



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de Bauru



CNPq  
Centro Nacional de Pesquisa  
em Energia e Materiais

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Ana Cláudia Fingolo

**DISPOSITIVOS FUNCIONAIS DE ZIF-8 E ZnO DERIVADO DE ZIF-8**

SOROCABA

2022

Ana Claudia Fingolo

**DISPOSITIVOS FUNCIONAIS DE ZIF-8 E ZnO DERIVADO DE ZIF-8**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon.

SOROCABA

2022

F497d

Fingolo, Ana Claudia

Dispositivos funcionais de ZIF-8 e ZnO derivado de ZIF-8 / Ana  
Claudia Fingolo. -- Sorocaba, 2022

64 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),  
Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientador: Carlos César Bof Bufon


1. MOF. 2. Filmes finos. 3. ZnO derivado de ZIF-8. 4.  
Nanodispositivos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de  
Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANA CLAUDIA FINGOLO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 25 dias do mês de março do ano de 2022, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ANA CLAUDIA FINGOLO, intitulada **Dispositivos Funcionais de ZIF-8 e ZnO derivado de ZIF-8** . A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Diretoria de Ensino Pesquisa e Inovacao / Instituto Presbiteriano Mackenzie, Prof. Dr. ITALO ODONE MAZALI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química Inorgânica / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO (Participação Virtual) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automacao / Instituto de Ciencia e Tecnologia UNESP Sorocaba. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON

*Dedico este trabalho à minha família,  
minha base.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Ana Maria e Silas, e aos meus irmãos Lucas e Aline, por me apoiarem e me auxiliarem em todas as etapas até chegar aqui.

Ao meu orientador César Bufon, pelo suporte e conhecimento concedido. Agradeço o incentivo e desafio de adentrar a pesquisa na área de MOFs.

À UNESP pela oportunidade de realizar meu mestrado.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), pela infraestrutura para realizar esta pesquisa. Em especial aos especialistas e analistas que sempre me auxiliaram nas caracterizações e discussões de resultados, Carlos, Cleyton e Carol. Agradeço também a todos os grupos pelos quais passei durante esses anos e às amizades formadas.

Ao pessoal da Divisão de Nanodispositivos pela troca de conhecimento e constante disponibilidade para discutir ideias e resultados. Em especial à Tatiana e Albano que me auxiliaram sempre que possível nesta jornada pelo mundo dos MOFs.

Agradeço aos diversos grupos de amigos que fiz ao longo da vida acadêmica e mantenho: Meaus, Nanokids e as amigas do estágio no LMN. Obrigada pela amizade sincera, por todo o apoio e pelos momentos de diversão que compartilhamos mesmo distantes.

Um agradecimento especial aos meus amigos Thamy, Caio, Denise, Guilherme, Marlon e Victor. Obrigada por estarem sempre presentes, seja pessoalmente ou de forma virtual. A amizade de vocês traz mais leveza a esse mundo tão caótico.

*“Mude suas opiniões, mantenha seus princípios.*

*Troque suas folhas, mantenha suas raízes.”*

*Victor Hugo*

## RESUMO

As Estruturas Metalorgânicas (MOF, do inglês *Metal Organic Framework*) são compostos que tem atraído bastante atenção nas últimas décadas devido as suas características de alta porosidade, cristalinidade e versatilidade pois apresentam amplas possibilidades de funcionalização. Um exemplo de destaque desta classe é o ZIF-8 formado por íons zinco e o ligante 2-metilimidazol. Este material apresenta alta estabilidade química, além das características comuns dos MOFs. Quando aquecido acima de  $\sim 450$  °C, a oxidação dos íons Zn do ZIF-8 gera ZnO com alta porosidade devido a estrutura do precursor, enquanto a degradação do ligante orgânico leva a formação de uma matriz de carbono condutor. A presença do carbono condutor pode melhorar as propriedades elétricas deste material resultante, o que pode auxiliar em diversas aplicações deste semiconductor. Por este motivo, neste trabalho foram testados três métodos para a formação de ZnO derivado de ZIF-8 de forma localizada, com boa resolução espacial, visando sua aplicação em dispositivos baseados em filmes finos. Os métodos utilizados foram: a Oxidação Anódica Local, utilizando um microscópio de AFM, o tratamento com laser acoplado a um espectrômetro Raman e o tratamento térmico baseado no Efeito Joule em dispositivos fabricados usando técnicas de microfabricação e deposição de filmes finos. A estrutura cristalina dos filmes depositados foi avaliada por DRX, confirmando a formação de ZIF-8. Após o tratamento térmico, houve um grande encolhimento da estrutura, como visto em imagens de topografia obtidas por AFM. Os grupos funcionais presentes no filme também sofreram mudanças, como observado por espectroscopia Raman, com o surgimento de dois picos característicos do ZnO. Foi observada uma grande mudança no comportamento elétrico dos filmes, com um aumento de pelo menos cinco ordens de grandeza na corrente máxima alcançada em curvas  $I$  vs  $V$  de 0 a 2 V realizadas em um analisador de semicondutores.

