftaleno. Assim, para melhorar tanto a intensidade da corrente quanto a linearidade dos dados, introduzimos KCl na solução e aumentamos a faixa do potencial aplicado (-4V a 4V). Os resultados desse aprimoramento podem ser vistos na Figura 3.

De acordo com a literatura (HUANCA, 2021), esperava-se que essa diminuição seguisse uma tendência linear, porém a Figura 3 mostra a presença de alguns pontos experimentais que sai de um comportamento linear (para 0,005; 0,05; 0,22; e 0,24

ppb). Uma investigação sobre os possíveis fatores que teriam provocado esse desvio, mostrou-nos que a presença dos pontos fora da curva para concentrações de 0,22 e 0,24 ppb ocorreu devido a essas medidas terem sido realizadas após um prolongado tempo de pausa por causa das limitações experimentais, mostrando assim que para ter um melhor desempenho do dispositivo é necessário deixá-lo imerso dentro da solução por um tempo prévio, no caso, aproximadamente 10 minutos. A respeito desse fato, a quantificação de n e Φ_b mostra que a dopagem com érbio (amostra p13) modifica os processos de transferência de carga, como se mostra a seguir.

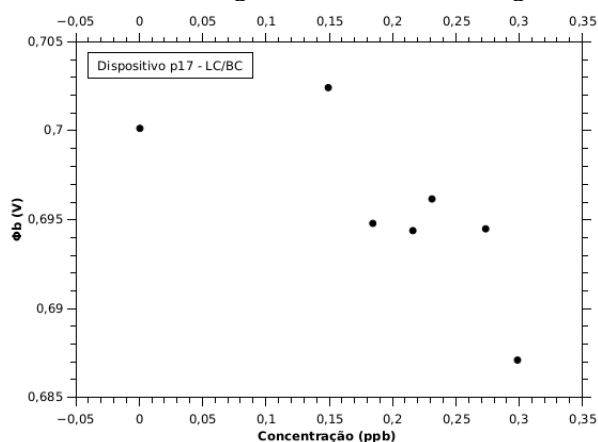


Figura 4 – Curva Φ_b por concentração de naftaleno em ppb do dispositivo p17.

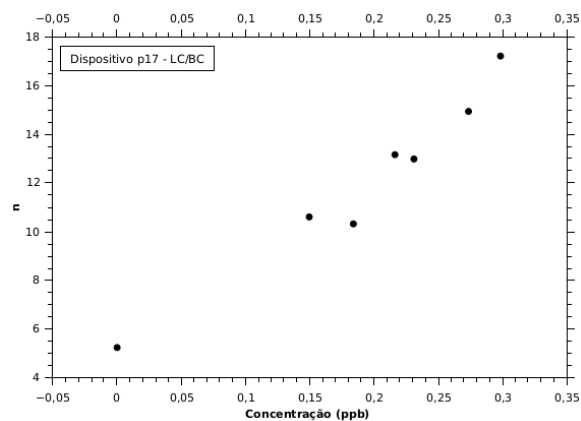


Figura 5 – Curva n por concentração de naftaleno em ppb do dispositivo p17.

A caracterização elétrica dos dispositivos p13 e p17 usando o método de Cheung e Cheung (Equações 1 e 2) revelou que a altura da barreira Φ_b da amostra P17 sofre uma diminuição, conseqüentemente, espera-se que a intensidade de corrente aumente quando aumenta o naftaleno. Esse fato é reforçado se considerarmos que o parâmetro n aumenta com a

concentração (Figura 5), pois é conhecido que os estados de interface produzem um aumento na intensidade de corrente, a menos que elas se comportem como armadilhas para os portadores de carga (SZE, 2012). Nesse caso, a intensidade diminuiria, ao passo que o valor R_s aumentaria. Este raciocínio é válido uma vez que existe uma correlação direta entre n e a densidade de estados de interface, D_{ss} , (MARUSKA; NAMAVAR; KALKHORAN, 1992), como pode ser notado na expressão a seguir:

$$n = 1 + \frac{\delta}{\epsilon_{PANI}} \left(eD_{ss} - \frac{\epsilon_{Si}}{W} \right) \quad (3)$$

Onde W é a largura da camada de depleção, δ a espessura da intercamada, ao passo que ϵ_{Si} e ϵ_{PANI} representam a permissividade dielétrica do silício e da PANI.

