

## Caracterização elétrica de filmes finos de PANI depositados sobre silício poroso em meios líquidos

### Caracterização estrutural e elétrica de filmes finos de $\text{TiO}_2$

Lucas Costa Leite<sup>1</sup> (IC), Danilo Roque Huanca (PQ)

*Universidade Federal de Itajubá*

Amostras de silício macroporoso cobertos com polianilina foram investigados imersos em ar e etanol com teor de naftaleno como contaminante na ordem de ppb. Observou-se que essas estruturas apresentam excelentes propriedades elétricas que possibilitam seu uso como sensor eletroquímico. A intensidade de corrente diminui em função da quantidade de naftaleno presente na solução etanoica. A análise por meio do ajuste das curvas corrente-voltagem empregando um modelo de dois diodos Schottky mostra que o fator fundamental para esse decaimento em intensidade de corrente é o aparente aumento do potencial barreira da junção PANI/Silício, causado, por sua vez, pela diminuição dos estados de interface devido à interação do naftaleno com a PANI.

**Palavras-chave:** Heterojunções. Caracterização elétrica. Silício poroso. Sensor eletroquímico. Ferramenta computacional

#### Introdução

Os modernos dispositivos eletrônicos são basicamente compostos por um conjunto de resistores, capacitores, transistores, etc. Os transistores são dispositivos predominantemente feitos de silício. O universo dos dispositivos semicondutores é também composto por diodos, que são os dispositivos semicondutores mais simples uma vez que são formados pela junção semicondutor-semicondutor ou metal-semicondutor. Os detalhes do mecanismo de funcionamento dos diferentes tipos de diodos são amplamente conhecidos na literatura (SZE; NG, 2007; NEAMEN, 2012). Se os semicondutores são diferentes, então a junção e conhecida como heterojunção. Como exemplo desse tipo de junção podemos mencionar a junção MPS/PANI (HUANCA et al., 2022; HUANCA, 2021). A principal característica elétrica de um diodo é sua condutividade unipolar, sendo preferencial na polarização direta, porém essa característica é dependente na concentração de estados de interface (EI); na ausência de esses EI, a corrente sob polarização reversa é na ordem de micro ou até mesmo nanoamperes, ao passo que na presença de EI a corrente reversa pode alcançar valores próximos da corrente sob polarização direta, em cujo caso a junção é conhecida como junção ôhmica (SZE; NG, 2007; NEAMEN, 2012). Assim, a fim de conferir a qualidade de uma heterojunção é necessário caracterizá-lo eletricamente quer seja medindo a relação corrente-voltagem e/ou impedância elétrica (CESIULIS et al., 2016; CHEUNG et al., 1986; SCONZA et al., 1994)

Neste trabalho foram caracterizadas eletricamente filmes finos Polianilina (PANI) depositados em silício macro poroso (MPS) por meio de medidas de

corrente-voltagem e impedância elétrica com o propósito de investigar o efeito do tipo de substrato sobre a resposta elétrica desses dispositivos. O objetivo foi alcançado por meio do ajuste das curvas corrente-voltagem e impedância elétrica a modelos teóricos existentes na literatura especializada (RAWAT et al., 2017; HUANCA et al., 2022; HUANCA, 2021) com ajuda da ferramenta computacional Python, que proporciona um ambiente intuitivo de programação que facilita o ajuste de fórmulas mais complexas usado na obtenção de parâmetros.

#### Metodologia

As amostras a serem analisadas foram filmes finos de PANI depositados sobre substrato de MPS por meios eletroquímicos. Para a formação da camada porosa, silício cristalino com orientação cristalográfica (100) e resistividade de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  e uma solução de ácido fluorídrico (HF) misturado com dimetilformamida (DMF) em proporção de (1:9) v/v foram empregadas. A formação dos poros ocorreu quando aplicado uma densidade de corrente de  $12 \text{ mA/cm}^2$  por um tempo de 10 minutos (amostra P6) e 15 minutos (amostra P17). Para a deposição da PANI, uma solução de anilina (0,5 M) foi dissolvida em 1M HCl, cujos detalhes podem ser encontrados em (HUANCA et al., 2022; TOLEDO et al., 2020). Comumente essas estruturas são investigadas seguindo o procedimento sugerido por alguns autores (CHEUNG; CHEUNG, 1986) e (SCONZA et al., 1994). Entretanto, por se tratar de uma junção com maior complexidade devido à presença de junções retificadoras tanto no contato com a PANI, quanto com o silício, foi sugerido após uma análise da estrutura física o emprego de uma junção de dois diodos Schottky unidos em série (Equação 1) (HUANCA et al., 2022; HUANCA, 2021). Para esses

diodos a relação da corrente – voltagem obedece a Equação 2, porém a corrente de saturação,  $I_s$ , e o coeficiente de idealidade,  $n$ , diferem da junção p-n e são expressos como segue

$$I = I_1 - I_2 \quad (1)$$

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2)$$

$$I_s = A^* T^2 e^{-\frac{q\Phi}{kT}} \quad (3)$$

$$n = n_0 + BV$$

(4)