**Palavras-chave:** MOF, filmes finos, ZnO derivado de ZIF-8, nanodispositivos.



## ABSTRACT

Metal Organic Frameworks (MOF) are a class of materials that have attracted great attention in recent decades due to its characteristic's high porosity, crystallinity, and versatility with wide possibilities of functionalization. These compounds are formed by a metallic center, composed of an ion or cluster, coordinated to organic ligands. A prominent example of this class is ZIF-8, which is formed by zinc ions and 2-methylimidazole as ligand. This material has high chemical and physical stability in addition to the most common characteristics of MOFs. When heated above  $\sim 450$  °C, Zn ions oxidation leads to ZnO formation, with high porosity due to precursor structure, while organic ligand degradation leads to a conductive carbon matrix formation. Conductive carbon presence can improve the electrical properties of the resulting material, which can be an advantage in several applications of this semiconductor. In this work, three methods for the formation of ZnO derived from ZIF-8 with spatial resolution were tested, aiming its application in thin-film-based devices. The treatment methods were: Local Anodic Oxidation (LAO) using an atomic force microscope (AFM), laser treatment coupled to a Raman spectrometer and thermal treatment based on Joule Heating on devices manufactured by photolithography. The films' crystalline structure was analyzed by XRD, and the formation of ZIF-8 was confirmed. After thermal treatment a large structure shrinkage was observed in topography images obtained by AFM. The functional groups present in the films suffered changes as observed through Raman spectroscopy. After treatment two peaks belonging to ZnO were seen. Electrical behavior of the films was compared before and after thermal treatment using a semiconductor analyzer and a probe station. An increase of at least five orders of magnitude was observed for the maximum current obtained in  $I_{vs}V$  curves from 0 to 2V.

**Keywords:** MOF, thin films, ZIF-8 derived ZnO, nanodevices.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Representação geral da estrutura de um MOF.....	14
<b>Figura 2:</b> Estrutura de diferentes MOFs e seus componentes. ....	15
<b>Figura 3:</b> Diferentes estruturas apresentadas pelos MOFs formados a partir do cluster $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ a) utilizando ligantes tritópicos e b) utilizando ligantes hexatópicos.....	15
<b>Figura 4:</b> Representação da estrutura de uma SAM.....	17
<b>Figura 5:</b> Comparação dos ângulos de ligação em ZIFs e zeólitos. ....	18
<b>Figura 6:</b> A) Íons zinco coordenados ao grupo imidazol, B) estrutura do ZIF-8 mostrando os ligantes e íons metálicos, C) estrutura dos cristais de ZIF-8, similar a zeólita tipo sodalita e D) poros de tamanho nanométrico do ZIF-8. ....	19
<b>Figura 7:</b> Célula unitária da Wurtzita com íons zinco em amarelo e íons oxigênio em cinza.	20
<b>Figura 8:</b> Representação esquemática do mecanismo de oxidação anódica local ilustrando a “ponte” de água, formada entre ponteira e amostra, e a sua dissociação. ....	22
<b>Figura 9:</b> Representação do dispositivo planar para tratamento térmico baseado no Efeito Joule. ....	24
<b>Figura 10:</b> Representação do dispositivo de junção vertical utilizado para tratamento térmico baseado no Efeito Joule. ....	24
<b>Figura 11:</b> Estrutura molecular das SAMs utilizadas.....	26
<b>Figura 12:</b> Etapas de fabricação do dispositivo para tratamento térmico: A) definição das estruturas de níquel, B) deposição do óxido de alumínio, C) corrosão do óxido sobre os pads e D) deposição dos contatos de ouro. ....	29
<b>Figura 13:</b> Chip contendo 32 dispositivos JV. ....	29
<b>Figura 14:</b> Imagens de microscopia ótica mostrando o dispositivo de junção vertical A) antes e B) depois do enrolamento. ....	30
<b>Figura 15:</b> Dispositivo JV a) após deposição de ZIF-8, b) após RIE e c) após remoção do fotoresiste restante. ....	30
<b>Figura 16:</b> Dispositivo JV: a) no início do enrolamento, b) após enrolamento parcial do tubo e c) após enrolamento.....	31
<b>Figura 17:</b> Imagens de topografia de AFM de amostras de ZIF-8 com 3, 6 e 24h de deposição, sobre os substratos A-C) SAM-OH, D-F) SAM-Ac, G-I) Si-Oz e J-L) Si-P.....	33
<b>Figura 18:</b> Espectros Raman dos filmes finos de ZIF-8 depositados em substratos de ouro. .	35
<b>Figura 19:</b> Difratoograma do filme de ZIF-8 sobre substratos revestidos de ouro e SAM-Ac.	36

