UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Propriedades físicas das camadas de silício poroso com deposição de PANI dopada com Érbio.

Rosimara Passos Toledo

Itajubá - MG, 19 de fevereiro de 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Rosimara Passos Toledo

Propriedades físicas das camadas de silício poroso com deposição de PANI dopada com Érbio.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Física

Área de Concentração: Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Danilo Roque Huanca

19 de fevereiro de 2020
Itajubá - MG

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

QUADRO DEMONSTRATIVO DE APURAÇÃO

Defesa de Dissertação de Mestrado em Física

Título do trabalho: *"Propriedades físicas das camadas de silício poroso com deposição de PANI dopada com Érbio"*

Autora: *ROSIMARA PASSOS TOLEDO*

JULGAMENTO (PRESENCIAL)

Examinador	*Nome Completo*	*Conceito*
1º	*Sebastião Gomes dos Santos Filho*	"A"
2ª	*Maria Elena Leyva González*	"A"
3º	*Danilo Roque Huanca*	"A"
4º	*Adhimar Flávio Oliveira*	"A"

Conforme Art. 57, da Norma de Programas de Pós-Graduação da Universidade Federal de Itajubá:
(1) O trabalho será considerado aprovado se todos os examinadores atribuírem conceito "A";
(2) O trabalho será considerado reprovado se for atribuído pelo menos dois conceitos "R";
(3) O trabalho será considerado insuficiente (I) se for atribuído um único conceito "R".
No caso (3), a Comissão Examinadora definirá como avaliar a nova versão da dissertação, que deverá ser submetida novamente num período de até 3 (três) meses.

Resultado Final: "A".
*Responder com "A", "R" ou "I".

Conceito Final: "Aprovado".
*Responder com "Aprovado", "Reprovado" ou "Insuficiente".

Observações:

Itajubá, 17 de fevereiro de 2020.

Sebastião Gomes dos Santos Filho
Sebastião Gomes dos Santos Filho
1º Examinador - USP

Maria E. Leyva
Maria Elena Leyva González
2ª Examinadora - UNIFEI

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

Danilo Roque Huanca
3º Examinador - Coorientador - UNIFEI

Adhimar Flávio Oliveira
4º Examinador - Orientador - UNIFEI

Agradecimentos

"A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito." – Isaac Newton, assim agradeço a Deus por permitir que tudo isso acontecesse em minha vida, sei que tudo foi no tempo e momento certo.

Aos meus pais, Alairton e Elizabete, minhas irmãs, Rosiene, Regiane e Rafaela, aos meus sobrinhos e cunhados, pela paciência, incentivo e apoio nessa jornada, desculpar-me pelas ausências, pela preocupação gerada ao chegar tarde em casa e pelos chiliques durante as crises de nervoso durante o desenvolvimento desta dissertação.

Aos Professores Dr. Adhimar Flávio Oliveira e Dr. Danilo Roque Huanca pela orientação, empenho dedicado, correções e incentivos na elaboração deste trabalho e de outros artigos já submetidos e pela grande paciência comigo e a amizade no decorrer deste trabalho. Agradeço a todos os professores que já tive, por me proporcionar o conhecimento, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados, aos quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

Aos Professores Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho e Dr. Walter Jaimes Salcedo pelas medidas de Raman e RBS feitas nos Laboratórios da USP e a Professora Dra. María Elena Leyva González pela utilização do potenciostato, que foi de fundamental importância.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos amiguinhos da sala da pós, aos que estão presentes hoje e aos que já estão no próximo nível da carreira e que fizeram parte do meu dia a dia, obrigada por me suportar nos momentos que fui chata e insuportável, nos que eu falava muito e nos que eu não dizia uma palavra. Obrigada pelas horas de estudo e descontração.

Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG (APQ-02492-16), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (425285/2016-2) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo suporte financeiro que me possibilitou a dedicação exclusiva ao programa.

"(...) educar o homem significa humanizá-lo, isto é,
tornar o homem cada vez mais capaz de conhecer os elementos
de sua situação para intervir nela, transformando-a no sentimento
de ampliação da liberdade, comunicação e colaboração entre os homens."
Adriana J. F. Chaves, in PINHO, 2008, p.52

Resumo

Silício tipo-p foi utilizado para a formação de silício macroporoso (MPS) por corrosão eletroquímica em solução de HF:DMF, 1:9 em volume. A seguir, essas estruturas foram passivadas por meio da deposição de uma camada de polianilina (PANI) usando o método da voltametria cíclica, método que também foi empregado para a dopagem da camada de PANI com pequenas concentrações de érbio (Er), na ordem milimolar (mM). A análise estrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que os poros são formados aleatoriamente ao longo de toda a região porosa com diâmetro variando entre 0,3 e 1,3 μm, à medida que a análise de Espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS) revela que a PANI foi deposita ao longo das paredes dos poros, tendo maior concentração nas regiões mais próximas da superfície da camada porosa. A espectroscopia de Rutherford por íons retroespalhados (RBS) mostra que o Er tem se difundido através da camada de PANI, porém com sua maior concentração na região superficial. Essas duas técnicas mostraram a presença de oxigênio que é associado com a formação de óxido de silício (SiO_2), sendo confirmadas por meio da espectroscopia de infravermelho (FTIR), onde foi encontrada a presença de grupos funcionais associados às ligações de O-Si-O. Nas amostras dopadas com Er, tanto o FTIR quanto a espectroscopia Raman mostraram que o Er cria grupos funcionais adicionais que, segundo a difração de raios-X (DRX), reduz a cristalinidade da PANI e com isso diminui sua condutividade. A caracterização elétrica confirma não apenas a diminuição da condutividade da PANI, mas também a diminuição da corrente que atravessa a junção MPS/PANI; isso está associado com o incremento da quantidade de SiO_2 dentro da estrutura porosa. Esse efeito é parcialmente recuperado pela inclusão do Er, possivelmente devido a redução da largura da região de carga espacial, bem como ao efeito do Er presente na interface MPS/PANI por meio da modificação da função trabalho ou o incremento dos estados superficiais. Esse efeito é confirmado por meio da refletância na região UV-VIS que mostra uma diminuição da energia de transferência indireta.

Palavras-chaves: Silício Poroso. Passivação. Caracterização. PANI. Érbio.

Abstract

P-type silicon was used for the formation of macroporous silicon (MPS) by electrochemical corrosion in HF: DMF solution, 1: 9 in volume. Then, these structures were passivated by depositing a polyaniline layer (PANI) using the cyclic voltammetry method, a method that was also used for doping the PANI layer with small concentrations of erbium (Er), in millimolar order (mM). The structural analysis by scanning electron microscopy (SEM) showed that the pores are formed randomly throughout the porous region, with a diameter varying between 0.3 and 1.3 μm. The Spectrometry analysis X-rays by energy dispersion (EDS) reveals that the PANI was deposited along the pore walls, with a higher concentration in the regions closest to the surface of the porous layer. Rutherford backscattering spectrometry (RBS) shows that Er has been diffusing through the PANI layer, but with greater concentration at the superficial region. These two techniques showed the presence of oxygen that is associated with the formation of silicon oxide (SiO_2), confirmed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), where the presence of functional groups associated with O-Si-O bonds. In samples doped with Er, both FTIR and Raman spectroscopy showed that Er creates additional functional groups that, according to X-ray diffraction (XRD), reduce the crystallinity of PANI and with that decrease the conductivity. The electrical characterization confirms, not only the decrease in the conductivity of the PANI but also the decrease in the current that passes through the MPS/PANI junction, this is associated with the increase in the amount of SiO_2 within the porous structure. This effect was partially recovered by the inclusion of Er, possibly due to its effect of reducing the width of the space charge region, as well as the effect of Er present in the MPS/PANI interface through the modification of the work function or the increase of surface states. This effect was confirmed by the reflectance in the UV-VIS region, which shows a decrease in indirect transfer energy.

Key-words: Porous Silicon. Passivation. Characterization. PANI. Erbium.

Lista de ilustrações

Figura 1 – O silício metalúrgico, o wafer (centro) e as células solares (à direita) Foto retirada do Jornal da Unicamp. [1] 20
Figura 2 – Band Gap com transição indireta 22
Figura 3 – Formação do SP. Adaptado da referência [2] 24
Figura 4 – Passivação da superfície porosa. 26
Figura 5 – Comparação da condutividade de polímeros condutores, onde PA é Poliacetilieno, PANI é Polianlina, PP é Poli(p-fenileno) e PPi é Polipirrol. Adaptado da referência [3] 27
Figura 6 – Composição geral da PANI: (a) Leucoesmeraldina; (b) Pernigranilina; (c) Esmeraldina; (d) Esmeraldina protonada. 29
Figura 7 – Divisão dos níveis de energia eletrônica $4f^{11}$ do íon Er^{3+}, ilustrando o efeito das interações elétron-elétron e da divisão spin-órbita. [4] 31
Figura 8 – a) Diagrama do scanner de feixe de elétrons utilizado por Knoll, b) imagem de ferro Si mostrando o contraste, com largura do campo horizontal igual a 50 mm 33
Figura 9 – Diagrama das partes do MEV 34
Figura 10 – Difração de Raio X. Adaptado da referência [5] 35
Figura 11 – Diagrama esquemático de um sistema típico de RBS. Adaptado da referência [6] 37
Figura 12 – Diagrama de um interferômetro de Michelson. Adaptado da referência [7]. 38
Figura 13 – Diagrama de um FTIR. 38
Figura 14 – Diagrama esquemático do Raman. Adaptado da referência [8] 39
Figura 15 – Característica IxV do Si tipo-p em a e em b um Si tipo-n sob a suposição de que a corrente é dominada pelas propriedades do semicondutor e não é limitada por reações de interface ou por difusão no eletrólito. Já em c temos Si em eletrólito alcalino e em d um Si em eletrólito ácido. Adaptado da referência[9] 41
Figura 16 – a) Circuito equivalente em b) a curva de Nyquist e em c) Gráficos Bode com o vetor da impedância para o circuito RC. Adaptado da referência [10] 43
Figura 17 – Amostra de Silício cristalino utilizado 45
Figura 18 – Celula eletrolítica de compartimento simples 46
Figura 19 – Equipamentos de proteção utilizados no laboratório 46
Figura 20 – Potenciostato (Metrohm Autolab) da Universidade Federal de Itajubá . 47

Figura 21 – Sistema eletroquímico para formação do MPS, onde: A é o contra-eletrodo de Pt, B é o eletrodo de trabalho (Silício), C é a celula eletrolítica e D é a solução. 48
Figura 22 – Microscopio eletronico de Varedura (MEV) FEI Nova Nano-SEM 400 com detector TLD-SE da Universidade Federal de Itajubá 49
Figura 23 – Difratômetro de Raios X da Universidade Federal de Itajubá 50
Figura 24 – Equipamento RBS da Universidade de São Paulo 50
Figura 25 – Equipamento para medida de Espectroscopia no infravermelho de refletância total atenuada (ATR-FTIR) da Spectrum 100 Perkin Elmer da Universidade Federal de Itajubá 51
Figura 26 – a) Fonte Keithley da série 2400 para medida de I-V da Universidade Federal de Itajubá e b) configuração para a medida 51
Figura 27 – Equipamento *Alpha-A High Performance Modular Measurement System* para medida de Impedância da Universidade Federal de Itajubá 52
Figura 28 – Micrografia da amostra MPS 53
Figura 29 – Histograma com a distribuição dos diâmetros dos poros da Micrografia da mostra MPS. Verifica-se a presença de dois picos evidentes, sendo o primeiro de poros com diâmetro 0,36 μm e segundo com diâmetro de 0,78 μm. 54
Figura 30 – Micrografia em MEV da amostra MPS/PANI. Nela podemos verificar que a camada de PANI é relativamente espessa, o que provoca a ocultação parcial dos poros do MPS. 55
Figura 31 – Micrografia da sessão transversal da amostra MPS/PANI. Nela foi verificado que a camada MPS possui cerca de 15 μm. 55
Figura 32 – Micrografia em MEV da amostra MPS/PANI:Er 5 mM 56
Figura 33 – Micrografia em MEV da amostra MPS/PANI:Er 15 mM 56
Figura 34 – EDS utilizado para a caracterização química dos elementos presentes na amostra MPS/PANI. As concentrações de cada elemento é apresentada na Tabela 4 57
Figura 35 – EDS utilizado para a caracterização química dos elementos presentes na amostra MPS/PANI:Er 5 mM. As concentrações de cada elemento é apresentada na Tabela 5 58
Figura 36 – EDS utilizado para a caracterização química dos elementos presentes na amostra MPS/PANI:Er 15 mM. As concentrações de cada elemento é apresentada na Tabela 6 59
Figura 37 – Curva referente ao DRX das amostras de MPS/Pani, MPS/Pani:Er 5 mM e MPS/Pani:Er 15 mM 60

Figura 38 – Curva referente ao RBS das amostras de MPS/PANI, MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM. Os símbolos referentes a cada amostra são apresentados na legenda da figura. 61
Figura 39 – Curva de refletância difusa das amostras de PANI, de Si cristalino, de MPS, de MPS/PANI, de MPS/PANI:Er 5 mM e de MPS/PANI:Er 15 mM. 63
Figura 40 – Gráfico de Tauc para transições diretas 64
Figura 41 – Zoom do gráfico de Tauc para transições diretas apresentado na Figura 40 64
Figura 42 – Gráfico de Tauc para transições indiretas 65
Figura 43 – Curva de FTIR das amostras de MPS/Pani, MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/Pani:Er 15 mM 66
Figura 44 – Curva do Raman referente as amostras de MPS/Pani, MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/Pani:Er 15 mM 67
Figura 45 – Curva de I-V semilogarítmica amostras de MPS/PANI, MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM 68
Figura 46 – Curva de Nyquist da amostra de MPS/PANI:Er 5 mM. 71
Figura 47 – Curva de Nyquist da amostra de MPS/PANI:Er 15 mM. 71
Figura 48 – Gráfico de Bode de MPS/PANI:Er 5 mM 72
Figura 49 – Gráfico de Bode de MPS/PANI:Er 15 mM 73
Figura 50 – Circuito equivalente para modelar as medidas de impedância 73

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades do Silício 21
Tabela 2 – Relações entre as quatro funções básicas de imitância. Tabela retidada da referencia [11] 42
Tabela 3 – Resumo da fabrição das amostras 49
Tabela 4 – Composição química da amostra MPS/PANI. Dados obtidos da amostra 58
Tabela 5 – Composição química da amostra MPS/PANI:Er 5 mM. Dados obtidos da amostra 58
Tabela 6 – Composição química da amostra MPS/PANI:Er 15 mMr. Dados obtidos da amostra 59
Tabela 7 – Concentração dos elementos químicos (10^{15} atoms/cm^2) retirados do Software Simnra. 62
Tabela 8 – Valores energéticos correspondentes às estruturas baseadas no MPS da transição direta e indireta usando o método Kubelka-Munk [12] 65
Tabela 9 – Parâmetros obtidos no ajuste das curvas de I-V 69
Tabela 10 – Parâmetros elétricos obtidos a partir das curvas nyquist. 75

Lista de abreviaturas e siglas

CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor	17
CPE	*Constant Phase Elements*	73
D_{ss}	Densidade de estados da superfície	68
DRX	Difração de raios X	35
EDS	Energy Dispersive X-Ray Detector	34
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectrometry*	38
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo	50
IUPAC	*International Union of Pureand Applied Chemistry*	17
KM	Kubelka-Munk	62
LAMFI	Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos	50
LME	Laboratório de Microeletrônica	51
LSI	Laboratórios de Sistemas Integráveis	44
MEMS	*Micro-Electro-Mechanical Systems*	17
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	33
MIS	Metal-Isolador-Semicondutor	41
MPS	*Macroporous Silicon*	18
PANI	Polianilina	18
PC	Polímeros Condutores	18
PL	Fotoluminescência	18
RBS	Retroespalhamento de Rutherford	36
RCA	Radio Corporation of America	33
SCR	Space Charge Region	70
USP	Universidade de São Paulo	44

Lista de símbolos

Al	Alumínio	44
C	Carbono	57
Cu	Cobre	57
Eg_{op}	Gap óptico	62
Er	Érbio	18
F	Flúor	25
F^-	íons de Flúor	24
HF	Ácido Fluorídrico	17
N	Nitrogênio	61
O	Oxigênio	57
Pt	Platina	24
R	Resistência	70
SP	Silício Poroso	17
Si	Silício	17
SiO_2	Dióxido de Silício	20
TR	Terra Rara	18
W	Tungstênio	34
μm	Micrômetro	18
cm	Centímetro	17
h^+	Lacunas	21
mA	mili Ampere	17
nm	Nanômetro	17
kΩ	kiloohm	70
mM	Milimolar	18
nF	Nanofarad	74

Sumário

1 INTRODUÇÃO 17

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 20
2.1 Silício 20
2.2 Silício Poroso 21
2.2.1 Formação dos poros 22
2.2.2 Passivação 26
2.3 A Polianilina: Breve resumo sobre sua síntese e aplicações 27
2.4 Aspectos gerais do érbio 30
2.5 Caracterização estrutural 33
2.6 Caracterização por DRX e RBS 35
2.6.1 Difração de raios X 35
2.6.2 Retroespalhamento de Rutherford 36
2.7 Caracterização óptica 37
2.7.1 *Fourier Transform Infrared Spectrometry* 37
2.7.2 Espectroscopia Raman 39
2.8 Caracterização elétrica 39
2.8.1 Corrente-potencial 40
2.8.2 Espectroscopia de Impedância 41

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 44
3.1 Preparação das amostras 44
3.1.1 Substratos 44
3.1.2 Célula Eletrolítica 45
3.1.3 Soluções Eletrolíticas 45
3.1.4 Potenciostato (Metrohm Autolab) 46
3.1.5 Fabricação do Silício Macroporoso 47
3.1.6 Deposição da PANI 47
3.1.7 Dopagem 48
3.2 Caracterizações 48
3.2.1 Caracterização estrutural 49
3.2.2 Caracterização por DRX e RBS 49
3.2.3 Caracterização óptica 50
3.2.4 Caracterização elétrica 51

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 53

4.1 Caracterização estrutural 53
4.2 Caracterização via EDS 57
4.3 Caracterização por DRX e RBS 60
4.4 Caracterização óptica 62
4.4.1 Refletância na região de UV-VIS 62
4.4.2 Caracterização óptica vía ATR-FTIR e Raman 65
4.5 Caracterização elétrica 67
4.5.1 Corrente-potencial 67
4.5.2 Espectroscopia de Impedância 69

5 CONCLUSÃO 77

REFERÊNCIAS 78

1 Introdução

Atualmente os dispositivos semicondutores são muito utilizados, devida a grande facilidade em mudar suas propriedades físicas de acordo com as características e a quantidade de impurezas inseridas no material. Dentre os semicondutores, a tecnologia do CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), patenteada por Frank Wanlass em 1963, vem se destacando. A partir disso, foi possível a fabricação de circuitos integrados, que englobam elementos de lógica digital (portas lógicas, flip-flops, contadores, decodificadores, etc.), microprocessadores, microcontroladores, memórias RAM, entre outros [13]. Essa tecnologia também pode ser encontrada em circuitos analógicos como sensores de imagem, conversores de sinal e transceptores, muito utilizados na comunicação. A grande vantagem de se usar CMOS é o baixo consumo de energia, fazendo com que tenha uma baixa dissipação de calor, a possibilidade de alta densidade de integração, baixa interferência de sinais eletrônicos e ainda podem ser utilizados em circuitos que utilizam pequenas baterias. Porém, esta tecnologia está chegando no seu limite máximo de velocidade de processamento e também no seu limite mínimo de tamanho. Uma linha que atualmente tem sido explorada é o aumento da velocidade de comunicação entre os processadores e os diferentes tipos de componentes. Tal solução pode ser encontrada, por exemplo, na utilização de dispositivos semicondutores fotônicos, que são empregados para a comunicação fótons ao invés de elétrons[14, 15].

Um dos materiais mais utilizados para a construção de dispositivos é o silício (Si) apesar de ter um BG indireto, o que o torna um material com baixa fotoluminescência e assim não tem aplicação para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos [16, 17, 18]. Devido a essa limitação, é necessário o desenvolvimento de técnicas que permitam que o Si possa se tornar um do material que possibilite a construção de dispositivos optoeletrônicos e sensores. Uma das modificações que permitem tal propriedade é através do emprego do silício poroso (SP); com isso podemos diminuir ou até mesmo eliminar essa limitação, pois o SP tem características foto e eletroluminescentes o que permite a sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos, enquanto suas propriedades elétricas permitem empregá-lo como um dispositivo isolante. A formação de porosidade no Si torna-o empregável na tecnologia MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*) e viabiliza a sua aplicação em sensores [19, 20, 21].

A descoberta do SP se deu em 1955 por A. Uhlir [22], por meio de corrosão anódica do Si monocristalino imerso em ácido fluorídrico (HF) (48%) e com densidade de corrente na faixa de mA/cm^2. A porosidade pode ser classificada em Microporos, onde os diâmetros são menores que 2 nm, Mesoporos, que têm diâmetros entre 2 e 50 nm, e Macroporos, que têm diâmetros maiores que 50 nm, essa classificação está de acordo com IUPAC

(*International Union of Pureand Applied Chemistry*) [23]. Em meados dos anos noventa o efeito da PL (Fotoluminescência) foi descoberto por Leigh Canham [24]. A partir deste momento aumentou-se o interesse em dispositivos optoeletrônicos baseados em SP, onde sua PL foi detectada entre 540 a 850 nm, possibilitando a entrada do SP no campo de sensores optoeletrônicos.

Uma forma eficiente de melhorar as propriedades físicas do SP para aplicação em sensores é através da utilização de PC (Polímeros Condutores). Muitos estudos tem sido feitos com PC, devido sua injeção de carga e sua capacidade de modificar alguns outros fenômenos interessantes, como propriedades elétricas e ópticas [25]. Em sensores é de extrema importância passivar a estrutura porosa para evitar sua degradação por corrosão ou formação de fase [20]. A PANI (Polianilina) e uma rota interessante, pois possui características de uma alta condutibilidade, boa reversibilidade redox e estabilidade em solução aquosa [25].

Outra forma de alterar as propriedades físicas do SP é através da dopagem com o Er. Este elemento vem sendo estudado atualmente, devido a sua eficiente luminescência no interior das camadas de SP [26]. Este elemento é uma terra rara (TR) com uma faixa de luminescência relativamente estreita no visível e no infravermelho próximo, onde sua banda de emissão está em 1,55 μm, esse comprimento de onda é um comprimento de onda padrão em sistemas de telecomunicação óptica [27]. Em geral, as TRs caracterizam-se por aprimorar a estabilidade química e física da PANI [28, 29]. Tendo em vista tal propriedade, neste trabalho optamos por preparar um conjunto de amostras constituídas de um substrato de MPS (*Macroporous Silicon*), em português Silício Macroporoso, com a deposição de PANI e sua dopagem com Érbio (Er).

Levando-se em consideração esses aspectos, este trabalho tem o objetivo de preparação e caracterização das propriedades estruturais, ópticas e elétricas desse conjunto de amostras que foram obtidas por corrosão eletroquímica; sua passivação será feita com uma camada de PANI obtida por voltametria cíclica e por fim, cada uma das amostras serão dopadas com frações diferentes de Er.

Os resultados da caracterização estrutural feita com MEV, mostram um diâmetro predominante de 0,4 a 0,8 μm com uma profundidade em torno de 15 μm nas amostras, assim foi possível estimar que a porosidade das amostras está em torno de 37,5%. Já o RBS demonstra que a concentração de Er na amostra de MPS/PANI:Er com 15 mM é seis vezes maior que na amostra de MPS/PANI:Er com 5 mM, condizendo com o que será nas análises de EDS. Já para o DRX temos que a presença do Er tende a diminuir a cristalinidade do PANI na medida em que está concentração aumenta. A análise de FTIR sugere que Er é incluído no filme da PANI, formando grupos funcionais adicionais, alguns deles podem ser associados as vibrações Er-O. Na curva de I-V ocorreu uma alteração após a deposição de Er, diminuindo a corrente catódica. Para a análise de impedância

temos que corrente catódica diminuiu devido a possível modificação da SCR e da camada porosa devido à presença de PANI e Er.

Esta dissertação está dividida em 5 Capítulos, sendo o Capítulo 1 a Introdução, seguindo pelo Capítulo 2 referente a Fundamentação Teórica, onde mostra-se aspectos do MPS e suas condições de formação e passivação. Temos também a apresentação de diversas técnicas de caracterização, que foram utilizadas no desenvolvimento desta dissertação. No Capítulo 3 é apresentado o Procedimento Experimental utilizado para a formação e passivação do MPS, para a deposição do Er e a metodologia para caracterização das amostras fabricadas. Já no Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as discussões sobre os mesmos. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas nesta pesquisa.

2 Fundamentação Teórica

Para a formação das amostras temos 3 elementos principais: o Si, que se torna poroso no decorrer da experiência, a PANI, que causa o aumento da condutividade no material e o Er, que causa o aumento da transição interna dentro da matriz. Para que possamos entender melhor as características e propriedades desses elementos, faremos uma breve revisão dos mesmos e dos processos eletroquímicos que foram utilizados neste trabalho.

2.1 Silício

O Si é um elemento que dificilmente é encontrado em sua forma pura, apesar de ser um elemento abundante na natureza, ele quase sempre é encontrado como SiO_2 nas formas de quartzo, opala e outras, como pode ser visto na Figura 1. Para que o Si possa ser empregdo dentro da microeletrônica, é necessário que ele tenha uma pureza de pelo menos 99,99999% [1]. Esta purificação é atualmente conhecida como grau eletrônico [30]. Este elemento somente foi isolado pela primeira vez em 1824 por Jons Jacob Berzelius, químico sueco, que obteve o Si amorfo impuro aquecendo potássio com tetracloreto de silício e em seguida a purificação foi feita com lavagens sucessivas até que o elemento estivesse isolado.

