**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

MARCOS ANTONIO MOURA DE SOUSA

**Modelos de circuitos equivalentes
para explicar espectros de impedância de
dispositivos de efeito de campo**

**São Carlos
2013**

MARCOS ANTONIO MOURA DE SOUSA

**Modelos de circuitos equivalentes
para explicar espectros de
impedância de dispositivos de
efeito de campo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

**Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior**

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

**São Carlos
2013**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Moura de Sousa, Marcos Antonio

Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo / Marcos Antonio Moura de Sousa; orientador Osvaldo Novais Oliveira Júnior - versão corrigida - São Carlos, 2013.

111 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

1. Dispositivos de Efeito de Campo. 2. Nanotubos de Carbono. 3. PAMAM. 4. Modelo de circuito equivalente. 5. Capacitores EIS. I. Oliveira Júnior, Osvaldo Novais, orient. II. Título.

***Dedico esta dissertação ao SENHOR,
meus pais e amigos***

AGRADECIMENTOS

Às pessoas que são importantes e que contribuíram para a realização deste trabalho, quero expressar os meus sinceros agradecimentos:

- À minha família, em especial aos meus pais Marcos Gomes e Jesus Moura e aos meus tios Castro, Elza, Gildan e Irlândia.
- Ao amigo e orientador, Prof. Osvaldo Novais de Oliveira Jr, pelos seus ensinamentos que foram bastante eficazes e ainda mais pela sua paciência, apoio e preocupação que se estendeu além da área acadêmica. Muito obrigado mesmo!
- Ao professor Andrés Vercik pelos seus ensinamentos e colaboração para este trabalho, além da sua amizade e também paciência e à Luci Vercik pelo carinho e amizade. Muito obrigado!
- Aos amigos e professores do Grupo de Polímeros: Júnior, Alexandre, Filipe, Thiers, Rafaela, Felipe, Adriano, Washington, Gustavo, Nirton, Lílian, Silvia, Pedros, Josiane, Vana, Adriana, Níbio, Bertho, Ademir, Rosângela, Simone, Débora, Prof. Paulo B. Miranda, Prof. Roberto M. Faria, Profa. Débora Gonçalves, entre outros pelo companheirismo e apoio.
- Aos amigos da Igreja Presbiteriana Central, Igreja Batista Betel e da Aliança Bíblia Universitária (ABU), em especial ao Diego, Felipe, Iski, Luan, família Toledo, família Alho, família Modesto, Fernanda, Cynthia, Roberta, Matheus, Marcos, Gabriela Stella, Ana Eliza, André Monteiro e André Boechat.
- Ao IFSC, pelas facilidades e infraestruturas oferecidas.

- Ao Serviço de Pós-Graduação do IFSC e à Biblioteca, pela competência e prontidão nos serviços prestados a mim quando necessitei.
- Por fim, agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

“O temor do SENHOR é o princípio da sabedoria”

Provérbios 9:10a

RESUMO

SOUSA, M. A. M. **Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo**. 2013. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Biossensores que empregam dispositivos de efeitos de campo podem ser obtidos em diversas arquiteturas, incluindo dispositivos Eletrólito-Isolante-Semicondutor (EIS), que são capacitores em que o eletrodo metálico é substituído por um filme e uma solução. Medindo-se a capacitância em função do potencial aplicado, é possível detectar variações de pH oriundas de reações ou interações entre o filme e o analito. Nesta dissertação, sensores foram produzidos com a adsorção de filmes automontados de dendrímero (PAMAM) e nanotubos de carbono (SWNT) num chip. Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas para investigar o crescimento de cada bicamada do filme automontado, e os dados foram analisados com circuitos equivalentes que continham uma capacitância de dupla camada, um elemento de fase constante e uma capacitância para a região de depleção. Para o chip, os melhores ajustes foram obtidos na frequência de 2 kHz, em que a concentração de dopantes foi $6,6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ para o chip com isolante de SiO_2 e de $1,1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ para o chip com isolante de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. O potencial de banda plana foi $-0,2 \text{ V}$ e $-0,06 \text{ V}$, respectivamente. Para os chips recobertos com os filmes de PAMAM/SWNT, observamos que a região de depleção é causada pelas cargas positivas do PAMAM. Com relação às implicações para biossensores, verificamos que o desempenho ótimo deve ser obtido com 3 bicamadas de PAMAM/SWNT. Isso pode explicar a observação empírica na literatura de que existe uma espessura ideal dos filmes para um desempenho otimizado.

Palavras-chave: Dispositivos de efeito de campo. Sensores EIS. Bicamadas de PAMAM/SWNT. Espectroscopia de impedância. Circuitos equivalentes

ABSTRACT

SOUSA, M. A. M. **Use of equivalent circuit models to explain impedance spectra in field-effect devices.** 2013. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Biosensors based on field effect devices can be produced with several architectures, including Electrolyte-Insulator-Semiconductor (EIS) devices, which are capacitors where conventional metal electrodes are replaced by a sensing layer and an electrolyte solution. By measuring the capacitance as a function of the bias voltage, it is possible to detect pH changes that may originate from reactions or interactions between the film in the sensing unit and the analyte. In this study sensors were obtained by adsorbing layer-by-layer (LbL) films made with dendrimers (PAMAM) and carbon nanotubes (SWNT) on a semiconductor chip. Impedance spectroscopy measurements were performed to monitor the growth of each bilayer in the LbL film, whose data were analyzed with equivalent circuits containing a double-layer capacitance, a constant phase element and a capacitance for the depletion region. The results for the semiconductor chip could be best fitted for a frequency of 2 kHz, where the doping concentration was $6.6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ for the insulating SiO_2 layer and $1.1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ for the $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ layer. The flat band voltage was -0.2 V and -0.06 V, respectively. In the analysis of the chip coated with different numbers of PAMAM/SWNT bilayers, we found that the depletion region appears as a contribution from the positive charges in the PAMAM layer. With regard to implications for biosensors, we found that optimized performance should be reached with three PAMAM/SWNT bilayers, which may explain the empirical finding in the literature that an ideal thickness exists for enhanced performance.

Keywords: Field-effect devices. EIS sensors. PAMAM/SWNT bilayers. Impedance spectroscopy. Equivalent circuits.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama esquemático de uma folha de grafeno que origina um nanotubo de carbono.	32
Figura 3.2 – Camada de grafeno mostrando o vetor quiral Ch e o ângulo quiral θ	33
Figura 3.3 – Configurações das estruturas de SWNTs	34
Figura 3.4 – Estrutura eletrônica dos nanotubos (a) armchair e (b) ziguezague.....	35
Figura 3.5 – Diferentes formatos de MWNTs: (a) cilíndrico coaxial, (b) coaxial em polígono ou (c) folhas de grafeno enroladas.....	35
Figura 3.6 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado na descarga por arco elétrico.....	37
Figura 3.7 – Imagens TEM de MWNT coaxiais sintetizados por lijima (14). Tubos contendo (a) 5 paredes, (b) 2 paredes e (c) 7 paredes.	38
Figura 3.8 – Imagens de (a) microscopia eletrônica por transmissão (TEM) de SWNT isolado (29) e (b) microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM) de um feixe de SWNT (34).	39
Figura 3.9 – Representação esquemática do aparato experimental de ablação por laser (36).	40
Figura 3.10 – Representação esquemática de um reator CVD (39).....	41

Figura 3.11 – Representação de diferentes tipos de sensores baseados em SWNT.....	44
Figura 3.12 – Representação do crescimento em gerações no dendrímero (PAMAM) (72).....	46
Figura 3.13 – Técnicas de síntese de dendrímeros: métodos (a) divergente e (b) convergente (77).	47
Figura 3.14 – Representação gráfica da evolução do PAMAM (G=0-7) mostrando o aumento linear no diâmetro (69).....	48
Figura 3.15 – Estrutura química do PAMAM G2 com núcleo de etilenodiamida (69).....	49
Figura 4.1 – Visão esquemática de um capacitor MIS (79).....	51
Figura 4.2 – Diagrama de energia de uma estrutura de um capacitor MIS ideal para um semicondutor tipo P	53
Figura 4.3 – Diagrama de energia de um MIS mostrando esquematicamente a região de acumulação (a), depleção (b) e inversão (c) para semicondutor tipo P.	54
Figura 4.4 – Curva de capacitância versus tensão característico de um capacitor MIS ideal tipo p.	56
Figura 4.5 – Representação esquemática de uma estrutura EIS (86).	58
Figura 4.6 – Interface eletrólito-óxido, pH_{pzc} : valor de pH no ponto de carga zero.....	59
Figura 5.1 – Resposta de uma corrente senoidal em um sistema linear.	62
Figura 5.2 – Impedância em plano vetorial usando coordenadas	

retangulares e polares.	63
Figura 5.3 – Circuito equivalente que representa uma célula simples.....	65
Figura 5.4 – Gráfico de Bode para uma associação em série de uma resistência e uma capacitância (86).....	66
Figura 5.5 – Gráfico de Nyquist para uma associação em série de uma resistência e uma capacitância (86).....	67
Figura 5.6 – Esquema qualitativo do efeito de dupla camada sem partículas adsorvidas (a) e com partículas adsorvidas (b) (100).....	67
Figura 5.7 – Circuito equivalente envolvendo processos faradaicos simples irreversíveis.....	68
Figura 5.8 – Gráficos de Nyquist e Bode para o circuito equivalente da figura 5.5.	69
Figura 5.9 – Interface metal/eletrólito (a) com seu respectivo circuito equivalente (b) (99).....	71
Figura 5.10 – Impedância do circuito de Randles mostrando o elemento de Warbug (98).	73
Figura 5.11 – Circuito equivalente de Debye.....	74
Figura 5.12 – Circuito equivalente de Cole e Cole.	76
Figura 5.13 – Esquema do circuito equivalente do EIS.	77
Figura 6.1 – Representação esquemática da arquitetura dos filmes automontados PAMAM/SWNT, além das estruturas	

químicas dos materiais.....	80
Figura 6.2 – Imagem da célula eletroquímica usada nas confecções dos filmes e caracterização elétrica.....	81
Figura 6.3 – Ilustração do método de cálculo da concentração de dopante e potencial de banda plana pela extrapolação linear da curva experimental de CV na região de depleção.....	82
Figura 6.4 – Imagem da planilha do Excel usada para o cálculo numérico de uma curva CV pra um dispositivo MIS.....	83
Figura 6.5 – Circuito equivalente para ajustar as curvas experimentais de impedância.	84
Figura 7.1 – Curvas CV medidas em diferentes frequências para chips de (a) SiO_2 e (b) $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$	86
Figura 7.2 – Gráfico de $1/C_2$ em função do potencial dos chips SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. No canto à esquerda mostra-se um comparativo entre a curva de (a) 1 MHz e (b) 100 kHz com as demais frequências.....	88
Figura 7.3 – Curvas CV teórica e experimental de um chip de SiO_2 com frequência de 2 kHz.....	90
Figura 7.4 – Curvas CV teórica e experimental de um chip de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ com frequência de 2 kHz.	92
Figura 7.5 – Gráfico da capacitância de dupla camada em função das bicamadas de PAMAM/SWNT.....	94
Figura 7.6 – Gráfico da constante de fase em função das bicamadas de PAMAM/SWNT.....	95

Figura 7.7 – Gráfico da constante de impedância associada à constante de fase em função das bicamadas de PAMAM/SWNT.	95
Figura 7.8 – Gráfico da resistência de transferência de carga em função das bicamadas de PAMAM/SWNT.....	96
Figura 7.9 – Gráfico da capacitância do isolante em função das bicamadas de PAMAM/SWNT	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Sínteses de nanotubos e métodos utilizados.....	36
Tabela 3.2 – Sínteses de nanotubos por CVD com diferentes configurações.....	42
Tabela 7.1 – Concentração de dopantes em função da frequência do sinal aplicado nas medidas CV.	87
Tabela 7.2 – Parâmetros do chip de SiO ₂ usados para ajuste de uma curva experimental.....	90
Tabela 7.3 – Parâmetros do chip de SiO ₂ /Ta ₂ O ₅ obtidos por ajuste de uma curva experimental.....	92

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

DC	<i>Corrente constante</i>
C/V	<i>Capacitância-voltagem</i>
CPE	<i>Constant Phase Element</i>
EIS	<i>Electrolyte-insulator-semiconductor</i>
IS	<i>Impedance spectroscopy</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
I/V	<i>Corrente-voltagem</i>
LbL	<i>Layer-by-layer</i>
MIS	<i>Metal-insulator-semiconductor capacitor</i>
MWNT	<i>Multi-walled carbon nanotube</i>
PAMAM	<i>Dendrímero poliamidoamina</i>
PEH	<i>Plano Externo de Helmholtz</i>
PIH	<i>Plano Interno de Helmholtz</i>
SWNT	<i>Single-walled carbon nanotube</i>

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	..27
Capítulo 2 – Objetivos.....	..29
Capítulo 3 – Nanotubos de carbono e dendrímeros	..31
3.1 – Nanotubos de carbono	..31
3.1.1 – Introdução	28
3.1.2 – Síntese de nanotubos de carbono.....	..36
3.1.2.1 – Descarga por arco elétrico	..37
3.1.2.2 – Ablação por laser	..39
3.1.2.3 – Deposição química a vapor (CVD)	..41
3.1.3 – Aplicações em sensores.....	..42
3.2 – Dendrímeros.....	..45
3.2.1 – Introdução	..45
3.2.2 – Síntese de dendrímeros	..46
3.2.3 – O dendrímero PAMAM	..48
Capítulo 4 – Capacitores MIS e EIS	..51
4.1 – Introdução	..51
4.2 – Diagrama de energia	..52
4.3 – Curva característica de um capacitor MIS.....	..55
4.4 – Sensor capacitivo EIS	..58
Capítulo 5 – Modelo de circuito equivalente	..61
5.1 – Espectroscopia de impedância.....	..61
5.2 – Espectroscopia em eletroquímica	..65
5.3 – Elementos de circuito distribuído.....	..69
5.4 – Espectroscopia em dispositivos EIS.....	..77
Capítulo 6 – Modelo de circuito equivalente	..79
6.1 – Descrição de materiais e soluções.....	..79

6.2 – Confeção de filmes automontados.....	79
6.3 – Caracterização dos chips e filmes	80
6.4 – Métodos de interpretação dos dados experimentais.....	82
6.4.1 – Curvas dos chips sem adsorção de nanomateriais.....	82
6.4.2 – Curvas de impedância	84

Capítulo 7 – Resultados e discussões.....85

7.1 – Caracterizações dos chips SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$	85
7.2 – Caracterizações das bicamadas de PAMAM/SWNT	93

Capítulo 8 – Conclusões

99

REFERÊNCIAS

101

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de novas plataformas de detecção em biossensores, é possível monitorar atividade biológica através da modulação da capacitância do sensor, o que torna essencial estudar a tecnologia de dispositivos de efeito de campo (FED). Capacitores MIS (Metal-Isolante-Semicondutor) entram no cenário por possuírem uma importante característica: sua capacitância depende do potencial elétrico aplicado. Os capacitores EIS (Eletrólito-Isolante-Semicondutor) são uma modificação do MIS, com o metal sendo substituído por uma solução de eletrólito e um eletrodo de referência. A incorporação de filmes nanoestruturados no capacitor EIS geralmente traz um aumento considerável da sensibilidade. Tais filmes podem ser produzidos por técnicas simples, como a automontagem por adsorção física (ou **Layer-by-Layer** (LbL) do inglês) (1-5), que são de baixo custo e permitem controle da arquitetura em nível molecular (1-6).

A técnica LbL consiste na deposição alternada de polieletrólitos de espécies catiônicas e aniônicas, onde a interação eletrostática permite adsorção estável. O processo pode ser repetido várias vezes para formar multicamadas com dimensões nanométricas, o que contribui para a alta sensibilidade e um tempo de resposta mais rápido comparado com sensores com filmes espessos. Outra vantagem é a possibilidade de combinar diversos materiais para um determinado sensor específico. Por exemplo, é possível obter filmes com imobilização de proteínas (7) e outras biomoléculas (8) com atividade preservada. Isso se aplica a enzimas (9), antígenos e anticorpos (10) e DNA (11). A integração destas biomoléculas com nanomateriais em dispositivos eletrônicos de efeito de campo possibilita criar novos biossensores. Para entender esta integração é necessário compreender os mecanismos de interação entre os nanomateriais e os mecanismos de transferência de cargas.