<b>Figura 20:</b> Imagens de AFM e KPFM de silício do tipo-p antes e após oxidação anódica local com 10 V. ....	37
<b>Figura 21:</b> Imagens de AFM de topografia e KPFM na área do filme de ZIF-8 afetada pela LAO. ....	38
<b>Figura 22:</b> Mapeamento Raman realizado na área do filme de ZIF-8 tratada por LAO. ....	39
<b>Figura 23:</b> Microscopia Óptica dos filmes de ZIF-8 tratados com laser verde: A) com 100 mW de potência e B) nas condições i) 25 mW 3s, ii) 10 mW 3s, iii) 10 mW 5s, iv) 25 mW 1s e v) 25 mW 0,5s. ....	40
<b>Figura 24:</b> Imagens de AFM das regiões do filme de ZIF-8 tratadas com 25 mW de potência do laser com diferentes tempos de aquisição: A) 3s (i), B) 1s (iv) e C) 0,5s (v). ....	40
<b>Figura 25:</b> Espectros Raman das regiões do filme de ZIF-8 tratadas com A) 10 mW de potência do laser (ii e iii) e B) 25 mW de potência do laser (i, iv e v). ....	41
<b>Figura 26:</b> A) Dispositivo fabricado por litografia para tratamento térmico dos filmes de ZIF-8 e caracterização elétrica. B) Vista explodida mostrando cada componente do dispositivo: trilha de níquel, eletrodos de ouro e a camada de óxido que os separava. ....	42
<b>Figura 27:</b> Curvas I vs V medidas entre cada dois pontos do dispositivo limpo. ....	43
<b>Figura 28:</b> A) Curvas I vs V e B) relação resistência vs. distância do filme de ZIF-8. ....	43
<b>Figura 29:</b> Imagens de AFM dos filmes de ZIF-8 depositados sobre A) e B) Óxido de alumínio e C) e D) Contatos de ouro. ....	44
<b>Figura 30:</b> Imagens de AFM dos filmes de ZIF-8 com A) 2 deposições e B) 3 deposições. ....	45
<b>Figura 31:</b> Microscopia óptica do dispositivo indicando as regiões analisadas por AFM. ....	46
<b>Figura 32:</b> Imagens de AFM da topografia do filme de ZIF-8 com uma deposição após tratamento por 1h com 26V na A) região 1 (Au), B) região 2 (Ni) e C) região 3 (óx). ....	46
<b>Figura 33:</b> Imagens de AFM da topografia dos filmes de ZIF-8 nas regiões 1, 2 e 3 dos dispositivos após A a C) 2 ciclos; D a F) 4 ciclos e G a I) 5 ciclos de deposição e tratamento por 1h em sequência. ....	47
<b>Figura 34:</b> Espectros Raman de ZIF-8 antes e depois do tratamento utilizando os lasers A) vermelho (638 nm) e B) verde (532 nm) ....	48
<b>Figura 35:</b> Dispositivo microfabricado para tratamento dos filmes de ZIF-8, com eletrodos interdigitados de espaçamento de 5 $\mu\text{m}$ para caracterização elétrica. ....	49
<b>Figura 36:</b> Curvas I vs V de um dispositivo planar com 3 etapas sequenciais de deposição de ZIF-8 e tratamento térmico. ....	49