Figura 1 – O silício metalúrgico, o wafer (centro) e as células solares (à direita)
Foto retirada do Jornal da Unicamp. [1]

O Si tem várias características únicas, algumas delas estão presentes na Tabela 1. Em seu estado puro pode ser observado que o Si tem condutividade baixa, assim dizemos que está no estado intrínseco, com isso temos somente elétrons de valência ligados de forma bivalente. Por outro lado, na sua forma de SiO_2, ele apresenta uma condutividade

extremamente baixa, proporcionando assim que se torne um isolante muito bom. Podemos dopá-lo para que se torne um condutor, essa dopagem leva o Si ao estado extrínseco. Dependendo do elemento utilizado para a dopagem, o Si pode se tornar do tipo-p ou tipo-n, sendo que o material se torna aceitador, quando temos um excesso de portadores de cargas positivas, chamados lacunas (h^+) ou doador quando temos um excesso de elétrons [31].

Tabela 1 – Propriedades do Silício

Número atômico	14
Estrutura atômica	Mesma do diamante
Estrutura cristalina	2 estruturas cúbicas de face centrada
Densidade a 293K	2329 kg/m^3
Calor específico	20 J/(K.mol)
Resistividade a 273K	0,001 Ω.m
Constante dielétrica a 300K	11.9
Tipo de Bandgap	Indireto
Energia de Bandgap a 300K	1.12 eV
Energia de Bandgap a 0K	1.17 eV

O silício é usado em vários produtos como, em material de construção [32], plantações [33], células solares [34], silicone [35] que são encontrado em brinquedos, bicos de mamadeiras, toucas de natação, borrachas de alta resistência e em Equipamentos eletrônicos [31]. Em componentes eletrônicos o Si é muito usado pelo fato de ser um elemento que tem a resistência facilmente modificada, podendo se usado como isolante ou condutor. Essa propriedade, o torna a base para todos os processadores presentes nos computadores atuais. Uma de suas desvantagens é o seu BG indireto, onde implica que o topo da sua banda valência e o vale da banda de condução têm valores diferentes no eixo "k", ocasionando o que pode ser vista na Figura 2. Assim temos a necessidade de um fônon para que o momento "k" seja conservado. Sabe-se que a transição do fônon é um fenômeno raro de ocorrer, fazendo que sua fotoluminescência seja baixa, o tornando um péssimo emissor de luz [17].

Na Figura 2, temos em A a transição indireta que conta com 3 partículas que são elétron livre, buraco livre e o fônon podendo ser representada por: $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$. Em B é possível ver uma transição direta, onde temos 2 partículas que são um elétron livre e um buraco que pode ser representada por: $\hbar\omega = E_g$.

2.2 Silício Poroso

Ao tentar desenvolver técnicas de modelagem e polimento na superfície do Si e do Germânio (Ge), Uhlir foi capaz de descobrir uma nova formação dessas estruturas que, no caso do Si, futuramente foi chamada de silício poroso (SP) devido à formação de poros

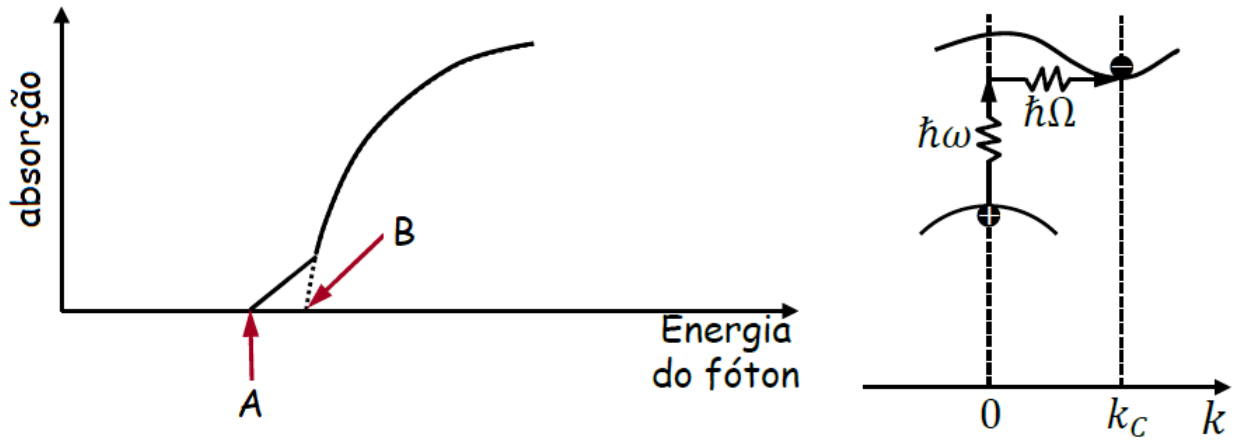

Figura 2 – Band Gap com transição indireta

durante o processo eletroquímico. Diferente do Si, o SP tem propriedades ópticas que estão relacionadas com a porosidade e com o meio dentro dos poros, apresentando uma maior fotoluminescência [36], isso se deve ao alargamento do BG, com isso é possível dizer que as bandas de Valência e Condução no SP têm seus vales alinhados [37].

Proot et al [38] calculou a estrutura eletrônica de cristalitos de silício esférico contendo até 2058 átomos de Si. Foi previsto uma variação do gap óptico em relação ao tamanho dos cristalitos em concordância com os resultados experimentais disponíveis. O tempo de recombinação do elétron-buraco foi calculado e é da ordem de 10^{-4} a 10^{-6}s para cristalitos com diâmetros de 2,0 a 3,0 nm. Neste trabalho, ratificou-se que pequenos cristais de silício podem ter propriedades ópticas interessantes na faixa visível e são possível no silício poroso, para o qual, foi confirmado uma possível origem da luminescência por confinamento quântico.

Porém, a explicação para esse fenômeno ainda não foi consolidada. Existem diversas teorias sobre a emissão de luz pelo SP, algumas delas são: confinamento quantico [39] [24], fenômenos de superfície [40], modelo de Beale [41] e modelo de difusão limitada [42]. A seguir vamos detalhar as metodologias para a formação dos poros.

2.2.1 Formação dos poros

Existem diversas técnicas que nos levam a fabricação do SP, as mais conhecidas são por anodização eletroquímica, exposição a vapor, ataques químicos, erosão por faíscas, plasma de alta densidade, entre outras [43]. As diferentes abordagens de fabricação de SP, nos possibilitam encontrar diferentes estruturas porosas. Aqui apresentamos uma revisão teórica com alguns artigos, onde será discutido o tipo de amostra e o método de preparação da estrutura porosa. [39] [40]

Li et al [44] apresentou um método simples e eficaz para a produção de SP emissor de luz. Foi depositada uma camada fina (d<10 nm) de Au, Pt ou Au/Pd na superfície

($\langle 100 \rangle$) Si antes da imersão em uma solução de HF e H_2O_2. A produção de SP ocorre na escala de tempo de segundos, sem corrente elétrica, no escuro, tanto no Si do tipo-n como no tipo-p. Revestimentos de metal fino facilitam a corrosão em HF e H_2O_2, e dos metais investigados; Pt produz as taxas de corrosão mais rápidas para obter SP com a luminescência mais intensa. Um esquema de reação envolvendo acoplamento local de reações redox com o metal é proposto para explicar o processo de corrosão assistida por metal.

Hummel et al [45] realizou estudos de fotoluminescência em "wafers" de SP, do tipo-p e do tipo-n, que foram preparados ao ar ou em uma atmosfera de nitrogênio seco, utilizando uma técnica de erosão por faíscas (spark-erosion technique). Esta preparação de amostra, que não envolve soluções aquosas ou contaminantes de Flúor (F), produz espectros de fotoluminescência semelhantes aos obtidos por anodização em HF ou em outros reagentes contendo HF.

Kalkan et al [46] utilizou abordagem de plasma de alta densidade (High Density Plasma – HDP) para a produção de filmes cristalinos de alta porosidade, nesta experiencia foi empregado uma ferramenta de deposição de vapor químico por plasma de ressonância de ciclotron (ECR-PECVD) (PlasmaTherm SLR-770) com silano diluído com hidrogênio ($H_2 : SiH_4$) como gás precursor no substrato de temperaturas de deposição inferiores a 200°C.

Nakahata et al [47] utilizou SP do tipo "Lotus", obtendo muitos poros de gás cilíndricos direcionais. Para esse trabalho o SP foi fabricado por solidificação unidireccional do hidrogenio dissolvido em fusão, em uma atmosfera de hidrogenio pressurizada. Os poros obtidos são alongados para a direção de solidificação e o tamanho dos poros variou de 10μm a 1mm de diâmetro, o que acabou sendo maior do que no SP convencional. Foi observado que a porosidade de 34% diminui para 10% quando há o aumento da pressão de hidrogênio de 0,1 a 1,0 Mpa e notou-se que o diâmetro médio dos poros também diminui com o aumento da pressão. Foi concluído que a evolução dos poros é atribuída pela precipitação do hidrogênio supersaturado no silício solidificado através da fusão.

Jakubowicz et al [48] propôs a tecnologia de pó como novo método para a preparação de SP a granel. Foi feita a formação de SP por moagem de bolas de alta energia seguida de prensagem e sinterização. Uma bolacha cristalina com orientação (111) foi extensivamente moída por esferas até 72 h, levando a uma diminuição no tamanho médio de cristalito até 15 nm. A redução mais significativa do tamanho de cristalito foi observada após o processo de moagem por cerca de 24 h. Os nanopós foram então prensados em "pellets" a uma pressão de até 400 MPa e sinterizados a 1173K por 60 min em uma atmosfera de argônio de alta pureza. Os resultados mostraram que, após a sinterização, o material ficou poroso com porosidade uniforme em volume total.

Beale et al [49] fez um estudo sistemático apresentando os efeitos dos tipos de

silício, resistividade, densidade de corrente e concentração de HF na formação e propriedades do SP. Foi feita a microscopia eletrônica de transmissão de seção transversal que revelou a presença de duas microestruturas distintas. A estrutura formada é determinada pelo nível de dopagem com a transição ocorrendo perto da degeneração. Neste trabalho é apresentado um modelo do processo de anodização baseado nas propriedades semicondutoras do material que explica a formação dos dois tipos diferentes de estrutura porosa observada.

Existem vários métodos de formação do SP. A formação a partir de solução eletroquímica é um processo que implica na presença de íons de Flúor (F^-) e h^+. A Figura 3, nos mostra o diagrama do arranjo da corrosão durante a formação dos poros [2]. Inúmeros estudos mostram que a formação poros ocorre através das h^+, em consequência disto, para substratos do tipo-n, existe a necessidade de utilizar a iluminação para gerar a formação de h^+, do contrário não haverá formação de poros.

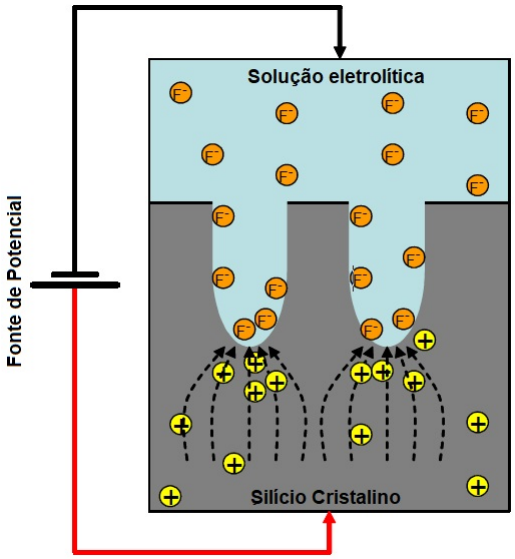

Figura 3 – Formação do SP. Adaptado da referência [2]

Na eletroquímica o processo de formação de poros ocorre devido a uma densidade de corrente (configuração galvanotática) ou até mesmo um diferença de potencial (configuração potenciostática [40]. Neste método utiliza-se silício cristalino como componente do eletrodo de trabalho, que é imerso em uma solução de HF. Como o contra-eletrodo, é usualmente utilizado uma placa de Platina (Pt), esta placa tem a função de fornecer elétrons para o meio. A reação eletroquímica que ocorre neste processo, pode ser descrita como nas equações de 2.1 a 2.5, esta reação pode ser encontrada mais detalhada em [9].

Em um primeiro momento os átomos de Si não contribuem na reação química. A principal reação em uma solução aquosa é a evolução do hidrogênio, que é dada pela

reação química apresentada na Equação 2.1.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{2.1}$$

Se mergulharmos o Si em uma solução aquosa, não contendo Flúor (F), haverá a formação de uma camada de óxido de Si, essa reação causa ligações do tipo Si-O-Si e pode ser visto na reação química da Equação 2.2

$$Si + 2H_2O + 4h^+ \rightarrow SiO_2 + 4H^+ \tag{2.2}$$

Para potencial de circuito aberto (PCA) em eletrólitos alcalinos, o Si é dissolvido quimicamente. Da Equação 2.2 podemos observar que a relação estequiométrica equivale aproximadamente $2H_2$ por Si. Em potenciais anódicos, temos que a taxa de dissolução aumenta, diminuindo assim a relação de $2H_2$ por Si. Podemos encontrar na superfície do eletrodo ligações do tipo Si-H e Si-OH. Com isso, temos a reação química da Equação 2.3 que nos dá a reação geral:

$$Si + 2OH^- + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_6^{2-} + 2H_2 \tag{2.3}$$

Para soluções ácidas com presença de F, temos um comportamento estável do Si em PCA, temos a dissolução eletroquímica ocorrendo para potenciais anódicos. Assim, quando houver uma densidade de corrente anódica (J_a) abaixo da densidade de corrente crítica (J_{SP}) haverá a formação de SP e a interfase da amostra é coberta por Si-H. Temos então a reação química apresentada na Equação 2.4 que descreve este regime:

$$Si + 4HF_2^- + h^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + 2HF + H_2 + e^- \tag{2.4}$$

Agora, se o potencial anódico aumentar, termos J_a maior que J_{SP} e isso implica que dissolução ocorre através de um filme intermediário de óxido anódico. Desta forma, é possível separar a a reação em duas parte, a primeira em uma formação de óxido eletroquímico, como visto em 2.2, e a segunda em dissolução química do óxido devido a HF, $(HF)_2$ ou HF_2^-, que pode ser vista na reação química da Equação 2.5:

$$SiO_2 + 2HF_2^- + 2HF \rightarrow SiF_6^{2-} + H_2O \tag{2.5}$$

Diversas variáveis influenciam o processo de formação dos poros, resultando em características e resultados significativos, como propriedades estruturais, elétricas e ópticas. Os fatores mais comum que influenciam são: o tempo de corrosão, a densidade de corrente, a iluminação sobre a amostra durante a anodização, a composição química do

eletrólito, a orientação cristalográfica, a temperatura do processo, a resistividade e o tipo de dopagem do substrato. [50] [40]:

Esta estrutura porosa pode ser bem instável, pois a longa exposição da superfície com o ar deixa a estrutura suscetível à oxidação. Esta oxidação promove instabilidade na superfície que é indesejável para diversas aplicações, assim, uma técnica interessante para evitar este problema é a passivação da superfície, que será detalhada na seção 2.2.2.

2.2.2 Passivação

Com dito anteriormente, a superfície do MPS recém formado é altamente reativa com o meio onde se encontra devido à elevada instabilidade das ligações Si-H e Si-F da superfície porosa, que podem ser facilmente quebradas pela energia térmica a temperatura ambiente e deixando estados permitidos vazios prontos para serem preenchidos preferentemente pelos átomos de oxigênio, dando lugar ao processo de oxidação nativa por meio da formação de ligações O-Si-O ao longo do tempo, assim, para evitar esse tipo de reação que compromete as propriedades físicas e químicas da camada porosa, é utilizada o método de passivação da superfície da amostra porosa, depositando uma camada metálica, dielétrica, oxido ou de polímero [40]. O objetivo da passivação é substituir as ligações de Si-H que são formadas durante o processo de corrosão e que se caracterizam por ser instáveis no tempo, sendo facilmente substituído por ligações O-Si-O, tornando a estrutura quimicamente instável. Durante a passivação, as ligações Si-H da superfície porosa são substituídas propositalmente [51], formando uma camada na superfície porosa que é representado por meio da linha amarela na Figura 4, fazendo com que essa modificação estabilize as propriedades químicas e físicas, e eventualmente possa permitir a fixação de moléculas em sua superfície.

Figura 4 – Passivação da superfície porosa.

A passivação assim como a corrosão do SP, pode ser obtida por diferentes métodos, sendo alguns deles: a oxidação térmica, a oxidação por ozônio, o recozimento de vapor de água de alta pressão, a oxidação de fase gasosa, a oxidação em soluções aquosas, entre

outras [40]. Para este trabalho, a passivação adotada foi a camanda de PANI, que será apresentada na Seção 2.3.

2.3 A Polianilina: Breve resumo sobre sua síntese e aplicações

A Polianilina (PANI) faz parte da família dos PC, estes elementos são formados de longas cadeias, com repetições simples (monômeros), é um polímero derivado da anilina. A anilina foi obtida pela primeira vez a partir da destilação pirolítico de índigo em 1862, porém somente um século depois é que suas propriedades foram reconhecidas. Este polímero é de fácil obtenção, tem estabilidade térmica e pode ser convertido em condutor por reação de protonação com ácidos [52]. Com fórmula molecular $(C_6H_7N)_x$, ela tem sua condutividade elétrica entre 10^{-6} e 10^{2} [S/cm] [3], como pode ser visto na Figura 5

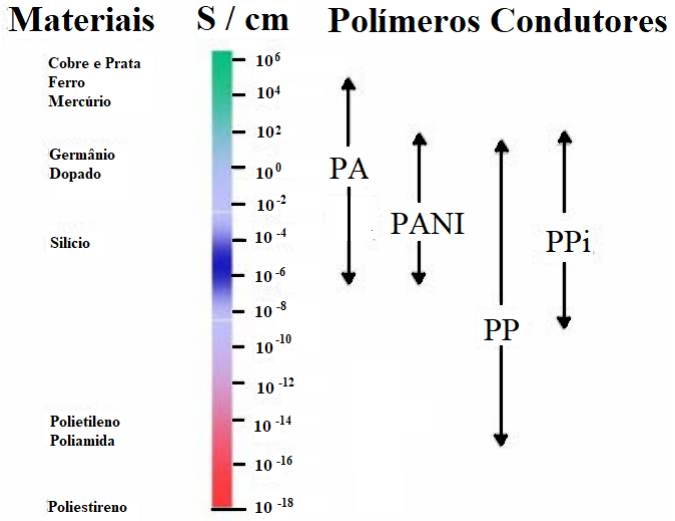

Figura 5 – Comparação da condutividade de polímeros condutores, onde PA é Poliacetilieno, PANI é Polianlina, PP é Poli(p-fenileno) e PPi é Polipirrol. Adaptado da referência [3]

Para a deposição da PANI existe alguns métodos como: eletroquímica, química, revestimento por rotação, revestimento por imersão, o revestimento por gota, evaporação térmica, técnicas de Langmuir–Blodgett (LB) e técnicas de automontagem (*self-assembly*) [53]. A seguir é apresentada uma revisão de alguns trabalhos que usaram diferentes técnicas para a formação da PANI.

Agbor et al [54] produziu filmes finos de polianilina que foram depositados por *spinning*, evaporação e pela técnica de Langmuir-Blodgett. Os filmes obtidos possuem condutividades elétricas ligeiramente diferentes, refletindo diferenças em sua estrutura química e morfológica. A condutividade foi encontrada como dependente do ambiente de gás. Todos os tipos de filmes de polianilina são sensíveis ao sulfeto de hidrogênio (H_2S) e ao grupo nitro (NO_x), em concentrações abaixo de 4 ppm. No entanto, apenas os filmes de *spinning* e evaporados respondem à SO_2.

Xie et al [55] produziu três tipos de filme de PANI: (1) Película pura de PANI, (2) filme misto de PANI e ácido acético (AA) e (3) um filme composto de PANI e ácido poliestirenossulfônico (PSSA) com diversos números de camadas; as tecnicas utilizadas foram por Langmuir-Blodgett (LB) e automontagem (*self-assembly* - SA). Pode-se verificar que a espessura dos filmes ultrafinos à base de PANI aumenta linearmente com o aumento do número de camadas de filme. Os filmes puros de PANI preparados pela técnica LB apresentaram boa sensibilidade a NO_2, enquanto os filmes SA exibiram uma propriedade de recuperação rápida. O tempo de resposta do filme PANI de três camadas, preparado pela técnica LB a 20 ppm de NO_2, foi de cerca de 10 s, o filme SA de duas camadas foi de cerca de 8 s. Assim, neste trabalho foram discutidos mecanismo de sensibilidade ao NO_2 de filmes ultrafinos à base de PANI.

Laranjeira et al [56] fabricou uma heterojunção de Si/PANI de alta qualidade que foi produzida por spin-coating de polianilina solúvel em substratos de silício. Os dispositivos possuem excelente reprodutibilidade de suas características elétricas e alta taxa de retificação. A taxa de retificação é de 60.000 para ± 1,0 V à temperatura ambiente e a corrente inversa típica a -1,0 V é de 3 nA. Foi analisado as características de corrente-tensão, produzindo resistência típica em série de 4 kΩ e fator de idealidade em uma faixa de 1,0 a 2,0. Os dispositivos apresentam grande potencial para uso como sensores de radiação e/ou gás.

Matveeva et al [57] fez deposição eletroquímica de filmes de PANI sobre a superfície de camadas de SP, tipo p e n. Neste trabalho foi constatado que processo de deposição de PANI é mais fácil nas camadas de SP formadas em wafers de n-Si e essencialmente retardadas em amostras de SP/p-Si, presumivelmente devido a uma reação paralela de evolução de oxigênio. A reação de polimerização começa no fundo dos poros e se propaga em direção à superfície externa da camada de SP. A condução elétrica de compósitos SP/PANI é menor que a das camadas de SP descobertas.

Urbach et al [58] fabricou estruturas compostas de silício mesoporoso do tipo-p e PANI utilizando processo de polimerização eletroquímica de uma etapa. As amostras meosporosas foram preparadas por anodização eletroquímica, utilizando Si ($\langle 100 \rangle$) de tipo p^+ (1-7 mΩ cm) a solução utilizada foi de $HF/H_2O/C_2H_5OH$ na proporção de 1:1:2 em volume. O processo foi realizado no escuro a uma densidade de corrente de 50 mA/cm^2 para produzir uma espessura de 4,5 μm. A seguir, uma camada fina de óxido nativo foi cultivada mantendo as amostras em atmosfera ambiente por 24 h. A PANI foi depositada por voltametria cíclica (VC). Antes de VC, as amostras foram imersas em uma solução de 0,1 M anilina em HCl (pH = 1,2) por 3 h. As medições VC foram realizadas usando o sistema AUTOLAB PGSTAT12 (Eco Chemie B.V) que inclui um eletrodo de trabalho Ag/AgCl saturado com eletrodo de referência KCl, e um fio de Pt como eletrodo contador.

Toledo et al [59] passivou a camada de MPS por oxidação química e, em seguida, a

polianilina foi depositada quimicamente dentro da estrutura porosa, a fim de fabricar uma heteroestrutura para ser usada como sensor químico. A caracterização estrutural deste dispositivo por microscopia eletrônica de varredura revela a eficácia do método químico para a deposição de polianilina na matriz porosa oxidada. A análise por AT-FTIR e espectroscopia Raman mostra que a polianilina foi depositada em seu estado esmeralda, que é a fase mais condutora, formando uma réplica bem definida da estrutura porosa. No entanto, de acordo com a análise EDS, essa camada de polímero é não homogênea em profundidade. Esse recurso também foi confirmado por medições elétricas da tensão de corrente e impedância eletroquímica em diferentes pontos entre a superfície do polímero e o substrato de silício. Apesar disso, a imersão dessa estrutura em uma solução etanólica contendo baixas quantidades de naftaleno mostrou que essa estrutura é excelente para ser utilizada como sensor químico na detecção de naftaleno na ordem de 30 ppb.

Devido a sua facilidade de síntese e boa estabilidade química, a PANI é o PC mais estudado nos últimos 20 anos, pois possui uma ótima estabilidade química, alta estabilidade térmica, baixo custo de produção, alto rendimento e tem propriedade eletricas, ópticas e eletroquímicas com grande potencial em aplicações tecnologias [60] [61], como em LED (Diodo Emissor de Luz), OLED (Diodo Emissor de Luz Orgânica) e PLED (Diodo Emissor de Luz Polimérica) [62] [63].

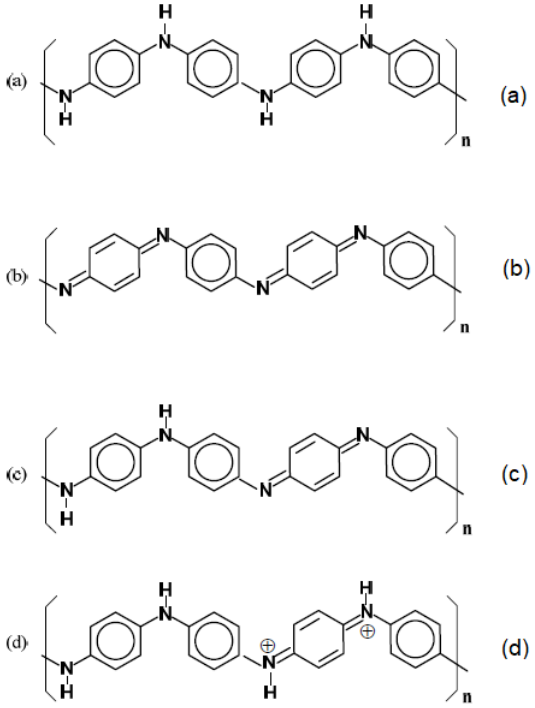

Figura 6 – Composição geral da PANI: (a) Leucoesmeraldina; (b) Pernigranilina; (c) Esmeraldina; (d) Esmeraldina protonada.

A Figura 6 apresenta a composição geral da PANI. A cadeia (a) é referente a Leucoesmeraldina que se encontra no estado de redução completo e tem características isolantes, a (b) se refere a Pernigranilina e se encontra completamente oxidada, as figuras

de (c) e (d) mostram a Esmeraldina forma que é conhecida como parcialmente oxidada. Durante o desenvolvimento desta trabalho a PANI foi depositada no seu estado esmeraldina, que apresenta uma cor esverdeada e é conhecida como seu estado mais condutor.