Dentre os principais nanomateriais estudados para esse fim, abordamos neste trabalho a automontagem de filmes de nanotubos de carbono de parede única (SWNT) e dendrímero poliamidoamina (PAMAM) em substratos semicondutores. Este substrato é composto por uma camada de silício dopada tipo P seguido por uma camada de óxido de silício (SiO_2) ou uma camada de óxido de silício com acréscimo de uma camada de óxido de tântalo (Ta_2O_5). Neste sistema foi estudado

o sensor de efeito de campo EIS (capacitor Eletrólito-Isolante-Semicondutor).

Reações enzimáticas liberam como produto final íons de hidrogênio (H^+) que ao serem transportados pelas bicamadas de PAMAM/SWNT são depositados na camada de silício. Com o acúmulo de íons é criada uma diferença de potencial originando uma região de carga especial no silício tipo P, observada através da redução da capacitância do sensor. Isso será explicado detalhadamente no **Capítulo 4**. O papel desses nanomateriais é de facilitar o transporte dos íons, aumentando a sensibilidade. Para entender o transporte nestes nanomateriais as reações enzimáticas podem ser substituídas por mecanismos que geram variações de pH de uma solução, com o que se investiga a sensibilidade do biossensor.

A compreensão deste transporte é feita através de análises de curvas experimentais de impedância utilizando modelos de circuitos equivalentes para um sistema capacitivo EIS (12-13). Assim, é possível monitorar o crescimento das bicamadas de PAMAM/SWNT de acordo com a variação no comportamento elétrico do circuito eletrônico do dispositivo. Esta informação permite compreender os processos de transferência de carga, fornecendo um guia para confecção de dispositivos mais eficientes e até mesmo utilizá-los para outras finalidades.

Esta dissertação está dividida em 8 capítulos dispostos da seguinte maneira. Os principais objetivos estão contidos no **Capítulo 2**. Uma introdução sobre nanotubos de carbono e PAMAM e seus empregos no desenvolvimento de sensores e biossensores é exibida no **Capítulo 3**. No **Capítulo 4** é explicado o mecanismo de funcionamento de um capacitor MIS e as principais diferenças comparadas com o capacitor EIS. O **Capítulo 5** descreve os fundamentos teóricos do modelo de circuito equivalente utilizado para fazer os ajustes das curvas experimentais de impedância. O **Capítulo 6** descreve os materiais e as técnicas de caracterização. O capítulo subsequente destina-se aos resultados e discussões (**Capítulos 7**) das caracterizações dos chips de silício puros e com as bicamadas de PAMAM/SWNT. Por fim, as conclusões do trabalho são apresentadas no **Capítulo 8**.

2 OBJETIVOS

O estudo dos dispositivos EIS nesta dissertação engloba dois objetivos principais.

A primeira parte do trabalho consiste na caracterização de chips com camadas isolantes de SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ sem adsorção de nanomateriais. O objetivo é encontrar parâmetros intrínsecos dos chips como a concentração do nível de dopantes e o potencial de banda plana, usando dois métodos para calcular esses parâmetros.

Na segunda parte são adicionadas bicamadas de dendrímeros e nanotubos de carbono. A partir dos dados de espectroscopia de impedância, é investigada a influência no comportamento eletrônico do chip devido à incorporação desses nanomateriais.

3 NANOTUBOS DE CARBONO E DENDRÍMEROS

3.1 Nanotubos de carbono

3.1.1 Introdução

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos motivou a busca de outras estruturas fechadas de carbono, o que resultou na descoberta de um novo tipo de estrutura finita de carbono por Iijima (14). Os nanotubos possuem nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem nanométrica e comprimentos de ordem micrométrica, levando a grandes razões comprimento/diâmetro, o que o torna próximo de uma estrutura unidimensional. Devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia eles apresentam propriedades de grande interesse nas áreas de física, química e engenharia de materiais, tais como alta estabilidade química e térmica, alta elasticidade e condutividade que varia de valores típicos de semicondutores a metais (14-15). Sua estrutura pode ser comparada com uma camada de grafite (grafeno) que se enrola, produzindo cilindros perfeitos (16), como mostra a Figura 3.1. A força motriz para a formação de nanoestruturas fechadas de carbono tem sido atribuída à instabilidade do grafite em dimensões de poucos nanômetros, provocada pela alta energia das ligações erráticas em átomos periféricos (17). Assim, a eliminação de tais ligações seria alcançada com o fechamento da estrutura.

Figura 3.1 – Diagrama esquemático de uma folha de grafeno que origina um nanotubo de carbono. (18)

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em duas categorias: nanotubos de parede única ou simples (SWNT, do inglês single-wall nanotubes), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite, e nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, do inglês multi-walls nanotubes), que são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro (19). Estes cilindros podem ser encontrados com pontas fechadas ou abertas. As propriedades do nanotubo dependem do arranjo atômico de como a camada de grafeno é “enrolada”, do diâmetro e do comprimento do tubo e de sua morfologia (20,21). Existem várias possibilidades de direção para essa camada de grafeno enrolar, gerando um nanotubo. Desta maneira, a estrutura dos SWNTs é dada em termos da quiralidade do tubo e definida por um vetor de quiralidade e um ângulo quiral. O vetor quiral C_h é definida na Equação 3.1:

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (3.1)$$

onde $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ são os vetores de células unitárias de uma matriz bidimensional formada pela folha de grafeno em que a direção do eixo do nanotubo é perpendicular ao vetor quiral, e n e m são números inteiros, conforme mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Camada de grafeno mostrando o vetor quiral $\mathbf{C}_h$ e o ângulo quiral θ . (22)

O ângulo quiral θ ($0 < \theta < 30^\circ$) é definido pela Equação 3.2:

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m}\right). \quad (3.2)$$

O vetor quiral $\mathbf{C}_h$ conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a camada 2D do grafeno. Cada par (n,m) gera um modo diferente da camada de grafeno se enrolar, levando a um nanotubo de certa quiralidade, afetando as propriedades ópticas, mecânicas e em particular as propriedades eletrônicas. Casos limites aparecem quando $n = m \neq 0$, formando tubos armchair (poltrona) e quando $n \neq 0$ e $m = 0$, formando tubos zigzag. Tubos quirais são formados nas demais combinações de n e m , na qual a direção do vetor quiral difere daquelas dos eixos de simetria, sendo que os átomos equivalentes da cela unitária são alinhados sobre uma espiral (23). A Figura 3.3 mostra a representação destas configurações.

Figura 3.3 – Configurações das estruturas de SWNTs (24).

Uma grande diversidade de combinações de configuração (n,m) é de fato encontrada, sem que nenhum tipo particular de tubo seja formado preferencialmente. As propriedades dos SWNTs, principalmente as eletrônicas, são fortemente influenciadas pelo diâmetro e quiralidade, que afetam a posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Desta maneira, os nanotubos apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da sua simetria (20-22). Os nanotubos armchair possuem o nível de Fermi numa banda sempre preenchida, isto é, têm comportamento metálico. Aqueles na qual $n - m = 3k$, onde k é um número inteiro diferente de zero, são semicondutores com gap de energia muito pequeno (alguns pesquisadores os consideram metálicos). Os demais nanotubos são semicondutores (25). Em SWNTs semicondutores a energia do gap apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos cilindros. A energia de gap típica é de 0,4-1,0 eV para SWNT com diâmetros entre 0,6-1,6 nm (26).

A diferença das propriedades eletrônicas das estruturas zigzag e armchair é mostrada através dos gráficos das densidades de estados em função da energia na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Estrutura eletrônica dos nanotubos (a) armchair e (b) zigzag. (21)

Em MWNTs, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, sendo armchair, zigzag ou quiral. Estes podem ter a forma cilíndrica coaxial, coaxial em polígono ou camadas de grafeno enroladas (16), como é mostrado na Figura 3.5. As propriedades eletrônicas de MWNTs perfeitos são muito similares às dos SWNTs, porque o acoplamento entre os cilindros é fraco (interações de Van der Waals).

Figura 3.5 – Diferentes formatos de MWNTs: (a) cilíndrico coaxial, (b) coaxial em polígono ou (c) folhas de grafeno enroladas. (16)

As propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas fazem dos nanotubos de carbono nanoestruturas atraentes para aplicações, principalmente em nanotecnologia. Dentre suas inúmeras aplicações, são utilizados na obtenção de membranas para filtração molecular, aditivos para polímeros, sensores, capacitores de alta potência, estocagem de gases, como fontes de elétrons para displays de tela

plana, pontas para microscópios de sonda, resistores quânticos, nanopinças, condutores balísticos, músculos artificiais e dispositivos de eletrônica molecular (27).

3.1.2 Síntese de nanotubos de carbono

As técnicas de síntese mais utilizadas para obter nanotubos de carbono são: descarga por arco elétrico, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD). Os dois primeiros métodos são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela sublimação de carbono a partir de pastilhas de grafite de alta pureza. A temperatura de sublimação é da ordem da temperatura de fusão do grafite, de 3000 a 4000 K. A Tabela 3.1 apresenta os principais parâmetros relacionados à síntese dos nanotubos de carbono.

Tabela 3.1 – Sínteses de nanotubos e métodos utilizados.

Ano	Natureza do nanotubo	Método de síntese
1991	MWNT, baixo rendimento (14)	Descarga por arco
1992	MWNT, grandes quantidades (28)	Descarga por arco
1993	SWNT usando catalisador (15,29)	Descarga por arco
1996	SWNT, feixes de nanotubos, usando catalisador (30)	Ablação por laser
1998	MWNT alinhados sobre superfície (31)	CVD
1998	SWNT sobre silício (32)	CVD

3.1.2.1 Descarga por arco elétrico

O princípio deste método é baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite (diâmetro entre 6 a 10 mm), em uma câmara de aço contendo um gás inerte (geralmente hélio) com uma pressão um pouco abaixo da atmosfera (33). A Figura 3.6 mostra um esquema desta técnica. Os dois eletrodos de grafite são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro (menor que 1 mm). Assim, uma corrente elétrica passa pelos eletrodos gerando plasma entre eles. A alta temperatura (3000-4000 K) do plasma faz com que o grafite sublime formando fuligem depositada no cátodo e nas paredes da câmara, onde são encontrados os nanotubos de carbono. Geralmente o diâmetro do ânodo é menor que o do cátodo.

Figura 3.6 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado na descarga por arco elétrico. (24)

O método de descarga por arco foi utilizado por Iijima (14) na síntese de nanotubos MWNT. O gás inerte utilizado foi o argônio com uma pressão pouco menor que a da atmosfera (100 torr). Esses nanotubos, mostrados nas micrografias da Figura 3.7, apresentavam cilindros concêntricos com variações nos diâmetros internos e externos assim como no número de paredes. No entanto, apresentava baixo rendimento.

Figura 3.7 – Imagens TEM de MWNT coaxiais sintetizados por lijima (14). Tubos contendo (a) 5 paredes, (b) 2 paredes e (c) 7 paredes.

Modificando as condições de síntese é possível aperfeiçoar o rendimento, podendo obter até gramas de nanotubo (28). Dentre estas estão o tipo de gás inerte (hélio ou argônio), a natureza da corrente elétrica aplicada entre os eletrodos (AC ou DC), a voltagem e o tamanho dos eletrodos. A pressão do gás na câmara é extremamente importante. Para um potencial aplicado de 18 V o máximo de rendimento foi obtido com exatamente 500 torr de hélio. Esse rendimento foi de 25% do material total sublimado. Quando são misturados metais de transição ($< 5\%$), como Fe, Co, Ni, Y ou uma combinação entre eles, no ânodo é possível obter nanotubos SWNT (15,29,34). As partículas metálicas atuam como catalisadores. Tais nanotubos se apresentam isolados ou na forma de feixes, conforme mostra a Figura 3.8. O diâmetro dos SWNT aproxima-se de 1 nm, tanto os isolados quanto aqueles presentes nos feixes. O comprimento dos nanotubos pode variar de 500 nm até mais de 10 μm (15,29,34). Mesmo variando as condições de síntese, a presença de um metal catalisador garante a presença de SWNT.

Figura 3.8 – Imagens de (a) microscopia eletrônica por transmissão (TEM) de SWNT isolado (29) e (b) microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM) de um feixe de SWNT (34).

Apesar dos bons resultados alcançados na síntese por descarga por arco este método apresenta limitações para aplicação comercial. O aumento em escala do sistema é limitado pela energia requerida, dimensões do ânodo e dissipação do calor gerado. O produto final apresenta impurezas, requerendo diversos processos de purificação. No entanto, a vantagem é a excelente qualidade estrutural dos nanotubos devido à presença de poucos defeitos tanto no seu corpo como em suas pontas. Esta característica se deve à alta temperatura em que são obtidos os nanotubos.

3.1.2.2 Ablação por laser

Neste método, o grafite é vaporizado por irradiação laser em atmosfera inerte (similar ao método da descarga por arco), utilizando um laser pulsado (Nd, Nd-YAG ou CO₂) focalizado sobre um alvo de grafite. O esquema desta técnica é apresentado na Figura 3.9. O carbono é vaporizado da superfície de um bastão sólido de grafite em um fluxo de hélio ou argônio com pressão de 500 torr e velocidade de 0,2-2 cm/s (36,37). O grafite é colocado no meio de um tubo de quartzo, que é levado para um forno tubular onde se controla a temperatura. Depois de fechado o tubo este é evacuado (<10 torr) e a temperatura é aumentada para

1200°C. O tubo, então, é preenchido com o gás inerte e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite, com o auxílio de lentes para produzir um feixe de 3-6 mm de diâmetro. O laser varre toda a superfície do alvo de grafite, para manter uma superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. O fluxo de gás conduz a fuligem de carbono, contendo os nanotubos, gerada na zona de alta temperatura depositando-a em um coletor de cobre resfriado por água na outra extremidade do tubo. O laser utilizado, geralmente, é um laser pulsado Nd:YAG.

Figura 3.9 – Representação esquemática do aparato experimental de ablação por laser (36).

O método de ablação por laser também produz tanto SWNT quanto MWNT. Os MWNT são obtidos quando grafite puro é submetido à ablação (36). Os tubos obtidos apresentam de 4 a 24 cilindros concêntricos e comprimento superior a 300 nm. Para temperaturas menores os nanotubos apresentam defeitos em suas paredes e abaixo de 200°C nenhum nanotubo foi observado. Os SWNT são obtidos adicionando-se uma pequena quantidade de metal de transição (similar ao método por descarga por arco) ao grafite (36). Os nanotubos apresentam uniformidade nos diâmetros e uma forte tendência de formar feixes, sendo grande parte do tipo armchair. Este método se mostra mais vantajoso que a descarga por arco elétrico, uma vez que os nanotubos apresentam maior pureza (70-90%) (30). O rendimento depende de vários fatores tais como o tipo de catalisador, potência e comprimento

de onda do laser, temperatura do forno, pressão, tipo do gás inerte e geometria do fluxo próximo do alvo de grafite.

3.1.2.3 Deposição química de vapor (CVD)

Este método vem cada vez mais sendo aplicado para obter nanotubos de carbono, pois os principais parâmetros de fabricação são mais fáceis de manipular. O processo envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente hidrocarbonetos (metano, acetileno), na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Os gases atuam como fornecedores dos átomos de carbono que alimentam a reação responsável pela geração dos nanotubos. O catalisador desencadeia a reação decompondo o hidrocarboneto precursor em átomos de carbono e hidrogênio. Os procedimentos em que o catalisador é gerado *in situ* normalmente empregam metalocenos (38-40) ou $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (41-42) como fontes de metais. As decomposições são realizadas em forno de dois estágios, com zonas de pré-aquecimento e pirólise (39), como mostrado na Figura 3.10. Na zona de pré-aquecimento o metaloceno ou $\text{Fe}(\text{CO})_5$ é volatilizado e carregado pelo fluxo de Ar e H_2 para a zona de reação. Os nanotubos são formados pela reação de decomposição do vapor do hidrocarboneto sobre as partículas metálicas depositadas *in situ* sobre um substrato de quartzo localizado no forno onde ocorre pirólise.

Figura 3.10 – Representação esquemática de um reator CVD (39).

Dependendo da escolha das fontes de carbono, dos precursores catalíticos

(que fornecem as partículas de metais catalisadoras e da temperatura do forno onde ocorre a pirólise), pode-se obter tanto MWNT quanto SWNT com diferentes propriedades estruturais. A Tabela 3.2 mostra trabalhos em que esses parâmetros foram variados, e os tipos de nanotubos obtidos. Neste o metaloceno é uma composição de ferroceno, cobaltoceno e níquelceno.