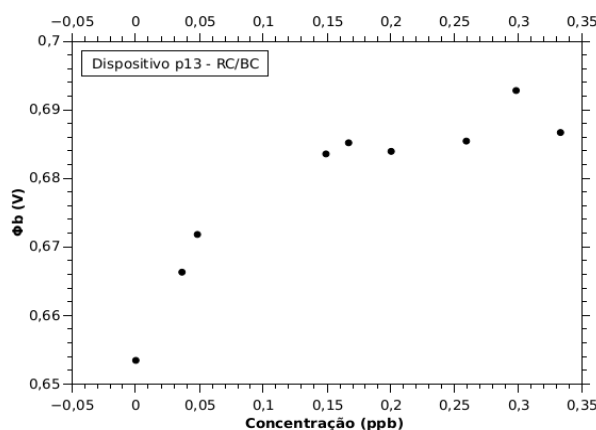


Figura 6 – Curva Φ_b por concentração de naftaleno em ppb do dispositivo p13.

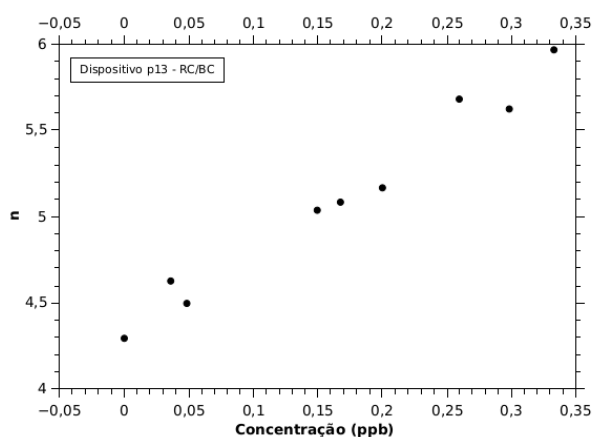


Figura 7 – Curva n por concentração de naftaleno em ppb do dispositivo p13.

Quando analisada a amostra P13, observa-se uma tendência contrária de Φ_b , pois aumentam na presença

do naftaleno (Figura 6), fato que é também observado no perfil de n que continua a crescer (Figura 7) com a concentração de naftaleno. Diferente da amostra P17, nesta amostra, a diminuição da intensidade de corrente é produzida não apenas pelo aumento de Φ_b , mas também por causa do incremento de D_{ss} associado ao aumento de concentração de naftaleno.

O comportamento oposto de Φ_b , de ambas as amostras, mostra que um fator para seu aumento na amostra P13 está associado à presença do érbio na camada de PANI, modificando assim suas propriedades dielétricas e, com isso, promovendo a diminuição de Φ_b (SZE, 2012). Contudo, não podemos esquecer que esse efeito pode também ter ocorrido devido a outros parâmetros que não foram levados em conta neste trabalho, pois, afinal, os dispositivos possuem, pelo menos, mais dois diodos, um na junção PANI/contato e a outra na junção silício/contato, fato que torna os resultados apresentados uma média de parâmetros específicos.

Conclusões

Este estudo atingiu seus objetivos, revelando que os dispositivos PANI/MPS são altamente sensíveis à presença de naftaleno. A resposta linear do fator de idealidade (n) com a concentração do contaminante os torna promissores na detecção dessa substância. A análise das variações na altura da barreira (Φ_b) ressaltou a heterogeneidade das heterojunções. Em resumo, os dispositivos PANI/MPS têm potencial como sensores químicos sensíveis, contribuindo para avanços na tecnologia de detecção de contaminantes.

Agradecimentos

Agradeço à UNIFEI que propiciou uma bolsa de iniciação científica para este projeto e ao meu orientador prof. Dr. Danilo Roque Huanca que propôs a pesquisa e fez com que o projeto acontecesse.

Referências

- CHEUNG, S.; CHEUNG, N. **Extraction of schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics.** *Applied Physics Letters*, v. 49, p. 85 – 87, agosto 1986.
- HUANCA, D. R. **Macroporous silicon/polyaniline schottky contacts: Fabrication and electrical characterization in air and liquid solution.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 271, p. 124920, 2021. ISSN 0254-0584.
- KUMAR, P.; ADHIKARI, S.; BANERJI, P. **Fabrication and characterization of polyaniline/porous silicon heterojunction.** *Synthetic Metals*, v. 160, p. 1507–1512,

julho 2010.

MARUSKA, H.P.; NAMAVAR, F.; KALKHORAN, N.M. **Current injection mechanism for porous-silicon transparent surface light-emitting diodes.** *Applied Physics Letters*, v. 61, 1992, p. 1338-1340.

ROYCHAUDHURI, C. **A review on porous silicon based electrochemical biosensors: Beyond surface area enhancement factor.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 210, p. 310–323, 2015. ISSN 0925-4005.

SZE, S. M.; NG, Kwong N. **Physic of Semiconductor Devices.** New Jersey: Wiley-Interscience, 2007. 815 p.