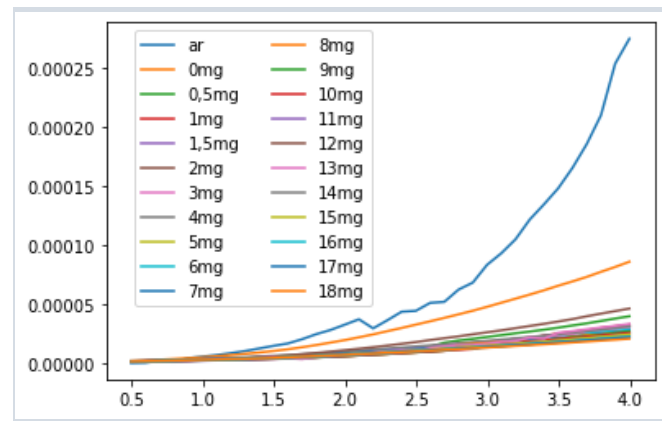
Onde  $I_s$  é a corrente de saturação (Equação 3) e relaciona as propriedades dos dois materiais que compõem a heterojunção através da constante de Richardson  $A^*$  que para o caso do silício é igual a  $32 \text{ Am}^{-2}\text{k}^{-2}$  (NEAMEN, 2012);  $n_0$  representa o coeficiente de idealidade na ausência de EI,  $B$  é um parâmetro de ajuste que representa a variação dos EI em função da voltagem aplicada.  $\Phi$  é a barreira da junção.

A obtenção de coeficientes possibilita a comparação dos dois materiais em diferentes concentrações de naftaleno, fato que nos ajuda a entender a transferência de carga em etanol com naftaleno, bem como o papel dos EI.

As propriedades elétricas no modo de sinal alternado foram investigadas por meio da medida da impedância, aplicando um sinal de voltagem sinusoidal com amplitude igual a 10 mV e frequência de varredura entre 0,1 e  $10^5$  Hz.

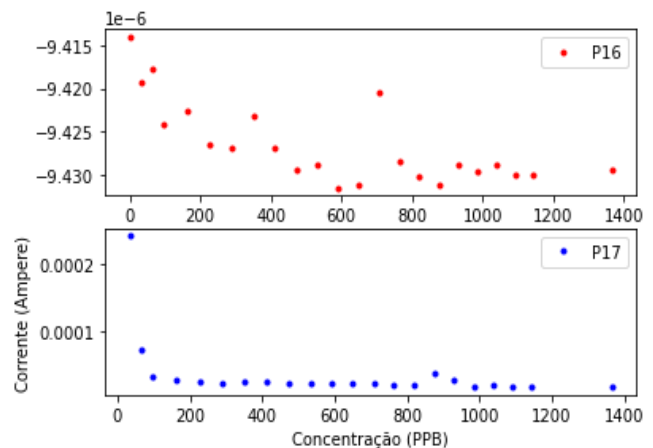
### Resultados e discussão

As curvas corrente-voltagem (IxV) medidas nas amostras P6 e P17 mostraram um comportamento característicos dos diodos de junção (SZE; NG, 2007; NEAMEN, 2012), como se mostra na Figura 1. Entretanto, observa-se uma diminuição na intensidade de corrente na medida em que a concentração de naftaleno aumenta, como se mostra com maior detalhe na Figura 2.



**Figura 1** – Curvas corrente - voltagem medidas na amostra P17 imersa em solução etanoica com diferentes concentrações de naftaleno.

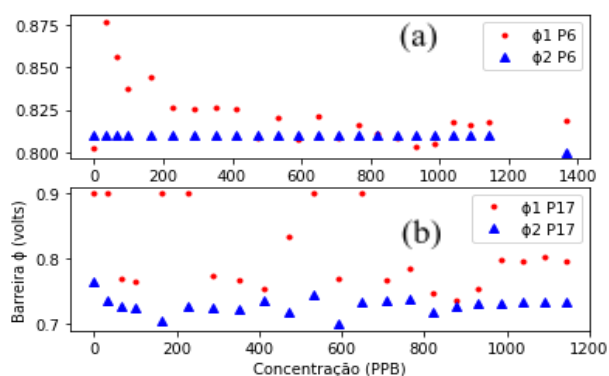
Os processos de transferência de carga associados ao comportamento elétrico das curva corrente-voltagem são melhor entendidos por meio da extração dos parâmetros que caracterizam a junção. Como antes mencionado, para esse propósito se ajustaram as curvas experimentais  $I_xV$  com o modelo teórico expressos pelas Equações 1 a 4. Os resultados desse procedimento são mostrados na Figura 3.