Tabela 3.2 – Sínteses de nanotubos por CVD com diferentes configurações.

Precursores catalíticos	Fonte de carbono	Temperatura de pirólise (°C)	Tipo de nanotubo
Metaloceno	Benzeno	900	MWNT (38)
Ferroceno	Xileno	675	MWNT (39)
Fe(CO)₅	Acetileno	675	MWNT (41)
Fe(CO)₅	Acetileno	1100	SWNT (42)

Nanotubos de paredes simples ou de paredes múltiplas também podem ser obtidos através da decomposição catalítica de hidrocarbonetos utilizando o próprio suporte como catalisador. Neste caso os suportes são sílica, alumina, zeólitos entre outros (43). Os nanotubos obtidos apresentam alto grau de pureza, poucos defeitos estruturais e se formam alinhados perpendicularmente à superfície do substrato, podendo ser removidos sem prejudicar o arranjo original, continuando alinhados (44).

Os métodos de CVD produzem nanotubos de maior pureza do que as técnicas de descarga por arco e ablação por laser. No entanto, a aplicação de temperaturas menores das necessárias tende a produzir nanotubos com defeitos estruturais nas pontas e em suas paredes se tornando imprescindível um pós-tratamento térmico em atmosfera inerte (45).

3.1.3 Aplicações em sensores

A manipulação em nível molecular de nanotubos de carbono tem sido usada para aplicá-los em sensores e biossensores (45-48). A possibilidade de imobilizar nanotubos mantendo o controle de suas propriedades faz da automontagem de

filmes ultrafinos uma das maneiras mais eficazes de manipulação (49). Para formar filmes automontados é necessário fazer ligações de radicais às suas estruturas tornando-os solúveis, seja em meio aquoso ou em solventes orgânicos dependendo da escolha desses radicais. Nanotubos com radicais incorporados são chamados nanotubos funcionalizados. A modificação química e solubilização dos nanotubos representam nova área de pesquisa, devido às novas características oriundas da funcionalização (50). Existem vários trabalhos acerca da funcionalização de nanotubos tanto SWNT quanto MWNT (51-58), sendo que a mais empregada se baseia na ligação de ácidos carboxílicos sobre as extremidades e regiões de defeito na superfície do tubo por tratamento em banho ácido. Atualmente nanotubos funcionalizados podem ser obtidos comercialmente.

O interesse de integrar nanotubos de carbono e sistemas biológicos em dispositivos elétricos, como biossensores, advém especialmente da compatibilidade do tamanho, pois os componentes dos circuitos eletrônicos têm dimensões comparáveis às entidades biológicas. As interações eletrostáticas e a transferência de carga, típicas de processos biológicos, podem ser detectadas por nanocircuitos eletrônicos, sendo vantajosas para detectar espécies biológicas, como carboidratos, proteínas, antígenos (45-48). Além disso, a alta reatividade e área efetiva desse nanomaterial fornecem uma combinação natural para moléculas orgânicas.

SWNTs semicondutores são incorporados em transistores de efeito de campo (FET) para detectar espécies biológicas. Nanossensores de FET com SWNTs podem ser fabricados, trocando a porta sólida por moléculas adsorvidas que modulam a condutância do nanotubo. Há dois tipos clássicos de design destes dispositivos. O primeiro utiliza um único nanotubo de carbono como canal de elétrons entre os eletrodos fonte e dreno, onde ocorre a transferência de carga das moléculas do analito para os nanotubos. O segundo tipo de estrutura envolve um conjunto de nanotubos de carbono que servem como canal coletivo entre a fonte e o dreno, onde o analito atua como potencial de espalhamento através do CNT. A distinção entre os dois tipos de mecanismos é obtida através de medidas no transistor. Se ocorrer a transferência de carga, o limiar de voltagem se torna tanto mais positivo (retirando elétrons) ou mais negativo (doando elétrons) (45-48).

Figura 3.11 – Representação de diferentes tipos de sensores baseados em SWNT. (46)

Existem vários trabalhos sobre nanotubos de carbono aplicados a sensores químicos. Uma grande parte envolve a fabricação de eletrodos modificados, em que se imobiliza uma enzima sobre sua superfície (59). A figura 3.11 mostra de forma resumida diferentes tipos de sensores baseados em nanotubos combinados com materiais variados, tais como DNA, enzimas e nanopartículas sob diferentes estruturas. Esse grande interesse no estudo de tais sensores advém de um conjunto de vantagens que são atribuídas às propriedades intrínsecas desse material, assim como às suas propriedades sinérgicas com outras substâncias. Além das propriedades elétricas e mecânicas, os nanotubos de carbono exibem propriedades eletroquímicas similares a outros eletrodos de carbono. Em particular, as propriedades elétricas possibilitam que os nanotubos sejam capazes de acentuar a mediação de transferência de elétrons de reações com espécies eletroativas em solução (60).

Outras vantagens na aplicação dos nanotubos em sensores eletroquímicos são:

- Aumento da área de superfície eletroativa dos eletrodos;
- Possibilidade de catalisar reações redox de analitos;
- Funcionalização com diversos grupos funcionais;
- Imobilização de biomoléculas sem perda da atividade biológica (enzimas, DNA);
- Aperfeiçoamento das propriedades dos sensores (sensibilidade e tempo de resposta).

3.2 DENDRÍMEROS

3.2.1 Introdução

Dendrimeros são macromoléculas sintéticas monodispersas, com elevado peso molecular, elevada área superficial, tamanho nanométrico, arquitetura tridimensional quase esférica, sendo altamente organizada e que apresentam grande variedade de grupos funcionais em sua periferia. A estrutura de um dendrímero é bem definida possuindo elevado grau de ramificação e de simetria (61-62). Essas moléculas também são conhecidas como “moléculas em cascata”, starbust ou “arboróis”, formadas por um núcleo central no qual as ramificações (dendrons) estão ligadas. Os dendrímeros foram descobertos acidentalmente em 1978 por Vögtle, que aplicou este conceito na síntese de aminas com baixo peso molecular (63-66). Este tipo de molécula possui superfícies e interfaces altamente controladas e apresentam cavidades internas, o que permite, por exemplo, o encapsulamento de moléculas bioativas (64-70). Em 1984, Tomália e colaboradores relataram a síntese de dendrímeros de poli-amidoamina (PAMAM), que possuíam arquitetura semelhante à estrutura de uma árvore. Tal polímero foi denominado dendrímero (71).

Essas macromoléculas possuem pontos de ramificação em cada unidade métrica que é capaz de conduzir a estruturas com definidos números de geração e grupos funcionais terminais. Estas ramificações crescem a partir de um núcleo, designado de Geração 0 (G0) e, cada conjunto de unidades métricas adicionadas torna cada geração mais ramificada que a anterior até se obter uma estrutura globular (65), como é mostrado na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Representação do crescimento em gerações no dendrímero (PAMAM) (72).

Dentre as propriedades dos dendrímeros podemos citar:

- Formação de sistemas micelares em solução;
- Soluções apresentam menor viscosidade que soluções poliméricas de cadeia linear;
- A geração do dendrímero é determinada pelo número de grupos funcionais em sua superfície.
- A presença de muitas cadeias terminais é responsável por uma alta solubilidade, miscibilidade e reatividade dos dendrímeros.

De fato a solubilidade dos dendrímeros é fortemente influenciada pela natureza dos grupos de superfície. Os dendrímeros terminais em grupos hidrofílicos são solúveis em solventes polares enquanto aqueles com grupos hidrofóbicos são solúveis em solventes apolares.

3.2.2 Síntese de dendrímeros

A preparação de dendrímeros pode ser efetuada de duas maneiras diferentes, seguindo uma rota divergente ou convergente de síntese (73-75). Os métodos

divergente e convergente são ilustrados mostrados na Figura 3.13. No método divergente, o dendrímero cresce para fora a partir de uma molécula multifuncional (núcleo). A molécula do núcleo reage com a molécula do monômero que contém um grupo funcional e dois grupos não funcionais, dando origem a um dendrímero G0. A superfície da molécula é então ativada por reações com mais monômeros. Apesar de o método divergente se mostrar viável para a produção em larga escala de dendrímeros, algumas dificuldades ainda são encontradas. Pode haver reações laterais, ou ainda as reações dos grupos externos podem não se completar, levando à formação de uma estrutura com defeitos e dificultando a purificação do produto final.

O método convergente de síntese foi desenvolvido para minimizar os problemas encontrados na síntese divergente (76). O dendrímero é construído gradativamente, partindo dos grupos da extremidade e progredindo para dentro. Quando se chega ao crescimento das ramificações desejadas é feita a união do dendron com a molécula do núcleo. Este método possui diversas vantagens. O processo de purificação se torna relativamente fácil e os defeitos na estrutura final são minimizados. No entanto, não permite formar elevadas gerações de dendrímeros, devido a problemas estéricos nas reações dos dendrons com a molécula do núcleo.

Figura 3.13 – Técnicas de síntese de dendrímeros: métodos (a) divergente e (b) convergente (77).

3.2.3 O dendrímero PAMAM

Em 1984, os dendrímeros poli-amidoamina (PAMAM) foram a primeira família de dendrímeros (G=0-7) a serem sintetizados e caracterizados, seguidos de comercialização em 1990 (69). O PAMAM é constituído de um núcleo de amônia (NH_3) ou etilenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), ligado a ramificações de grupamentos amida ($\text{R}-\text{CONH}_2$) e amina ($\text{R}-\text{NH}_2$). O diâmetro da sua arquitetura molecular aumenta sistematicamente cerca de 1 nm de geração para geração conforme mostra a Figura 3.14.

Figura 3.14 – Representação gráfica da evolução do PAMAM (G=0-7) mostrando o aumento linear no diâmetro (69).

A síntese do PAMAM é realizada na presença de metanol, onde a amônia reage com o acrilato de metila e então a etilenodiamina é acrescentada. Na extremidade de cada dendron existe um grupo amino livre que pode reagir com os dois monômeros provenientes do acrilato de metila e com duas moléculas de etilenodiamina. Cada sequência completa da reação resulta em uma nova geração do PAMAM. Estes dendrímeros possuem uma alta concentração de grupos aminas em sua superfície. A Figura 3.15 ilustra a estrutura do dendrímero PAMAM.

Figura 3.15 – Estrutura química do PAMAM G2 com núcleo de etilenodiamida (69).

A presença de grupos periféricos faz do PAMAM um sistema interessante para imobilização de enzimas devido à semelhança entre sua estrutura e a estrutura da enzima. Outra característica importante é a possibilidade de formação de filmes finos, inclusive com nanotubos de carbono através de técnicas de automontagem como LbL. Desta forma podemos unir a fácil integração dos nanotubos com sensores EIS com a preservação da atividade enzimática que o PAMAM proporciona (78).

4 CAPACITORES MIS E EIS

4.1 Introdução

Dispositivos EIS são baseados na funcionalidade dos capacitores MIS, que são dispositivos semicondutores de dois terminais de grande interesse prático na indústria de microeletrônica. A estrutura de um capacitor MIS consiste de dois eletrodos, uma placa metálica, mais conhecida como porta, e uma camada de semicondutor separada da porta por um dielétrico, como em um capacitor de placas paralelas. A figura 4.1 mostra uma visão esquemática de um capacitor MIS. Quase sempre o dielétrico da estrutura MIS é um óxido do próprio semicondutor.

Figura 4.1 – Visão esquemática de um capacitor MIS (79)

Como a carga superficial do semicondutor pode ser alterada dependendo da intensidade e polaridade do campo aplicado, os capacitores MIS foram inicialmente usados como capacitores de capacitância variável. A confecção de um capacitor MIS consiste na deposição por oxidação térmica de uma camada fina de óxido sobre uma lâmina semicondutora. Os eletrodos são então formados sob a camada de óxido e sobre a lâmina através de metalização. O primeiro estudo sobre estes dispositivos foi feito por Lilienfeld (80). Com o advento da tecnologia planar desenvolvida inicialmente por Frosch e Derrick (81) em 1957, a fabricação dos dispositivos semicondutores passou a ser feita através da utilização de filmes de

dióxido de silício (SiO_2) como camada de proteção e também como máscaras para etapas de processos de difusão. Porém esta tecnologia só foi concretizada em 1960 por Hoerni (82), obtendo diodos e transistores planares de silício. Atualmente esses dispositivos são produzidos com alta qualidade, dimensões submicrométricas e baixo consumo de potência. Isto se deve ao melhor controle de contaminação e geração de partículas nos ambientes de confecção e também aos processos de purificação da oxidação dos semicondutores que proporcionam melhor estabilidade das propriedades da interface SiO_2/Si .

Para um ótimo desempenho do capacitor MIS a camada isolante deve possuir resistência muito alta, evitando qualquer transporte de cargas ao longo do dielétrico quando uma tensão bias é aplicada entre a porta metálica e o semicondutor. Ao contrário, a tensão aplicada deve induzir cargas estáticas no metal e na interface da camada do semicondutor. No entanto, no capacitor MIS, podemos usar a polaridade da tensão aplicada para controlar o tipo de carga na interface induzida no semicondutor, sejam cargas majoritárias, cargas minoritárias ou cargas de depleção. Essa habilidade de induzir e modular uma fina camada de portadores minoritários na interface isolante-semicondutor é a base para a operação dos dispositivos que empregam capacitores MIS.

4.2 Diagrama de energia

A Figura 4.2 mostra o diagrama de energia de uma estrutura de capacitor MIS ideal para um semicondutor tipo P sem tensão bias aplicada. Aqui E_{FM} e E_{FS} são as energias de Fermi do metal e do semicondutor, respectivamente, E_i é a energia de Fermi do semicondutor intrínseco (não dopado), E_C e E_V são as energias das bandas de condução e de valência do semicondutor, respectivamente, E_g é a energia do gap do semicondutor, X_{ox} e X_s são as afinidades eletrônicas do óxido (isolante) e do semicondutor e ϕ_m e ϕ_s são as funções trabalho do metal e do semicondutor, respectivamente. O nível da energia de Fermi intrínseca de um semicondutor (não dopado) é definido como a metade da banda da energia de gap do semicondutor, sendo esta a diferença entre as energias do nível de condução e valência. Quando o semicondutor é dopado, neste caso com partículas aceitadoras, originam-se lacunas

nas estruturas cristalinas do semiconductor fazendo com que o nível de Fermi do semiconductor diminua em relação ao nível de Fermi intrínseco.

Figura 4.2 – Diagrama de energia de uma estrutura de um capacitor MIS ideal para um semiconductor tipo P.

No caso de um capacitor MIS ideal e da ausência de tensão bias, o nível da energia de Fermi do metal está em equilíbrio com o do semiconductor. Assim, a função trabalho do metal é igual à função trabalho do semiconductor, portanto:

$$q\phi_m = q\phi_s = \left(q\chi_s + \frac{E_g}{2} + q\phi_B \right), \quad (4.1)$$

onde o potencial de Fermi ($\phi_B = E_{FS}/q - E_i/q$) é a diferença entre a energia de Fermi e a energia de Fermi intrínseca do semiconductor e q é a carga do elétron. Na equação 4.1, o potencial de Fermi apresenta um valor positivo por se tratar de um semiconductor tipo P. No caso de um semiconductor tipo N, ele assumiria um valor negativo. A situação mostrada na figura 4.2 é conhecida como condição de banda plana (flat-band no inglês), que no caso de um capacitor MIS ideal ocorre a 0 V.

O diagrama de energia de um capacitor MIS tipo P na presença de um campo elétrico aplicado apresenta três comportamentos distintos dependendo da tensão aplicada:

Acumulação. Quando é aplicada uma tensão negativa no eletrodo superior

(gate) os portadores majoritários (lacunas) são atraídos para a superfície da interface semiconductor-isolante. Com o aumento da concentração de lacunas na superfície do silício forma-se uma camada denominada camada de acumulação, mostrada na figura 4.3a. O nível de Fermi do semiconductor próximo a esta interface diminui devido a essa acumulação de lacunas aproximando-se da banda de valência. Ocorre então um encurvamento das bandas de valência e de condução para que o nível de Fermi do semiconductor esteja em equilíbrio termodinâmico com o nível de Fermi do metal. Essa camada de acumulação pode ser considerada como um segundo eletrodo desse capacitor de placas paralelas. No caso de um capacitor MIS ideal, quando ocorre forte acumulação a capacitância da estrutura MIS é máxima e próxima do valor da capacitância do óxido. Quando o módulo da tensão aplicado sobre o eletrodo superior diminui, o campo elétrico no óxido fica menos intenso contribuindo para o decréscimo da camada de acumulação. Ao atingir o valor $V_G = 0$, a camada de acumulação é extinta e o capacitor MIS retorna à condição de banda plana. O valor da capacitância nesta condição é definido pela capacitância de banda plana (ou flat band), C_{FB} . A tensão de banda plana, V_{FB} , no caso de uma capacitor real difere de zero devido a defeitos na estrutura do MIS que servem de armadilhas para cargas no óxido e nas interfaces.