2.4 Aspectos gerais do érbio

O Érbio (Er) foi descoberto pelo cientista sueco por Carl Gustaf Mosander em 1843, é conhecido com uma TR [23], na tabela periódica pertence ao grupo dos lantanídios e um metal de transição interna. Este elemento não é encontrado isolado na natureza e sim associado a um minério, em sua forma pura tem sua massa atômica de valor 167,2 [u], uma estrutura hexagonal e condutividade no valor de $1{,}17.10^4$ [S/cm]. Este material tem absorção na luz visível, no ultravioleta e próximo ao infravermelho, assim sua aplicação na fotônica (ciência que estuda o comportamento da luz) é muito utilizada, como em amplificadores ópticos para sistemas de comunicação, outras aplicações do Er são em alguns lasers, barra de controles em reatores nucleares, filtros fotográficos, entre outros [64] [65].

O Er vem sendo muito estudado nos tempos atuais, pois essas TRs são utilizadas como íons ativos para materiais de lasers, pelo fato de apresentarem um gama de transição fluorescente. As emissões do Er em 1,55 μm são devidas as transições ocorridas em seu primeiro estado excitado para o estado fundamental ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), onde ocorre a irradiação da luz. As faixas de absorção em torno de 1480, 980, 800 e 520 nm correspondem as transições do estado fundamental para os estados, respectivamente. A Figura 7 mostra a divisão dos níveis de energia do Er^{3+}, onde o estado fundamental tem uma configuração como ^4I, dividido em subníveis devida a interação entre o spin do elétron e seu momento angular orbital. [16] Um dos grandes motivos de o Er ser usado na optoeletrônica é que em 1,55 μm as fibras têm uma perda mínima.[4]

A junção do Er dentro de uma estrutura de SP se tornou atraente com o passar das décadas; vários trabalhos foram e estão sendo feitos utilizando esta junção [4]. O Si sendo um dos principais componentes para fabricação de dispositivos, como mensionado anteriormente, ao se juntar ao Er se tornou alvo da contrução de dispositivos optoeletronicos com a possibilidade de se aumentar a irradiação de energia do Si. A seguir será apresentado um levantamento de alguns trabalhos em que acorreu a combinnação de Er com a PANI e o SP.

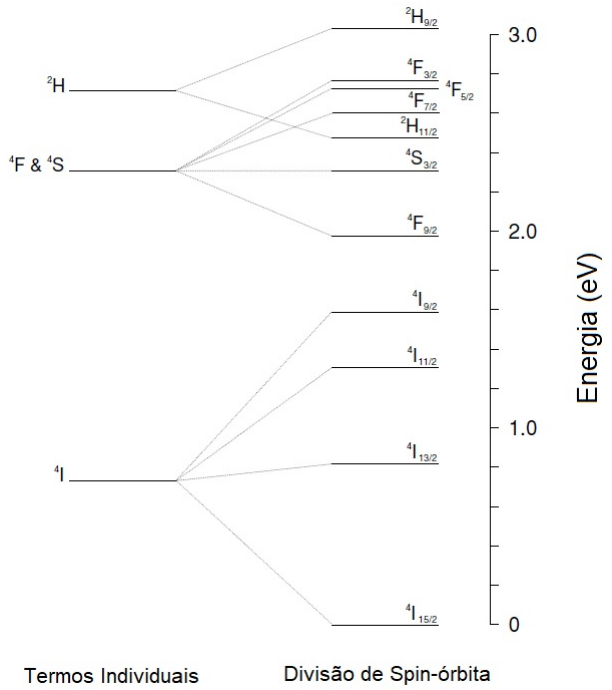

Figura 7 – Divisão dos níveis de energia eletrônica $4f^{11}$ do íon Er^{3+}, ilustrando o efeito das interações elétron-elétron e da divisão spin-órbita. [4]

Marstein et al [27] utilizou amostra de Si ($\langle 100 \rangle$) do tipo-p, para a fabricação do SP foi feita corrosão eletroquímica imergindo a amostra em solução de HF e etanol por 10 min com densidade de corrente de 13 mA/cm^2 resultando em uma espessura de aproximadamente 6 μm, com porosidade estimada de 70% à 80%. Para incorporar o Er na camada de SP foi usada uma célula eletroquímica contedo solução de 0.025 mol/l de $ErCl_3$ em etanol, aplicando uma densidade de corrente de 0,1 mA durante 30 min, neste caso a lamina de Si foi polarizada negativamente. Após a deposição algumas amostras foram recozidas à 800°C em atmosfera de O_2 e N_2 na proporção de 20% e 80% respectivamente, praticamente todo o Cl escapou da camada de PSi enquanto resta muito Er. Após a imersão das camadas SP na solução $ErCl_3$, pode-se observa que o Er e o Cl estão presentes na camada de SP.

Namavar et al [66] fez um estudo da emissão de infravermelho (1,54 μm) em amostra de SP dopadas com Er. Neste trabalho foi implantado anodicamente uma dose de $10^{15}/cm^2$ de Er à 50, 190 e 400 keV em SP, em Si e em quartzo. Após a implantação foi feito um recozimento, em forno convencional em N_2, por 30 minutos a temperaturas variando de 500 a 900°C. Não foi observada emissão de IR em RT do quartzo e silício implantados com Er após o recozimento a 650 °C (embora após o recozimento a 900 °C, foi observada uma emissão muito fraca do quartzo a 9 K). A maior intensidade de emissão de RT a 1,54 μm foi de Er:SP com um pico de concentração de 1,5 $10^{20}/cm^3$ e recozido a 650 °C. Mesmo a intensidade de luminescência de Er:SP recozido a 500 °C foi 26 vezes maior do que a observada no quartzo implantado com Er a 400 keV e recozido a 900 °C.

Foi observada uma redução na intensidade da fotoluminescência (PL) de cerca de um fator de dois de Er:SP na faixa de temperatura de 9 a 300 K, o que é consistente com Er em materiais de gap de banda larga.

Petrovich et al [67] fez uso de wafers de Si (111) de dois tipos, tipo-p dopado com boro e tipo-n dopado com antimónio, com resistividade de 0,3 e 0,01 Ω.cm, respectivamente, com finalidade de se obter um material adequado para aplicação optoeletrônica. Examinou os voltamogramas do eletrodo de referência do SP tipo n^+ e do tipo p contra um eletrodo de referência Ag/AgCl e comparou os resultado com os de um eletrodo de Platina (Pt). As reações básicas do catodo foram marcadas pelos voltamogramas: (i) a formação e adsorção do hidrogênio atômico; (ii) a formação de hidrogênio molecular; (iii) a eletrólise de água e etanol. Nenhuma zona relacionada a transições eletroquímicas de íons Er foi revelada nos voltamogramas. No entanto, com a polarização do cátodo, a formação de um depósito contendo Er foi observada na superfície do cátodo. As formação Camadas de SP foram obtidas por anodização, o tipo p em 48% de HF e o tipo n em 12% de HF e contém 5 μm de espessura e 50% de porosidade. Em seguida, o eletrólito HF foi substituído pela solução de etanol contendo 0,1 M $Er(NO_3)_3.5H_2O$. Não houve procedimento especial para secar as mostras.

Ramírez et al [68] formou uma estrutura do tipo "superlattice" de camadas de SiO_2 por deposição química em fase de vapor assistida por plasma (PECVD) com 2 nm de espessura e SRO (Si rico em oxido) com 3 nm de espessura com um excesso de Si nominal de 20% no topo de um substrato de Si do tipo P. A bicamada é repetida 6 vezes. A espessura nominal total da amostra é de 30 nm, com um excesso médio de Si de 12%. O recozimento convencional a 900 °C por 1 h foi realizado para induzir a separação da fase do Si. Foi realizado um único implante de Er com uma dose de $1x10^{15}$ at/cm^2 a 20 keV, seguido de um recozimento pós-implante a 800 °C por 6 h, a fim de remover defeitos e ativar os íons Er^{+3}. O silício policristalino dopado do tipo n (Polissilício) de 100 nm de espessura é usado como eletrodo e como uma janela óptica semitransparente. Além disso, as camadas únicas dopadas com SiO_2 e SRO dopadas com Er foram depositadas com os mesmos parâmetros de fabricação que o "superlattice". O excesso médio de Si de 12% foi definido na camada SRO.

Como pode ser visto, diversos trabalhos foram feitos com SP e PANI para controlar e até mesmo manipular as propriedades elétricas da junção MPS/PANI de acordo com as necessidades específicas de cada grupo de pesquisa, uma vez que as TR, em particular o Er possuem propriedades ópticas singulares, em alguns dispositivos observou-se o aprimoramento da propriedade óptica das amostras ao implementar Er na estrutura do SP. É importante salientar que no atual estado-da-arte das heterojunções baseadas em Si ou MPS e PANI não existe registro do empregos a esses três elementos em um único dispositivos, fazendo com que nossa proposta seja inédita. A junção das propriedades físicas

e químicas desses elementos pode aprimorar significantemente as propriedades elétricas e ópticas dessas heterojunções e os resultados sobre a caracterização elétrica da junção MPS/PANI dopado com Er serão apresentados neste trabalho.

2.5 Caracterização estrutural

Um dos equipamentos mais utilizados para se fazer análise estrutural é o MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), este equipamento produz imagens com alta resolução na ordem de 2 a 5 nm, onde é possível obter uma imagem superficial. Em 1931 Max Knoll descreveu o conceito fundamental do MEV, já em 1935 Knoll e Ruskar construíram o primeiro aparelho MEV [69].

O Modelo descrito por Knoll está representado na Figura 8a) onde temos a amostra em uma extremidade inserida em um tubo de vidro e na outra extremidade um canhão de elétrons, com um potencial de aceleração na faixa de 500 a 4000V, após a fabricação deste mecanismo foi possível a visualização da topologia do ferro de Si, Figura 8b), imagens que foram publicadas por Knoll em 1935 [70].

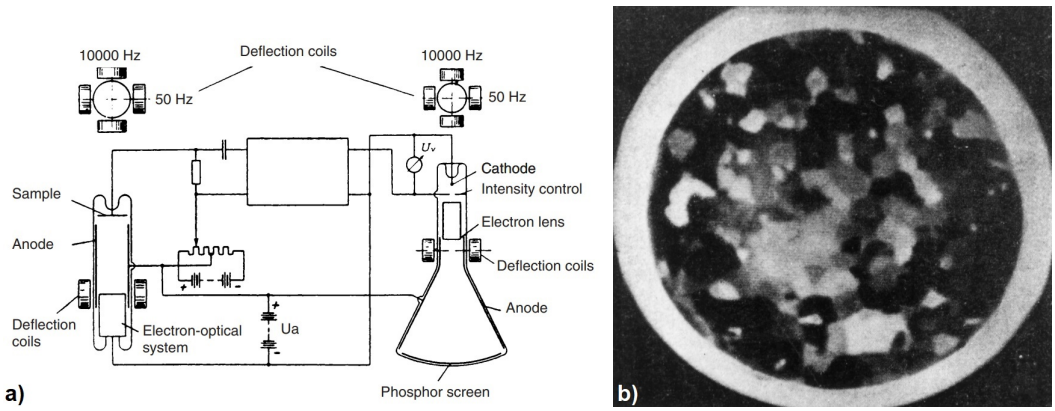

Figura 8 – a) Diagrama do scanner de feixe de elétrons utilizado por Knoll, b) imagem de ferro Si mostrando o contraste, com largura do campo horizontal igual a 50 mm

A evolução do MEV aconteceu gradativamente, em 1938 foi adaptado com uma bobina de varredura por von Ardenne, em 1942 foi utilizado um detector de elétrons secundários pelos laboratórios da RCA (Radio Corporation of America), toda esta evolução permitiu que J. David Robertson descrevesse a estrutura da membrana plasmática em 1957, mas somente em 1965 foi produzido para a comercialização pela empresa *Cambridge Scientific Instrument* e desde então vem sendo aprimorado.

O diagrama do MEV pode ser visto na Figura 9 e é formado por uma coluna em alto vácuo, que é composta por uma fonte de elétrons (canhão de elétrons), pelo ânodo e seus condensadores, por bobinas de varredura e pela objetiva e seu sistema de detectores,

logo abaixo podemos encontrar a câmara de amostra, que consiste em uma câmara capaz de fornecer alto vácuo e da bomba de vácuo.

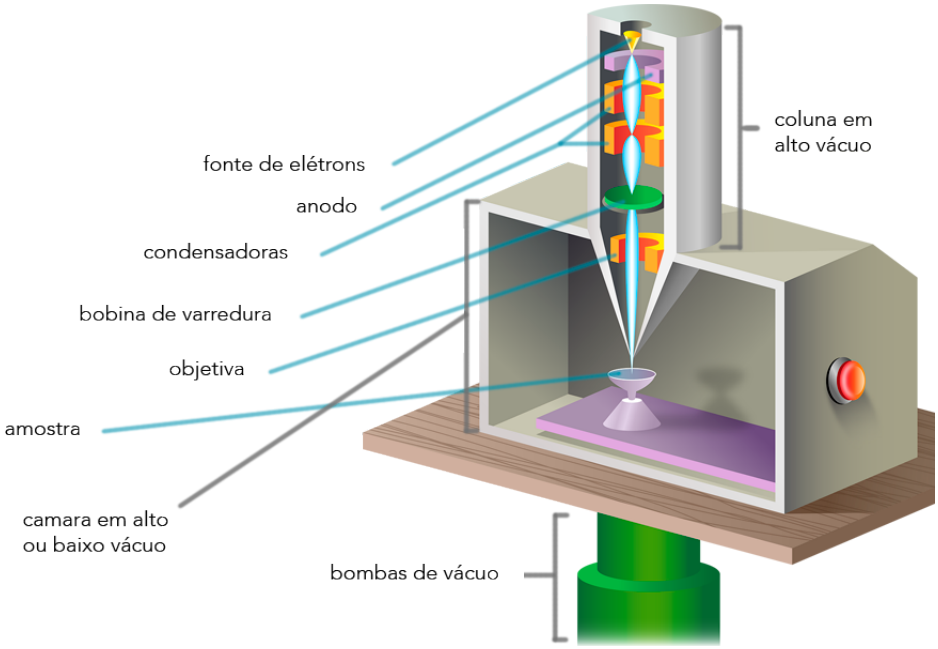

Figura 9 – Diagrama das partes do MEV

O princípio de funcionamento deste equipamento é a utilização de um feixe de elétrons que é focalizado na superfície da amostra, este feixe usualmente é composto de um filamento de tungstênio (W) mediante a aplicação de um potencial que pode variar de 1 a 40kV, que é gerada pela tensão criada entre o filamento e o ânodo, guiado por um sistema de bobinas de deflexão o feixe interage com a amostra varrendo ponto a ponto sua superfície, ao tocá-la parte dos elétrons se difunde liberando ondas eletromagnética e elétrons que serão coletados pelos detectores e transmitir o sinal em forma de imagem, a resolução desta imagem está diretamente ligada a quantidade de energia das partículas e raios têm ao se chocar com detector. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para a obtenção da imagem são dos elétrons secundários e dos retroespelhados, este último obtendo maior energia.

Um dos acessórios mais utilizados no MEV é o EDS (Energy Dispersive X-Ray Detector) que tem como objetivo a caracterização morfológica das amostras. Seu princípio de funcionamento é o mesmo do MEV, incidindo o feixe de elétrons os mais externos são excitados juntamente com os íons constituintes do material, mudando assim de nível energético. Retornando a posição inicial liberam energia, que é liberada em comprimento de onda. Ao ser liberada, está energia é detectada, assim pelo valor da energia é possível distinguir de qual átomo esta energia é pertencente, determinando assim quais os elementos estão presentes naquele local. Com isso, com o conjunto desses dois equipamentos é possível ter imagens nítidas e identificação dos elementos.

2.6 Caracterização por DRX e RBS

2.6.1 Difração de raios X

O DRX (Difração de raios X) teve seu início no século XIX, após o físico Phillip Lenard publicar seu trabalho sobre raios catódicos, depois deste acontecimento uma série de estudos foram desenvolvidos. Wilhelm Conrad Röntgen começo seus estudos com radiações em 1895, onde foi possível a visualização de uma folha de papel brilhando no escuro ao se aproximar de um tubo de raio catódico, logo em seguida Röntgen observou os ossos de sua mão, chamou então estes raios de Raios X.

Em 1912, Von Laue sugeriu que os átomos poderiam difratar os raios X e isso formaria uma franja de difração, assim Laue apresentou seu experimento onde, fez passar um feixe de raios X por uma amostra monocristalina e pôs um filme fotográfico após a amostra, revelando que existiam pontos sensibilizados ocasionados pelos raios X difratados.

Todos estes estudos preliminares foram porta de entrada para o físico Sir William Henry Bragg, que em 1913 formulou uma equação onde seria possível prever os ângulos correspondentes aos picos de intensidade máxima da difração, esta lei é conhecida como Lei de Bragg e é dada pela Equação 2.6, onde d é a distância entre os planos, λ é o comprimento de onda, n é o número inteiro de ondas e θ é o ângulo de incidência, como é possível ver na Figura 10.

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{2.6}$$

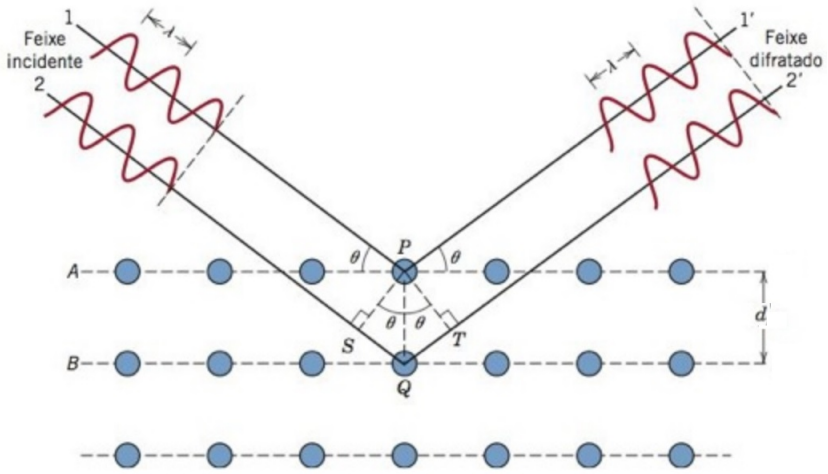

Figura 10 – Difração de Raio X. Adaptado da referência [5]

O princípio de funcionamento desta técnica é relativamente simples, temos a incidência de um feixe de radiação que será direcionada a amostra, este está acoplado a um colimador que tem a função de focar o feixe, para que o mesmo esteja bem definido, ao

atingir a amostra teremos a difração deste feixe, estes serão detectados pelo detector que capta o sinal da intensidade em relação ao ângulo de difração (2θ), que são apresentados através de picos, tanto o porta amostra quanto do detector estão montados em uma plataforma capaz de rotacional [5].

2.6.2 Retroespalhamento de Rutherford

Em 1909 Ernest Rutherford enunciou a radiação alfa, que consiste no decaimento radioativo de um núcleo atômico, fazendo que este se transforme em dois outros com unidade e menos massa. A partir desta descoberta, Geiger e Marsden realizaram o experimento da folha de ouro, também conhecido como experimento Rutherford, que é constituído por um feixe de partículas alfa que são geradas pelo decaimento radioativo do randônio; este experimento objetivava a investigação da estrutura do átomo [71].

O RBS (Retroespalhamento de Rutherford) foi utilizado pela primeira vez em 1968, Mayer e Nicolet desenvolveram o método para sua utilização, já em 1972 começou a ser utilizado para a pesquisa na microeletrônica em implantações de íons e em estudos de filmes finos, a evolução deste equipamento foi rápida, o RBS evoluiu para um método analítico utilizando íons leves de 1-2 MeV, como os íons He ou H [6].

Na Figura 11, temos um diagrama de um sistema de RBS, este foi retirado do livro de *Backscattering Spectrometry* de Wei-Kan Chu [6], o princípio de funcionamento se baseia em incidir um feixe de partículas alfa $^{4}He^{+}$ perpendicularmente a superfície do material, temos que a maior parte destas partículas atravessam o material e um porcentagem pequenas chocam-se com o núcleo dos átomos que constituem a amostra e retornam em diferentes ângulos, essas partículas retroespalhadas são capturadas por um detector que tem a capacidade de emitir um sinal elétrico que é proporcional a energia do íon, gerando assim um espectro de contagem em uma faixa de energia.

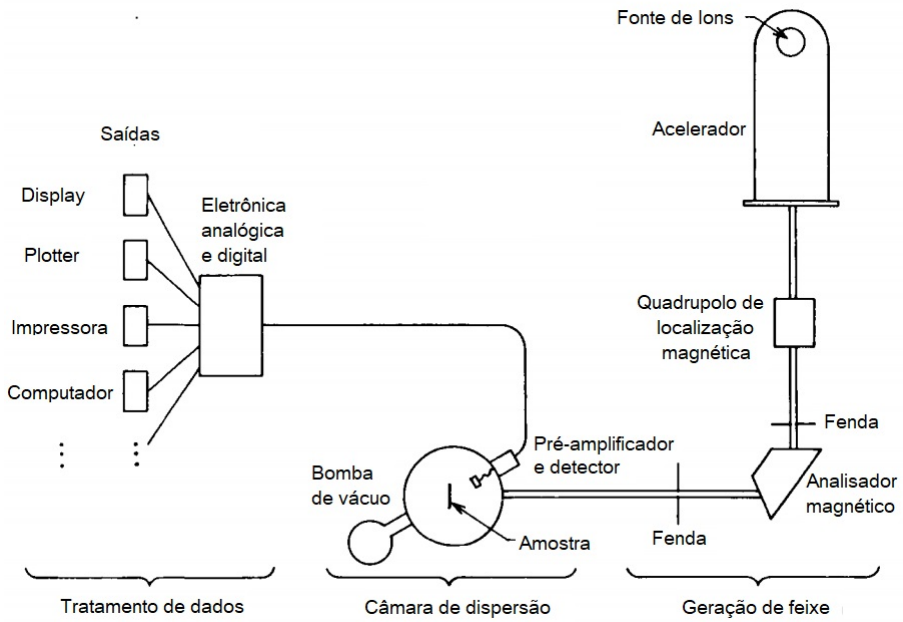

Figura 11 – Diagrama esquemático de um sistema típico de RBS. Adaptado da referência [6]

2.7 Caracterização óptica

Na década de 1660 foi apresentado o experimento onde é possível ver a luz solar sendo dividida em cores ao passar por um prisma, este trabalho foi feito por Isaac Newton e é conhecido com dispersão luminosa. Mas foi Joseph von Fraunhofer fez a descoberta de linhas escuras de absorção (linhas de absorção atômica), em 1814 inventou o espectroscópio que possibilitou a visualização de mais de 500 linhas escuras, foi a partir desta invenção que a espectroscopia se tornou importante e até os dias de hoje está presente nas caracterizações dos materiais. [72]

2.7.1 *Fourier Transform Infrared Spectrometry*

A técnica de espectroscopia teve seu início a partir da montagem do interferômetro de Michelson em 1880, a Figura 12 demonstra o esquema deste interferômetro, temos que uma radiação emitida da fonte F atinge o detector D, percorrendo um caminho composto de espelhos (E, E_M e E_F) e um divisor de feixe (DF) colocado em um ângulo de 45°.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que obtém um espectro de infravermelho de absorção ou emissão de matérias sólido, líquidos ou gasosos, possibilitando a identificação dos componentes na amostra, esta identificação é feita pelas ligações químicas das substancias que compõe a amostra, pois cada uma tem uma frequência especifica de vibração. As vibrações têm seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag) e rotação. Os espectros são apresentados em gráficos de absorbância ou transmitância (%) em função do número de ondas, usualmente no

intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}. [7]

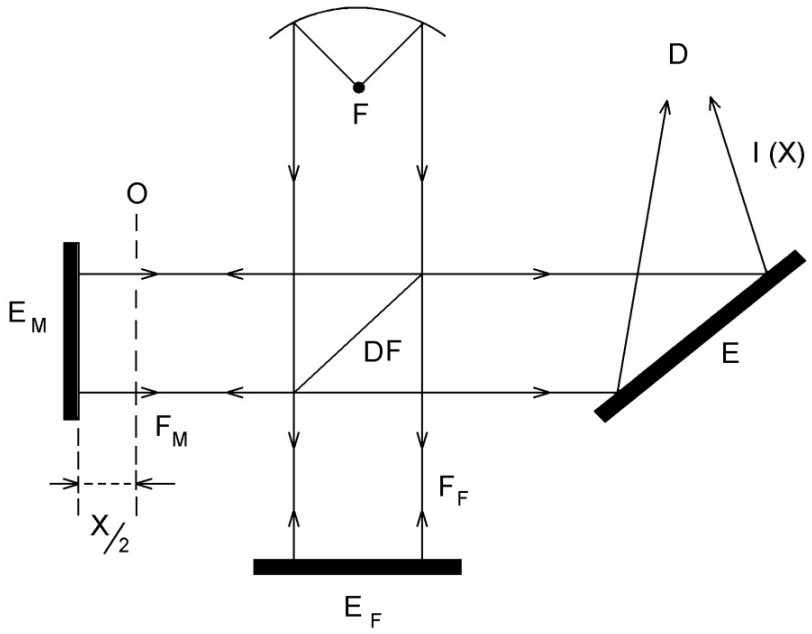

Figura 12 – Diagrama de um interferômetro de Michelson. Adaptado da referência [7].

Após anos com a modernização da área computacional a espectroscopia de infravermelho foi associada com a transformada de Fourier foi desenvolvida uma técnica chamada FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrometry*), assim o sistema conta com o diagrama da Figura 12 acoplado em um novo sistema mais moderno, como apresentado na Figura 13, onde uma radiação emitida da fonte F, percorrendo um caminho composto de espelhos (E, E_M e E_F) e um divisor de feixe (DF) colocado em um ângulo de 45° dentro do interferômetro, que tem o papel de modular o feixe, logo em seguida passa pela amostra e passa por espelhos (E_7, E_8, E_9 e E_{10}) chegando assim pelo detector (D).