<b>Figura 37:</b> Curvas IvsV dos dispositivos IDE após cinco ciclos de deposição e tratamento térmico (80% de umidade relativa). .....	50
<b>Figura 38:</b> Área ativa entre os eletrodos interdigitados.....	51
<b>Figura 39:</b> Curvas IvsV dos dispositivos IDE após cinco ciclos de deposição e tratamento térmico (umidade 1%). .....	51
<b>Figura 40:</b> Espectro Raman dos dispositivos IDE após tratamentos em diferentes potenciais. ....	52
<b>Figura 41:</b> Imagens de AFM das regiões 1, 2 e 3 nos dispositivos após 5 ciclos de deposição e tratamento em sequência em diferentes condições de potencial, sendo: A) Disp A (23V), B) Disp B (22/23V), C) Disp C (22V) e D) controle. ....	53
<b>Figura 42:</b> A) espectro Raman e B) difratograma dos filmes finos de ZIF-8 depositados nas condições do JV.....	55
<b>Figura 43:</b> Análise da espessura do filme de ZIF-8 após enrolamento do JV.....	55
<b>Figura 44:</b> Curvas I vs V do dispositivo JV antes e depois do tratamento (em triplicata).....	56
<b>Figura 45:</b> AFM do filme sobre o finger após a remoção do tubo. ....	57

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>14</b>
2.1	ESTRUTURAS METALORGÂNICAS (MOF) _____	14
2.1.1	Métodos de Síntese de MOFs .....	16
2.1.2	Aplicações dos MOFs .....	18
2.2	ESTRUTURAS ZEOLÍTICA DE IMIDAZÓLIO 8 (ZIF-8) _____	18
2.3	ÓXIDO DE ZINCO _____	20
2.4	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA FORMAÇÃO DE ZnO DERIVADO DE ZIF-8 ____	21
2.4.1	Oxidação Anódica Local (LAO).....	21
2.4.2	Tratamento a laser (532 nm) .....	22
2.4.3	Tratamento térmico por Efeito Joule.....	23
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>25</b>
4.1	LIMPEZA DOS SUBSTRATOS _____	25
4.2	DEPOSIÇÃO DE ZIF-8 SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS _____	25
4.2.1	Deposição de filmes finos >100 nm.....	25
4.2.2	Deposição de ZIF-8 sobre os Dispositivos de Junção Vertical (<50 nm) .....	26
4.3	TRATAMENTO POR OXIDAÇÃO ANÓDICA LOCAL (LAO) _____	27
4.4	TRATAMENTO A LASER (532 nm) _____	27
4.5	FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS PARA TRATAMENTO TÉRMICO _____	28
4.5.1	Dispositivo planar .....	28
4.5.2	Dispositivos de Junção Vertical (JV).....	29
4.6	ENROLAMENTO DA NANOMEMBRANA _____	30
4.7	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) _____	31
4.8	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA _____	31
4.9	ESPECTROSCOPIA RAMAN _____	32
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
5.1	DEPOSIÇÃO EM DIFERENTES SUBSTRATOS _____	32
5.2	OXIDAÇÃO ANÓDICA LOCAL (LAO) _____	36

5.3	TRATAMENTO COM LASER VERDE (532 nm) _____	39
5.4	TRATAMENTO TÉRMICO POR EFEITO JOULE _____	42
5.4.1	Tratamento Térmico na Junção Vertical (JV).....	54
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>58</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As Estruturas Metalorgânicas (MOF, do inglês *Metal Organic Framework*) são compostos cristalinos porosos formados por um centro metálico, do tipo íon ou *cluster*, coordenado a ligantes orgânicos (FURUKAWA et al., 2013). Nas duas últimas décadas, devido à grande versatilidade apresentada pelas estruturas dos MOFs, diversos estudos foram realizados em diferentes áreas como catalisadores (GOETJEN et al., 2020), eletrodos para *water splitting* (ALI et al., 2021), processos de separação de gases ou líquidos (RANI et al., 2020; VALADEZ SÁNCHEZ et al., 2016), aplicações em dispositivos eletrônicos (ALBANO et al., 2020, 2021; VELLO et al., 2020) e biossensores (TRINO et al., 2021). Já foram sintetizados MOFs com diversas composições, e muitas delas permitem ainda a funcionalização de suas estruturas, aumentando sua aplicabilidade (ZHANG et al., 2020).