Figura 4.3 – Diagrama de energia de um MIS mostrando esquematicamente a região de acumulação (a), depleção (b) e inversão (c) para semiconductor tipo P.

Depleção. Quando a tensão do eletrodo da porta supera a tensão de banda plana ($V_G > V_{FB}$), os portadores majoritários são deslocados afastando-se da interface semiconductor-isolante. Os íons das impurezas aceitadoras, que são íons negativos fixos, servem para compensar o campo aplicado, formando uma região de depleção com uma espessura longitudinal w_d . A região de depleção ou de carga espacial é caracterizada pela ausência de portadores livres. Como pode ser visto na figura 4.3b, existe um decréscimo do nível de Fermi intrínseco do semiconductor que se aproxima do nível de Fermi do semiconductor dopado devido à deformação das bandas de valência e condução provocada pelo potencial de interface.

Inversão. Quando é aplicado um potencial superior ao potencial de banda plana (V_{FB}) na porta da estrutura MIS, as concentrações dos portadores majoritários se igualam à concentração do nível intrínseco. Assim, os elétrons (portadores minoritários) são atraídos até a interface isolante-semiconductor, formando uma camada de inversão, ilustrada na figura 4.3c. Aumentando o valor do potencial há um aumento na concentração dos portadores minoritários nesta interface até a saturação, quando a espessura de depleção se mantém constante atingindo o seu valor máximo ($w_d = w_{max}$). Tal condição é denominada de inversão forte e é atingida quando o potencial aplicado superar o dobro do potencial de banda plana ($V_G > 2V_{FB}$).

4.3 Curva característica de um capacitor MIS

O formato típico de uma curva teórica de capacitância versus tensão (C-V) para um capacitor ideal MIS tipo p é apresentado na figura 4.4, onde é mostrada a dependência da capacitância em função do potencial assim como as regiões de acumulação, depleção e inversão. Na região de acumulação, como as cargas majoritárias positivas formam uma camada na interface óxido-semiconductor se comportando como uma placa de eletrodo, a capacitância do MIS possui o seu valor máximo, igualando-se ao valor do da capacitância do isolante (C_i). Para capacitores reais o valor é apenas aproximado devido a defeitos na estrutura do MIS que serão abordados posteriormente.

Figura 4.4 – Curva de capacitância versus tensão característico de um capacitor MIS ideal tipo p.

No gráfico da figura 4.4, na condição de banda plana, ϕ_s é o potencial de superfície no semiconductor que, por se tratar de um dispositivo ideal, é igual ao potencial aplicado na porta (V_G). Antes de ϕ_s chegar a zero na curva, a capacitância começa a diminuir pois o potencial aplicado não é suficiente para manter a camada de acumulação completa. Para ϕ_s positivo e pequeno (>1 V) ocorre um declínio na curva devido à região de depleção formada no semiconductor. A largura da região de depleção (w_d) no semiconductor depende do potencial aplicado, da concentração de dopagem, da constante dielétrica e da espessura do isolante. O declínio da capacitância pode ser modulado por uma associação em série da capacitância do isolante (C_i) com a capacitância de depleção do semiconductor (C_{SC}) dada por

$$C = \left(\frac{C_i C_{SC}}{C_i + C_{SC}} \right) \quad (4.2)$$

Ao atingir o valor do potencial de Fermi (ϕ_B) ocorre a condição de superfície intrínseca onde na superfície do semiconductor a concentração dos portadores majoritários (lacunas) se iguala à concentração dos portadores minoritários (elétrons) na interface. Para potenciais acima deste valor a concentração dos portadores minoritários se torna um pouco maior, caracterizando uma inversão fraca até o potencial de superfície atingir o dobro do potencial de Fermi ($\phi_s = 2\phi_B$). Nesta condição o potencial aplicado na porta é denominado potencial limiar (no inglês

threshold) onde ocorre a saturação dos elétrons na camada de inversão e a largura da região de depleção atinge seu valor máximo ($w_d = w_{max}$). A inversão forte ocorre para potenciais acima deste valor e dependendo da frequência do sinal AC aplicado assumem dois comportamentos.

Medidas de baixa frequência. A camada de inversão formada na interface isolante-semicondutor atua como eletrodo inferior (análogo à camada de acumulação) fazendo com que a capacitância torne a aumentar aproximando do valor da capacitância do isolante. Nas medidas de baixa frequência as flutuações das cargas na porta são suficientemente lentas para as cargas da camada de inversão acompanharem a variação diretamente.

Medidas de alta frequência. Neste caso, o fornecimento de portadores de carga para a camada de inversão não é rápida o suficiente para atingir equilíbrio. Desta maneira a camada de inversão não pode ser medida e como consequência a largura da região de depleção mantém seu valor máximo e a capacitância o seu valor mínimo.

No caso de um capacitor MIS real existe uma diferença de potencial devida à diferença das funções trabalho entre o metal e o semicondutor (ϕ_{MS}) e às cargas localizadas no isolante (Q_i , móveis, fixas, armadilhas, etc) e na superfície e a estados de interface (Q_{ss} , devido a defeitos no processo de confecção e condições de material). A diferença de potencial entre os eletrodos do capacitor MIS (V_G) depende da diferença dessas funções trabalho e da tensão no óxido (V_{ox} , soma das cargas Q_i e Q_{ss} dividida pela capacitância do isolante) (83-85). O potencial de superfície do semicondutor passa a ser então:

$$q\phi_S = V_G - q\phi_{MS} + V_{ox}. \quad (4.3)$$

A condição de banda plana no qual o potencial de superfície do semicondutor é nula ($\phi_S = 0$) é satisfeita para o potencial:

$$V_{FB} = \phi_{MS} - V_{ox}. \quad (4.4)$$

4.4 Sensor capacitivo EIS

A estrutura capacitiva EIS, Eletrólito-Isolante-Semicondutor (do inglês: Electrolyte-Insulator-Semiconductor) é a base para uma grande variedade de dispositivos sensoriais integrando plataformas bioquímicas com a modulação capacitiva das estruturas MIS. A porta de metal no capacitor MIS é substituída por uma solução eletrolítica (contendo o analito) e um eletrodo de referência (E_{ref}) que atuam como porta nos sensores EIS. A figura 4.5 mostra a configuração esquemática do dispositivo.

Figura 4.5 – Representação esquemática de uma estrutura EIS (86).

Os fenômenos de acumulação, depleção e inversão descritos no capacitor MIS também ocorrem em estruturas EIS. No entanto, é o eletrodo de referência que modula o potencial da porta e consequentemente o potencial da superfície do semicondutor. No caso de sensores EIS cuja resposta é dependente do pH, a porta isolante detecta a concentração de íons H^+ , gerando um potencial de interface sobre ela mesma. O modelo que explica esse fenômeno é conhecido como modelo site-binding (86). A superfície de qualquer óxido metálico contém grupos hidroxílicos anfotéricos (ou anfóteros) neutros, que podem possuir comportamento ácido ou alcalino dependendo de outro reagente presente. No caso do SiO_2 , grupos de $SiOH$.

Dependendo do pH da solução, os sítios hidroxílicos neutros podem ganhar (MOH_2^+) ou perder (MO^-) um próton de acordo com as seguintes reações:

onde H_B^+ representa os prótons no volume da solução, e k_1 e k_2 são constantes de equilíbrio químico. A figura 4.6 ilustra a ideia destas reações.

Figura 4.6 – Interface eletrólito-óxido, pH_{pzc} : valor de pH no ponto de carga zero.

Quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, onde pH_{pzc} é o pH no ponto de carga zero, a superfície do óxido torna-se negativamente carregada e em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ positivamente carregada. A variação de pH está ligada com a modulação do potencial de superfície do óxido. Óxidos com grande quantidade de sítios de superfície, como Ta_2O_5 ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ou Al_2O_3 ($8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), possuem alta sensibilidade à variação de pH, enquanto que óxidos de SiO_2 com menos sítios de superfície ($5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) apresentam baixa sensibilidade (86).

A condição de banda plana nos dispositivos EIS reais está relacionada com o potencial do eletrodo de referência (E_{ref}), o potencial de dipolo da superfície (χ_{sol}) e o potencial na superfície (ϕ) eletrólito-isolante (membrana) que depende da atividade iônica na solução. O valor do potencial de banda plana é dado por (86):

$$V_{FB} = E_{ref} - \varphi_S - \varphi + \chi_{sol} - V_{ox} \quad (4.9)$$

Em comparação com a equação do potencial de banda plana em dispositivos MIS, a diferença de potencial relacionada com a diferença das funções trabalho entre o metal e o semicondutor, φ_{MS} , é substituída pela diferença entre o potencial do eletrodo de referência, E_{ref} , e o potencial relacionado com a energia de Fermi do semicondutor φ_S . Os termos da equação 4.9 são constantes com exceção do potencial da superfície eletrólito-isolante, φ , que depende da concentração do eletrólito. A resposta de uma estrutura EIS dependente de pH com respeito à composição do eletrólito depende do deslocamento do potencial de banda plana, que pode ser determinado a partir das curvas C/V.

5 MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

5.1 Espectroscopia de impedância

Espectroscopia de impedância (EI) é uma das técnicas mais utilizadas para caracterização elétrica das propriedades de materiais de natureza ôhmica ou não, como também de interfaces. A técnica permite fazer medidas em sólidos e interfaces eletrólito-sólido. Geralmente a interpretação dos dados de uma impedância eletroquímica envolve três processos. Inicialmente um modelo de circuito equivalente para o sistema examinado é construído com base da medida de impedância de espectroscopia eletroquímica e de algum conhecimento eletroquímico relevante. Depois, os valores de parâmetros de todos os componentes contidos no circuito são determinados usando algum método de ajuste de curvas. Finalmente alguns parâmetros não fixos relacionados com a reação eletrônica são calculados de acordo com a estrutura do circuito e os parâmetros (89).

A técnica EI mais comum é a medida da impedância diretamente no domínio da frequência aplicando um potencial de frequência monocromática à interface e medindo o deslocamento da fase e amplitude, ou as partes real e imaginária, da corrente resultante naquela frequência (90). A impedância é definida por resistências e reatâncias encontradas pela corrente quando esta flui através de um circuito feito por resistores, capacitores ou indutores ou quaisquer combinações destes. Dependendo da maneira como os componentes eletrônicos são configurados, tanto a magnitude como o deslocamento da fase de qualquer corrente alternada podem ser determinados. Como geralmente não é encontrado efeito indutivo em eletroquímica, o circuito equivalente é considerado sem qualquer indutor.

O conceito de impedância elétrica foi inicialmente introduzido por Heaviside na década de 1880 e logo foi desenvolvida em termos de diagramas vetoriais e representação complexa por Kennelly e Steinmetz (91). Para evitar que a amplitude do potencial ac interfira no potencial fixo dc (também denominado V_{bias}) é comum aplicar pequenos valores de potencial ac (por exemplo excitação senoidal) a uma célula eletroquímica e medir a corrente através da célula. O sinal da excitação, em função complexa do tempo, tem a forma

$$E_t = E_0 e^{i\omega t} \quad (5.1)$$

onde E_t é potencial no tempo t , E_0 é a amplitude estacionária do sinal, ω é a frequência radial que está relacionada com a frequência linear ($\omega=2\pi f$) e i é a unidade imaginária ($i = \sqrt{-1} = e^{i\pi/2}$). Em um sistema linear, a resposta ao sinal, I_t , é deslocada em fase (θ) e possui amplitude estacionária, I_0 , como ilustrado na figura 5.1.

$$I_t = I_0 e^{i(\omega t + \theta)} \quad (5.2)$$

Tendo definido estes conceitos, a expressão para a impedância de um sistema é dada por:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \theta)}} = Z_0 \frac{e^{i\omega t}}{e^{i(\omega t + \theta)}} \quad (5.3)$$

expressa em função de sua magnitude, Z_0 , e do deslocamento de fase, θ .

Figura 5.1 – Resposta de uma corrente senoidal em um sistema linear.

A magnitude e direção de um vetor num espaço bidimensional em um sistema ortogonal de eixos podem ser expressos por um vetor soma das componentes a e b ao longo dos eixos, que em números complexos assume a forma $Z = a + ib$, onde a representa a projeção real da impedância e b a projeção imaginária. Desta forma a impedância pode ser descrita por duas representações.

- Representação retangular (ou cartesiana):

$$Z = Z' + iZ'' \quad (5.4)$$

$$Z' \equiv \text{Re} (Z) = |Z| \cos (\theta) \quad (5.5)$$

$$Z'' \equiv \text{Im} (Z) = |Z| \text{sen} (\theta) \quad (5.6)$$

- Representação angular:

$$Z = |Z|e^{i\theta} \quad (5.7)$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (5.8)$$

$$\theta = \tan^{-1} (Z''/Z') \quad (5.9)$$

Isso define o plano de Argand-Gauss ou plano complexo, mostrado na figura 5.2, que é largamente usado tanto em matemática e em engenharia de circuitos eletrônicos.

Figura 5.2 – Impedância em plano vetorial usando coordenadas retangulares e polares.

A representação gráfica onde a parte imaginária da impedância está em função da parte real é denominada gráfico de Nyquist, e a representação onde a

magnitude e a fase da impedância estão em função da frequência é conhecida como gráfico de Bode. Cada ponto do gráfico de Nyquist é a impedância em uma única frequência.

Impedância é por definição uma grandeza complexa, sendo real quando a fase é nula e assim $Z(\omega) = Z'(\omega)$, assumindo um comportamento puramente resistivo. Neste caso a impedância é completamente independente da frequência. Quando Z' é função variável da frequência, as relações de Kronig-Kramers, que conectam as partes real e imaginária, asseguram que Z'' não pode ser zero sobre todas as frequências mas deve variar de acordo com a frequência (92).

Existem outras medidas ou grandezas derivadas relacionadas à impedância que também são usadas. O primeiro é a admitância $Y = Z^{-1} = Y' + iY''$. Também é costume expressar a impedância e a admitância em termos de componentes resistivos e capacitivos como $Z = R_s(\omega) - iX_s(\omega)$ e $Y = G_p(\omega) + iB_p(\omega)$, onde $X_s = [\omega C_s(\omega)]^{-1}$ é a reatância capacitiva e $B_p = \omega C_p(\omega)$ a susceptância. Aqui, as subscrições “s” e “p” indicam associações em série e paralelo, respectivamente. As outras duas grandezas são geralmente definidas como a função módulo $M = i\omega C_c Z = M' + iM''$ e a constante dielétrica complexa ou permissividade dielétrica $\epsilon = M^{-1} = Y/(i\omega C_c) = \epsilon' + i\epsilon''$. Nessas expressões $C_c = \epsilon\epsilon_0 A_c/l$ é a capacitância da célula com área de eletrodo de A_c e separados pela distância l .

Um modelo físico detalhado de todos os processos de um sistema eletrodo-material pode ser muito complicado para justificar seu uso inicial. A alternativa que se emprega é mostrar que uma impedância medida pode ser bem aproximada pela impedância de um circuito equivalente de resistores e capacitores ideais, talvez indutâncias, e possivelmente alguns elementos de circuito distribuído. Em tal circuito uma resistência representa um caminho condutor e um dado resistor no circuito deve descrever a condutividade de volume do material ou até mesmo a etapa química associada a uma reação do eletrodo (93). Analogamente, capacitâncias e indutâncias são usualmente associadas a regiões de polarização de cargas espaciais e a processos específicos de adsorção em um eletrodo. Saliente-se que elementos de circuito ordinário, como resistores e capacitores, são sempre considerados constantes fixadas que envolvem propriedades ideais. Mas todos os resistores reais são de tamanho finito e assim estão distribuídos no espaço, conseqüentemente sempre apresentam fenômeno de indutância, capacitância, e atraso no tempo de resposta.