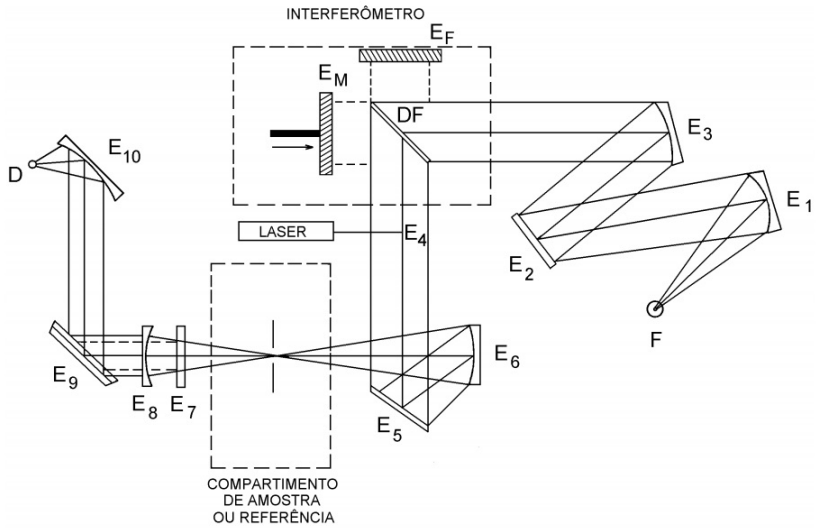

Figura 13 – Diagrama de um FTIR.

2.7.2 Espectroscopia Raman

Assim como o FTIR, a técnica de espectroscopia Raman tem a finalidade de identificar e caracterizar a estrutura de moléculas e compósitos, fazendo um monitoramento e controle de reações químicas, descrevendo o espalhamento inelástico da luz através da matéria. Em 1923 A. Smerkal, C. V. Raman e K. S. Krishnan fizeram contribuições para a predição teórica do efeito Raman, essas contribuições foram feitas de forma independentes e trabalhando com matérias diversos.

Na Figura 14 temos um laser de argônio que é usado para bombear elétrons, fornecendo máxima potência para o sistema, um laser 2 que é instalado e alinhado de maneira a fornecer a máxima ação laser nos comprimentos de onda sintonizáveis entre a faixa λ desejada, logo após passa por um filtro holográfico "passa-faixa", eliminando a luz indesejada, transmitindo somente o comprimento de onda desejado. Em seguida passa a ser redirecionado por 2 espelhos P1 e P2, passando por um filtro espacial e é direcionada para a amostra. O sinal Raman espalhado na amostra é coletado a 90° utilizando-se filtros de rejeição do tipo "notch" e focalizados na entrada da fenda do espectrógrafo. Os filtros "notch" eliminam a luz Rayleigh espalhada e transmitem o sinal Raman para o espectrógrafo para dispersão. A luz dispersada pelo espectrógrafo é detectada por um "CCD Deep Depletion" refrigerado por nitrogênio líquido, que envia o sinal coletado para o controlador e em seguida para o computador.

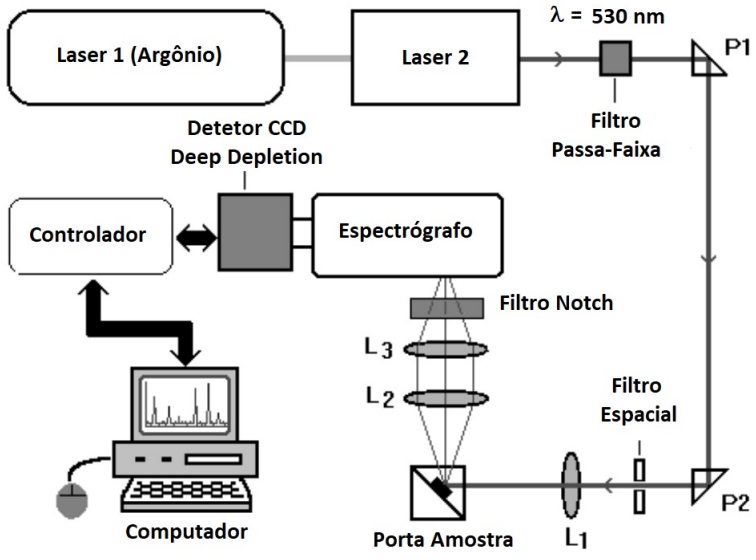

Figura 14 – Diagrama esquemático do Raman. Adaptado da referência [8]

2.8 Caracterização elétrica

A ideia de eletricidade deu-se no século 500 a.C. com a experiência do Âmbar realizada por Tales de Mileto. Porém somente em 1600 às pesquisas modernas sobre

eletricidade com William Gilbert se iniciaram, Gilbert teve seu trabalho *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure* publicado e a partir disso, muitos outras cientista iniciaram seus estudo. Em 1745 o alemão Ewald Jürgen von kleist concebe o capacitor elétrico com o experimento da garrafa de Leyden. Já em 1785 o francês Charles Augustin Coulomb enuncia a lei das forças eletrostáticas. No ano de 1820, o dinamarquês Hans Oersted relaciona fenômenos elétricos aos magnéticos ao observar como a corrente elétrica alterava o movimento da agulha de uma bússola. Porém logo em seguida, Michel Faraday inverte a experiência de Oersted e verifica que os magnetos exercem ação mecânica sobre os condutores percorridos pela corrente elétrica e descobre a indução eletromagnética, que tem grande aplicação nas novas redes de distribuição de energia. No início de 1895 Wilhelm Konrad von Röntgen realizou estudos sobre elasticidade, capilaridade, calores específicos de gases, condução de calor em cristais e absorção do calor por diferentes gases. Heinrich Hertz, em suas experiências realizadas a partir de 1885, estuda as propriedades das onde eletromagnéticas geradas por uma bobina de indução.

2.8.1 Corrente-potencial

Quando o Si entra em contato com o eletrólito, sobre sua superfície aparece a formação de uma camada de depleção, já do lado do eletrólito aparece a dupla camada Helmholtz [9, 40]. Uma consequência da formação tanto da dupla camada quanto da camada Helmholtz é que os processos de transferência de carga são limitados pela alimentação de carga a partir do eletrodo de Si. Nesse sentido, a curva I-V da junção Si/eletrólito é muito semelhante à de uma junção Si/metal, um diodo Schottky, como mostrado na Figura 15a e b [17]. Um elétrodo de tipo-p, por exemplo, é polarizado inversamente no regime catódico. Portanto, a corrente é mínima na escuridão e aumenta com a iluminação ou com uma polarização suficientemente alta para iniciar a ruptura (Figura 15a). No regime anódico, a junção está sob condições de avanço e a corrente é descrita pela equação do diodo. O caso de um elétrodo de tipo-n é apenas diferente na medida em que os regimes de avanço e retrocesso são trocados na curva I-V, como mostrado na Figura 15b.

Na Figura 15c temos a curva característica I-V do Si em um eletrólito alcalino sob o pressuposto de que, a corrente não é limitada pela alimentação de carga do eletrodo (o que é o caso de um eletrodo altamente dopado ou fortemente iluminado). Já na Figura 15d a curva I-V sob a mesma hipótese que no caso c, porém é usada para um eletrólito ácido sem (linha cheia) e com HF (linha tracejada).

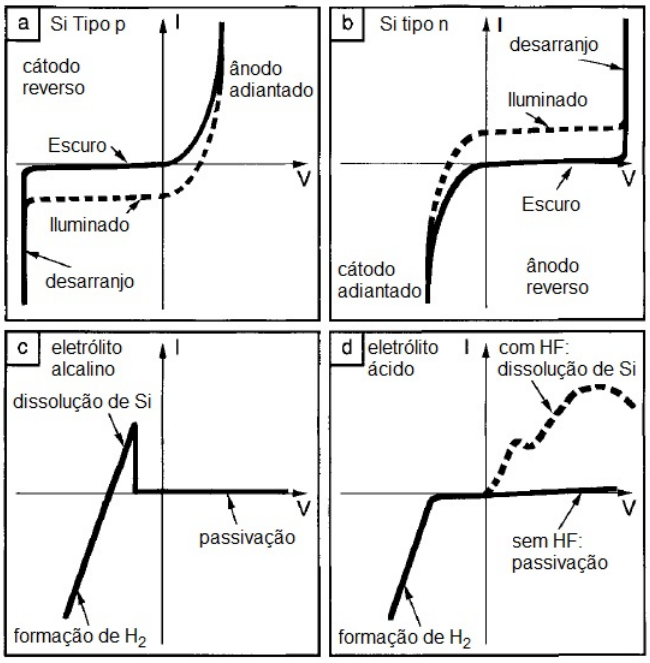

Figura 15 – Característica IxV do Si tipo-p em a e em b um Si tipo-n sob a suposição de que a corrente é dominada pelas propriedades do semicondutor e não é limitada por reações de interface ou por difusão no eletrólito. Já em c temos Si em eletrólito alcalino e em d um Si em eletrólito ácido. Adaptado da referência[9]

Um diodo Schottky é sempre operado sob condições de depleção (condição de banda plana envolveria correntes gigantes). Assim, é possível modelar a interface de eletrólito de Si apenas com precisão, desde que a transferência de carga seja limitada pelo eletrodo [17]. Se a transferência de carga se tornar limitada pela reação ou limitada pela difusão, o elétrodo pode também estar sob acumulação ou inversão. O equivalente em estado sólido agora seria uma estrutura MIS (Metal-Isolador-Semicondutor), para o nosso trabalho foi considerado o Al como sendo o metal, o SiO_2 como o isolante e Si como semicondutor. No entanto, a característica I-V de uma interface real Si/eletrólito pode exibir características diferentes de qualquer dispositivo de estado sólido. [9]

Assim, a medida de corrente-potencial é utilizada para desenvolver as características estáticas e dinâmicas ideais das junções p-n. Partidas das características ideais devido à geração e recombinação na camada de depleção, onde a heterojunções dependem da geometria da amostra e condição de polarização. [17].

2.8.2 Espectroscopia de Impedância

Na década de 1880 foi proposto por Oliver Heaviside o conceito de impedância alguns anos após introdução de números complexos para análise de circuitos elétrico foi a representada por Arthur Kennelly Desde então, a técnica ganhou exposição e popularidade, impulsionada por uma série de avanços científicos no campo da eletroquímica,

melhorias no desempenho e disponibilidade de instrumentação e aumento da exposição a uma gama cada vez maior de aplicações práticas. [10] Já o desenvolvimento da teoria de dupla camada, que foi proposto por Frumkin e Grahame [11, 10] possibilitou o desenvolvimento de modelagem de circuitos equivalentes para as medidas de impedância. [11, 10]

A espectroscopia de impedância é caracterizada pela medida e análise de quatro funções Z que é conhecida como impedância, Y é chamada de admitância, M é intitulada de função modulo e ε é a permissividade dielétrica, onde temos que $Z = Y^{-1}$ e $\varepsilon = M^{-1}$. As quatro funções são dadas por duas componentes, uma componente da parte real e uma da parte imaginaria (ex: Z = Z' + jZ", onde j é um número complexo), esta funções estão correlacionadas, como mostra a Tabela 2, onde $\mu = j\omega C$. [11]

Tabela 2 – Relações entre as quatro funções básicas de imitância. Tabela retidada da referencia [11]

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	μ^{-1}M	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1}\varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu\varepsilon$
ε	M^{-1}	μ^{-1} Z^{-1}	μ^{-1} Y	ε

Temos diferentes tipos de circuitos equivalentes, para uma análise rápida, a Figura 16a) mostra um circuito RC em paralelo, onde a resistência é dada por R e a capacitância é dado por -1/jωC , para um circuito ideal, onde temos que $Z^* = Z' + jZ''$ é equivalente a este circuito, dada pela parte real, Equação 2.7 e pela parte imaginaria, Equação 2.8. [10]

$$Z'(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \tag{2.7}$$

$$Z''(\omega) = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \tag{2.8}$$

Ao plotar Z' por Z" obtemos o gráfico de Nyquist como é mostrado na Figura 16b) que tem como forma um semicírculo. Quando temos uma forma diferente, isso indica uma mudança na superfície da amostra, por exemplo, se tivermos eletrodos com superfície rugosa o semicírculo aparece com achatado [73]. Sua única desvantagem está associado à perda de informação sobre a capacitância em função da frequência, para contornar esta situação, podemos analisar o gráfico de Bode, representado pela Figura 16c). O gráfico de Bode mostra informações de frequência e revela um importante comportamento de baixa impedância observado em altas frequências. [11] A inclinação da transição entre assíntotas de baixa e alta frequência pode fornecer informações úteis sobre a natureza

da resposta de impedância se as constantes de tempo características estiverem bem separadas. A popularidade da representação de plotagem Bode é baseada em sua utilidade na análise de circuitos. As plotagens de ângulo de fase são sensíveis aos parâmetros do sistema e, portanto, fornecem um bom meio de comparar o modelo com os resultados experimentais.[74, 10]

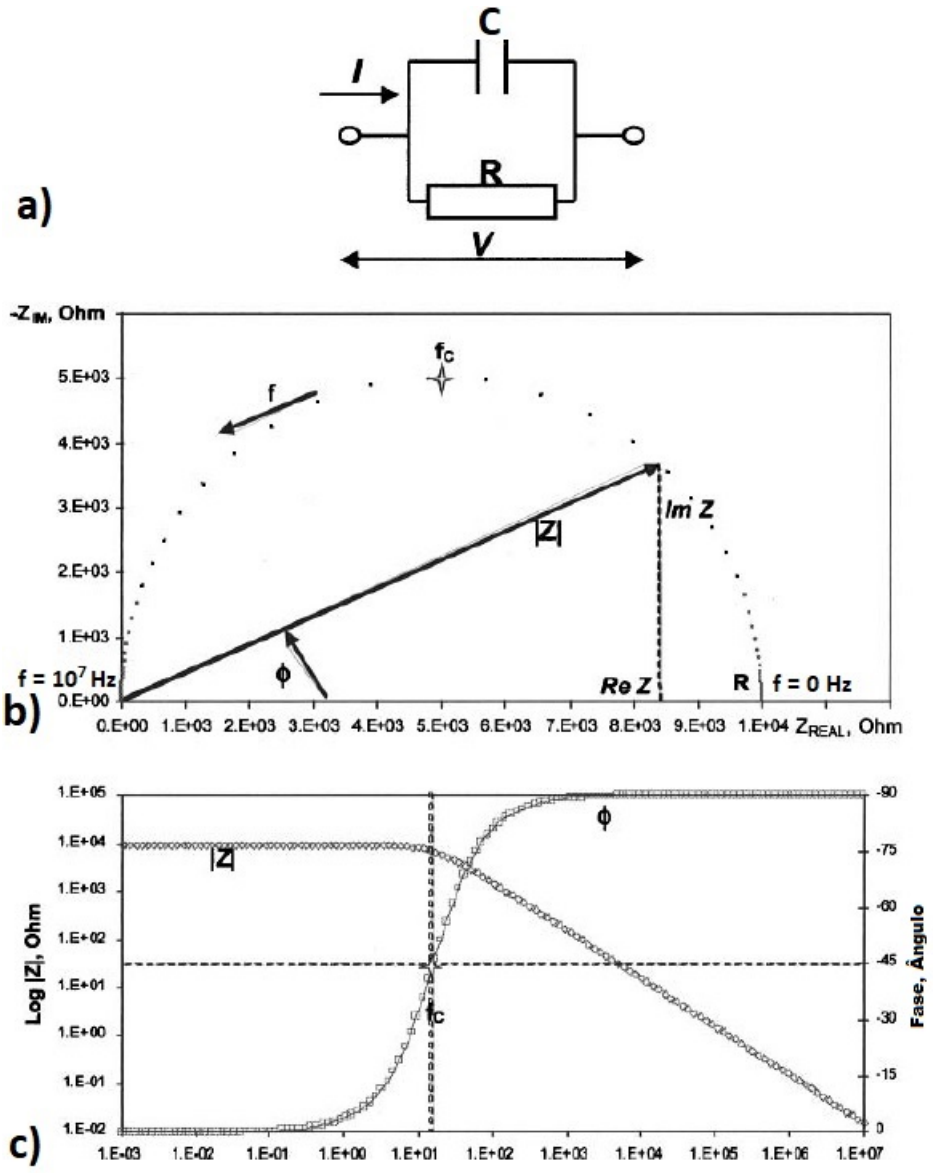

Figura 16 – a) Circuito equivalente em b) a curva de Nyquist e em c) Gráficos Bode com o vetor da impedância para o circuito RC. Adaptado da referência [10]

3 Procedimento Experimental

No avanço desta dissertação, para a fabricação das amostras de MPS/PANI com frações de Er, utilizou-se de variados materiais e equipamentos que possibilitaram todos os processos de formação e análise das amostras, eles são: silício cristalino tipo-p, com resistividades de 10 Ωcm, da Sigma-Aldrich, célula eletroquímica de compartimento simples, feita de teflon, etanol da NEON com 99,9 % P.A./ACS de pureza, dimetilformamida da NEON, ácido clorídrico da NEON com 37 % P.A./ACS, anilina da ASTM da ISOFAR 99 %, água deionizada, Potencióstato Metrohm Autolab controlado por meio do software NOVA 10.0, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da Carls Zeiss Modelo EVO MA15, Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) Modelo EVO MA15, Espectroscópio infravermelho FTIR (do inglês *Fourier transform infrared spectrocopy*) Spectrum 100 Perkin Elmer e o Espectroscopia de Raio-X (XDR) da Panalytical X'Pert Pro. A seguir será apresentado o procedimento de fabricação das amostras e como elas foram caracterizadas através dos equipamentos mencionados.

3.1 Preparação das amostras

Nesta sessão falaremos sobre o processo de fabricação das amostras, incluindo a limpeza do substrato, os equipamentos de proteção e fabricação das matrizes porosas, juntamente com suas configurações e as soluções utilizadas em cada processo.

3.1.1 Substratos

Ás amostras utilizadas são de Si cristalino, Figura 17, estas amostras têm orientção $\langle 100 \rangle$. Os poros tem tendência a se propagar na direção do sentido do fluxo da corrente elétrica que está sendo aplicada, perpendicular à superfície do MPS, com $\rho = 10$ Ωcm e área útil de 2,5 cm^2.

O Si cristalino foi limpo inicialmente segundo os processos conhecidos na microeletrônica a fim de remover impurezas orgânicas na superfície do mesmo, conhecido com limpeza RCA [75], logo após as amostras foram metalizadas na parte posterior com uma camada de 0,5μm de *Al* por meio de evaporação; esta técnica é necessária para que haja um contato ôhmico na amostra. A seguir, as amostras foram recozidas em ambiente inerte, com fluxo de gás nitrogênio/hidrogênio (N_2 + 10%H_2) à 500°C. Este processo foi realizado nos LSI (Laboratórios de Sistemas Integráveis) da USP (Universidade de São Paulo).

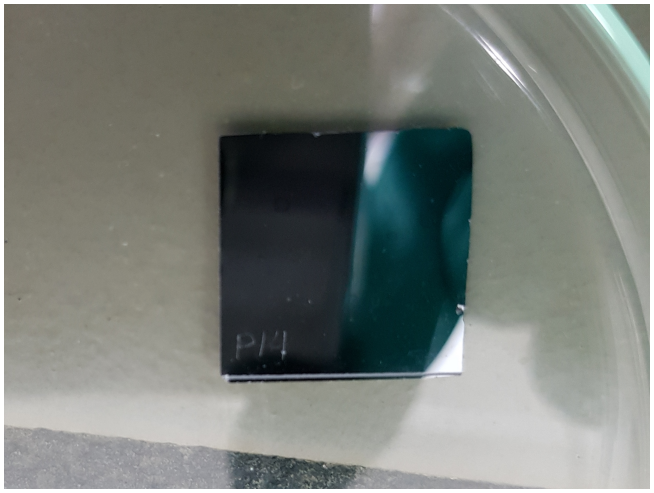

Figura 17 – Amostra de Silício cristalino utilizado

3.1.2 Célula Eletrolítica

A célula eletrolítica usada para esta pesquisa foi feita de teflon que foi colocada em um suporte de plástico feito de polipropileno, onde a quantidade mínima de liquido deve ser 130 ml. Assim, foi tomado o cuidado para que toda solução usada contivesse um valor maior que a quantidade mínima exigida. O contra-eletrodo usado foi uma placa de Pt com aproximadamente 4,0 cm^2 de área e como suporte e contato no eletrodo de trabalho (Si) foi usado um disco de cobre com aproximadamente 9,4 cm^2 de área. Em todo o processo tivemos cuidado para que os elementos das soluções não reagissem com os elementos utilizados da fabricação.

A Figura 18 nos mostra a célula que foi usada neste trabalho, com ela foi possível a obtenção do silício macroporoso e das deposições.

3.1.3 Soluções Eletrolíticas

Uma das soluções mais utilizado neste trabalho é o HF, que é usado na sua forma aquosa, sendo empregado para a corrosão eletroquímica, possibilitando assim a formação de poros no substrato de silício cristalino.

Podemos variar as concentrações de HF e/ou os solventes com o objetivo de controlar o processo para obter padrões porosos com a máxima reprodutividade. Com este proposito utilizamos os seguintes reagentes e soluções:

- Solução aquosa de HF e DMF (1:9) em volume;
- Solução aquosa de H_2SO_4 (1:5) em volume;
- Solução aquosa de anilina e HCl;
- Solução de etanoica de ($ErCl_3.6H_2O$).

Figura 18 – Celula eletrolítica de compartimento simples

Como sabemos muitos desses elementos são classificados como ácidos, assim foi tido um cuidado para que os elementos não fizessem reações químicas com as partes da célula eletrolítica. Cuidados no processo foram tomados, para que nenhum dessas soluções entrassem em contato com a pele, olhos e vias respiratórias. Sendo assim, durante todo o processo foi utilizado equipamentos de proteção como luvas, óculos de proteção e jalecos, e fazendo uso de capela com fluxo de ar para a preparação das soluções, como podemos ver na Figura 19.

Figura 19 – Equipamentos de proteção utilizados no laboratório

3.1.4 Potenciostato (Metrohm Autolab)

Para o processo eletroquímico, no qual foi feita a corrosão do Si na intenção de se obter o MPS, precisou-se de equipamentos que pudessem controlar a corrente no sistema

em função do tempo de ataque, assim foi usado um potencióstato (Metrohm Autolab), Figura 20. Para comandar tal equipamento fez-se uso do Software NOVA 10.0.

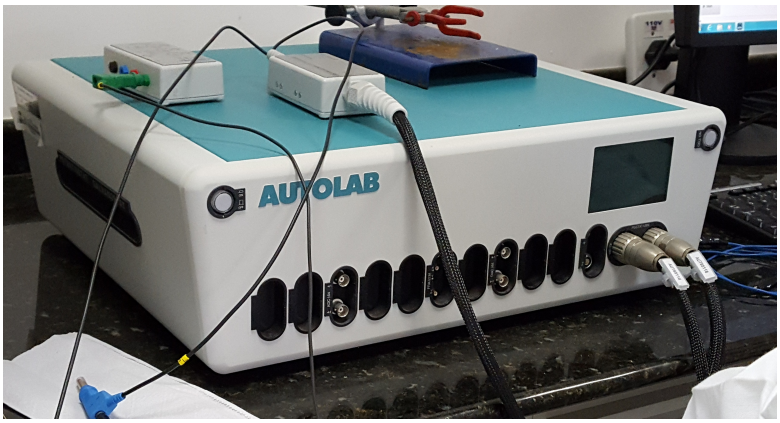

Figura 20 – Potenciostato (Metrohm Autolab) da Universidade Federal de Itajubá

3.1.5 Fabricação do Silício Macroporoso

Para descrever o processo de fabricação do MPS, será utilizada a Figura 21 como demonstração de como é feita a formação do MPS por um processo eletroquímico. Para isso, necessita-se de que haja um corrente em todo o sistema, deste modo são necessários dois eletrodos: o cátodo que tem a função de fornecer os elétrons para a solução (reação de redução) e o ânodo que remove os elétrons da solução (reação de oxidação), essas reações são de fundamental importância para que o processo eletroquímico ocorra.

Para que haja a formação do MPS, utilizou-se a solução aquosa de *HF* e *DMF* na proporção de (1:9) em volume, na configuração do *"Chrono Potentiometry"* foi aplicado uma densidade de corrente igual a 10 mA/cm^2 por um tempo de 5 minutos.

Após a formação dos poros, as amostras foram imersas em H_2O_{Di} durante aproximadamente 10 minutos para que fosse eliminado os resíduos de HF, em seguida, foi utilizado etanol para a remoção de moléculas de água no interior dos poros, o etanol ficou sobre a amostra durante 5 minutos aproximadamente.

3.1.6 Deposição da PANI

A deposição da PANI na amostra foi feita pelo metodo eletroquímico, utilizando a voltametria cíclica. Foi utilizada a mesma configuração da Figura 21. onde a solução foi composta por 0,5 mol de anilina dissolvida em 1 mol de HCl. Nesta experiência o contra-eletrodo utilizado foi Ag/AgCl. Foram empregadas 10 ciclos a uma taxa de varredura de 0.02 V/s em uma faixa de potencial de 0 a 1,5 V.

Após a deposição, as amostras foram retiradas do porta amostra e deixadas em um recipiente fechado para secar.

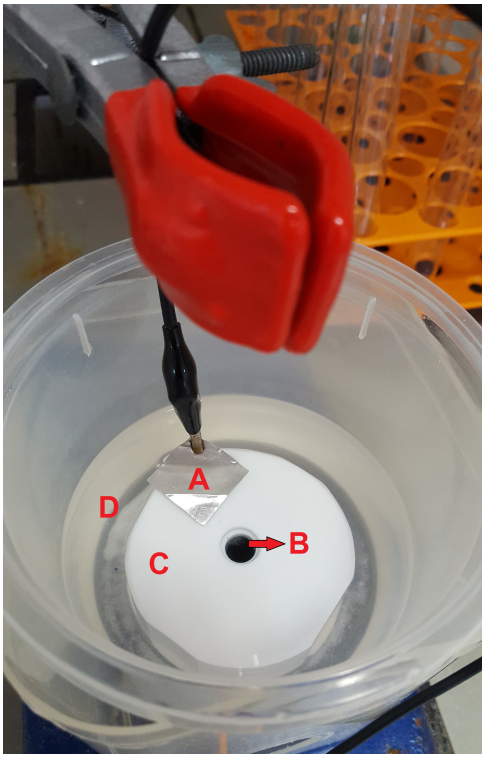

Figura 21 – Sistema eletroquímico para formação do MPS, onde: A é o contra-eletrodo de Pt, B é o eletrodo de trabalho (Silício), C é a celula eletrolítica e D é a solução.

3.1.7 Dopagem

Para a deposição da TR, foi utilizada novamente a mesma configuração da Figura 21. Para esta deposição, a solução utilizada foi de 150 ml de etanol com as respestivas frações de Er, que foram no valor de 5 mM e 15 mM. Foram empregadas 20 ciclos a uma taxa de 0.04 V/s em uma faixa de potencial (V) de -3 a 0 V.