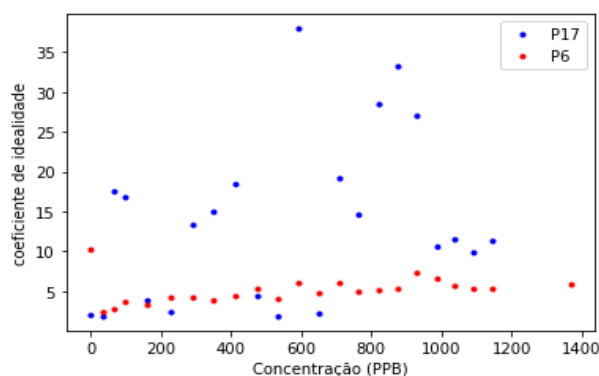
**Figura 2** – Relação da corrente em função da concentração de naftaleno em ppb, medidas nas amostras P6 e P17.

Nesta figura, é possível observar que, para a amostra P6, o potencial barreira  $\Phi_1$ , entorno de = 0,815 V permanece constante, ao passo que o segundo,  $\Phi_2$ , sofre um decaimento com perfil semelhante à curva corrente-concentração. Em relação a  $\Phi_1$ , foi associado corresponder à junção Si/Ag do contato, uma vez que esta não se encontra em contato com a solução etanoica, logo espera-se que permaneça constante. Já o

perfil de  $\Phi_2$  ser semelhante à curva corrente-concentração indica que corresponde à junção PANI/MPS. No entanto, para o caso da amostra P17, apesar da curva corrente-concentração seguir a mesma tendência da P6, os resultados do ajuste indicam que  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  apresentam certa aleatoriedade. Uma vez que as duas amostras foram preparadas sob as mesmas condições eletroquímicas, apenas mudando o tempo de corrosão, esse comportamento pode ser entendido se levarmos em conta a variação dos estados de interfase na presença do naftaleno. Isso pode ser feito por meio da relação do coeficiente de idealidade da junção PANI/MPS com a concentração de naftaleno (Figura 4). Observa-se que para o caso da amostra P6, existe um aumento de  $n_0$  regular em função da concentração de naftaleno, ao passo que para a P17 esse comportamento é aleatório, deixando assim em evidência a complexidade do sistema. Visto que o processo de formação de ambas as amostras foram as mesmas, essa complexidade poderia ser atribuída unicamente à formação não homogênea da junção PANI/MPS, deixando possivelmente lugares não completamente cobertos, possivelmente devido à maior espessura da amostra P17, por causa do tempo de corrosão ser maior

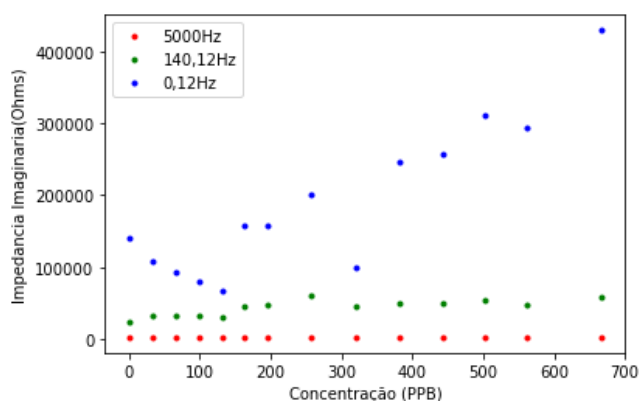


**Figura 3** – Potencial barreira versus concentração de naftaleno das junções Si/Ag ( $\Phi_1$ ) e PANI/Si ( $\Phi_2$ ), quantificadas por meio do ajuste das curvas corrente-voltagem das amostras (a) P6 e (b) P17.