Existem dois tipos de distribuições de elementos de circuito relacionados, mas de diferentes maneiras, com a extensão espacial finita de qualquer sistema real. O primeiro está diretamente associado a processos não locais, tais como difusão, que podem ocorrer mesmo em material completamente homogêneo, cujas propriedades físicas, como mobilidades de carga, são as mesmas em todo o espaço. O outro tipo, exemplificado pelo elemento de fase constante (CPE, do inglês constant-phase element), surge devido às propriedades microscópicas do material estarem frequentemente distribuídas entre elas mesmas.

5.2 Espectroscopia em eletroquímica

Poucas células eletroquímicas podem ser modeladas usando um elemento de circuito equivalente simples. Geralmente, modelos de EI consistem de um número de elementos com associações tanto em série quanto em paralelo. A célula eletroquímica mais simples pode ser considerada como uma combinação em série de uma resistência ôhmica do eletrólito, R_s , e um capacitor de dupla camada, C_{dl} , como apresentado na figura 5.3:

Figura 5.3 – Circuito equivalente que representa uma célula simples.

A resistência da solução eletrolítica é um fator importante (especialmente para medidas em eletrólito com baixa força iônica) na impedância de uma célula eletroquímica. Ela depende da concentração e dos tipos de íons, da temperatura e da geometria da área na qual a corrente é transportada. A capacitância de dupla camada é formada devido a uma separação de carga na interface eletrodo-solução. Para um eletrodo metálico com superfície limpa imerso em um eletrólito, C_{dl} pode variar entre 2 a 6 nF (para chip de área de 1 cm²) (86). O valor da capacitância de

dupla camada depende do potencial aplicado no eletrodo, temperatura, concentração iônica, camada de óxido formada e adsorção específica. Os correspondentes gráficos de Bode e Nyquist para tal célula eletroquímica são apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente.

Em altas frequências, a magnitude da impedância se iguala a R_S com uma fase de ângulo de 0° . Em baixas frequências a impedância será dependente da frequência e o ângulo de fase será de 90° . Devido à capacitância de dupla camada, a impedância da célula possui uma dependência da frequência.

Figura 5.4 – Gráfico de Bode para uma associação em série de uma resistência e uma capacitância (86).

A componente real (resistiva) da impedância é independente da frequência e é igual a R_S , enquanto que a componente imaginária (capacitiva) da impedância é a igual a $1/\omega C$.

Figura 5.5 – Gráfico de Nyquist para uma associação em série de uma resistência e uma capacitância (86).

A dupla camada pode ser entendida como uma camada compacta próxima ao eletrodo metálico denominado plano interno de Helmholtz (PIH) e uma camada difusa mais afastada em direção ao eletrólito denominado plano externo de Helmholtz (PEH) como pode ser visto na figura 5.6.

Figura 5.6 – Esquema qualitativo do efeito de dupla camada sem partículas adsorvidas (a) e com partículas adsorvidas (b) (100).

Na ausência de partículas adsorvidas no metal (figura 5.6 a), o PIH passa pelo centro das moléculas próximas à interface a uma distância x_1 da interface metal/eletrólito. Já o PEH passa pelo centro dos íons solvatados mais próximos de carga oposta à da superfície metálica distante de um valor x_2 . Quando existe adsorção específica (figura 5.6 b), o PIH passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos e o PEH estende-se para a camada difusa, induzindo assim um potencial $\varphi(x)$ que varia até atingir o valor constante φ_s , que é o potencial no meio da solução (100). A diferença das distâncias entre os planos PEH e PIH é que define a espessura da dupla camada, $l_{dl} = \epsilon\epsilon_0 A/C_{dl}$.

Se ocorre uma reação faradáica no eletrodo, aparecerá uma impedância faradáica paralela à capacitância de dupla camada. No caso de uma reação simples irreversível, esta impedância é uma resistência pura, sendo denominada resistência de transferência de carga, R_{ct} (do inglês charge transfer).

Figura 5.7 – Circuito equivalente envolvendo processos faradâicos simples irreversíveis.

O gráfico de Nyquist desse circuito possui a forma de um semicírculo. Em altas frequências a impedância é determinada pela resistência da solução, R_s . Em baixas frequências, a impedância da célula é a soma das resistências R_s e R_{ct} . Ambos os limites apresentam ângulo de fase de 0° . Em frequências intermediárias, a impedância da célula é influenciada pelo valor da capacitância de dupla camada, C_{dl} .

Figura 5.8 – Gráficos de Nyquist e Bode para o circuito equivalente da figura 5.5.

5.3 Elementos de circuito distribuído

Elementos relacionados à difusão. Embora geralmente sejam empregados resistores, capacitores e indutores ideais em um circuito equivalente, elementos reais somente se aproximam da idealidade num certo intervalo de frequência. Assim, um resistor sempre exibe alguma capacitância e indutância como também atua como linha transmissão. Ou seja, sua resposta (output) a um estímulo elétrico é sempre atrasado em comparação com o sinal de entrada (input). Todos os elementos reais são distribuídos porque se estendem preferencialmente sobre uma região finita do espaço, ao invés de estarem em pontos localizados. Todavia, uma aproximação adequada pode ser feita para incorporar qualquer elemento real em circuitos equivalentes, desde que não sejam aplicadas frequências muito elevadas (10^7 ou 10^8 Hz).

Mas uma célula eletrolítica ou uma amostra dielétrica é sempre finita em extensão, e suas respostas elétricas frequentemente exibem dois tipos genéricos de respostas distribuídas, requerendo elementos distribuídos no circuito equivalente

usado para ajustar os dados de EI. O primeiro tipo aparece justamente por causa da extensão finita do sistema, mesmo quando todas as propriedades do sistema são homogêneas e independentes do espaço. Difusão pode conduzir para um elemento de circuito distribuído deste tipo. Quando um elemento de circuito é distribuído, sua impedância não pode ser exatamente expressa como a combinação de um número finito de elementos de circuito ideais, exceto possivelmente em casos limites.

O segundo tipo genérico de resposta distribuída é bem diferente da primeira, embora seja também associada com a extensão finita no espaço. Nos experimentos de EI são usados eletrodos de dimensões macroscópicas. Consequentemente, a corrente total microscópica fluindo em resposta a uma diferença de potencial é a soma de um grande número de filamentos de corrente microscópicos originando e terminando no eletrodo. Se os eletrodos são ásperos e/ou as propriedades de volume do material não são homogêneas, as contribuições individuais para a corrente total serão todas diferentes, e a distribuição relacionada com as propriedades de superfície e de volume do eletrodo conduzirão a uma resistência (vários elementos diferentes de resistência) ou condutância distribuída.

O primeiro elemento distribuído introduzido em eletroquímica foi a impedância de Warburg de comprimento infinito, $Z_{W\infty}$, frequentemente denominado de impedância de Warburg. Ela é obtida da solução da segunda lei de Fick, a equação da difusão, para uma difusão unidimensional de uma partícula num espaço semi-infinito, uma situação matematicamente análoga à situação de uma transmissão de onda em linha de transmissão RC distribuída semi-infinita (94). No entanto, situações físicas reais nunca envolvem comprimentos infinitos (embora este limite possa às vezes ser útil considerá-lo). A solução para a difusão de partículas numa região de comprimento finito parece ter sido primeiramente apresentada por Llopis e Colon, em que o comprimento finito considerado foi a espessura da camada de difusão de Nernst (95). Partículas difundindo num eletrodo de espessura l_e ou em uma célula eletrolítica ou em um material sólido são livres para mover através de uma região inteiramente disponível l_e ou l . Assim é razoável tomar a região de comprimento finito onde a difusão ocorre com comprimentos l_e ou l .

Uma extensão do elemento de Warburg de comprimento finito (WCF) é o elemento de Warburg de comprimento finito generalizado (WCFG), cuja impedância é dada por:

$$Z_{W_O} = R_{D0} \frac{\tanh(i\omega T)^P}{(i\omega T)^P} \quad (5.10)$$

para linhas de transmissão análogas a um circuito aberto (W_O) e

$$Z_{W_S} = R_{D0} \frac{\coth(i\omega T)^P}{(i\omega T)^P} \quad (5.11)$$

para linhas de transmissão análogas a um curto-circuito (W_S). Na interpretação de difusão $T = l_e^2/D$, onde D é o coeficiente de difusão de uma camada de partícula e l_e é a espessura da camada de difusão efetiva, R_{D0} é a resistência da difusão no caso limite de $\omega \rightarrow 0$ de $Z_W(\omega)$. Para retornar ao caso de Warburg de comprimento finito, basta tomar o valor da fase $P = 0,5$.

O WCF é a solução de uma equação de difusão unidimensional de partícula análoga à transmissão de onda em linha de transmissão RC de comprimento finito.

Figura 5.9- Interface metal/eletrólito (a) com seu respectivo circuito equivalente (b) (99).

A figura 5.9 apresenta a interface de um eletrodo metálico com uma solução eletrolítica. Os planos PIH e PEH são os planos de Helmholtz interno e externo, respectivamente, conforme já mencionados para explicar o fenômeno de dupla

camada. As partículas oxidantes (laranjas) com cargas positivas difundem até o eletrodo metálico carregado negativamente, onde aceitam elétrons do eletrodo na interface tornando-se redutores (azuis) e assim difundem para o meio da solução. Um circuito equivalente representando cada fenômeno que ocorre na interface e na solução durante uma reação eletroquímica é mostrado também na figura. O circuito contém uma capacitância de dupla camada, uma resistência de transferência de carga associada com a troca de íons, um elemento de Warburg associado à camada de difusão e uma resistência associada à solução do eletrólito.

Expansões em série mostram que quando $\omega T \ll 3$, Z_W é bem aproximado por R_{D0} associado paralelamente com C_{D0} , onde

$$C_{D0} = l_e^2 / 3DR_{D0} \quad (5.12)$$

Num gráfico no plano complexo, Z_W leva a uma região de linha reta com $\theta = 45^\circ$: ele alcança um valor de pico de $-Z''_W \cong 0,417R_{D0}$ em $s \cong 2,53$ e então começa a diminuir junto com a impedância real, finalmente assumindo um comportamento vertical, como é requerido no caso limite de uma associação de R_{D0} e C_{D0} em paralelo.

Quando $s \gg 3$, o termo do tangente hiperbólico se aproxima da valor unitário e Z_W se aproxima de $Z_{W\infty}$, dado por

$$Z_{W\infty} = R_{D0} / \sqrt{i\omega T} \quad (5.13)$$

onde é fácil perceber o comportamento da resposta de 45° característica de $Z_{W\infty}$.

Definindo o comprimento de difusão dependente da frequência como $l_D \equiv \sqrt{D/\omega}$ e comparando seu valor com o comprimento de difusão efetiva, l_e , nota-se que quando $l_D \ll l_e$, em altas frequências, por exemplo, uma resposta do tipo $Z_{W\infty}$: o comprimento de difusão é então bem menor que a região em que pode ocorrer difusão. Porém, quando l_D se aproxima de l_e , um comportamento do tipo Z_W começa a substituir a resposta $Z_{W\infty}$. Neste trabalho a impedância de Warburg ou de difusão sempre será referida a Z_W . Ao atingir certo valor de frequência, a impedância se torna proporcional a l_e^{-1} , sendo assim um parâmetro extensivo.

No caso de a transferência de carga ser também influenciada por difusão, a impedância de Warburg de circuito aberto será vista no gráfico da impedância, conforme mostra a figura 5.10.

Figura 5.10 – Impedância do circuito de Randles mostrando o elemento de Warburg (98).

Em altas frequências a impedância de Warburg é pequena desde que as partículas se difundindo não se movam a grandes distâncias. Em baixas frequências a difusão das partículas é bem mais profunda, aumentando a impedância de Warburg. Esta impedância é facilmente identificada por uma linha com um ângulo de 45° na região de baixa frequência.

Elemento de fase constante. Quando um campo elétrico é aplicado em um material, a polarização resultante pode ser dividida em duas partes de acordo com o tempo de resposta. Uma polarização instantânea devido ao deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo, P_{∞} , e uma polarização dependente do tempo, $P(t)$, devido à orientação do dipolo no campo elétrico. Se um campo se mantém constante por um tempo relativamente longo a polarização resultante total assume um valor estático, P_s . A suposição mais simples que permite calcular as propriedades dessa polarização dependente do tempo é usar um único tempo de relaxação τ , tal que

$$\tau \frac{dP'(t)}{dt} = P_s - P \quad (5.14)$$

Resolvendo esta equação diferencial utilizando transformada de Laplace e redefinindo os seguintes termos $\tau = RC_2$, $C_2 = (\epsilon_S - \epsilon_\infty)\epsilon_0$ e $C_1 = \epsilon_\infty\epsilon_0$, onde ϵ_S e ϵ_∞ são constantes dielétricas associadas com P_S e P_∞ respectivamente, encontramos a seguinte equação para a admitância devida ao processo de relaxação

$$Y = \frac{\omega^2 RC_2}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2} + i \frac{\omega C_2}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2} + i\omega C_1 \quad (5.15)$$

A expressão 5.15 pode ser reescrita em termos da constante dielétrica complexa,

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{\omega \tau (\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.16)$$

As partes reais e imaginárias de 5.16 são a dispersão das relaxações de Debye, cujo modelo básico ainda é muito útil, sendo representado pelo circuito equivalente da figura 5.11 (96).

Figura 5.11 – Circuito equivalente de Debye.

No entanto, grande parte dos sistemas apresenta processos com vários tempos de relaxação, o que requer emprego de distribuições de tempos de relaxação. Pressupondo processos lineares de relaxação do tipo modelado por associações em série RC, o princípio de superposição permite obter uma função dielétrica generalizada

$$\epsilon - \epsilon_\infty = \int_0^\infty \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)G(\tau)d\tau}{1 + i\omega\tau}, \quad (5.17)$$

onde $G(\tau)$ representa uma distribuição do tempo de relaxação genérica e é uma função normalizada,

$$\int_0^{\infty} G(\tau) d\tau = 1 \quad (5.18)$$

além de possuir limites superior e inferior.

Para uma distribuição $G(\tau) = \delta(\tau - \tau_0)$, onde $\delta(\tau)$ é uma distribuição de função delta de Dirac, recupera-se o modelo de tempo único de relaxação de Debye.

Uma das distribuições mais usadas é a proposta por Cole e Cole para descrever a ocorrência de arcos semicirculares defasados nos plots $\epsilon'' - \epsilon'$ obtidos por uma grande variedade de líquidos e sólidos polares (97). Sua função de distribuição de tempo constante é dada por

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh(1-\alpha) \log\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) - \cos(\alpha\pi)} \quad (5.19)$$

onde $\alpha\pi/2$ é o ângulo entre o eixo real e a linha do centro do círculo a partir da interceptação em alta frequência. Substituindo essa função na equação 5.17 obtém-se o comportamento da constante dielétrica descrito pela equação 5.20

$$\epsilon - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (5.20)$$

Como mostrado por Cole e Cole, a resposta dielétrica correspondente à função da equação 5.20 pode ser obtida com o circuito da figura 5.12.

Figura 5.12 – Circuito equivalente de Cole e Cole.

Este circuito, diferentemente do circuito de Debye, apresenta no lugar de um resistor um elemento de fase constante (CPE), cuja impedância é uma função empírica do tipo

$$Z_{CPE} = A(i\omega)^{-P} \quad (5.21)$$

A constante P pode assumir valores no intervalo fechado entre 0 e 1 (91). Quando P é nulo as expressões 5.19, 5.20 e 5.21 se reduzem às relações de Debye para um único tempo de relaxação, com a impedância sendo puramente resistiva. Para o valor um, o CPE apresenta impedância de um capacitor. O parâmetro A está relacionado com a constante de tempo e as constantes dielétricas do material da seguinte maneira

$$A = \frac{\tau_0^{1-P}}{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)\epsilon_0} \quad (5.22)$$

Em medidas onde ocorre fluxo de corrente, o capacitor C_2 (figuras 5.11 e 5.12) é desconsiderado tanto no modelo de Debye quanto no modelo de Cole e Cole. Um CPE com $P = 0,5$ pode ser usado para produzir um elemento de Warburg. Baixas frequências correspondem a difusões profundas no material. Se o material é fino, a difusão penetrará a espessura inteira criando um elemento de Warburg de comprimento finito. Se o material é suficientemente espesso para que a menor frequência não permita penetração da difusão completa na camada, o elemento deve ser interpretado como Warburg de comprimento infinito. O CPE produz o

mesmo espectro na porção de alta frequência de um elemento Warburg de comprimento finito quando $A = R_{D0}/\sqrt{T}$ (Equações 5.10, 5.11 e 5.21).