A Tabela 3 apresenta o resumo da fabricação das amostras, contendo a corrente utilizada, I(mA/cm^2), tempo de corrosão e limpeza das amostras (min), a quantidade de ciclos utilizados na deposição da PANI e na dopagem com o Er.

3.2 Caracterizações

Nesta seção será apresentado um pouco sobre os equipamentos utilizados para caracterização das amostras fabricadas onde, serão classificados da sequinte maneira: Caracterização estrutural, onde serão apresentadas imagens de MEV e a composição da amostra por EDS, caracterização por DRX e RBS, caracterização óptica e a caracterização elétrica.

Tabela 3 – Resumo da fabrição das amostras

	Amostras	MPS/PANI	MPS/PANI:Er	MPS/PANI:Er
Fabricação	I(mA/cm^2)	10	10	10
	tempo (min)	5	5	5
	limpeza (min)	15	15	15
Deposição	Ciclos	10	10	10
	varredura (V/s)	0,02	0,02	0,02
	V (V)	0 a 1,5	0 a 1,5	0 a 1,5
Dopagem	Fração	0	5	15
	Ciclos	-	20	20
	varredura (V/s)	-	0,04	0,04
	V (V)	-	-3 a 0	-3 a 0

3.2.1 Caracterização estrutural

Para produzirmos imagens de alta resolução e ampliação, foi utilizado o equipamento MEV. Essas imagens foram obtidas pelo equimapento FEI Nova Nano-SEM 400 comdetector TLD-SE, Figura 22. Este equipamento também foi utilizado para caracterizar as amostras pela Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), focalizando um feixe de elétrons com cerca de 1 mm de diâmetro.

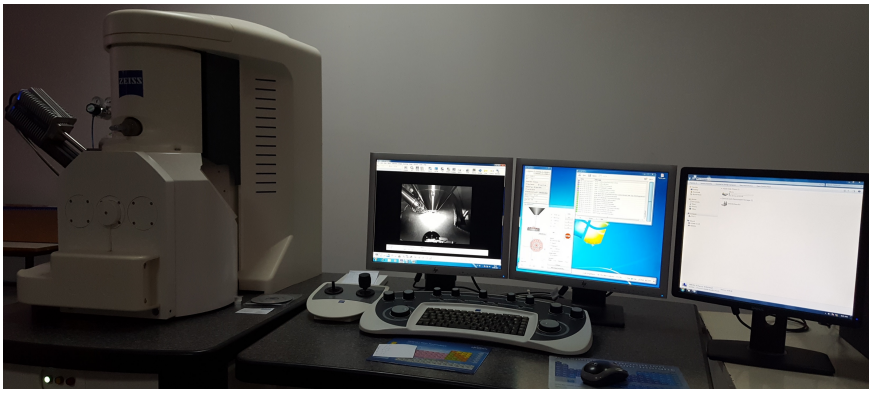

Figura 22 – Microscopio eletronico de Varedura (MEV) FEI Nova Nano-SEM 400 com detector TLD-SE da Universidade Federal de Itajubá

3.2.2 Caracterização por DRX e RBS

Para a caracterização de DRX, utilizou-se o equipamento Panalytical X'Pert Pro, Figura 23, que utiliza um feixe de comprimento de onda igual a 0,154 nm, fornecido por um *Analytical Expert Diffractometer* (DRX - X'Expert PRO) usando radiação Cu Kα com $\lambda = 1{,}505$ Å, a 40 kV e com corrente de 40 mA. O intervalo 2θ usado foi entre 10-65°, com um tamanho de passo de 2°/min.

Figura 23 – Difratômetro de Raios X da Universidade Federal de Itajubá

A análise de Espectroscopia de Espalhamento Rutherford (RBS), Figura 38, tem uma câmara de espalhamento, com 43 cm de diâmetro interno e 15 cm, que utiliza como partículas interativas o He^{+} acelerado com energia de 2 MeV, as medida utilizadas foram do detector M que contém Bias de 70 V, com um ganho de 6, ângulo de detecção de 17π, um ângulo sólido de 1,042 msr, com um intervalo de 3,247 keV/canal e um Offset de 81,3 keV. Essas medidas foram feitas no LAMFI (Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos) do IFUSP (Instituto de Física da Universidade de São Paulo).

Figura 24 – Equipamento RBS da Universidade de São Paulo

3.2.3 Caracterização óptica

As caracterizações ópticas foram feitas pelo método de espectrometria de infravermelho (FTIR) a fim de determinar a presença do polímero e da TR dentro da estrutura porosa, essas medidas foram feitas no Laboratório de Central de Análise da UNIFEI. O

equipamento utilizado para tais medidas foi o Spectrum 100 Perkin Elmer como pode ser visto na Figura 25.

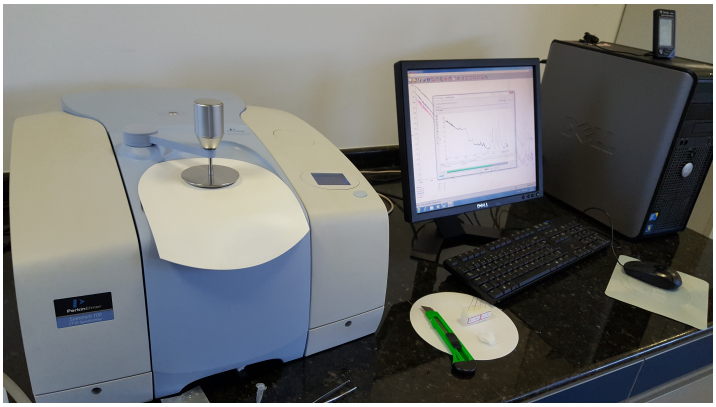

Figura 25 – Equipamento para medida de Espectroscopia no infravermelho de refletância total atenuada (ATR-FTIR) da Spectrum 100 Perkin Elmer da Universidade Federal de Itajubá

Já para a caracterização de espectroscopia Raman foi usando um laser verde ($\lambda = 530$ nm) através de uma ampliação de 50 vezes que coleta o sinal Raman. Foi utilizado o equipamento do LME (Laboratório de Microeletrônica) da USP para medida de Espectroscopia Raman.

3.2.4 Caracterização elétrica

Para a medida de I-V foi utilizada uma fonte Keithley da série 2400, (Figura 26a), que tem uma faixa ampla de 250 V a 100 nV e pulso de 10,5 A a 1 pA. Para a medidas das amostra foi utilizada uma faixa de -5 a 5 V com um passo de 0,1 V e os dados foram coletados através de um programa feito em LabView. A medida foi feita na heteroestrutura da amostra em solução de etanol na configuração está apresentada na Figura 26b.

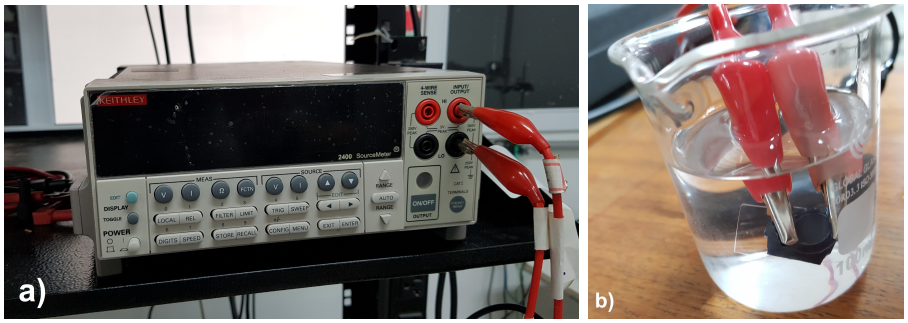

Figura 26 – a) Fonte Keithley da série 2400 para medida de I-V da Universidade Federal de Itajubá e b) configuração para a medida

Para a caracterização de impedância o equipamento utilizado foi o equipamento *Alpha-A High Performance Modular Measurement System*, Figura 27, a frequência utilizada foi na faixa de 10^{-1} a 10^{7} Hz, com um fator de 1,2 e utilizando a configuração de

dois fios, os dados gerados foram obtidos pelo programa WinDETA V5.85 e essa medida foi feita em solução de etanol como mostrado na Figura 26b.

Figura 27 – Equipamento *Alpha-A High Performance Modular Measurement System* para medida de Impedância da Universidade Federal de Itajubá

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo vamos abordar os resultados e serão apresentadas as discussões em relação as amostras fabricadas e caracterizadas pelos procedimentos experimentais apresentados Capítulo 3.

4.1 Caracterização estrutural

A Figura 28 apresenta a caracterização estrutural da camada de SP, que de acordo com o diâmetro é classificado como macroporo. [23] Na imagem é possível verificar que os poros se formam aleatoriamente ao longo de toda a extensão da superfície da amostra. De acordo com a Figura 29, obtida com ajuda do *software IMAGEJ*, os poros formados têm diâmetro efetivo, que corresponde a distribuição da área do mesmo, assim para cada área (que é cosiderada um circulo) é calculado o diâmetro, variando entre 0,25 e 1,20 μm, com predominância daqueles com diâmetro efetivo de cerca de 0,36 μm. Além disso, no histograma da Figura 29 é possível verificar um segundo pico com um número abundante de poros de diâmetro 0,78 μm. A fim de obter a variância dos picos, foi realizado um ajuste de dois picos gaussianos que apresentaram desvio padrão de 0,16 e 0,12 μm, respectivamente.

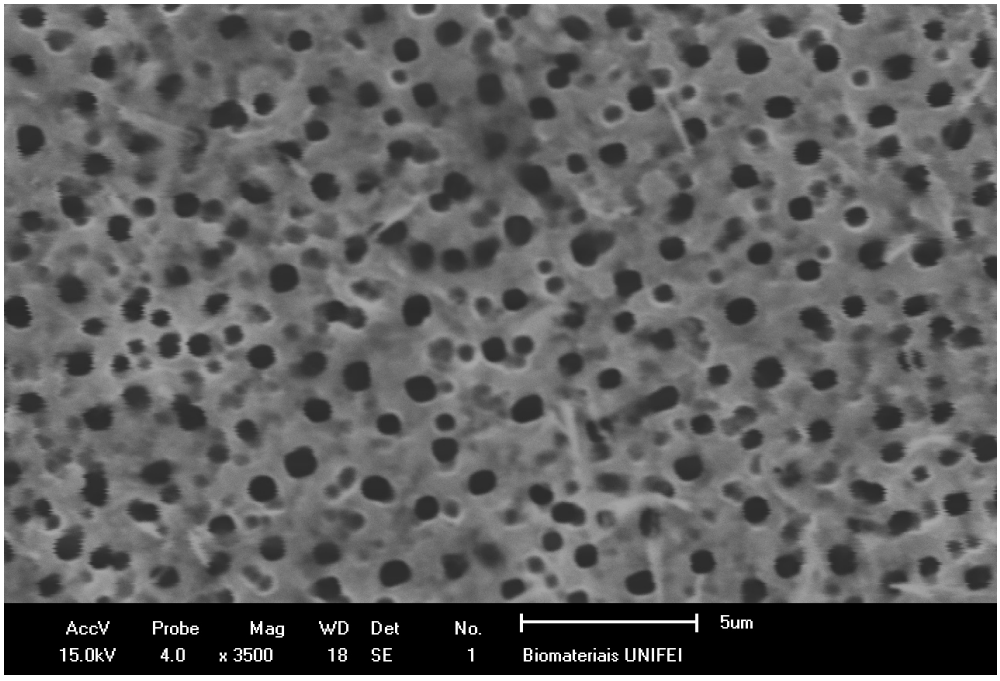

Figura 28 – Micrografia da amostra MPS

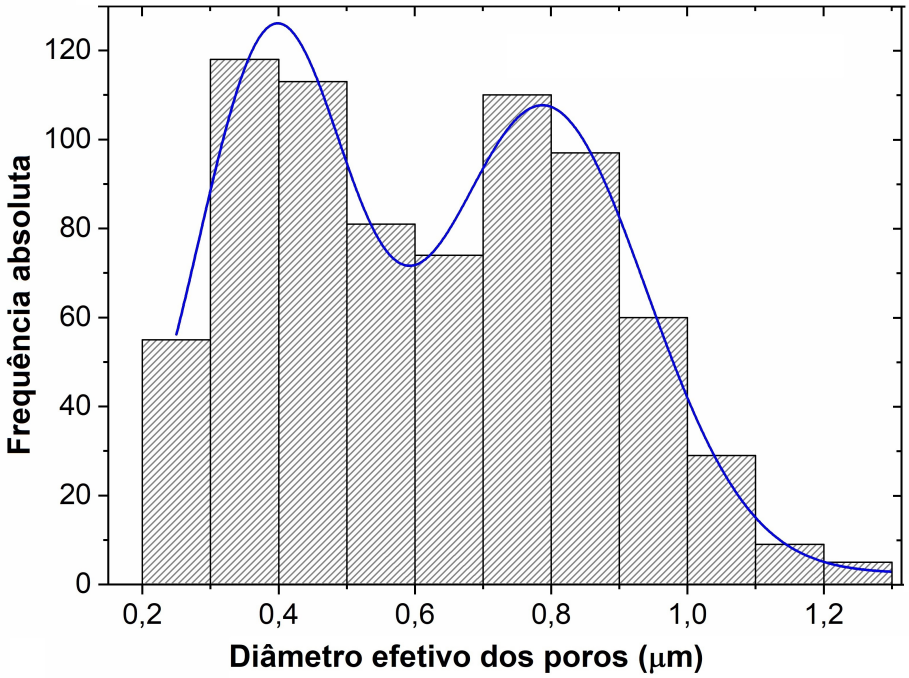

Figura 29 – Histograma com a distribuição dos diâmetros dos poros da Micrografia da mostra MPS. Verifica-se a presença de dois picos evidentes, sendo o primeiro de poros com diâmetro 0,36 μm e segundo com diâmetro de 0,78 μm.

A Figura 30 apresenta a micrografia da amostra de MPS/PANI. A imagem foi feita com 1000X de ampliação, temos a deposição de PANI e a formação de poros distribuídos aleatoriamente ao longo de toda a região anodizada. Podemos verificar que a camada PANI está relativamente espessa. Com isso, ocorreu a ocultação parcial dos poros durante a deposição.

Para caracterizar os poros no MPS ao longo da seção transversal, a amostra de MPS/PANI foi clivada. A Figura 31 apresenta a micrografia ao longo da seção transversal com um aumento de 10.000X. Na Figura 31 é possível observar que os poros têm um comprimento uniforme, e segue os resultado obtidos na literatura [40, 50, 76]. Verificou-se que a espessura média da camada MPS possui cerca de 15 μm e, a partir dessa informação, a porosidade média dessas amostras foi estimada em torno de 37,5%. Além disso, estimou-se que a distância entre os poros varia entre 0,25 e 1,65 μm, prevalecendo aqueles com cerca de 0,74 μm. A camada de PANI provocou uma redução média no diâmetro dos poros em cerca de 0,15 a 0,20 μm.

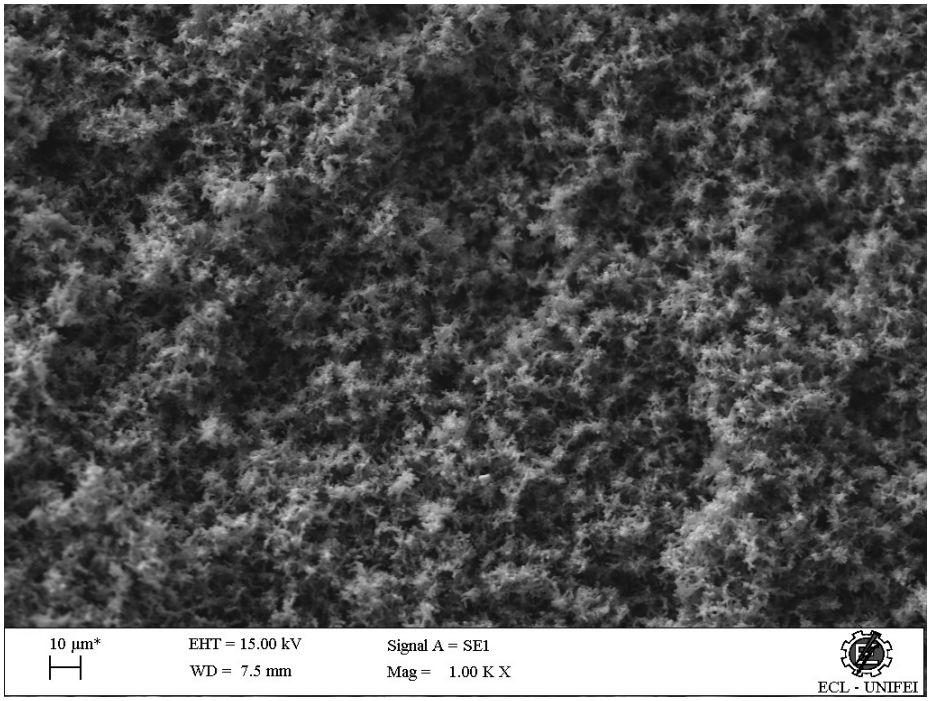

Figura 30 – Micrografia em MEV da amostra MPS/PANI. Nela podemos verificar que a camada de PANI é relativamente espessa, o que provoca a ocultação parcial dos poros do MPS.

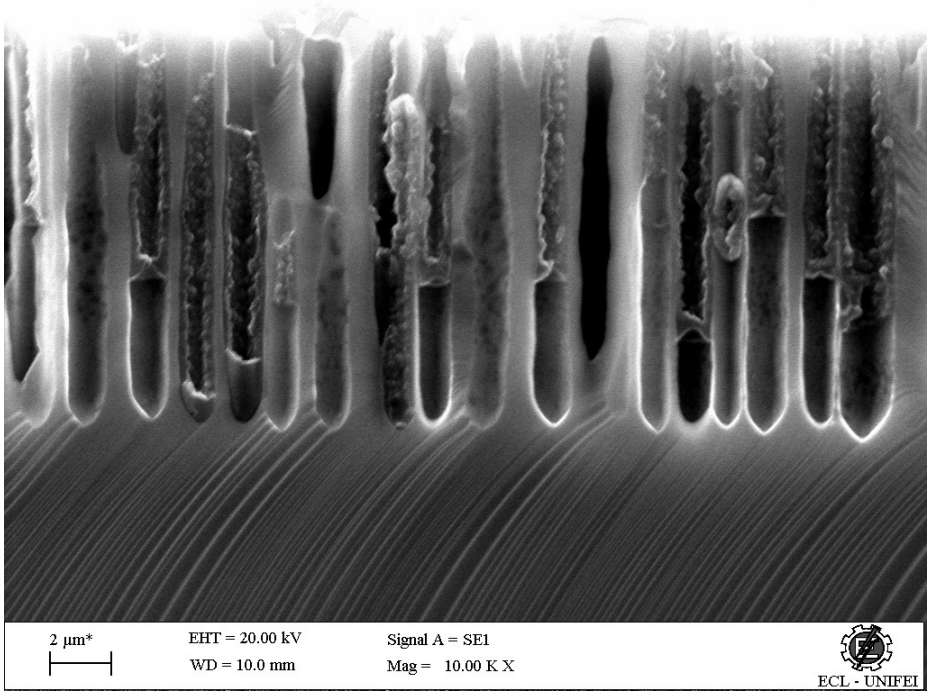

Figura 31 – Micrografia da sessão transversal da amostra MPS/PANI. Nela foi verificado que a camada MPS possui cerca de 15 μm.

Nas Figuras 32 e 33 são apresentadas as micrografias, com uma ampliação de 10.000X, das amostras de MPS com PANI dopada com 5 mM e 15 mM de Er, respectivamente. Após o revestimento dos poros com PANI, os diâmetros dos poros diminuíram

de 0,20 a 0,35 μm, ou seja, os diâmetros variaram na faixa de 0,1 a 1,0 μm, devido à deposição de PANI, formando uma estrutura tubular que cobre as paredes dos poros, como é visto nas Figuras 32 e 33. Após a dopagem com Er, nenhuma alteração estrutural significativa foi observada em relação a amostra de MPS/PANI.

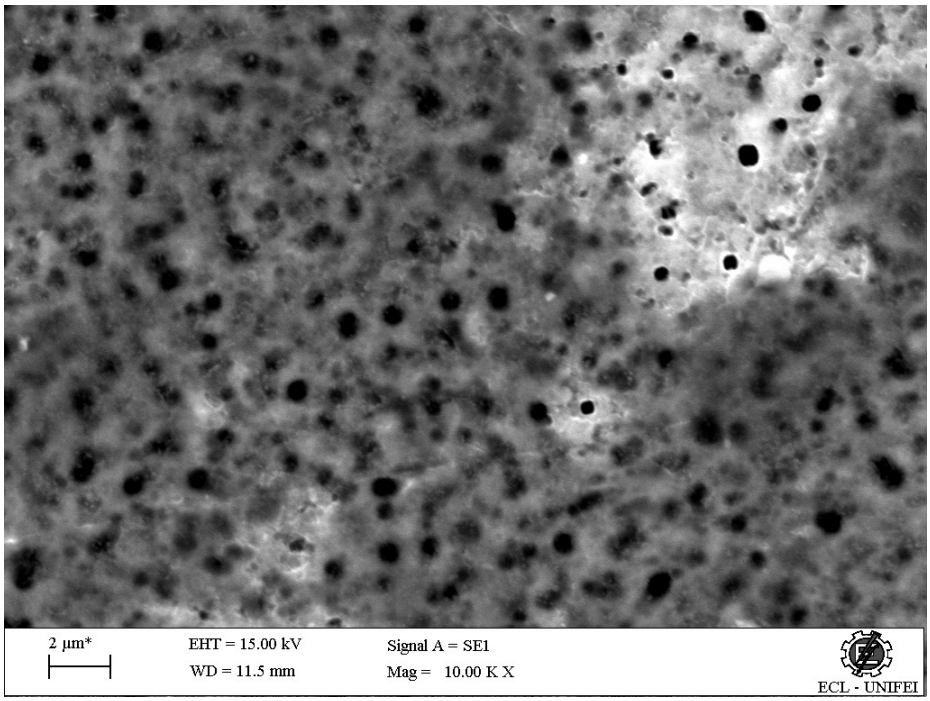

Figura 32 – Micrografia em MEV da amostra MPS/PANI:Er 5 mM

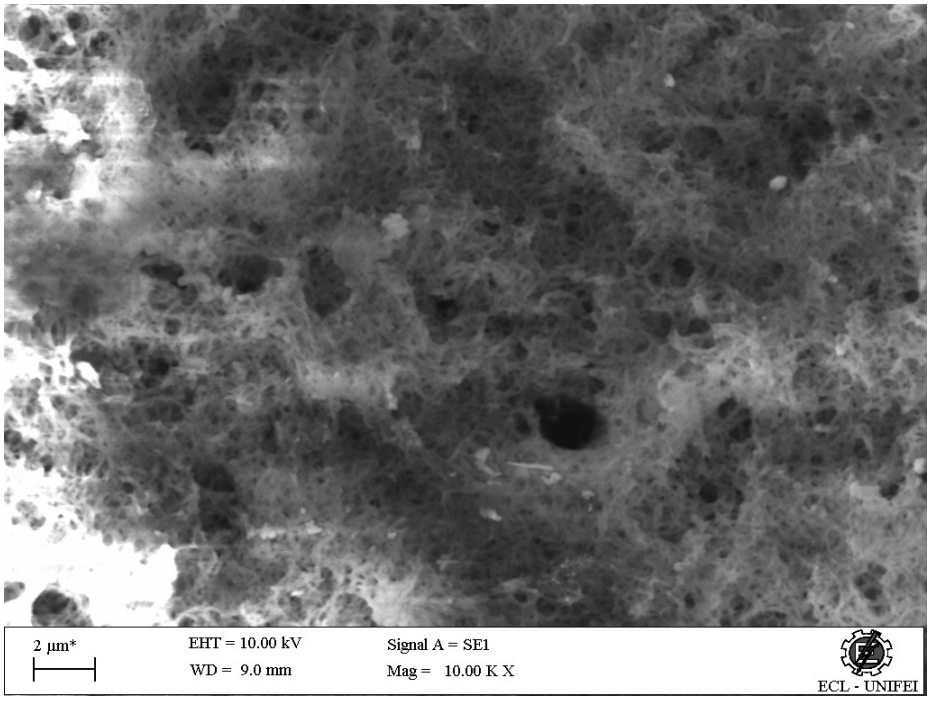

Figura 33 – Micrografia em MEV da amostra MPS/PANI:Er 15 mM

Durante a preparação das amostras, todos os parâmetros foram controlados como apresentado na Tabela 3, para que todas as amostras apresentassem a mesma formação.

Porém foram observadas pequenas diferenças, essa diferença se dá pela oxidação das amostras. A oxidação é um efeito natural, que ocorre devido a interação dos poros com o oxigênio. Como as camadas de MPS são extremamente reativas com este elemento, como discutido no Capítulo 2.2.2, a oxidação acontece, podendo ter ocorrido no momento após a corrosão (tempo de limpeza da amostra) ou no momento da passivação. Para evitar o efeito da oxidação seria necessário trabalhar com as amostras em um local com uma atmosfera inerte.

4.2 Caracterização via EDS

Para verificar a composição química das amostras foi realizada a caracterização via EDS. Na Figura 34 é apresentada a EDS da amostra de MPS/PANI, na composição desta amostra foi constatado a presença de Si, carbono, C e oxigênio, O. A partir da Tabela 4 pode-se verificar uma pequena porcentagem de Si, isso corrobora com a os resultados apresentados nas micrografias apresentadas nas Figuras 31 a 33 as quais indicam que as camadas de PANI se tornaram espessas. A presença do C e O são de alta ocorrência, pois são elementos encontrados na solução de PANI e também no ambiente.

Apesar da Figura 34 mostrar a presença do Er, isso não é verdade. Na verdade ele aparece pois foi selecionado como elemento da amostra durante a caracterização no EDS. Porém, como pode ser verificado na Tabela 4 a fração de Er é inferior a incerteza do equipamento. Já os picos não identificados em 2.3 e 2.6 keV são conhecidos na literatura como sendo do elemento Cu e são provenientes do porta amostra.