Um exemplo de MOF amplamente estudado é a Estrutura Zeolítica de Imidazólio 8 (ZIF-8, do inglês *Zeolitic Imidazolate Framework*), cujo arranjo cristalino, formado por íons zinco e o ligante 2-metilimidazol, apresenta porosidade permanente e boa estabilidade em água. Quando aquecida acima de ~400 °C, essa estrutura sofre transformações que levam a formação de óxido de zinco (ZnO) e carbono condutor (CUI et al., 2018). A formação deste material semicondutor (ZnO) quando realizada a partir do ZIF-8, por meio de um aquecimento local, pode gerar um material com alta área superficial, devido a estrutura porosa do precursor (XIA et al., 2021). Tanto a síntese do ZIF-8 quanto seu tratamento para formação de ZnO são comumente feitos na forma de pó cristalino (PAYRA et al., 2019), porém, seu crescimento na forma de filmes finos pode abrir oportunidades para novas aplicações no desenvolvimento de dispositivos. Além disso, a realização deste tratamento de forma localizada, pode permitir a formação deste semicondutor em regiões bem definidas do filme, mantendo o material original (um isolante) no restante do filme. Essa possibilidade de tratamento “*in situ*” pode ser benéfica para diversas aplicações que utilizem interfaces semicondutor/isolante.

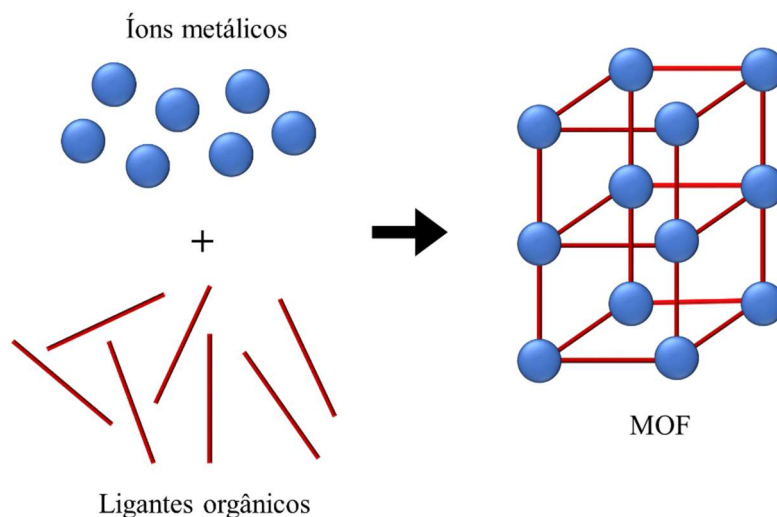
O presente trabalho visa o crescimento de filmes finos de ZIF-8 e seu posterior tratamento para formação de ZnO com alta área superficial, de forma localizada, para aplicação em dispositivos. O ZnO é um semicondutor de óxido metálico com um interessante conjunto de propriedades ópticas, elétricas e piezoelétricas, além de baixo custo e boa estabilidade térmica e química (THEERTHAGIRI, 2019). Diversas aplicações estudadas para este material podem se beneficiar de uma maior área superficial, como a produção de supercapacitores (CAO; HAN, 2019) ou seu uso como fotocatalisador (PAYRA et al., 2019). Além disso, a

presença de carbono condutor entre as nanopartículas de ZnO pode ainda melhorar suas propriedades elétricas para aplicações como sensores de gás (XIA et al., 2021).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ESTRUTURAS METALORGÂNICAS (MOF)

As estruturas metalorgânicas, (MOF, do inglês *Metal-Organic Frameworks*) compõem uma classe de materiais formados por íons ou *clusters* metálicos unidos a ligantes orgânicos multidentados, como exemplificado na Figura 1. Os MOFs foram primeiramente introduzidos em 1954 por Wells, onde ele descreve compostos cristalinos formados por íons metálicos, agindo como nós, e ligados entre si através de espaçadores (WELLS, 1954). Devido à sua organização estrutural, os MOFs apresentam características singulares como alta porosidade, elevada área superficial e cristalinidade.