5.4 Espectroscopia em dispositivos EIS

Um circuito equivalente para um dispositivo EIS foi proposto por Bousse e Bergveld (12) e adaptado por Diot et al. (13). A figura 5.13 apresenta o esquema desse circuito equivalente. Da esquerda para a direita, consiste de uma impedância relacionada com o eletrodo de referência Z_R ; uma resistência associada à solução eletrolítica R_S ; impedância relacionada à interface eletrólito-isolante, contendo a capacitância de dupla camada C_{dl} , uma impedância de difusão associada com as espécies iônicas na solução (íons de hidrogênio) Z_{W0} , e a capacitância da interface óxido-eletrólito C_a ; uma capacitância do isolante C_i ; e uma impedância da interface semicondutor-isolante, composta pela capacitância de carga espacial C_{SC} , e uma capacitância e uma resistência C_{it} e R_{it} , respectivamente associadas com os estados de interface.

Figura 5.13 – Esquema do circuito equivalente do EIS.

Em altas frequências a impedância eletrólito-isolante é menor do que a capacitância do isolante e que a impedância do eletrodo de referência. Neste caso, a combinação de C_{SC} e C_i se reduz a C_i ($C_i^{-1} + C_{SC}^{-1} \cong C_i^{-1}$), que independe do potencial aplicado. Calculando o potencial na camada de carga espacial e o óxido

(13, 101), pode ser mostrado que

$$V - V_{fb} = eN_A\epsilon_0\epsilon_i[(C_i/C)^2 - 1]/2C_i^2 \quad (5.23)$$

onde V é o potencial aplicado, V_{fb} é o potencial de banda plana, e é a carga do elétron, N_A é a concentração dos dopantes aceitadores (no caso de um semiconductor tipo p), ϵ_0 e ϵ_i são permissividade do vácuo e a constante dielétrica relativa, respectivamente, C_i é a capacitância da camada isolante e C é a capacitância total medida. Os valores de V_{fb} e N_A podem ser determinados através dos coeficientes linear e angular, respectivamente, da porção linear do gráfico de V vs. $(C_i/C)^2 - 1$.

Uma informação adicional sobre o semiconductor pode ser obtida da interface da capacitância C_{it} , que aumenta porque cada estado de interface armazena carga. Este método proposto por Berlund (101) torna possível determinar o potencial de superfície do semiconductor como função do potencial aplicado no capacitor a partir da medida da capacitância em baixa frequência. Quando o efeito de cargas espaciais no isolante pode ser desprezado, obtêm-se as seguintes relações (102)

$$\left(\frac{\partial\psi_s}{\partial V}\right) = 1 - \frac{C}{C_i} \quad (5.24)$$

e

$$\left(\frac{\partial\psi_s}{\partial V_i}\right) = \frac{C_i}{C} - 1, \quad (5.25)$$

onde C_i é o valor da capacitância do isolante, C o valor da capacitância medida e V_i é o potencial através do isolante ($V_i \equiv Q_s/C_i$), sendo Q_s a carga no semiconductor quando ocorre a inversão, ou seja, a soma das cargas da camada de inversão, $-Q_n$, com as cargas fixas da região de depleção, $-eN_A$.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Descrição de materiais e soluções

Os materiais utilizados na confecção dos filmes automontados foram adquiridos da Sigma-Aldrich Co. e são eles:

- Polieletrólito dendrímero poliamidoamina (PAMAM) G4 (de quarta geração)
- Nanotubos de carbono de parede única funcionalizados com grupos carboxílicos (SWNT-COOH).

Na confecção dos filmes automontados, foram preparadas soluções aquosas do polímero PAMAM e SWNT-COOH em temperatura ambiente com concentração de 1,0 g/L, em pH 4 e pH 8 respectivamente (103-105). A solução de SWNT-COOH foi preparada adicionando 10 μ g em 10 μ L de água de Milli-Q. Posteriormente a solução foi levada ao sonificador num intervalo entre 1 a 2 horas e então filtrada. Os chips possuem dimensão de 1 cm por 1 cm, com contato ôhmico de alumínio. O semicondutor é silício tipo P dopado com Boro com resistividade entre 1 a 10 Ω cm. A espessura da camada do silício nos chips varia de 356 a 406 μ m. Foram adquiridos dois tipos de chips. Um com uma camada de óxido de silício (SiO_2) de aproximadamente de 55 nm e outro além dessa camada foi crescida uma camada de óxido de tântalo (Ta_2O_5) com espessura de 30 nm.

6.2 Confecção dos filmes automontados

Os filmes automontados foram preparados formando bicamadas de PAMAM/SWNT sobre substratos de Al-Si- SiO_2 - Ta_2O_5 . A figura 6.1 ilustra a configuração do sistema.

Figura 6.1 – Representação esquemática da arquitetura dos filmes automontados PAMAM/SWNT, além das estruturas químicas dos materiais.

Os substratos foram inicialmente preparados para a deposição das bicamadas, sendo imersos em etanol, acetona e água Milli-Q por um intervalo de 5 minutos em cada substância para eliminação de resíduos e sujeiras. Para a confecção dos filmes, foi depositado um pequeno volume (próximo de $250 \mu\text{L}$) da solução de PAMAM sobre o substrato inserido numa célula selada com O-ring por um tempo de 5 minutos. A solução foi removida e o substrato lavado em água MilliQ e posteriormente secado por jato de nitrogênio. Um processo similar a este se inicia com a solução de SWNT com o tempo de imersão da solução de 10 minutos e assim é formada a primeira bicamada. As outras bicamadas são formadas de maneira análoga.

6.3 Caracterização elétrica dos chips e filmes

As medidas da caracterização elétrica foram realizadas com um aparelho Solartron modelo SI 1260. Os chips foram inseridos em uma célula eletroquímica, mostrada na figura 6.2, e a célula foi fechada. A célula possui um orifício circular em contato com o chip, de área aproximadamente de 0.5 cm^2 , sendo esta a superfície ativa de interface entre a camada de óxido e o eletrólito. Nesta abertura são adicionadas as soluções com diferentes pHs. E assim é imerso um eletrodo de referência de prata/ cloreto de prata distante 1 cm da interface óxido-eletrólito. O

eletrólito usado foi uma solução tampão em pH 7. Por baixo do chip um eletrodo é diretamente conectado ao contato ôhmico de alumínio fechando o circuito.

Figura 6.2 – Imagem da célula eletroquímica usada nas confecções dos filmes e caracterização elétrica

No aparelho são realizadas medidas de capacitância em função de um potencial bias aplicado e medidas de impedâncias real e imaginária em função da frequência do potencial alternado aplicado. No primeiro grupo de medidas (C versus V_{bias}) são realizados sem a adsorção de nanomateriais para determinar características intrínsecas dos chips de silícios com as camadas de SiO_2 e SiO_2/Ta_2O_5 , como a concentração de dopantes e potencial de banda plana. No segundo grupo (impedância versus frequência) as medidas são realizadas com a adsorção das bicamadas de PAMAM/SWNT no chip com a camada de SiO_2/Ta_2O_5 . A cada adsorção de uma bicamada, uma medida é realizada a fim de investigar a influência do número de bicamadas no comportamento elétrico do sensor EIS.

6.4 Métodos de interpretação dos dados experimentais

6.4.1 Curvas dos chips sem adsorção de nanomateriais

Para obter os parâmetros dos chips, as curvas de CV foram analisadas de duas maneiras diferentes. O primeiro método consiste em montar um gráfico do inverso da capacitância ao quadrado em função do potencial e assim é traçada uma reta na região linear onde o potencial é nulo, onde a carga de inversão é praticamente nula, condição essencial para a validade da equação. A partir do coeficiente angular dessa reta obtém-se a concentração de dopante do semiconductor. Neste método é necessário que as medidas sejam realizadas a altas frequências (91). Um exemplo desse gráfico é apresentado na figura 6.3.

Figura 6.3 - Ilustração do método de cálculo da concentração de dopante e potencial de banda plana pela extrapolação linear da curva experimental de CV na região de depleção.

Os valores de N_a e do V_{FB} são determinados através da equação 6.1,

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{eN_a\epsilon_0\epsilon_s} V + \frac{1}{C_i^2} - \frac{2V_{FB}}{eN_a\epsilon_0\epsilon_s}, \quad (6.1)$$

onde e é a carga elétrica elementar, N_a é a concentração de dopantes aceitadores (silício tipo P), ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica do vácuo, ϵ_s é a constante dielétrica do silício, C_i é a capacitância do isolante e V_{fb} é o potencial de banda plana (91).

O segundo método consiste no ajuste da dependência CV para uma curva teórica simulada usando cálculos para um capacitor MIS. A curva teórica é ajustada para exibir o comportamento da curva experimental na região de acumulação, variando o potencial de banda plana, espessura da camada isolante do chip e concentração de dopante no silício. A figura 6.4 apresenta a tela da planilha usada para fazer o ajuste da curva. Nas regiões destacadas são fornecidos valores da espessura da camada isolante, concentração de dopantes, área do chip e potencial de banda plana.

Figura 6.1 - Imagem da planilha do Excel usada para o cálculo numérico de uma curva CV pra um dispositivo MIS.

Esse cálculo teórico ignora efeitos da baixa mobilidade dos portadores minoritários na sentido transversal na região de inversão, e portanto o ajuste se

baseia na sobreposição das curvas na região de acumulação e depleção. Esta análise é importante para determinar o potencial de banda plana, onde basta ajustar o declínio da curva na transição da região de acumulação para depleção.

6.4.2 Curvas de Impedância

No segundo grupo (Impedância versus frequência) as medidas são realizadas com a adsorção das bicamadas de PAMAM/SWNT no chip com a camada de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. A cada acréscimo de bicamada é feita uma medida até atingir 7 bicamadas. Os dados de cada bicamada são analisados no programa ZView 2, onde é simulado um circuito equivalente para o EIS e com base nesse circuito é realizado uma ajuste a cada medida de bicamada. Os valores dos elementos do circuito são então obtidos, com sua dependência com o número de bicamadas.

O circuito equivalente para fazer o ajuste é apresentado na figura 6.5. Ele difere do circuito da figura 5.13, com o elemento de Warburg sendo substituído por um elemento de fase constante. Neste circuito apresentado foi implementada uma resistência de transferência de carga, R_{ct} , que representa o transporte iônico dos hidrogênios sobre toda a nanoestrutura. Os fenômenos responsáveis pelas cargas fixas na interface estão embutidos na capacitância C_i , uma vez que estamos interessados apenas na influência dos nanomateriais no chip.

Figura 6.5 - Circuito equivalente para ajustar as curvas experimentais de impedância.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos chips com camadas de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de silício com óxido de tântalo ($\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$), sem adsorção dos nanomateriais. Na segunda parte do capítulo são mostrados os resultados referentes à adsorção das bicamadas no chip.

7.1 Caracterizações dos chips de SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$

A figura 7.1 apresenta as curvas de capacitância vs. potencial, para diferentes frequências. Para o chip de SiO_2 , o comportamento do EIS se assemelha ao de um MIS, apresentando regiões de acumulação, depleção e inversão. Na região de inversão há influência da frequência no tempo de resposta dos portadores minoritários (elétrons), com a capacitância diminuindo com o aumento da frequência, conforme esperado da literatura. No entanto, na região de acumulação a capacitância também decresce com a frequência, o que não era esperado. Pois nesta região o transporte iônico é governado por portadores majoritários (lacunas), que conseguem responder ao sinal de entrada em frequência elevada, e portanto a capacitância deveria ser constante, independente da frequência.

Figura 7.2 – Curvas CV medidas em diferentes frequências para chips de (a) SiO_2 e (b) $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Essa dependência da frequência na região de acumulação é explicada pela influência do eletrólito. Os íons não conseguem responder a uma variação rápida do sinal de entrada, então se associarmos um elemento capacitivo referente ao eletrólito encontramos um fenômeno similar ao efeito dos portadores minoritários do semicondutor na inversão. Considerando o eletrólito e o chip como associação capacitiva em série, o decréscimo da capacitância do elemento capacitivo referente ao eletrólito se sobrepõe ao do chip com o aumento da frequência, como de fato

ocorre na Figura 7.1. Ou seja, o eletrólito mascara o comportamento MIS da curva de um dispositivo EIS para altas frequências. Portanto, a curva CV dos chips em frequências muito elevadas apresenta apenas uma capacitância baixa e constante.

Desses gráficos inferem-se informações importantes sobre as características dos chips, como a concentração de dopantes e o potencial de banda plana. Essas informações podem ser obtidas através de dois métodos de interpretação dos dados, conforme discutidos no capítulo anterior. O primeiro método se dá pela modificação dos eixos do gráfico CV onde o eixo da imagem é alterado para ser função do tipo $1/C^2$. Gráficos deste tipo têm comportamento linear na região próxima do potencial de banda plana. A figura 7.2 apresenta gráficos de $1/C^2$ versus V para os chips de SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Para frequências elevadas (1 MHz) o gráfico fica além da escala. A comparação entre essas curvas é mostrada no canto superior esquerdo da figura. É possível observar um comportamento linear das curvas na região de depleção (potencial próximo de 0V). Em ambos os chips, as curvas de 2 kHz apresentam melhor comportamento no sentido de que não há tanta discrepância em relação ao seus vizinhos e um maior intervalo no comportamento linear. Os valores da concentração de dopantes para cada frequência são apresentados na tabela 7.1, e são compatíveis com os fornecidos pelos fabricantes dos chips (da ordem de 10^{21} m^{-3}).

Tabela 7.1 – Concentração de dopantes em função da frequência do sinal aplicado nas medidas CV.

Frequência (Hz)	Concentração de dopantes (10^{20} m^{-3})	
	SiO_2	$\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$
50	6,97	10,0
100	6,70	10,3
1 k	6,45	11,0
2 k	6,63	11,5
100 k	5,77	8,82

Figura 7.2 - Gráfico de $1/C^2$ em função do potencial dos chips SiO₂ e SiO₂/Ta₂O₅. No canto à esquerda mostra-se um comparativo entre a curva de (a) 1 MHz e (b) 100 kHz com as demais frequências.

O cálculo da concentração de dopantes usando a equação 6.1 requer que as medidas sejam realizadas a altas frequências. No entanto, há um impasse para sistemas EIS, uma vez que o efeito do eletrólito é mais significativo em frequências elevadas. Assim, a medida deve ser feita a uma frequência suficientemente alta para que a concentração de dopantes seja confiável, mas não muito elevada para evitar que a resposta do eletrólito interfira na medida. Da tabela 7.1, a melhor frequência é 2 kHz, para a qual a concentração de dopantes é $6,63 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ para o chip de SiO₂ e $11,5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ para o chip de SiO₂/Ta₂O₅.

A segunda parte da equação 6.1, que está relacionada com o coeficiente linear, é usada para determinar o potencial de banda plana, V_{fb} , dos chips. No entanto, a determinação é um pouco mais complicada pois neste termo é necessário saber a capacitância do isolante. O potencial de banda plana, V_{fb} , é obtido a partir do coeficiente linear da reta, sendo necessário conhecer a capacitância da camada isolante, C_i . Há duas maneiras de obter esse valor. Uma é usar a capacitância a partir dos parâmetros geométricos dos chips (fazer o cálculo a partir da área do chip e espessura da camada isolante), ou seja, 57,52 nF para SiO_2 e 44,73 nF para o chip de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. A segunda é usar o valor da capacitância da curva CV na região de acumulação, pois nesta região a capacitância do EIS é aproximadamente igual à da camada isolante, de acordo com a literatura. O problema é que como ocorre decréscimo na capacitância na região de acumulação com o aumento da frequência devido ao efeito do eletrólito, como já mencionado, o valor de C_i não serve para calcular o potencial de banda plana usando a parte linear da equação 6.1. Por esta razão, foi usado outro método para calcular o potencial de banda, conforme descrito no capítulo 6.

Esse segundo método se baseia no ajuste de uma curva teórica de um capacitor MIS à curva experimental. A Figura 7.3 mostra curvas de capacitância vs. potencial aplicado num chip de SiO_2 com frequência de 2 kHz. Na região de depleção há uma discrepância entre as curvas teórica e experimental, que está relacionada com cargas fixas na interface semiconductor-isolante e cargas fixas no volume do isolante. Essas cargas deslocam o decaimento da curva na região de depleção afetando o potencial de banda plana.

Figura 7.3 - Curvas CV teórica e experimental de um chip de SiO₂ com frequência de 2 kHz.