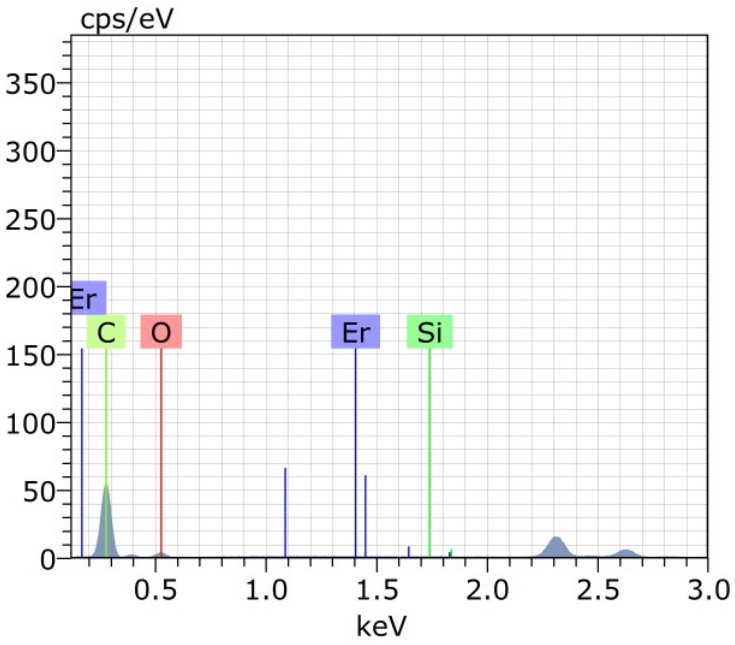

Figura 34 – EDS utilizado para a caracterização química dos elementos presentes na amostra MPS/PANI. As concentrações de cada elemento é apresentada na Tabela 4

Tabela 4 – Composição química da amostra MPS/PANI. Dados obtidos da amostra

Elmento	Número Atômico	Conc. normalizada (%)	Conc. Atômica (%)	Erro (%)
C	6	84.01	88.17	9.58
O	8	14.68	11.57	2.24
Si	14	0.45	0.20	0.06

Na Figura 35 é apresentado o EDS da amostra MPS/PANI:Er 5 mM. Nessa amostra foi constatada a presença de Si, C, O e Er, a partir da Tabela 5 pode-se verificar que a presença do Si é inferior ao apresentado no EDS da amostra MPS/PANI (Figura 34). Isso ocorre devido a espessura da camada de PANI ser maior. A presença dos elementos C e O são ainda de alta ocorrência, pois são elementos encontrados na solução de PANI e no ambiente. Como pode ser verificado na Figura 35 e na 5 o Er está presente na amostra em quantidades superiores a incerteza do equipamento. Nessa amostra foi depositada uma quantidade 5 mM de Er levando à conclusão de que a deposição ocorreu com sucesso.

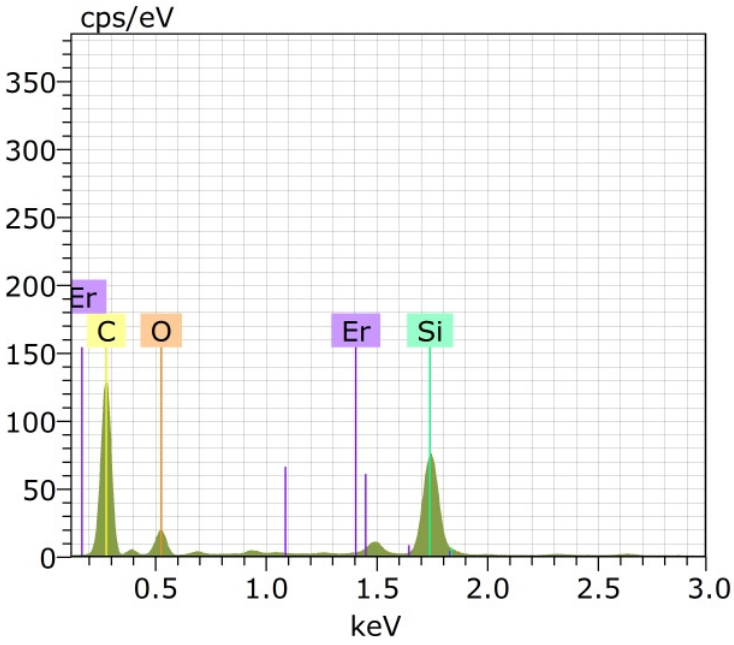

Figura 35 – EDS utilizado para a caracterização química dos elementos presentes na amostra MPS/PANI:Er 5 mM. As concentrações de cada elemento é apresentada na Tabela 5

Tabela 5 – Composição química da amostra MPS/PANI:Er 5 mM. Dados obtidos da amostra

Elemento	Número Atômico	Conc. normalizada (%)	Conc. Atômica (%)	Erro (%)
C	6	64.47	78.09	7.51
O	8	11.22	10.20	1.48
Si	14	22.25	11.53	0.99
Er	68	2.06	0.18	0.13

Para a amostra de MPS/PANI:Er 15 mM, foi constatado a presença de Si, C, O e Er, a partir da Tabela 6 podemos ver que a presença do Si, está ligeiramente parecida com a Figura 35, em pequena quantidade, esta diferença na proporção de Si, se dá pelo fato de que, em cada amostra é feito o EDS em diferentes regiões, assim podemos ver que a deposição da PANI nas amostras não foi igual, como o esperado, ou seja, uma deposição homogênea. A presença dos elementos C e O são ainda de alta ocorrência, pois são elementos encontrados na solução de PANI e no ambiente.

A fração de Er pode ser verificada na Figura 36 e na Tabela 6, em um quantidade superior a encontrada na Amostra MPS/PANI:Er 15 mM. Essa amostra foi dopada com solução contendo uma quantidade 15 mM de Er. Este resultado mostra que uma aumento na concentração de Er durante o processo de dopagem acarretou num aumento da porcentagem de Er na amostra.

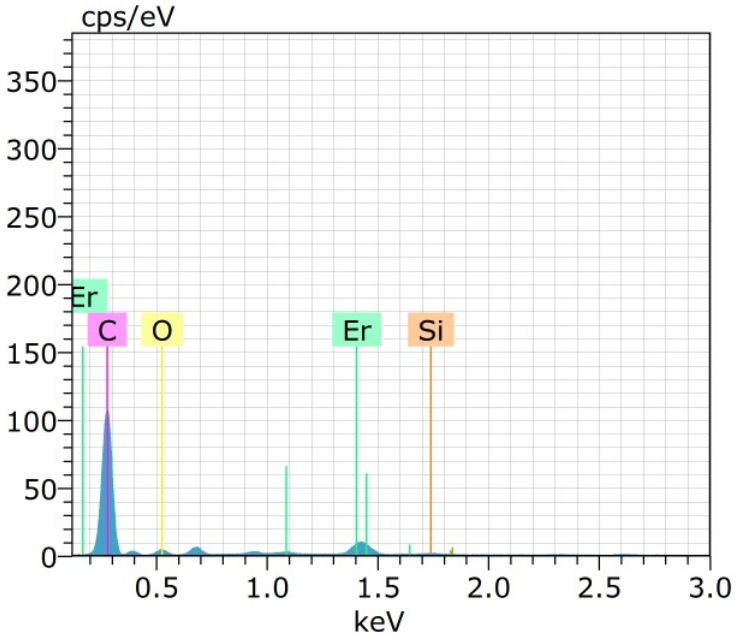

Figura 36 – EDS utilizado para a caracterização química dos elementos presentes na amostra MPS/PANI:Er 15 mM. As concentrações de cada elemento é apresentada na Tabela 6

Tabela 6 – Composição química da amostra MPS/PANI:Er 15 mMr. Dados obtidos da amostra

Elmento	Número Atômico	Conc. normalizada (%)	Conc. Atômica (%)	Erro (%)
C	6	71.51	92.13	3.44
O	8	5.28	5.11	0.36
Si	14	1.33	0.73	0.05
Er	68	21.88	2.02	0.49

4.3 Caracterização por DRX e RBS

Na Figura 37 são mostrados os espectros de DRX das amostras de MPS/PANI não dopados e dopados com 5 e 15 mM de Er. É bem conhecido na literatura que os picos em $2\theta = 32.80°$ e $61.70°$ são picos que correspondem ao MPS, assim como o pico largo em torno do ponto $2\theta = 42°$. É possível verificar no espectro de DRX da amostra MPS/PANI que os picos mais característicos da PANI estão dentro de $2\theta = 14{,}27°$, $20{,}80°$, $25{,}30°$ e $28{,}72°$ correspondendo ao estado esmeralda [77, 78]. Para as amostras dopadas com Er os picos em torno de $2\theta = 20{,}80°$ e $25{,}30°$ estão ausentes.

Em relação ao pico em $2\theta = 28{,}75°$, o alargamento e achatamento desse pico em relação ao observado na amostra de MPS/PANI segue o mesmo comportamento observado por Bosca et. [79], alocado durante sua investigação de vidro de bismuto-chumbo-prata dopados com Er, ou seja, a presença do Er tende a diminuir a cristalinidade da PANI na medida em que a concentração de Er cresce, formando um halo amorfo devido à presença de alguns cristais fases, no picos de $28{,}75°$ e $42°$. Esse fato também pode estar associado com a ausência dos picos de $20{,}80°$ e $25{,}30°$ nessas amostras. Além disso, o efeito da inclusão de Er sobre a PANI muda o pico de $14{,}17°$ para $14{,}40°$.

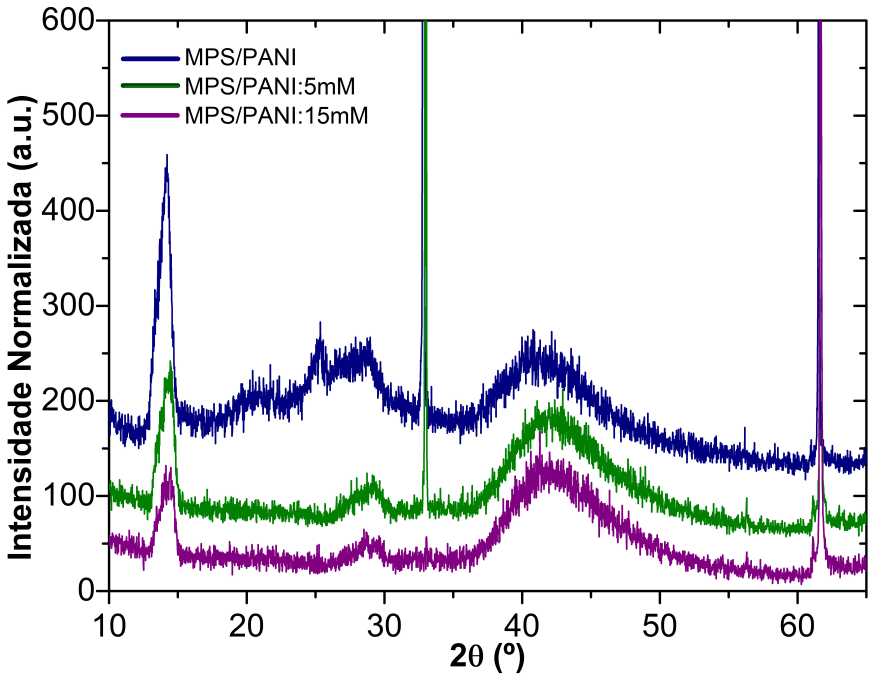

Figura 37 – Curva referente ao DRX das amostras de MPS/Pani, MPS/Pani:Er 5 mM e MPS/Pani:Er 15 mM

Os espectros de RBS das amostras de MPS/PANI, MPS/PANI:Er 5 mM e 15 mM são mostrados na Figura 38. Eles foram ajustados pelo *software SIMNRA 7.01* [80]. As curvas foram obtidas utilizando a abordagem de multicamadas, onde foram encontrado entre 9 e 13 camadas, isso condiz com a amostra pois foram feitos 10 ciclos de deposição de PANI e temos também a camada de SiO_2. A Tabela 7 apresenta os parâmetros obtidos

nos ajustes. O Si da superfície corresponde ao canal 350, porém na curva MPS/PANI nos mostra que a camada PANI é espessa e é formada por várias camadas, como foi visto na Figura 30, o que é evidente quando verificamos a ausência do pico próximo a 350.

Para as curvas de MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM, é possível dizer que a deposição de Er no filme PANI foi bem-sucedida, devido a presença de um pico no canal 590. Além disso, a presença do Er é superficial, isso devido à presença de um pico único no canal em torno de 590. A dispersão do sinal de Er abaixo de 590 revela sua difusão no interior do PANI, razão pela qual foi necessário empregar o método de abordagem de multicamada para o ajuste. Essa abordagem de multicamadas permite calcular a concentração de Er existente dentro das amostras, onde temos que para a amostra de MPS/PANI:Er 5 mM a concentração de $15{,}27.10^{15}$ átomos/cm^2, enquanto que para a amostra de MPS/PANI:Er 15 mM a concentração chega a ser quase seis vezes maior, totalizando $88{,}94.10^{15}$ átomos/cm^2, confirmando o que foi visto na análise de EDS dessas amostras (Tabela 5 e 6). Além do Er, a presença de C e Nitrogênio, N, é vista nas três amostras, pois são elementos que compõe a PANI [59], onde a presença de O indica a formação de SiO_2 durante a deposição da PANI, que também aparece na analise FTIR, Figura 43.

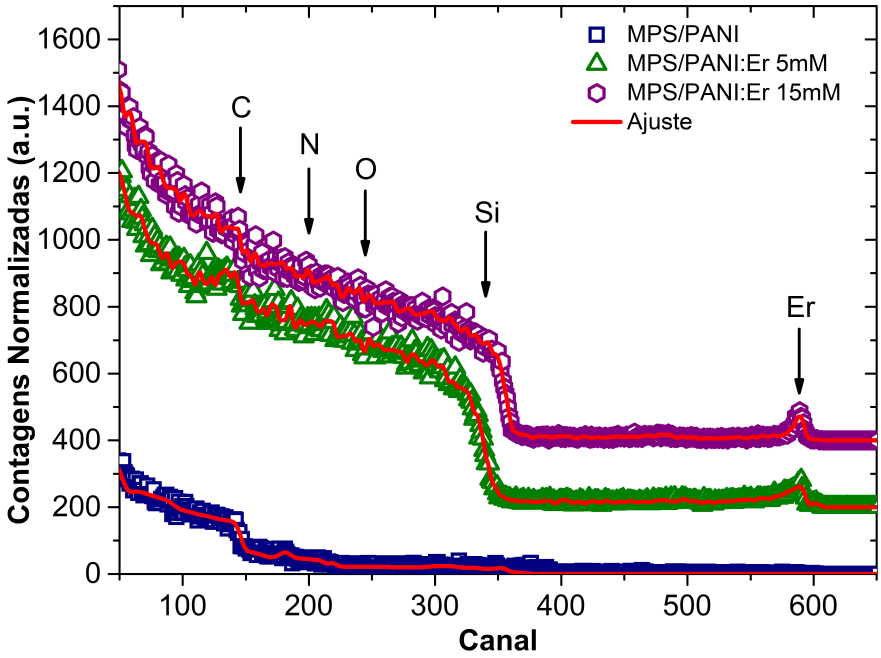

Figura 38 – Curva referente ao RBS das amostras de MPS/PANI, MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM. Os símbolos referentes a cada amostra são apresentados na legenda da figura.

Tabela 7 – Concentração dos elementos químicos (10^{15} atoms/cm^2) retirados do Software Simnra.

Camada	C	N	O	Si	Er
MPS/PANI	9.256,27	4.726,54	6.648,35	211,40	-
MPS/PANI:Er 5 mM	426,07	490,13	1.920,45	18.416,05	15,27
MPS/PANI:Er 15 mM	1.991,89	1.599,40	1.191,03	19.832,64	88,94

4.4 Caracterização óptica

A caracterização das propriedades ópticas das amostras foram feitas por meio de três técnicas: UV-Vis, de ART-FTIR e Raman. A seguir são apresentados os resultados e as discussões sobre cada caracterização.

4.4.1 Refletância na região de UV-VIS

A Figura 39 mostra os espectros de refletância difusa da PANI sintetizado na folha de Pt (curva amarela), do Si cristalino usado como substrato (curva cinza), do MPS (curva preta), do MPS/PANI (curva azul), do MPS/PANI:Er 5 mM (curva verde) e do MPS/PANI:Er 15 mM (curva roxa). No caso do MPS, a intensidade da refletância é basicamente devida à contribuição das regiões de Si entre os poros, com dimensões variando de 0,25 e 1,65 μm, e tende a ser menor, desaparecendo completamente acima de 630 nm de comprimento de onda devido à absorção de luz pelos poros. Resultados semelhantes foram encontrados por Venkatesan et al [81] para estruturas mesoporosas. Após a deposição do PANI, a intensidade da refletância é aumentada na banda UV-VIS devido à contribuição do PANI e também evidencia a contribuição do silício a cerca de 830 nm. Como a refletância é fortemente dependente do índice de refração do meio incidente e do filme de revestimento [82], a melhoria da refletância após a inclusão de Er indica uma alteração nas propriedades ópticas e elétricas da PANI. O gap óptico (Eg_{op}) dessas amostras foram calculados a partir do gráfico de Tauc dos espectros de refletância por meio do método KM (Kubelka-Munk), para o qual a função KM de um filme espesso pode ser escrita como a Equação 4.1 [12]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{B(h\nu - Eg_{op})^n}{h\nu}, \tag{4.1}$$

em que n descreve o tipo de transição eletrônica entre níveis energéticos, assim teremos n = 1/2 para uma transição direta permitida, n = 2 para uma transição indireta, enquanto n = 3 e n = 3/2 descreve as transições indiretas e diretas para uma banda proibida.

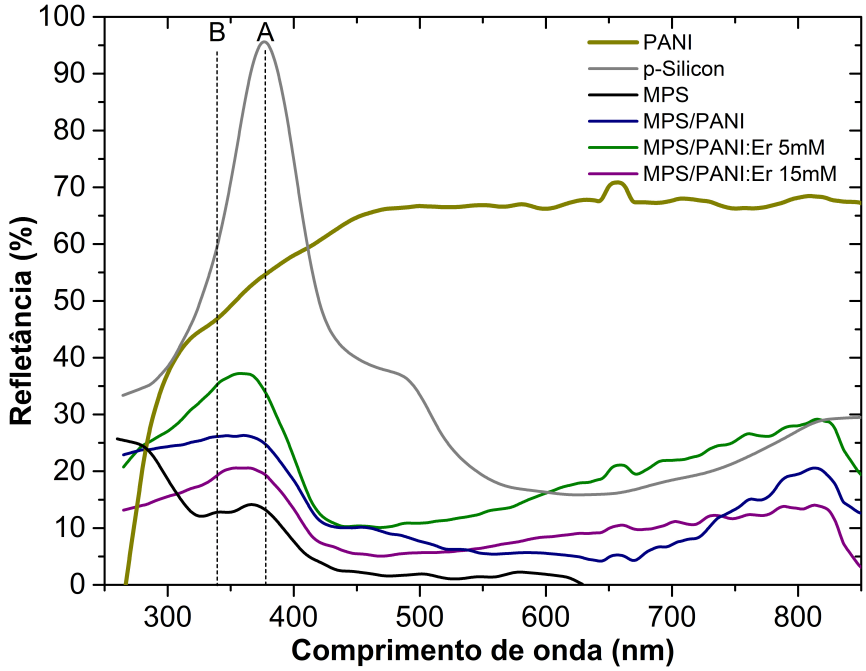

Figura 39 – Curva de refletância difusa das amostras de PANI, de Si cristalino, de MPS, de MPS/PANI, de MPS/PANI:Er 5 mM e de MPS/PANI:Er 15 mM.

A Figura 40 mostra o gráfico Tauc $(F.h\nu)^2$ - $h\nu$ (n = 0,5) no qual os diferentes picos localizados na região visível (2,2 - 2,8 eV) são indicados como A, B, C, D e E, e sugerem a formação de microporos na parede dos macroporos [83], pois esses picos estão localizados na faixa de emissão de luminescência dos microporos [84, 85], tornando o MPS luminescente [86]. No caso da amostra de MPS/PANI, também são observados picos adicionais em 1,85 e 1,93 eV, rotulados como A* e B*, e foram associados ao efeito de PANI no MPS. Após a dopagem com Er, esses picos na faixa de emissão de luminescência permanecem ainda evidentes, enquanto os picos A a E são levemente deslocados ($\approx$ 0,03 eV) para a região de alta energia. A partir da Figura 40, o Eg_{op} da PANI foi calculado em $(F^*h\nu)^2 = 0$ (veja as linhas tracejadas correspondentes na Figura 41) e rotulado como Eg_1 e Eg_2 na Tabela 8 e o efeito de Er pode ser observado na variação da inclinação na região de 3,5 a 4,7 eV, a partir da qual foi estimada uma alteração nas propriedades da PANI (Tabela 8). O valor maior de Eg_1 e Eg_2 pode explicar a quantidade de O vista no RBS e EDS, pois se correlaciona com a maior quantidade de SiO_2 em MPS/PANI:Er. Portanto, muda o Eg para valores altos, como previsto em [87]. Sobre a estrutura do MPS, sabe-se que o SP mantém seu tipo de transição indireta, mas seu valor muda com a porosidade e o tamanho do cristalito [88]. No caso do MPS, devido ao seu maior tamanho entre os poros, o valor de Eg permanece igual ao medido para amostras cristalinas planas (por exemplo, 1,12 eV a 300 K).

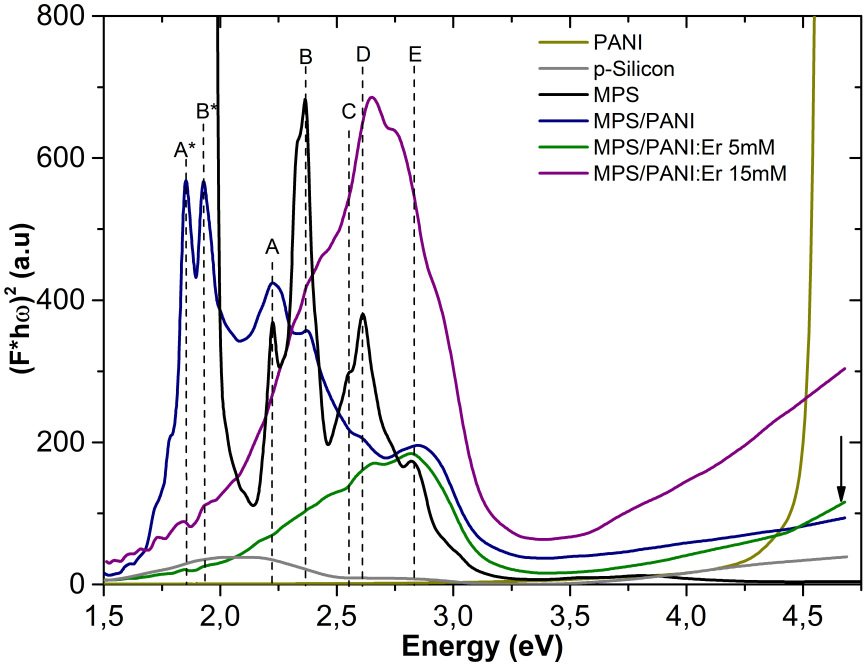

Figura 40 – Gráfico de Tauc para transições diretas

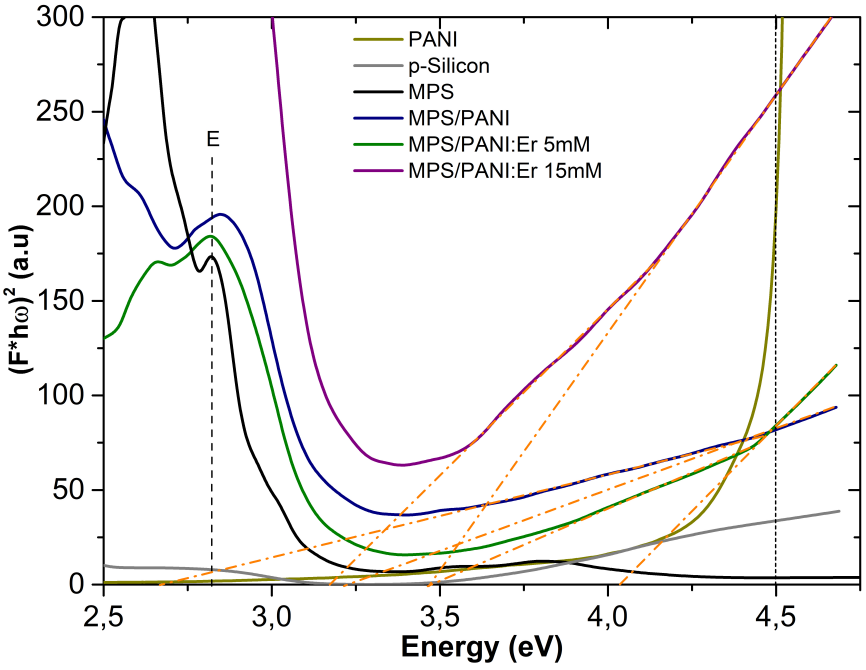

Figura 41 – Zoom do gráfico de Tauc para transições diretas apresentado na Figura 40

Alterações em Eg foi causada pela presença da PANI e Er e foram obtidas na região de baixas energias, conforme indicado no gráfico de Tauc para n = 2 através de linhas tracejadas em $(F^*h\nu)^{1/2} = 0$ (Figura 42) e foram rotuladas como Egi_1 para transição de banda para banda e Egi_2 para transição do nível de impureza. Os valores da energias estão resumidos na Tabela 8. Assim, a Figura 42 mostra que a contribuição da PANI, picos A* e B*, desapareceu parcialmente pela presença de Er dentro da PANI, mas as evidências

deles ainda estão na mesma posição e destacado por linhas tracejadas verticais.