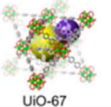
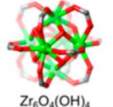

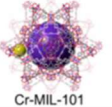

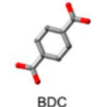
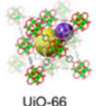
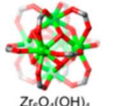
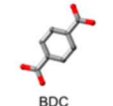
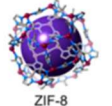


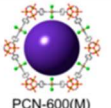
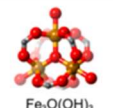
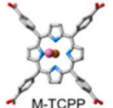
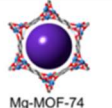
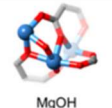
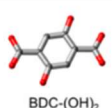
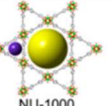
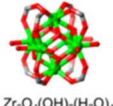
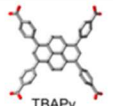
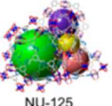
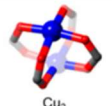
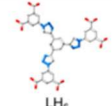


**Figura 1:** Representação geral da estrutura de um MOF.

A partir de 1995, com os trabalhos do grupo de Yaghi, o tema ganhou destaque (YAGHI; LI, 1995) e em 1999 a síntese do MOF-5 ajudou a popularizar esta classe de materiais, sendo este o primeiro MOF a manter sua estrutura após a retirada das moléculas de solvente intercaladas em seus poros (LI et al., 1999). Este composto de alta estabilidade abriu as portas para a síntese de outros MOFs, que atualmente compõem a classe de materiais porosos de maior variedade já reportada (FURUKAWA et al., 2013). Nas últimas duas décadas, foram sintetizados e estudados milhares de MOFs com diferentes metais e ligantes. A obtenção de diversas topologias é possível por meio da utilização de diferentes íons metálicos com

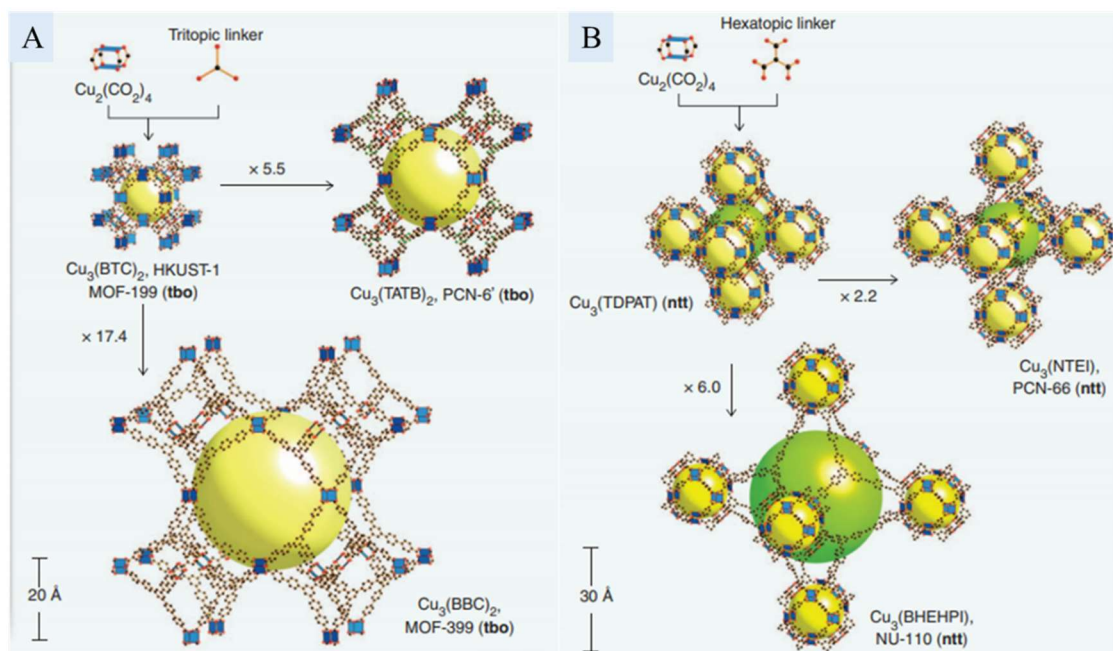


diferentes números de coordenação e geometria das ligações, como exemplificado na Figura 2 (HOWARTH et al., 2017).