A tabela 7.2 apresenta os parâmetros do ajuste teórico da curva CV do chip de SiO₂, incluindo espessura da camada do isolante, concentração de dopantes na pastilha de silício, potencial de banda plana do EIS, e capacitância da camada isolante. Da coluna de concentração de dopantes, observam-se valores entre 6,5 e 6,8 10^{20} m^{-3} para baixas frequências (50-2 kHz), em acordo com aqueles obtidos pela técnica da extrapolação linear. Comparando os dados da concentração de dopantes entre as tabelas 7.1 e 7.2, a maior coincidência ocorre para a frequência de 2 kHz.

Tabela 7.2 - Parâmetros do chip de SiO₂ usados para ajuste de uma curva experimental.

Frequência (Hz)	Concentração de dopantes (10^{20} m^{-3})	Potencial de banda plana (V)	Espessura da camada isolante (nm)	Capacitância do isolante (nF)
50	6,8	-0,12	27,75	62,16
100	6,5	-0,14	28,0	61,61
1 k	6,7	-0,23	33,35	51,72
2 k	6,6	-0,20	43,05	40,07
5 k	8,5	-0,38	83,5	20,61
10 k	13,7	-1,08	160	10,78
100 k	4,5	-1,9	1600	10,78
1 M	1,6	-2,0	16000	10,78

A espessura da camada isolante deveria permanecer fixa, por ser um parâmetro intrínseco do chip. A variação que se observa na Tabela 7.2 aparece porque a capacitância na região de acumulação diminui com a frequência, causando aumento na espessura obtida no ajuste teórico. Os valores da Tabela, portanto, correspondem a espessuras efetivas, que incluem o efeito do eletrólito. De qualquer forma, a espessura em altas frequências não tem significado físico, pois se obtém em 1 MHz um valor de 16 μm , sendo que a espessura real da camada isolante é cerca de 30 nm.

A figura 7.4 mostra o ajuste de curvas para o chip $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Aqui o sistema é um pouco mais complexo, pois existem duas camadas isolantes em série, uma de óxido de silício e outra de óxido de tântalo com propriedades dielétricas diferentes. Como o cálculo na planilha se baseia apenas numa camada de óxido de silício, a espessura da camada isolante na Tabela 7.3 é um valor efetivo para uma única camada de óxido de silício, ao invés de associação do óxido de silício e óxido de tântalo. É possível, no entanto, calcular a capacitância equivalente da associação em série, com o numerador na Equação 7.1 idêntico ao de um capacitor de óxido de silício:

$$C = \epsilon_{\text{SiO}_2} \frac{A}{\left(\frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{Ta}_2\text{O}_5}} d_{\text{Ta}_2\text{O}_5} + d_{\text{SiO}_2} \right)}, \quad (7.1)$$

onde d_{SiO_2} e $d_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ são as espessuras da camada de óxido de silício (30 nm) e óxido de tântalo (55 nm), respectivamente. Ou seja, a espessura total no denominador da equação é o valor que um chip de SiO_2 deve ter para se tornar equivalente ao chip de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$. O resultado desta espessura equivalente é de 38,58 nm. É este valor tomado como base para comparar as espessuras da camada isolante na Tabela 7.3, e não a soma das duas espessuras (30 nm + 55 nm = 85 nm).

Figura 7.4 - Curvas CV teórica e experimental de um chip de SiO₂/Ta₂O₅ com frequência de 2 kHz.

Tabela 7.3- Parâmetros do chip de SiO₂/Ta₂O₅ obtidos por ajuste de uma curva experimental.

	Concentração de dopantes (10 ²⁰ m ⁻³)	Potencial de banda plana (V)	Espessura da camada isolante (nm)	Capacitância do isolante (nF)
50 Hz	14,0	-0,07	31,45	54,85
100 Hz	13,0	-0,075	31,7	54,42
1 kHz	11,3	-0,04	36,85	46,81
2 kHz	11,4	-0,06	47,15	36,58
100 kHz	4,0	-0,1	1680,0	10,27

A concentração de dopantes também é similar à obtida pelo método da extrapolação da reta, em que novamente a medida em 2 kHz está em maior concordância. Para esta frequência o potencial de banda plana é -0,06 V. Este potencial é maior do que para o chip de SiO₂ (-0,20 V). Se considerarmos que além da camada de SiO₂ foi adicionada uma camada de 55 nm de Ta₂O₅ e calcularmos a variação de potencial no chip em relação ao chip original para uma mesma carga, podemos calcular esta variação usando o modelo de capacitância em série. Esta variação é de + 0,29 V, que adicionada ao potencial de banda plana, obtém-se para o chip de SiO₂/Ta₂O₅ o valor de -0,09 V próximo ao da Tabela 7.3 em 2 kHz. Ressalta-se que há um fator adicional, que é a nova interface SiO₂-Ta₂O₅, que serve como armadilha para mais cargas fixas. Estas cargas fixas induzem maior

deslocamento no potencial de banda plana. No entanto, mesmo com a correção da camada de óxido de tântalo, o chip $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ apresenta menor deslocamento. Uma possível explicação para o menor potencial de banda plana do chip de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ é que na interface da camada do óxido de tântalo existem mais sítios ativos, e portanto maior potencial de dipolo de superfície. Quanto maior o potencial de dipolo de superfície menor será o potencial de banda plana, segundo a equação 4.9.

A espessura da camada isolante dos chips de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ também é próxima do esperado (38,58 nm). No entanto há maior discrepância do que para o chip de SiO_2 . Isso é explicado pela interface entre as camadas de óxidos, que abriga mais cargas e altera a capacitância do isolante, fazendo-a diferir do valor real. As cargas extras nessa interface também contribuem para uma maior diferença entre o valor medido e previsto a partir da geometria do chip. A diferença foi 4,64 nF para o chip de SiO_2 e 10,12 nF para o de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$.

7.2 Caracterizações das bicamadas de PAMAM/SWNT

Nesta segunda parte do trabalho foram adicionadas as bicamadas de PAMAM/SWNT sobre o chip de silício com a camada isolante de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ e então realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância. A cada bicamada adsorvida uma medida da impedância em função da frequência foi realizada, até 7 bicamadas. Os dados foram analisados usando o programa ZView 2. Neste programa é montado um circuito equivalente que gera uma curva teórica, ajustada às medidas experimentais. Assim, obtêm-se os valores dos elementos do circuito em função do número de bicamadas.

Nos primeiros ajustes, foi usado o circuito equivalente da figura 5.13. No entanto, os ajustes apresentavam erro percentual bastante elevado. Para diminuir esse erro, o circuito equivalente foi alterado como já discutido na seção 6.4.1. O elemento de Warburg foi substituído por um elemento de fase constante. A influência das cargas de interface foi incorporada na capacitância de carga espacial (C_i). Foi

adicionada uma resistência de transferência de carga (R_{ct}). Com essas alterações o erro percentual dos ajustes foi bastante reduzido. Nos ajustes foram tomados valores constantes para a resistência (23,4 k Ω) e capacitância (0,24 nF) do eletrodo de referência, e resistência (18,6 Ω) da solução eletrolítica.

A capacitância de dupla camada variou com o número de bicamadas como mostra a figura 7.5. A partir da terceira bicamada a capacitância decresce para próximo de zero, mostrando que a separação entre as cargas na interface eletrodo-solução atinge um valor máximo. Bicamadas acima desse número não exercem quaisquer influências.

Figura 7.5 - Gráfico da capacitância de dupla camada em função das bicamadas de PAMAM/SWNT.

A figura 7.6 mostra a constante de fase (calculada com a equação 5.21) cujo valor médio é 3,5. Mas essa constante só possui valor aceitável entre 0 e 1, e portanto o valor encontrado não é realístico. Ocorre que como o intervalo de frequência para as medidas de impedância se estende para valores grandes, há o mesmo problema da interferência da solução eletrolítica na impedância da fase constante.

Figura 7.6 - Gráfico da constante de fase em função das bicamadas de PAMAM/SWNT.

A figura 7.7 mostra o gráfico da constante de impedância A relacionada com a impedância da constante de fase. Pela mesma razão descrita no parágrafo anterior, os valores deste gráfico não são fisicamente plausíveis.

Figura 7.7 - Gráfico da constante de impedância associada à constante de fase em função das bicamadas de PAMAM/SWNT.

Na figura 7.8, observa-se que a resistência de transferência de carga assume menor valor para 3 bicamadas, mostrando que essa configuração é a melhor para a confecção dos dispositivos.

Figura 7.8 – Gráfico da resistência de transferência de carga em função das bicamadas de PAMAM/SWNT.

A figura 7.9 mostra o gráfico para o elemento de circuito equivalente que engloba a capacitância do isolante, a capacitância de carga espacial e os efeitos das cargas no isolante e na interface. As medidas foram realizadas com o potencial V_{bias} nulo. Assim era esperado que essa capacitância fosse independente do número de bicamadas. No entanto, há um decréscimo da capacitância, o que pode ser interpretado pressupondo que as cargas associadas às bicamadas contribuem para o afastamento das lacunas no semiconductor. Cria-se, assim, uma região de depleção e a capacitância na figura 7.9 tende a diminuir com o número de bicamadas. As cargas que mais contribuem são as associadas ao PAMAM, uma vez que o PAMAM possui cargas positivas e somente estas podem gerar o comportamento no gráfico, já que as cargas associadas aos nanotubos são negativas.

Figura 7.9 - Gráfico da capacitância do isolante em função das bicamadas de PAMAM/SWNT

A diferença de capacitância que 3 bicamadas promovem no dispositivo é de 3,7 nF, que está associada à região de depleção. Com base nisso o comprimento de depleção em EIS com 3 bicamadas de PAMAM/SWNT é de 1,4 μm , sendo que espessura da pastilha de silício é próxima de 376 μm .

8 CONCLUSÕES

Parte da teoria utilizada para entender os processos físicos em dispositivos EIS é oriunda do conhecimento sobre capacitores MIS. No entanto, existem limites que impedem a aplicação direta da teoria dos MIS. Talvez a limitação mais significativa seja a influência da solução eletrolítica nos valores da capacitância, uma vez que a medida não é apenas da capacitância do chip, mas também a do eletrólito. E esta capacitância possui forte dependência com a frequência do sinal aplicado no dispositivo. Quanto maior a frequência, maior é o efeito de mascaramento da capacitância do eletrólito sobre o sistema todo. Este fenômeno impede uma completa caracterização do chip de silício, principalmente para altas frequências. Por exemplo, para uma medida em frequência superior a 1 MHz, a curva praticamente se torna independente da frequência, sem influência do chip de silício, apenas do eletrólito.

A melhor frequência para estudar as propriedades intrínsecas, como o potencial de banda plana e a concentração de dopantes, do silício em um EIS é de 2 kHz. Os dois métodos usados para determinar a concentração de dopantes e potencial de banda plana se mostraram efetivos para esta frequência, inclusive com concordância entre os valores obtidos com os dois métodos. A concentração de dopantes para os chips de SiO_2 e $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ foi $6,6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ e $1,1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, respectivamente. E os potenciais de banda plana foram -0,2V e -0,06V, respectivamente.

Nas caracterizações das bicamadas de PAMAM/SWNT no chip de $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ não foi possível obter significado físico para a impedância de fase constante, pois o eletrólito mascarou o comportamento do chip quando o espectro de frequência chegava a valores altos (próximo de 1 MHz). Este fato é constatado pelo ajuste das curvas apresentarem um valor de fase igual a 3,5, que não é um valor físico. No entanto, foi possível inferir outras informações importantes. Por exemplo, o sistema apresenta maior mobilidade para cargas quando sobre o chip são depositadas 3 bicamadas. Essa quantidade de bicamadas também é a necessária para que a distância entre o PIH (plano interno de Helmholtz) e PEH (plano externo de Helmholtz) da capacitância de dupla camada seja máximo fazendo com a capacitância atinja um valor mínimo. E a partir deste número de bicamadas, a

capacitância de dupla camada atinge um valor estacionário. A adsorção de 3 bicamadas no chip promove um declínio de 3,7 nF na capacitância. O que significa que um dispositivo com essa configuração já possui uma região de depleção de 1,4 μm , fato que interfere no potencial de banda plana. E isso deve ser levado em consideração na fabricação de tais dispositivos, pois o controle do potencial de banda plana é essencial na medição de espécies por biossensores.

A constatação de que pode haver uma espessura ideal para o filme nanoestruturado é de grande relevância para o design de dispositivos. A espessura ideal é tal que o filme não seja muito fino, para permitir bom recobrimento do eletrodo, mas não muito espesso o que diminuiria a sensibilidade e aumentaria o tempo de resposta. Mas não se tem notícia de medidas ou modelos teóricos que pudessem dar suporte à existência de uma espessura ideal. Os resultados apresentados aqui são portanto muito significativos, pois verifica-se que a contribuição da dupla camada, que é a mais importante para a sensibilidade de biossensores, passa a ser constante a partir de 3 bicamadas. Considerando que para outros materiais esse número possa variar um pouco, parece provável que o número 5 repetido na literatura como sendo ideal seja relacionado à espessura a partir da qual o efeito da dupla camada deixa de depender da espessura do filme, e apenas do analito.

Outra conclusão importante está relacionada com as cargas associadas com o PAMAM e os nanotubos. Essas cargas influenciam no comportamento das lacunas no silício dopado provocando um deslocamento e como consequência criando uma região de depleção. É possível ainda afirmar que as cargas que mais contribuem para isso são as cargas positivas do PAMAM, pois a capacitância do isolante (cujo comportamento esperado era de ser uma constante em função das bicamadas) possui um decréscimo idêntico ao que ocorre quando é aplicado um potencial positivo. As cargas negativas devem também interferir se opondo ao efeito produzido pelas cargas positivas do PAMAM.

REFERÊNCIAS

- 1 HAMMOND, P. T. Form and function in multilayer assembly: new applications at the nanoscale. **Advanced Materials**, v. 16, n. 15, p. 1271-1293, 2004.
- 2 TANG, Z. Y.; WANG, Y.; PODSIADLO, P.; KOTOV, N. A. Biomedical applications of layer-by-layer assembly: from biomimetics to tissue engineering. **Advanced Materials**, v. 18, n. 24, p. 3203-3224, 2006.
- 3 ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. M. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 19, p. 2319-2340, 2007.
- 4 LUTKENHAUS, J. L.; HAMMOND, P. T. Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cells to sensors. **Soft Matter**, v. 3, n. 7, p. 804-816, 2007.
- 5 QUINN, J. F.; JOHNSTON, A. P. R.; SUCH, G. K.; ZELIKIN, A. N.; CARUSO, F. Next generation, sequentially assembled ultrathin films: Beyond electrostatics. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 5, p. 707-718, 2007.
- 6 SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; CASELI, L.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Immobilization of biomolecules on nanostructured films for biosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 6, p. 1254-1263, 2010.
- 7 VANENGELBURG, S. B.; PALMER, A. E. Fluorescent biosensors of protein function. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 12, n. 1, p. 60-65, 2008.
- 8 LVOV, Y.; ARIGA, K.; ICHINOSE, I.; KUNITAKE, T. Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 22, p. 6117-6123, 1995.
- 9 CRESPILO, F. N.; IOST, R. M.; TRAVAIN, S. A.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; ZUCOLOTTI, V. Enzyme immobilization on Ag nanoparticles/polyaniline nanocomposites. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 10, p. 3073-3077, 2009.
- 10 ZUCOLOTTI, V.; DAGHASTANLI, K. R. P.; HAYAOKA, C. O.; RIUL JUNIOR, A.; CIANCAGLINI, P.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Using capacitance measurements as the detection method in antigen-containing layer-by-layer films for biosensing. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 5, p. 2163-2167, 2007.

- 11 MERTENS, J.; ROGERO, C.; CALLEJA, M.; RAMOS, D.; MARTIN-GAGO, J. A.; BRIONES, C.; TAMAYO, J. Label-free detection of DNA hybridization based on hydration-induced tension in nucleic acid films. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 5, p. 301-307, 2008.
- 12 BOUSSE, L.; BERGVELD, P. On the impedance of the silicon dioxide/electrolyte interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 152, n. 1-2, p. 25-39, 1983
- 13 DIOT, J. L.; JOSEPH, J. R.; MATIN, J. R.; CLECHET, P. Ph dependence of the Si/SiO₂ interface state density for EOS systems. **Electroanalytical Chemistry**, v. 193, n. 1-2, p. 75-88, 1985.
- 14 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- 15 IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993.
- 16 BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B - solid state materials for advanced technology**, v. 119, n. 2, p. 105-118, 2005.
- 17 AJAYAN, P.M. Nanotubes from carbon. **Chemical Review**, v. 99, n. 7, p. 1787-1799, 1999.
- 18 ATOMIC CHICKEN WIRE. Disponível em: <<http://www.lbl.gov/wonder/louie-2.html>>. Acesso em: 06 June 2011.
- 19 RAO, C. N. R.; SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; NATH, M. Nanotubes. **ChemPhysChem**, v. 2, p. 78-105, 2001.
- 20 THOSTENSON, E. T.; REN, Z. F.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899-1912, 2001.
- 21 CHARLIER, J. C. Defects in carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1063-1069, 2002.