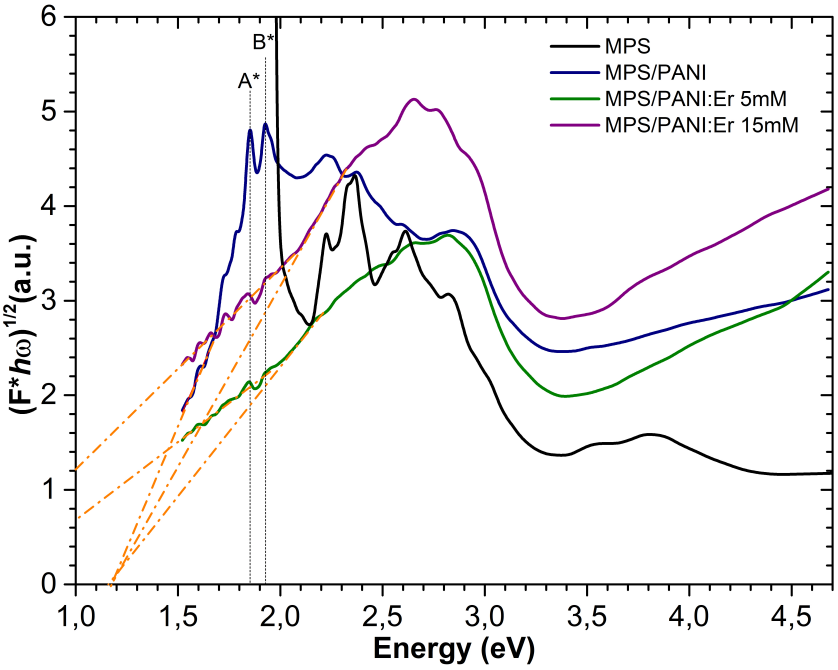

Figura 42 – Gráfico de Tauc para transições indiretas

Tabela 8 – Valores energéticos correspondentes às estruturas baseadas no MPS da transição direta e indireta usando o método Kubelka-Munk [12]

	Transição direta		Transição indireta	
Amostras	Eg_1 (eV)	Eg_2 (eV)	Egi_1 (eV)	Egi_2 (eV)
PANI	3,06	4,55	–	–
MPS/PANI	2,68	3,35	1,15	–
MPS/PANI:Er 5 mM	3,44	4,03	1,12	0,60
MPS/PANI:Er 15 mM	3,16	3,48	1,13	0,43

4.4.2 Caracterização óptica vía ATR-FTIR e Raman

A Figura 43 é possível ver as curvas do ATR-FTIR, que apontam que esses elementos formam grupos funcionais de C-H, C-N e SiO_2. De fato, de acordo com a literatura [89, 90], os picos típicos em 1406, 1497 e 1588 cm^{-1}, juntamente com os 1217 cm^{-1} são típicos do PANI e pertencem às ligações de alongamento C-C e C-N do anel benzenoide, enquanto as localizadas em 1264 cm^{-1} e 1378 cm^{-1} correspondem às ligações de alongamento C-C e C-N dos anéis quinoides, respectivamente [91]. Os picos adicionais em 1038, 1074 e 1145 cm^{-1} foram atribuídos às ligações C-H, C-C ou N-H. Os picos adicionais em 850, 955 e 1011 cm^{-1} correspondem a SiO_2 [89] e mostram que durante a deposição da PANI a formação de SiO_2 em um maneira simultânea na inteface PANI/Si e pode ser observado no RBS. A formação deste composto é coerente com a alta reatividade química

da superfície do MPS, pois o Si não é termodinamicamente estável em solução aquosa [9], por isso reage com moléculas de H_2O das soluções formando assim ligações O-Si-O [92]. Como os picos em 703, 745, 835, 1722, 2851, 2924 e 2955 cm^{-1} estão ausentes na amostra MPS/PANI, eles podem ser associados ao efeito do Er dentro da PANI e alguns deles podem ser associado a vibrações Er-O, como podemos ver no pico em 835 cm^{-1}, pois com o aumento do Er, na amostra que contém 15 mM, temos um aumento no sinal de absorvância [79].

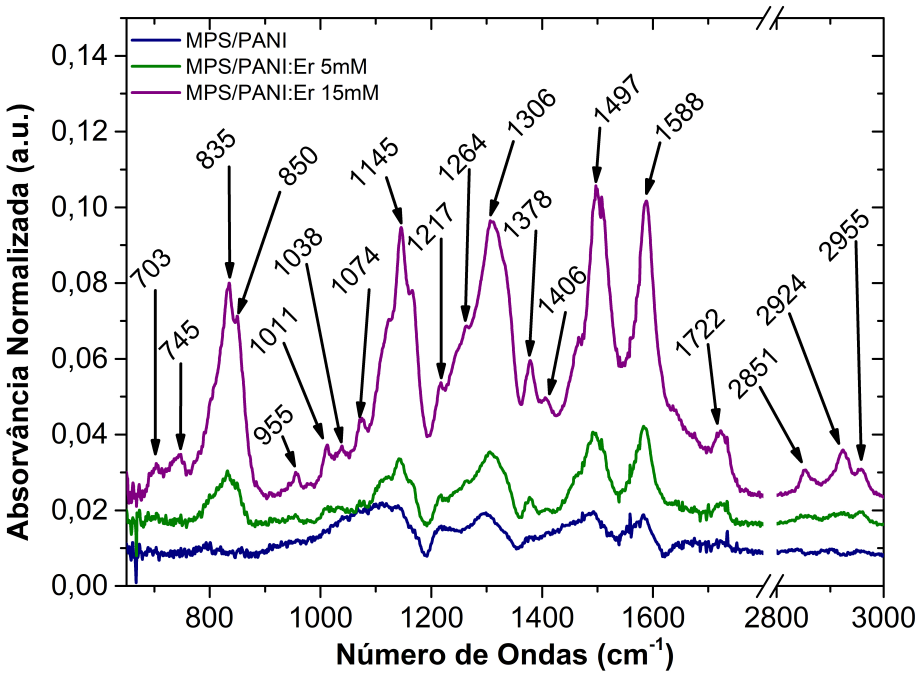

Figura 43 – Curva de FTIR das amostras de MPS/Pani, MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/Pani:Er 15 mM

Na Figura 44 mostra a curva de Raman que exibe os picos 417 e 515 cm^{-1} que são característicos do MPS, este sinal é menor do que encontrado na literatura, mas pode ser explicado pela camada de PANI dentro da amostra [93]. Além disso, os picos 1165 e 1220 cm^{-1} mostram que a PANI foi depositado em seu estado esmeralda, assim como obtido no DRX. Os picos em 559, 753, 779, 968, 1416 e 1558 cm^{-1} podem ser associados ao Er, pois estão ausentes na curva PANI, tanto a análise FTIR quanto a Raman mostram que Er dentro da PANI modifica a estrutura química da PANI, portanto, suas propriedades químicas e físicas são reveladas pela perda de cristalinidade, conforme revelado pela análise de DRX na Figura 37.

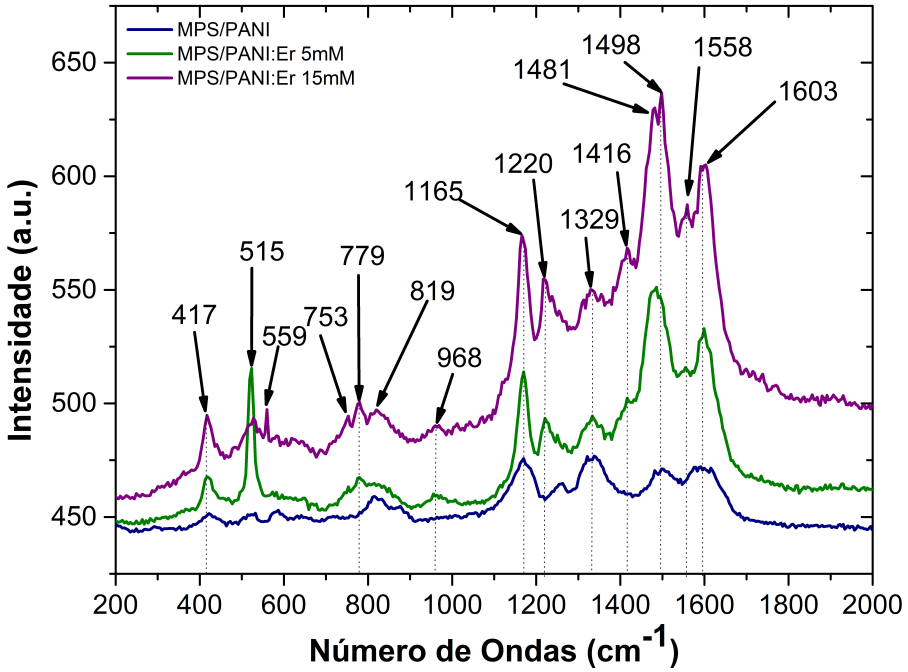

Figura 44 – Curva do Raman referente as amostras de MPS/Pani, MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/Pani:Er 15 mM

4.5 Caracterização elétrica

Para a caracterização elétrica, foram feitas medidas das curvas de corrente-potencial, Nyquist e Bode, todas essas medidas foram feitas ao longo da heteroestrutura das amostras, seguindo a direção $\langle 100 \rangle$, paralela à direção dos poros.

4.5.1 Corrente-potencial

A Figura 45 apresenta a curva I-V semilogarítmica. Para a interpretação das curvas de I-V, em uma primeira abordagem, diferentes autores [94, 95] investigaram as propriedades elétricas do MPS/PANI em relação ao comportamento metálico da PANI, porque essas junções se comportam como metal/junções semicondutoras, isto é, o gráfico I-V semilogarítmico descreve uma linha reta, que é descrita pelo modelo exponencial [95, 96, 97], este modelo é mostrado na Equação 4.2.

$$I_e = I_S \left[exp\left(\frac{qV}{\eta kT}\right) - 1 \right], \tag{4.2}$$

em que T é a temperatura em Kelvin da amostra durante a caracterização, que era 298K, k é a constante de Boltzmann, q é a carga elementar de elétrons, I_S é a corrente de saturação e η é o coeficiente de idealidade [17].

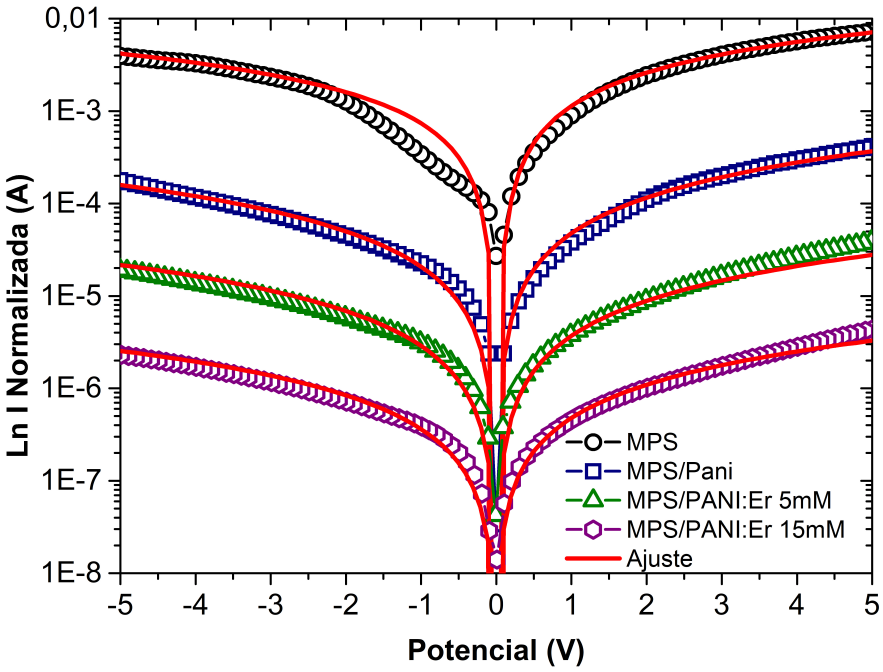

Figura 45 – Curva de I-V semilogarítmica amostras de MPS/PANI, MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM

O desvio do comportamento linear da curva semilogarítmica I-V é provocado por grandes valores da I_S e do η, que por sua vez é influenciado pela D_{ss} (Densidade de estados da superfície) [94, 95]. Assim, quanto maior o D_{ss}, maiores serão os valores de I_S e η. Infelizmente, a primeira tentativa para esta tarefa foi falha, pois com a complexidade do sistema temos pelo menos dois potenciais de banda plana, um deles associado ao efeito de superfície e o outro ao construir uma junção de MPS/PANI [59], o que também foi observado em alguns diodos de Schottky [98]. Além disso, no caso da amostra de MPS/PANI, a heterojunção não é homogênea devido à superfície mais áspera dos poros [59]. Assim, para quantificar os parâmetros que influenciam o mecanismo de transporte de carga, as curvas I-V experimentais foram ajustadas em relação a I_S e η que são dadas pelas Equações 4.3 e 4.4, respectivamente e estas são incluídas na Equação 4.2.

$$I_S = I_0|V|^{\gamma} \tag{4.3}$$

$$\eta = \eta_0 + \delta|V| \tag{4.4}$$

em que, γ e δ são parâmetros de ajuste, e I_0 e η_0 são a corrente de saturação e o fator de idealidade na ausência de superfície dos estados na interface MPS/PANI. O resultado do procedimento de ajuste está resumido na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos no ajuste das curvas de I-V

Camadas	η_0	I_0 (μA)	δ	γ
MPS	20	421,4	70	0,98
MPS/PANI	1	36,9	46	1,25
MPS/PANI:Er 5 mM	1	130,5	155	1,25
MPS/PANI:Er 15 mM	1	166,5	155	1,20

De acordo com os resultados obtidos no ajuste da Equação 4.2, o efeito da PANI dentro da estrutura porosa é modificar o valor de I_0 e η_0, mudando de 20 μA e 421,4 da estrutura de MPS para 36,9 μA e 1 na estrutura de MPS/PANI com uma variação considerável dos parâmetros γ e δ. Esse fato significa que, após a deposição da PANI, a corrente direta diminui com relação a amostra de MPS, que está ligada à diminuição da D_{ss}. Esse fato pode ser entendido com relação à análise do RBS, ATR-FTIR e EDS, que mostra a presença de SiO_2 no interior da amostra de MPS/PANI, formado durante a deposição da PANI, pois o processo eletroquímico ocorre em solução aquosa. A presença deste composto aumenta a resistência da amostra e é a razão pela qual o fluxo de corrente através da estrutura é menor. Além disso, sabemos que o SiO_2 atua como um agente de redução da rugosidade, pois durante sua formação consome átomos de Si da superfície [99], consequentemente reduz o valor de η_0, como pode ser visto na Tabela 9 nas camadas de MPS e MPS/PANI.

Além disso, a diminuição da rugosidade implica na redução da D_{ss}. No entanto, após a inclusão de Er na junção MPS/PANI, ocorre a diminuição da densidade de corrente direta na medida em que o aumento da concentração Er está alterando a função trabalho PANI, que por sua vez também deve estar influenciando o efeito tunelamento, como mostra a análise RBS (Figura 38), que mostra na Tabela 7 o aumento do sinal Er correspondente na camada PANI. É importante destacar que, mesmo usando o modelo proposto para o ajuste das curvas I-V, em algumas amostras as curvas de ajuste se afastam um pouco da experimental, mostrando a complexidade do sistema.

4.5.2 Espectroscopia de Impedância

Em relação às medidas de impedância, são mostrados nas Figuras 46 e 47 os gráficos de Nyquist correspondentes as fase de MPS, MPS/PANI e MPS/PANI:Er das amostras de MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM. Nestas figuras podemos observar semicírculos, onde o formato está associado a capacitância e resistência de cada interface [11], estes semicírculos variam de acordo com o tratamento recebido pela superfície da amostra. No gráfico inserido na Figura 46 é possível ver que a amostra de MPS apresenta dois semicírculos bem definidos, a presença do primeiro semicírculo é referente a camada de depleção, já o segundo arco esta relacionado com o SiO_2 dentro da estrutura porosa. A presença de PANI no interior dos poros, depois da síntese, modifica as

propriedades elétricas do MPS (MPS/PANI), provocando o surgimento de um pico adicional que aparece como um semicírculo entre 20 e 40 kΩ no eixo horizontal do Gráfico de Nyquist da Figura 46. Após esse procedimento, a heteroestrutura MPS/PANI se torna altamente resistiva, e esse fato é evidenciado pelo maior raio, apesar do comportamento metálico da PANI. Essa resistência elevada para as amostras de MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM é causada pela formação de SiO_2 durante a síntese da PANI, conforme revelado pelos espectros de ATR-FTIR (Figura 43) e pela analise RBS (Tabela 7). Sabemos que a análise de impedância é feita ligando a cada fase um efeito capacitivo e sua resistência correspondente, R [10]. O sistema foi considerado como composto por uma camada de PANI que reveste a fase SiO_2 que cresce ao longo de toda a superfície do MPS, como já estabelecida a partir das caracterizações ATR-FTIR e RBS. A fase de Si cristalino (substrato) foi caracterizada pela presença da SCR (Space Charge Region), do português Região de Carga Espacial, no interior do Si.

A inclusão de Er dentro do filme PANI reduz a resistência ao SCR, como é mostrado nas Figura 46 e 47, enquanto o efeito sobre as propriedades elétricas da camada MPS é relativamente pequeno. Assim, o efeito mais significativo da PANI e do Er é alterar as propriedades elétricas do SCR. Como a resistência e a capacitância dessa região dependem da largura do SCR e do nível de dopagem de Si [100], a presença de PANI promove a redução dessa largura e para o Si com baixa dopagem, só poderia acontecer pela redução do potencial da banda plana [9], para facilitar a injeção de elétrons, esse fenômeno ocorreu pela inclusão de Er na PANI. De acordo com os resultados do ATR-FTIR (Figura 43), o Er foi distribuído por todos os filmes PANI e a redução da resistência ao SCR indica que esse elemento atinge a interface Si/PANI na parte inferior dos poros. Finalmente, os gráficos de Nyquist também mostram modificações no comportamento da capacitância de cada camada, mas sua quantificação exige o procedimento de ajuste dessas curvas e essa tarefa não é trivial devido à complexidade do sistema.

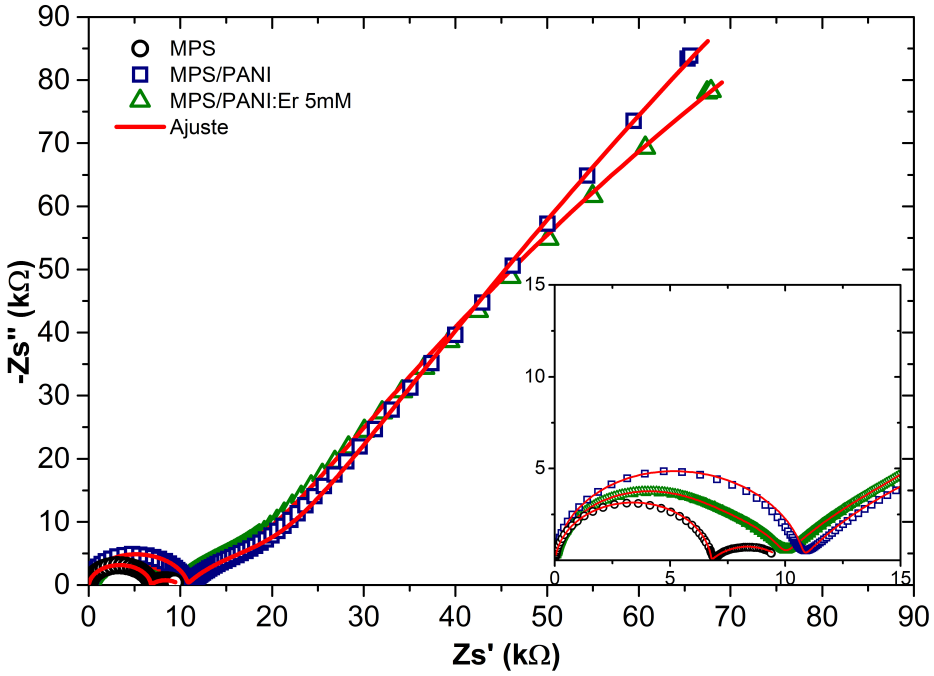

Figura 46 – Curva de Nyquist da amostra de MPS/PANI:Er 5 mM.

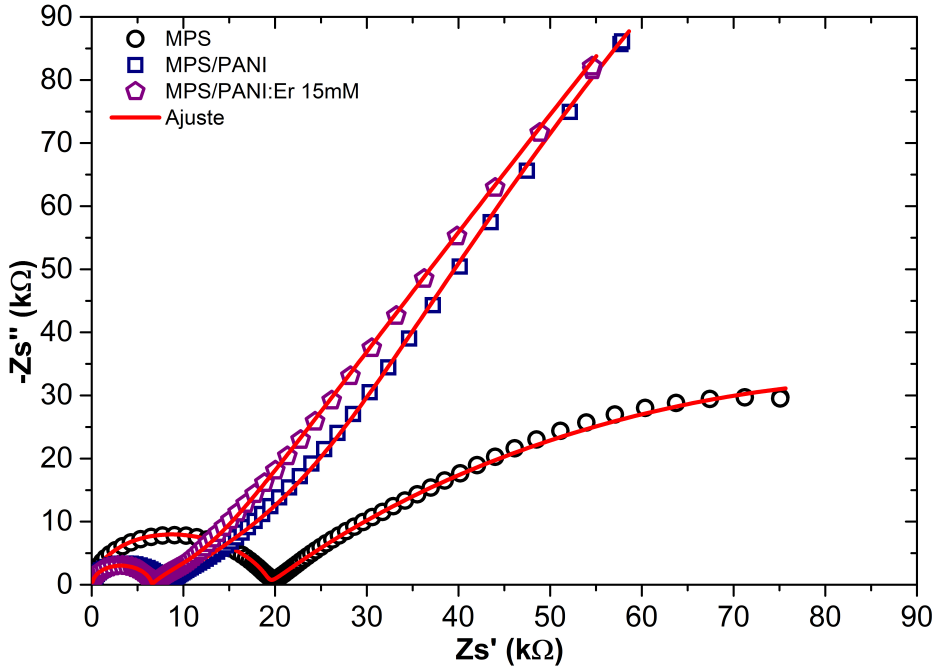

Figura 47 – Curva de Nyquist da amostra de MPS/PANI:Er 15 mM.

Nas Figuras 48 e 49 os gráficos de Bode são correlacionados com as amostras de MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM, cada pico observado é equivalente a uma capacitância, sendo possível correlacionar com o gráfico de Nyquist. Podemos ver as diferenças entre as amostras devido à presença de pelo menos três picos em torno de 1, 10 e 10^7 Hz. Este último pico, que esta na região de alta frequência, corresponde à SCR no interior do Si [73, 100], nesta frequência o Bode é praticamente o mesmo para as

duas amostras, já na curva MPS torna-se fácil ver um arco na faixa de baixa frequência, indicando que a amostra foi oxidada. Para o caso do MPS, o pico de 1 Hz corresponde ao contato metálico na superfície do MPS. Nas amostras, com a deposição da PANI, podemos observar picos mais robustos, que correspondem à heterojunção do MPS com a PANI. A presença da PANI no interior dos poros modifica as propriedades elétricas do MPS (MPS/PANI), provocando o surgimento de um pico adicional que aparece como um ombro a cerca de 10^2 Hz.

A presença de PANI no interior dos poros, depois da síntese, modifica as propriedades elétricas do MPS (MPS/PANI), provocando o surgimento de um pico adicional que aparece como um semicírculo entre 20 e 40 kΩ no eixo horizontal do Gráfico de Nyquist da Figura 46. Após esse procedimento, a heteroestrutura MPS/PANI se torna altamente resistiva, e esse fato é evidenciado pelo maior raio, apesar do comportamento metálico da PANI. Essa resistência elevada para as amostras de MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM é causada pela formação de SiO_2 durante a síntese da PANI, conforme revelado pelos espectros de ATR-FTIR (Figura 43) e pela analise RBS (Tabela7). Sabemos que a análise de impedância é feita ligando a cada fase um efeito capacitivo e sua resistência correspondente, R [10]. O sistema foi considerado como composto por uma camada de PANI que reveste a fase SiO_2 que cresce ao longo de toda a superfície do MPS, como já estabelecida a partir das caracterizações ATR-FTIR e RBS.

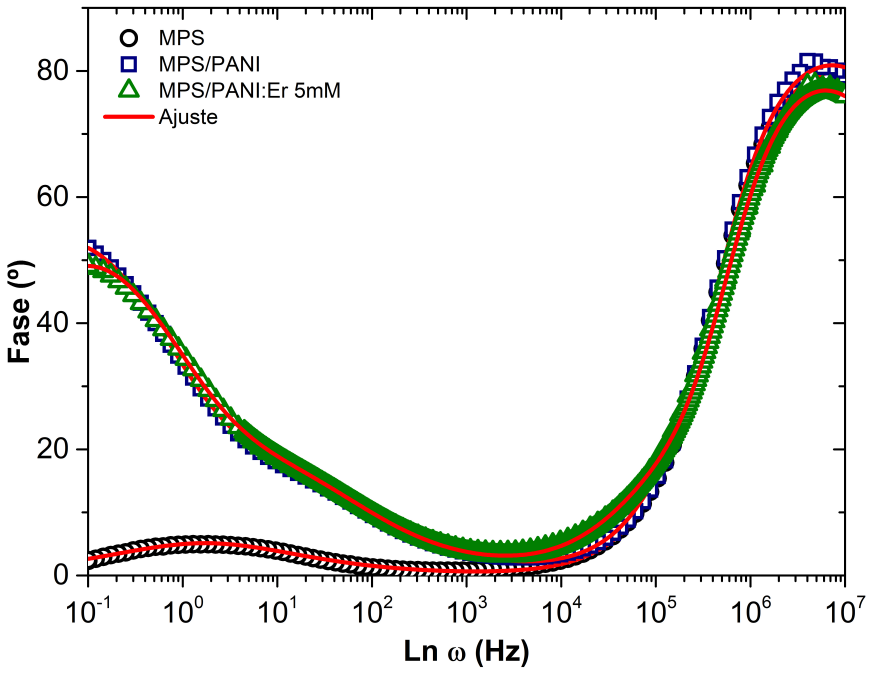

Figura 48 – Gráfico de Bode de MPS/PANI:Er 5 mM

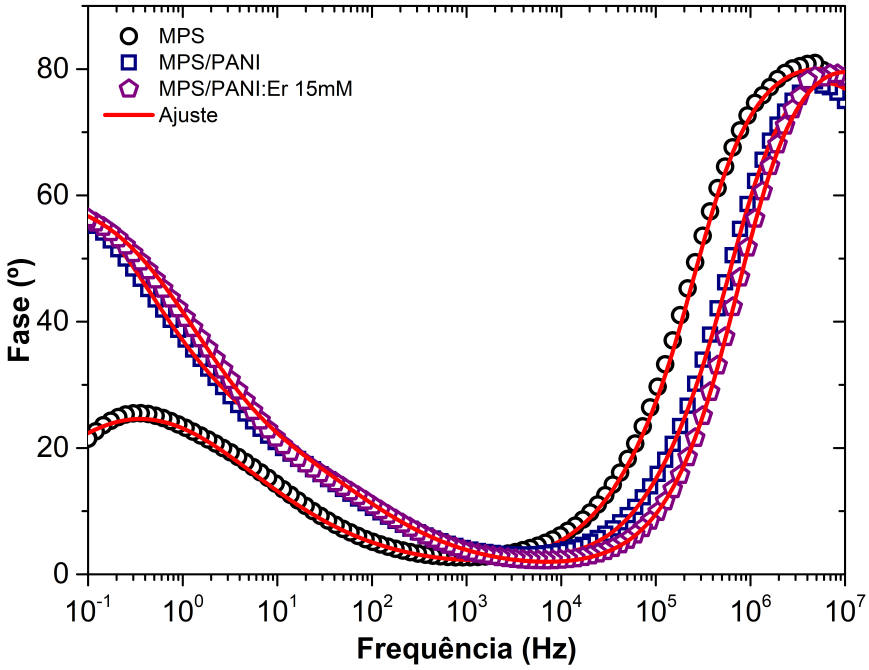

Figura 49 – Gráfico de Bode de MPS/PANI:Er 15 mM

A estimativa de R e C foi feita usando o circuito equivalente proposto na Figura 50 onde, em vez de usar capacitores, foram utilizados CPE (*Constant Phase Elements*), no português elementos de fase constante, pois leva em consideração o efeito da não homogeneidade da camada e aspereza das propriedades elétricas [59, 10]. A relação da impedância do CPE e a frequência, ω, é dada pela Equação 4.5, em que o parâmetro n estima a rugosidade da interface e é igual à um para o capacitor ideal [10].