**Figura 4** – coeficientes de idealidade  $n_0$  pela concentração das junções P17 e P6 observadas na junção PANI/Si.

O comportamento elétrico desses dispositivos foi também investigado no regime de sinal alternado por meio do método da impedância eletroquímica. Os resultados mostrados na Figura 5 correspondem à parte imaginária da impedância ( $Z_{im}$ ) em função da concentração de naftaleno para diferentes frequências (0,12Hz; 140,12 Hz; e 5kHz). Observa-se que o comportamento depende da frequência, de forma tal que para 5KHz parece não existir mudanças significativas, ao passo que na região de baixas frequências apresenta uma tendência linear para concentrações acima de 150 ppb. Assim, embora exista uma menor dispersão para frequências acima de 0,12Hz, sua sensibilidade é menor. É importante notar que diferente da corrente, a presença do naftaleno dentro da matriz porosa da PANI produz um aumento da resistência do dispositivo. Uma vez que o potencial barreira para a mostra P6 diminui, este aumento é possível unicamente se assumirmos que a densidade de estados de interface se comporta como armadilhas para os portadores de carga, de forma que ocorre fenômenos de recombinação, diminuindo assim a quantidade de portadores disponível para o transporte de carga, fato que leva ao aumento da resistência dos dispositivos e à diminuição da intensidade de corrente. A despeito desse fato, como resultado da análise das curvas corrente-voltagem e impedância eletroquímica, a presença do naftaleno é um elemento que modifica o comportamento elétrico da heterojunção, de forma que os dispositivos podem ser empregados como sensores eletroquímicos.



**Figura 5** - Gráfico da impedância imaginária ( $Z_{im}$ ) em função da concentração de naftaleno em diferentes frequências extraída da peça P17

### Conclusões

As propriedades elétricas de filmes finos depositados sobre silício macroporoso foram investigados. Observou-se que a intensidade de corrente, bem como a impedância (resistência) diminui na medida em que a concentração de naftaleno aumenta. Isso foi atribuído ao aumento da densidade de estados de interface que agem como armadilhas promovendo a recombinação de portadores de carga, uma vez que o ajuste das curvas experimentais tem mostrado que o potencial barreira associado à junção diminui com a concentração de naftaleno.

### Agradecimento

Gostaria de agradecer aos meus pais por possibilitarem meus estudos longe de casa, ao meu professor por incentivar a auxiliar neste projeto e a FAPEMIG por financiar a minha Iniciação Científica.

### Referências

ARAUJO, D. S.; DINIZ, V. C. S.; TORQUATO, R. A.; De MELO COSTA, A. C. F. Avaliação gap óptico do TiO<sub>2</sub> pelo método Pechini: Influência da variação das fases anatásio-rutilo. **Materia**. e-11949. 2018

CESIULIS, H.; TSYNTSARU, N.; RAMANAVICIUS, A.; RAGOISHA, G.. **The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Multifunctional Applications**, [S.L.], p. 3-42, 2016. Springer Spectroscopy. Nanostructures And Thin Films For International Publishing.

CHEUNG, S. K.; CHEUNG, N. W.. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. **Applied Physics Letters**, [S.L.], v. 49, n. 2, p. 85-87, 14 jul. 1986. AIP Publishing.

HUANCA, D. R.; OLIVEIRA, A. F.; RUBINGER, R. M. Fabrication and characterization of heterojunction made of porous silicon and polyaniline synthesized by chemical and electrochemical routes. **Materials Research Bulletin**. 111762. 2022.

HUANCA, D. R. Aluminum modified silicon surfaces: optical and electrical characterization. **Applied surface Science**. 150496. 2021.

NEAMEN, Donald A. **Semiconductor Physics and Devices**. 4. ed. New York: Mc Graw Hill, 2012. 758 p.

RAWAT, G.; KUMAR, H.; KUMAR, Y.; KUMAR, C.; SOMVANSHI, D.; SATYABRATA, J. Effective Richardson Constant of Sol-Gel derived TiO<sub>2</sub> films in n-TiO<sub>2</sub>/p-Si heterojunctions. **IEE Electron Devices Letters**. p. 633-636. May. 2017.

SCONZA, A.; TORZO, G.; VIOLA, G.. Experiment on the physics of the PN junction. **American Journal of Physics**, [S.L.], v. 62, n. 1, p. 66-70, jan. 1994. American Association of Physics Teachers (AAPT). <http://dx.doi.org/10.1119/1.17713>.

TOLEDO, R. P.; HUANCA, D. R.; OLIVEIRA, A. F.; dos Santos Filho, S. G.; SALCEDO, W.J. Electrical and optical characterizations of erbium doped MPS/PANI heterojunctions. **Applied Surface Science**. 2020.14699

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

TOLEDO, R. P.; DIAS, C. E. S.; HUANCA, D. R.; SALCEDO, W. J. Physical and chemical characterization of PANI/SiO<sub>2</sub>/MPS heterostructure to be used as high sensitivity chemosensor for naphthalene. **Sensor and Actuator B**. p. 445-455. December 2018.