22 BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B - solid state materials for advanced technology**, v. 119, n. 2, p. 105-118, 2005.

23 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. **Science of fullerenes and carbon nanotubes**. New York: Academic Press, 1996.

24 DROOPA JUNIOR, R. **Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico**. 2004. 130 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

25 BAUGHMAN, R.H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes – the route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.

26 BONARD, J. M.; KIND, H.; STÖCKLI, T.; NILSSON, L. O. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. **Solid-State Electronics**, v. 45, n. 6, p. 893-914, 2001.

27 HUCZKO, A. Synthesis of aligned carbon nanotubes. **Applied Physics A**, v. 74, n. 5, p. 617-638, 2002.

28 EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v. 358, p. 220-222, 1992. DOI: 10.1038/358220a0

29 BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; VRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p. 605-607, 1993. DOI: 10.1038/363605a0

30 THESS, A.; LEE, R.; NIKOLAEV, P.; DAI, H.; PETIT, P.; ROBERT, J.; XU, C.; LEE, Y. H.; KIM, S. G.; RINZLER, A. G.; COLBERT, D. T.; SCUSERIA, G. E.; TAMANEK, D.; FISCHER, J. E.; SMALLEY, R. E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**, v. 276, n. 5274, p. 483-487, 1996.

31 REN, Z. F.; HUANG, Z. P.; XU, J. W.; WANG, J. H.; BUSH, P.; SIEGAL, M. P.; PROVENCIO, P. N. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. **Science**, v. 282, n. 5391, p. 1105-1107, 1998.

32 KONG, J.; SOH, H. T.; CASSEL, A. M.; QUATE, C. F.; DAI, H. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. **Nature**, v. 395, p. 878-881, 1998. DOI: 10.1038/27632

33 JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Applied Physics A**, v. 67, p. 1-9, 1998.

34 JOURNET, C.; MASER, W. K.; BERNIER, P.; LOISEAU, A.; CHAPELLE, M. L.; LEFRANT, S.; DENIARD, P.; LEE, R.; FISCHER, J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. **Nature**, v. 388, p. 756-758, 1997.

35 YAKOBSON, B. I.; SMALLEY, R. E. Fullerene nanotubes: $C_{1,000,000}$ and beyond. **American Scientist**, v. 85, n. 4, p. 324-337, 1997.

36 GUO, T.; NIKOLAEV, P.; RINZLER, A.; TAMÁNEK, D. T.; SMALLEY, R. E. Self-assembly of tubular fullerenes. **Journal Physical Chemistry**, v. 99, n. 27, p. 10697, 1995.

37 GUO, T.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics Letters**, v. 243, n. 1-2, p. 49-54, 1995.

38 SEN, R.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R. Carbon nanotubes by the metallocene route. **Chemical Physics Letters**, v. 267, n. 3-4, p. 276-280, 1997.

39 ANDREWS, R.; JACQUES, D.; RAO, A. M.; DERBYSHIRE, F.; QIAN, D.; FAN, X.; DICKEY, E. C.; CHEN, J. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. **Chemical Physics Letters**, v. 303, n. 5-6, p. 467-474, 1999.

40 CHENG, H. M.; LI, F.; BROWN, S. D. M.; PIMENTA, M. A.; MARUCCI, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. **Chemical Physics Letters**, v. 289, n. 5-6, p. 602-610, 1998.

41 ROHMUND, F.; FALK, L. K. L.; CAMPBELL, E. E. B. A simple method for the production of large arrays of aligned carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 328, n. 4-6, p. 369-373, 2000.

42 SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; SEN, R.; RAO, C. N. R. Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures. **Chemical Physics Letters**, v. 293, n. 1-2, p. 47-52, 1998.

43 PEIEDEGROSSO, P.; KONYA, Z.; COLOMER, J. F.; FONSECA, A.; TENDELOO, G. V.; NAGY, J. B. Production of differently shaped multi-wall carbon nanotubes using various cobalt supported catalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 1, p. 163-170, 2000.

44 PAN, Z.W.; XIE, S. S.; CHANG, B. H.; SUN, L. F.; ZHOU, W. Y.; WANG, G. Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 299, n. 1, p. 97-102, 1999.

45 KATZ, E.; WILLNER, I. Biomolecule-functionalized carbon nanotubes: applications in nanobioelectronics. **ChemPhysChem**, v. 5, n. 8, p. 1085-1104, 2004.

46 BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Biosensors based on carbon nanotubes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 3, p. 452-468, 2006.

47 ALLEN, B. L.; KICHAMBARE, P. D.; STAR, A. Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors. **Advanced Materials**, v. 19, n. 11, p. 1439-1451, 2007.

48 KIM, S. N.; RUSLING, J. F.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules. **Advanced Materials**, v. 19, n. 20, p. 3214-3228, 2007.

49 OLEK, M.; OSTRANDER, J.; JURGA, S.; MOHWALD, H.; KOTOV, N.; KEMPA, K.; GIERSIG, M. Layer-by-layer assembled composites from multiwall carbon nanotubes with different morphologies. **Nano Letters**, v. 4, n. 10, p. 1889-1895, 2004.

50 SUN, Y. P.; FU, K. F.; LIN, Y.; HUANG, W. J. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1096-1104, 2002.

51 CHEN, J.; HAMON, M. A.; HU, H.; CHEN, Y. S.; RAO, A. M.; EKLUND, P. C.; HADDON, R. C. Solution properties of single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 282, n. 5386, p. 95-98, 1998.

52 MICKELSON, E. T.; CHIANG, I. W.; ZIMMERMAN, J. L.; BOUL, P. J.; LOZANO, J.; LIU, J.; SMALLEY, R. E.; HAUGE, R. H.; MARGRAVE, J. L. Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 21, p. 4318-4322, 1999.

53 RIGGS, J. E.; GUO, Z. X.; CARROLL, D. L.; SUN, Y. P. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 24, p. 5879-5880, 2000.

54 RIGGS, J. E.; WALKER, D. B.; CARROLL, D. L.; SUN, Y. P. Optical limiting properties of suspended and solubilized carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 30, p. 7071-7076, 2000.

55 BAHR, J. L.; YANG, J. P.; KOSYNKIN, D. V.; BRONIKOWSKI, M. J.; SMALLEY, R. E.; TOUR, J. M. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: a bucky paper electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 27, p. 6536-6542, 2001.

56 CHEN, J.; RAO, A. M.; LYUKSYUTOV, S.; ITKIS, M. E.; HAMON, M. A.; HU, H.; COHN, R. W.; EKLUND, P. C.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E.; HADDON, R. C. Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 13, p. 2525-2528, 2001.

57 HUANG, W. J.; LIN, Y.; TAYLOR, S.; GAILLARD, J.; RAO, A. M.; SUN, Y. P. Sonication-assisted functionalization and solubilization of carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 2, n. 3, p. 231-234, 2002.

58 LIN, Y.; RAO, A. M.; SADANADAN, B.; KENIK, E. A.; SUN, Y. P. Functionalizing multiple-walled carbon nanotubes with aminopolymers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 6, p. 1294-1298, 2002.

59 FENG, M.; HAN, H.; ZHANG, J.; TACHIKAWA, H. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. In: ZHANG, H. J. X.; WANG, J. (Ed.) **Electrochemical sensors, biosensors and their biomedical applications**. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2008. cap. 15, p 459-501.

60 CRESPILO, F. N.; HUGUENIN, F.; ZUCOLOTO, V.; OLIVI, P.; NART, F. C.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Dendrimers as nanoreactors to produce platinum nanoparticles embedded in layer-by-layer films for methanol-tolerant cathodes. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 2, p. 348-352, 2006.

61 KLAJNERT, B.; BRYSEWSKA, N. Dendrimers: properties and applications. **Acta Biochimica Polonica**, v. 48, p. 199-208, 2001.

62 INOUE, K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25 p. 453-571, 2000.

63 Buhleier, E.; Wehner, W.; Vogtle, F. "cascade"- and "nonskid-chain-like" synthesis of molecular cavity topologies. **Synthesis**, p. 155-158, 1978. DOI: 10.1055/s-1978-24702.

64 CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. São Paulo: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986.

65 SMIECHOWSKI, F. S.; LVOVICH, V. F.; ROY, A.; FLEISCHMAN, A.; FISSELL, W. H.; RIGA, A. T. Electrochemical detection and characterization of Proteins. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, p. 670-677, 2006.

66 BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Dyes and Pigments**. v. 65, n. 1, p. 51-59, 2005.

67 GREEN, R. J.; FRAZIER, R. A.; SHAKESHEFF, K. M.; DAVIES, M. C.; ROBERTS, C. J.; TENDLER, S. J.B. Surface plasmon resonance analysis of dynamic biological interactions with biomaterials. **Biomaterials**. v. 21, p. 1823-1835, 2000.

68 MORTON, T. A.; MYSZKA, D. G.; CHAIKEN, I. M. Interpreting complex binding kinetics from optical biosensors: a comparison of analysis by linearization, the integrated rate equation, and numerical integration. **Analytical Biochemistry**. v. 227, p. 176-185, 1995.

69 O'SHANNESY, D. J.; BRIGHAM-BURKE, M.; SONESON, K. K.; HENSLEY, P.; BROOKS, I. Determination of rate and equilibrium binding constants for macromolecular interactions using surface plasmon resonance: use of nonlinear least square analysis methods. **Analytical Biochemistry**. v. 212, n. 2, p.457-468, 1993.

70 BAUMGARTNER, A.; MUTHUKUMAR, M. Effects of surface roughness on adsorbed polymer. **Journal of Chemistry Physics**. v. 94, n. 5, p. 4062-4071, 1991.

71 TOMALIA, D. A. et al. A new class of polymers: starbursts-dendritic macromolecules. **Polymer Journal**, v. 17, n. 1, p. 117-132, 1985.

72 ALEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Modelos de dupla camada difusa de gouy-chapman e stern aplicados a latossolos ácidos paulistas. **Scientia Agricola**. v. 51, p. 315-320, 1994.

73 KLAJNERT, B.; BRYSEWSKA, N. Dendrimers: properties and applications. **Acta Biochimica Polonica**, v. 48, n. 1, p. 199-208, 2001.

74 AULENTA F.; HAYES W.; RANNARD S. Dendrimers: a new class of nanoscopic containers and delivery devices. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1741-1771, 2003.

75 YATES, C. R.; HAYES, W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1257-1281, 2004.

76 FRÉCHET, J. M. J.; HAWKER, C. J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. a new convergent approach to dendritic macromolecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 7638-7647, 1990.

77 VIEIRA, N. C. S. **Biossensores de glicose nanoestruturados baseados em dendrímeros PAMAM e filmes finos de $In_2O_3:Sn$** . 2006. 141 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.

78 SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; BÄCKER, M.; POGHOSSIAN, A.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SCHÖNING, M. J. Associating biosensing properties with the morphological structure of multilayers containing carbon nanotubes on field-effect devices. **Physica Status Solidi A-applications and materials science**, 2010. DOI: 10.1002/pssa.200983301.

79 YTTERDAL, T.; CHENG, Y.; FJELDLY, M. T. A. **Device modeling for analog and RF CMOS circuit design**. New York: John Wiley & Sons, 2003

80 JULIUS, E. L. **Amplifier for electric currents**. US 1877140, 13 Sept. 1932.

81 FROSCH, C. J.; DERRICK, L. Surface protection and selective masking during diffusion in silicon. **Journal Electrochemical Society**, v. 104, n. 9, p. 547-552, 1957.

82 HOERNI, J. A. **Planar silicon transistor and diodes**. , Washington D.C: IRE Electron Devices Meeting, 1960

83 BLACKBURN, G. F. Chemically sensitive field effect transistors. In: TURNER, A. P. F.; KARUBE, I.; WILSON, G. S. (Eds). **Biosensors: fundamentals and applications**. Oxford: Oxford Science Publications, 1987. p. 481-530.

84 BERGVELD, P.; SIBBALD, A. Analytical and biomedical applications of ion-selective field-effect transistors, Amsterdam: Elsevier, 1988.

85 CHA, C. S. Introduction to kinetics of electrode processes. 3rd. ed. Beijing: Science Press, 2002.

86 POGHOSSIAN, A.; SCHÖNING, M. J. Silicon-based chemical and biological field-effect devices. In: GRIMES, C. A.; DICKEY, E. C.; PISHKO, M. V. (Ed.). **Encyclopedia of sensors**. Stevenson Ranch (USA): American Scientific Publishers, v. 9, p 463-533, 2006

87 VAN HAL, R. E. G.; EIJKEL, J.C.T.; BERGVELD P. A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 69, n. 1-3, p. 31-62, 1996.

88 Gasparyan, F. V. et al. Low-frequency noise in field-effect devices functionalized with dendrimer/carbon- nanotube multilayers. **Sensors Journal, IEEE**, v. 11, n. 1, p. 142-149, 2011.

89 CHA C. S. **Introduction to kinetics of electrode processes** 3rd ed. Beijing: Science Press 2002.

90 DE LEVIE, R.; HUSOVSKY, A. A. Instrument for the automatic measurement of the electrode admittance. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 181-193, 1969.

91 MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy**. New York: John Wileys & Sons, 1987

92 MACDONALD, J. R.; BRACHMAN, M. K. Linear system integral transforms relations. **Reviews of Modern Physics**, v. 28, n. 4, p. 393-422, 1956.

93 ARMSTRONG, D.; BELL, M. F.; METCALFE, A. A. The AC impedance of complex electrochemical reactions. **Electrochemistry**, v. 6, n. 1, p. 98-127, 1978.

94 FRANCESCHETTI, D. R.; MACDONALD, J. R. Difusion of neutral and charged species under small-signal AC conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 101, n. 3, p. 307-316, 1979

95 LLOPIS, J.; COLOM, F. Study of the impedance of a platinum electrode acting as anode. In: MEETING OF THE COMITÉ INTERNATIONAL DE THERMODYNAMIQUE ET DE CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUES, 8., Madrid. **Proceedings** ... London: Butterworths, 1956. pp. 414-427.

96 DEBYE, P. **Polar molecules**. catalogue. New York: Chemical Catalogue Company, 1929. 94 p.

97 COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics. I. alternating current characteristics, **Journal of Chemical Physical**, v. 9, p. 341-351, 1941.

98 HOOGEVEEN, N. G.; STUART, M. A. C.; FLEER, G. J.; Polyelectrolyte adsorption on oxides. II. reversibility and exchange. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 182, p. 146-157, 1996.

99 PARK, S. M.; YOO, J. S. Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements. **Analytical Chemistry**, v. 75, p. 456, 2003.

100 AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; AGOSTINHO NETO, A. A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, p. 813-817, 2004.

101 SZE, S.M. Physics of semiconductor devices. New York: Wiley, 1969

102 BERGLUND, C. N. Surface states at steam-grown silicon-silicon dioxide interface. **IEEE Transaction on Electron Devices**, v. ED-13, p. 701, 1966.

103 SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; ABOUZAR, M. H.; BÄCKER, M.; ZUCOLOTTI, V.; POGHOSSIAN, A.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SCHÖNING, M. J. Carbon nanotubes in nanostructured films: potential application as amperometric and potentiometric field-effect (bio-chemical sensors). **Physica Status Solidi A**-applications and materials science, v. 206, n. 3, p. 462-467, 2009.

104 SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; ABOUZAR, M. H.; POGHOSSIAN, A.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SCHÖNING, M. J. Penicillin biosensor based on a capacitive field-effect structure functionalized with a dendrimer/carbon nanotube multilayer. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 2, p. 497-501, 2009.

105 SIQUEIRA JUNIOR, J. R.; WERNER, C. F.; BÄCKER, M.; POGHOSSIAN, A.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SCHÖNING, M. J. Layer-by-layer assembly of carbon nanotubes incorporated in light-addressable potentiometric sensors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 33, p. 14765-14770, 2009.