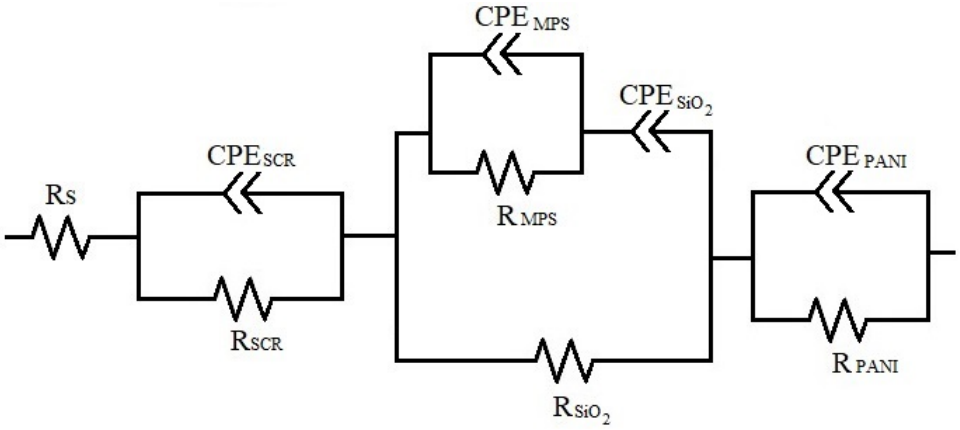

Figura 50 – Circuito equivalente para modelar as medidas de impedância

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C\omega^n} e^{-i\frac{\pi n}{2}} \tag{4.5}$$

Os resultados do procedimento de ajuste estão resumidos na Tabela 10 e são vistos nas Figuras 46, 47, 48 e 49 usando linhas sólidas (vermelhas). De acordo com esta tabela,

a resistência em série atinge algumas dezenas de ohms e a introdução de PANI nos poros indica um CPE_{PANI} em paralelo com uma resistência R_{PANI}, cujo valor é em torno de algumas centenas ou milhares de kΩ que são maiores do que qualquer outra resistência do modelo na Figura 50 (veja os valores na Tabela 10), onde é possível explicar a diminuição da densidade de corrente mostrada na Figura 47 para a junção Schottky da amostras MPS/PANI:Er 15 mM. Vale a pena notar que o R_{PANI} mais alta na Tabela 10 ocorre para Er 15 mM e é consistente com o nível mais baixo de densidade de corrente na Figura 47. Esse fato sugere que a corrente de tunelamento através da camada de SiO_2 depende da dopagem da camada PANI, possivelmente porque a função de trabalho da PANI é modulada pela concentração de Er. Além disso, quando a camada de PANI é introduzida, os parâmetros C, n e R variam até quatro vezes cada um, considerando assim diferentes dopagens de PANI que podem ser associados a dispersões dos parâmetros físicos, principalmente rugosidade e cargas interfaciais, das subsequentes interfaces de SiO_2, da MPS e da SCR.

Por outro lado, os valores de n mais próximos de um [10] indicam uma interfase de SCR/Si mais suave, enquanto a interface PANI/SiO_2 é a mais grosseira, variando de 0,48 a 0,62. Embora ambos MPS/PANI:Er 5 mM e MPS/PANI:Er 15 mM tenham sido produzidos sob as mesmas condições eletroquímicas, as propriedades elétricas da fase MPS deles diferem, de modo que, por exemplo, o valor da capacitância correspondente à fase MPS segue um comportamento diferente, aumentando de 0,95 para 32,2 nF para o caso da amostra MPS/PANI:Er 5mM e diminuindo de 10,5 para 3,5 nF para o MPS/PANI:Er 15mM, que novamente pode estar associado a diferentes funções de trabalho do PANI para diferentes dopagens de Er. Esses resultados são coerentes com os observados nas curvas de potencial de corrente nas quais a corrente maior foi medida no dispositivo MPS/PANI:Er 5mM (Figura 45). A complexidade dos mecanismos de formação de MPS é evidenciada por esses resultados.

Tabela 10 – Parâmetros elétricos obtidos a partir das curvas nyquist.

Dopagem de Er	Junções	$R_S(\Omega)$	PANI C(μF)	PANI R(KΩ)	PANI n	SiO_2 C(μF)	SiO_2 R(KΩ)	SiO_2 n	MPS C(μF)	MPS R(KΩ)	MPS n	SCR C(μF)	SCR R(KΩ)	SCR n
5mM	MPS	20,5	-	-	-	6,0	8,49	0,56	0,95	14,39	0,95	15,8	1,43	0,99
	MPS/PANI	36,5	53	1205	0,73	11,6	13,55	0,62	4,2	4,09	0,92	3,2	7,55	0,99
	MPS/PANI:Er	51,5	53	605	0,73	13,7	12,55	0,60	32,2	4,59	0,81	3,8	6,45	0,98
15mM	MPS	26,5	-	-	-	31	155,55	0,53	10,5	8,19	0,83	3,9	11,45	0,99
	MPS/PANI	47,5	79	705	0,86	35	30,75	0,48	5,5	2,79	0,92	3,7	5,18	0,99
	MPS/PANI:Er	33,5	54	4055	0,71	22	75,50	0,58	3,5	2,59	0,92	3,0	4,55	0,99

Como o resistor e o capacitor da região SCR dependem apenas de sua largura e nível de dopagem de Si [73], a presença de PANI encolhe a largura do SCR e, por sua vez, produz a redução do potencial de banda plana [91], portanto, o tunelamento de elétrons através da camada de SiO_2 pode ser facilitado. Além disso, a redução da resistência e o incremento do capacitor de todas as fases após a deposição da PANI indicam que Er pode ser alcançado na superfície do substrato e contribui para a transferência de carga através de todo a amostra. A propagação do Er em direção à superfície do substrato foi adequadamente evidenciada pelas análises RBS, na Figura 38 e ATR-FTIR, visto na Figura 43, embora a maior concentração desse elemento permaneça na superfície do PANI.

5 Conclusão

MPS foi obtida por anodização eletroquímica e então recoberto com PANI por voltametria cíclica. Para melhorar a estabilidade da PANI, a amostra de MPS/PANI foi dopada com diferentes concentrações de Er. Os resultados da caracterização estrutural feita com MEV, nos mostra que os poros têm um diâmetro predominante de 0,25 a 1,20 μm com predominância de poros com 0,36 μm e com profundidade em torno de 15 μm, estimando-se assim que a porosidade das amostras estão em torno de 37,5%.

O RBS permitiu calcular a concentração de Er existente dentro das amostras, onde temos que para a amostra de MPS/PANI:Er 5 mM essa concentração é de $15{,}27.10^{15}$ átomos/cm^2, enquanto que para a amostra de MPS/PANI:Er 15 mM está concentração chega a ser quase seis vezes maior, totalizando $88{,}94.10^{15}$ átomos/cm^2, confirmando o que foi visto na análise de EDS dessas amostras. O DRX confirma a presença de Er no interior do filme da PANI, além disso, mostra que o alargamento e achatamento dos picos em relação ao observado na amostra de MPS/PANI segue o mesmo comportamento observado na literatura. Isto é, a presença do Er tende a diminuir a cristalinidade da PANI na medida em que a concentração de Er cresce, explicando assim a ausência dos picos de 20° e 25° nessas amostras.

A análise ATR-FTIR sugere que Er é incluído no filme, formando grupos funcionais adicionais, alguns deles podem ser associado a vibrações Er-O, como podemos ver no pico em 835 cm^{-1}, pois com o aumento de Er, como na amostra que contém 15 mM, temos um aumento no sinal de absorbância. Além disso, o ATR-FTIR também evidencia a formação de SiO_2 durante a deposição da PANI devido à instabilidade química do Si em solução aquosa.

Propriedades elétricas das heterojunções de MPS/PANI dopadas com Er foram analisadas e pode-se verificar que suas propriedades elétricas e ópticas são modificadas pela presença do dopante. As medições mostram que a PANI no MPS promove a diminuição da corrente direta, devido à presença de óxido no interior da estrutura. A análise da curva semilogaritimica de I-V é alterado após a deposição de Er, de modo que o perfil para a estrutura MPS/PANI:Er recupere seu perfil original como MPS, mas com menor corrente catódica. De acordo com as medidas de impedância, isso pode ocorrer devido à modificação das propriedades elétricas da região de carga espacial e da camada porosa devido à presença da PANI e do Er.

E finalmente, a propagação do Er em direção à superfície do substrato foi adequadamente evidenciada pelas análises RBS e ATR-FTIR embora a maior concentração desse elemento permaneça na superfície da PANI.

Referências

1 ANUNCIAÇÃO, S. Grupo purifica silício para fabricação de células solares. *Jornal da UNICAMP*, n. 530, p. 1, 2012. 9, 20

2 OUYANG, H.; FAUCHET, P. M. Biosensing using porous silicon photonic bandgap structures. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. *Photonic Crystals and Photonic Crystal Fibers for Sensing Applications*. [S.l.], 2005. v. 6005, p. 600508. 9, 24

3 MACHADO, W. *Caracterização Elétrica de uma Mistura à Base de PANI e Pó de Borracha de Pneu*. Tese (Doutorado) — Dissertação de Mestrado, Itajubá, 2008. 9, 27

4 KENYON, A. Erbium in silicon. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 20, n. 12, p. R65, 2005. 9, 30, 31

5 JUNIOR, W. D. C. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. *Rio de Janeiro: LTC*, v. 589, p. 249, 2002. 9, 35, 36

6 CHU, W.-K.; MAYER, J.; NICOLET, M.-A. Backscattering spectrometry academic press. *New york*, 1978. 9, 36, 37

7 BELL, R. J. Introductory fourier transform spectroscopy. *American Journal of Physics*, AAPT, v. 41, n. 1, p. 149–151, 1973. 9, 38

8 SOUZA, F. de B. et al. Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia raman: novas perspectivas em medicina do esporte. SciELO Brasil. 9, 39

9 LEHMANN, V. Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications. *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications, by Volker Lehmann, pp. 286. ISBN 3-527-29321-3. Wiley-VCH, April 2002.*, p. 286, 2002. 9, 24, 40, 41, 66, 70

10 LVOVICH, V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. 9, 42, 43, 70, 72, 73, 74

11 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018. 12, 42, 69

12 LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial tio 2: a comparative study. *Journal of sol-gel science and technology*, Springer, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012. 12, 62, 65

13 WANLASS, F. M. *Low stand-by power complementary field effect circuitry*. [S.l.]: Google Patents, 1967. US Patent 3,356,858. 17

14 WEN, H. et al. Efficient er/o doped silicon light-emitting diodes at communication wavelength by deep cooling. *arXiv preprint arXiv:1901.07664*, 2019. 17

15 SOREF, R. The past, present, and future of silicon photonics. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, IEEE, v. 12, n. 6, p. 1678–1687, 2006. 17

16 MULA, G. et al. Characterization of er in porous si. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 7, n. 1, p. 376, 2012. 17, 30

17 SZE, S. M.; NG, K. K. *Physics of semiconductor devices*. [S.l.]: John wiley & sons, 2006. 17, 21, 40, 41, 67

18 TAUBER, R. N.; WOLF, S. *Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology*. [S.l.]: Lattice Press, 1986. 17

19 MESCHEDER, U. Porous silicon: technology and applications for micromachining and mems. In: *Smart sensors and MEMS*. [S.l.]: Springer, 2004. p. 273–288. 17

20 ROYCHAUDHURI, C. A review on porous silicon based electrochemical biosensors: Beyond surface area enhancement factor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 210, p. 310–323, 2015. 17, 18

21 HARRAZ, F. A. Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 202, p. 897–912, 2014. 17

22 JR, A. U. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, Wiley Online Library, v. 35, n. 2, p. 333–347, 1956. 17

23 HABER, J. Manual on catalyst characterization (recommendations 1991). *Pure and applied chemistry*, De Gruyter, v. 63, n. 9, p. 1227–1246, 1991. 18, 30, 53

24 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 57, n. 10, p. 1046–1048, 1990. 18, 22

25 LANGE, U.; ROZNYATOVSKAYA, N. V.; MIRSKY, V. M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 614, n. 1, p. 1–26, 2008. 18

26 KENYON, A. Erbium in silicon. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 20, n. 12, p. R65, 2005. 18

27 MARSTEIN, E.; SKJELNES, J.; FINSTAD, T. Incorporation of erbium in porous silicon. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 2002, n. T101, p. 103, 2002. 18, 31

28 RAFIQI, F. A.; MAJID, K. Synthesis, characterization, luminescence properties and thermal studies of polyaniline and polythiophene composites with rare earth terbium (iii) complex. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 202, p. 147–156, 2015. 18

29 REKHA ANJALI BISHT, I. J. S. S. S. M. N. S.; ZAIDI, M. Rare earth based conducting polymers: A review. *International Journal of Chemical Studies*, IJCS, v. 7, p. 1246–1250, 2019. 18

30 MARQUES, P. S. G. Caracterização e purificação de quartzo para indústria fotovoltaica. *Escola Politécnica, Rio de Janeiro, UFRJ*, 2013. 20

31 SZE, S. M. *Semiconductor devices: physics and technology*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008. 21

32 FERRAZ, H. O aço na construção civil. *Revista eletrônica de ciências. São Paulo*, n. 22, 2003. 21

33 MAUAD, M. et al. Teores de silício no solo e na planta de arroz de terras altas com diferentes doses de adubação silicatada e nitrogenada. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, SciELO Brasil, p. 867–873, 2003. 21

34 FÉBBA, D. et al. Impacts of temperature and irradiance on polycrystalline silicon solar cells parameters. *Solar Energy*, Elsevier, v. 174, p. 628–639, 2018. 21

35 MORETTO, H.-H.; SCHULZE, M.; WAGNER, G. *Silicones. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [S.l.]: Wiley-VCH, Weinheim, 2005. 21

36 JOO, J. et al. Photoluminescent porous si/sio2 core/shell nanoparticles prepared by borate oxidation. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 36, p. 5688–5694, 2014. 22

37 LEHMANN, V.; GÖSELE, U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 58, n. 8, p. 856–858, 1991. 22

38 PROOT, J.; DELERUE, C.; ALLAN, G. Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: Application to porous silicon. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 61, n. 16, p. 1948–1950, 1992. 22

39 LEHMANN, V.; GÖSELE, U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 58, n. 8, p. 856–858, 1991. 22

40 SAILOR, M. J. *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. 22, 24, 26, 27, 40, 54

41 BEALE, M. et al. Microstructure and formation mechanism of porous silicon. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 46, n. 1, p. 86–88, 1985. 22

42 SMITH, R.; COLLINS, S. Generalized model for the diffusion-limited aggregation and eden models of cluster growth. *Physical Review A*, APS, v. 39, n. 10, p. 5409, 1989. 22

43 CANHAM, L. Routes of formation for porous silicon. In: *Handbook of Porous Silicon*. [S.l.]: Springer, 2014. p. 3–9. 22

44 LI, X.; BOHN, P. Metal-assisted chemical etching in hf/h 2 o 2 produces porous silicon. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 77, n. 16, p. 2572–2574, 2000. 22

45 HUMMEL, R.; CHANG, S.-S. Novel technique for preparing porous silicon. *Applied physics letters*, AIP, v. 61, n. 16, p. 1965–1967, 1992. 23

46 KALKAN, A. K. et al. Nanocrystalline si thin films with arrayed void-column network deposited by high density plasma. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 88, n. 1, p. 555–561, 2000. 23

47 NAKAHATA, T.; NAKAJIMA, H. Fabrication of lotus-type porous silicon by unidirectional solidification in hydrogen. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 384, n. 1-2, p. 373–376, 2004. 23

48 JAKUBOWICZ, J.; SMARDZ, K.; SMARDZ, L. Characterization of porous silicon prepared by powder technology. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 38, n. 1-2, p. 139–143, 2007. 23

49 BEALE, M. et al. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 73, n. 3, p. 622–636, 1985. 23

50 ZHANG, X. G. *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*. [S.l.]: Springer, 2001. 26, 54

51 CHEN, H. et al. Passivation of porous silicon by wet thermal oxidation. *Journal of applied physics*, AIP, v. 79, n. 6, p. 3282–3285, 1996. 26

52 AMARAL, T. P. et al. Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e resina epoxídica. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, SciELO Brasil, v. 11, n. 3, 2001. 27

53 NICOLAS-DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLARD, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 475, n. 1-2, p. 1–15, 2003. 27

54 AGBOR, N.; PETTY, M.; MONKMAN, A. Polyaniline thin films for gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 28, n. 3, p. 173–179, 1995. 27

55 XIE, D. et al. Fabrication and characterization of polyaniline-based gas sensor by ultra-thin film technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 81, n. 2-3, p. 158–164, 2002. 28

56 LARANJEIRA, J. M. et al. Fabrication of high quality silicon-polyaniline heterojunctions. *Applied surface science*, Elsevier, v. 190, n. 1-4, p. 390–394, 2002. 28

57 MATVEEVA, E. et al. Growth of polyaniline films on porous silicon layers. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 57, n. 1-6, p. 175–180, 1993. 28

58 URBACH, B. et al. Composite structures of polyaniline and mesoporous silicon: electrochemistry, optical and transport properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 111, n. 44, p. 16586–16592, 2007. 28

59 TOLEDO, R. P. et al. Physical and chemical characterization of pani/sio2/mps heterostructure to be used as high sensitivity chemosensor for naphthalene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 277, p. 445–455, 2018. 28, 61, 68, 73

60 ANUNZIATA, O. A.; COSTA, M. B. G.; SÁNCHEZ, R. D. Preparation and characterization of polyaniline-containing na-almcm-41 as composite material with semiconductor behavior. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 292, n. 2, p. 509–516, 2005. 29

61 OKABAYASHI, K. et al. Electrochemical studies of polyaniline and its application. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 18, n. 1-3, p. 365–370, 1987. 29

62 SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. *Handbook of conducting polymers, 2 volume set*. [S.l.]: CRC press, 2007. 29

63 STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically electrically conducting polymers. synthesis, characterization, and their applications. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 57–79, 1998. 29

64 KOMORI, T. et al. Clinical application of the erbium: Yag laser for apicoectomy. *Journal of endodontics*, Elsevier, v. 23, n. 12, p. 748–750, 1997. 30

65 DESURVIRE, E.; SIMPSON, J. R.; BECKER, P. High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier. *Optics letters*, Optical Society of America, v. 12, n. 11, p. 888–890, 1987. 30

66 NAMAVAR, F. et al. Strong room-temperature infrared emission from er-implanted porous si. *Journal of applied physics*, AIP, v. 77, n. 9, p. 4813–4815, 1995. 31

67 PETROVICH, V. et al. Deposition of erbium containing film in porous silicon from ethanol solution of erbium salt. *Journal of Porous Materials*, Springer, v. 7, n. 1-3, p. 37–40, 2000. 32

68 RAMÍREZ, J. et al. Carrier transport and electroluminescence efficiency of erbium-doped silicon nanocrystal superlattices. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 103, n. 8, p. 081102, 2013. 32

69 BOGNER, A. et al. A history of scanning electron microscopy developments: towards "wet-stem" imaging. *Micron*, Elsevier, v. 38, n. 4, p. 390–401, 2007. 33

70 MCMULLAN, D. Scanning electron microscopy 1928–1965. *Scanning*, Wiley Online Library, v. 17, n. 3, p. 175–185, 1995. 33

71 GEIGER, H. The scattering of α-particles by matter. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 83, n. 565, p. 492–504, 1910. 36

72 SILVA, C. C.; MARTINS, R. de A. A teoria das cores de newton: um exemplo do uso da história da ciência em sala de aula. *Ciência & Educação*, Universidade Estadual Paulista, v. 9, n. 1, p. 53–65, 2003. 37

73 BRETT CHRISTOPHER, e. a. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. [S.l.: s.n.], 1993. 42, 71, 76

74 PARK, S.; YOO, J. Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements. *Analytical chemistry*, v. 75, n. 21, p. 455A–461A, 2003. 43

75 ZANT, V.; PETER. *Microchip fabrication: a practical guide to semiconductor processing*. [S.l.: s.n.], 2014. 44

76 KOCHERGIN, V.; FOELL, H. Novel optical elements made from porous si. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 52, n. 4, p. 93–140, 2006. 54

77 HOPKINS, A. R.; LIPELES, R. A.; HWANG, S.-J. Morphology characterization of polyaniline nano-and microstructures. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 158, n. 14, p. 594–601, 2008. 60

78 BHADRA, S.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 104, n. 3, p. 1900–1904, 2007. 60

79 BOSCA, M. et al. Xrd and ftir structural investigations of erbium-doped bismuth–lead–silver glasses and glass ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 479, n. 1-2, p. 579–582, 2009. 60, 66

80 MAYER, M. *SIMNRA user's guide*. [S.l.]: Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching, 1997. 60

81 VENKATESAN, R. et al. Influence of metal assisted chemical etching time period on mesoporous structure in as-cut upgraded metallurgical grade silicon for solar cell application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 30, n. 9, p. 8676–8685, 2019. 62

82 HEAVENS, O. S. *Optical properties of thin solid films*. [S.l.]: Courier Corporation, 1991. 62

83 ZHANG, X. Morphology and formation mechanisms of porous silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 151, n. 1, p. C69–C80, 2004. 63

84 SAILOR, M.; HEINRICH, J.; LAUERHAAS, J. Luminescent porous silicon: synthesis, chemistry, and applications. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S.l.]: Elsevier, 1997. v. 103, p. 209–235. 63

85 CHAN, K. S.; DWIGHT, T. J. E. Photoluminescence, morphological and electrical properties of porous silicon formulated with different hno3 concentrations. *Results in Physics*, Elsevier, v. 10, p. 5–9, 2018. 63

86 RAY, M. et al. Photoluminescence from oxidized macroporous silicon: Nanoripples and strained silicon nanostructures. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, IEEE, v. 13, n. 1, p. 87–92, 2012. 63

87 MORALES, F. et al. Uv distributed bragg reflectors build from porous silicon multilayers. *Journal of the European Optical Society-Rapid publications*, v. 10, 2015. 63

88 KUX, A.; CHORIN, M. B. Band gap of porous silicon. *Physical Review B*, APS, v. 51, n. 24, p. 17535, 1995. 63

89 ARASI A. Y., e. a. The structural properties of poly (aniline)—analysis via ftir spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 74, n. 5, p. 1229–1234, 2009. 65

90 NARAYAN, H. et al. Synthesis, characterization and ac-conductivity measurements of polyaniline based composites with fly-ash and clinker. *J. Mater. Environ. Sci*, Citeseer, v. 3, n. 1, p. 137–148, 2012. 65

91 LV, R. et al. Electrochemical synthesis of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and erbium chloride. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 150, n. 2, p. 115–122, 2005. 65, 76

92 MAWHINNEY, D. B.; GLASS, J. A.; YATES, J. T. Ftir study of the oxidation of porous silicon. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 101, n. 7, p. 1202–1206, 1997. 66

93 YIN, J. et al. Temperature effect of electrorheological fluids based on polyaniline derived carbonaceous nanotubes. *Smart Materials and Structures*, IOP Publishing, v. 20, n. 1, p. 015002, 2010. 66

94 HALLIDAY, D. et al. Electroluminescence from porous silicon using a conducting polyaniline contact. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 276, n. 1-2, p. 299–302, 1996. 67, 68

95 KUMAR, P.; ADHIKARI, S.; BANERJI, P. Fabrication and characterization of polyaniline/porous silicon heterojunction. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 160, n. 13-14, p. 1507–1512, 2010. 67, 68

96 AKSIMENTYEVA, O. et al. Electronic processes in the porous silicon-conducting polymer heterostructures. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Taylor & Francis, v. 467, n. 1, p. 73–83, 2007. 67

97 HADI, H. A. Barrier modification of al/ps/c-si schottky contact based on porous silicon interfacial layer. *World Scientific News*, Scientific Publishing House "DARWIN", v. 95, p. 89–99, 2018. 67

98 MOLOI, S. J.; MCPHERSON, M. Capacitance–voltage behaviour of schottky diodes fabricated on p-type silicon for radiation-hard detectors. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier, v. 85, p. 73–82, 2013. 68

99 ISLAM, M. et al. Influence of sio2 nanoparticles on hardness and corrosion resistance of electroless ni–p coatings. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 261, p. 141–148, 2015. 69

100 HUSAIRI, F. et al. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of porous silicon prepared by photo-electrochemical etching: current density effect. *Applied Physics A*, Springer, v. 116, n. 4, p. 2119–2124, 2014. 70, 71