MOF	Metal	Ligante Orgânico	MOF	Metal	Ligante Orgânico
 UiO-67	 $Zr_6O_4(OH)_4$	 BPDC	 Cr-MIL-101	 $Cr_3O(OH)_3$	 BDC
 UiO-66	 $Zr_6O_4(OH)_4$	 BDC	 ZIF-8	 Zn	 MeIM
 PCN-600(M)	 $Fe_2O(OH)_3$	 M-TCPP	 Mg-MOF-74	 MgOH	 BDC-(OH) <sub>2</sub>
 NU-1000	 $Zr_6O_4(OH)_4(H_2O)_4$	 TBAPy	 NU-125	 Cu <sub>2</sub>	 LH <sub>6</sub>

**Figura 2:** Estrutura de diferentes MOFs e seus componentes (Adaptado de: HOWARTH et al., 2017).

A natureza dos ligantes utilizados como espaçadores, sua posição e quantidade de pares eletrônicos disponíveis, também são fatores importantes na organização espacial, forma e tamanho das cavidades e canais que compõem a porosidade do material final, como mostrado na Figura 3, onde são apresentados MOFs sintetizados com um mesmo centro metálico, mas com diferentes estruturas devido a mudança dos ligantes (HOWARTH et al., 2017; YAGHI, 2016).



**Figura 3:** Diferentes estruturas apresentadas pelos MOFs formados a partir do cluster  $Cu_2(CO_2)_4$  a) utilizando ligantes tritópicos e b) utilizando ligantes hexatópicos (Adaptado de: FURUKAWA et al., 2013).

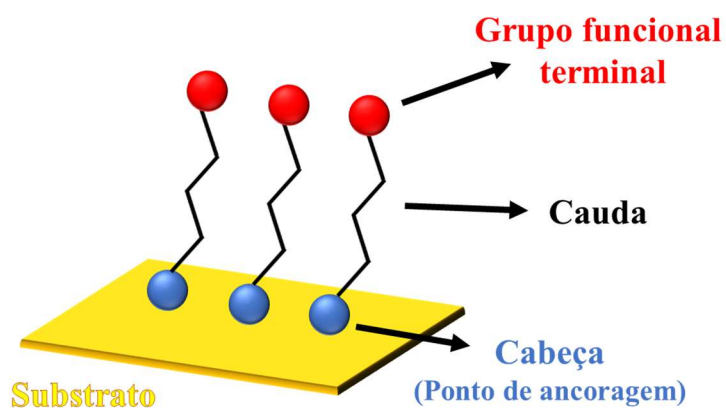
### 2.1.1 Métodos de Síntese de MOFs

O método mais comum para a síntese destes materiais é o método solvotérmico, onde soluções de ambos os componentes, ligante e íon metálico, são misturadas em alta temperatura em um recipiente fechado (HOWARTH et al., 2017). Ocorre então a auto-montagem (*self-assembly*) do MOF, resultando em um sólido que pode ser separado do meio reacional, por exemplo, por centrifugação ou filtração. Outros métodos bastante utilizados são o sonoquímico e o assistido por micro-ondas, que são similares porém utilizam diferentes fontes de energia, ultrassom e microondas, respectivamente (SHARANYAKANTH; RADHAKRISHNAN, 2020).

Os MOFs sintetizados na forma de pó têm baixa processabilidade e sua aplicação em nanodispositivos muitas vezes requer que eles sejam integrados a substratos sólidos. Por este motivo, a síntese dos MOFs na forma de filmes finos tem sido amplamente estudada (CRIVELLO et al., 2021). As principais características de filmes finos, obtidos por meio da deposição de átomos ou moléculas sobre substratos, são sua espessura negligenciável quando comparada às outras duas dimensões e sua alta área superficial (KUMAR; ASWAL, 2020). Os principais métodos de deposição de filmes finos de MOFs são as reações em fase líquida, como por exemplo a imersão do substrato na “solução mãe” e a deposição *layer-by-layer* (ZHANG; CHANG, 2020). O método de imersão consiste em adicionar o substrato ao meio reacional contendo os precursores metálico e orgânico, permitindo que a reação de cristalização do MOF ocorra na superfície do substrato, porém, pode haver uma competição entre este evento e a formação dos cristais no seio da solução. No método de *layer-by-layer*, esta competição não ocorre pois são utilizados diferentes recipientes para cada precursor e o substrato é adicionado a cada um em sequência, com etapas de lavagem no solvente entre eles. Este método demanda uma quantidade maior de solvente e de tempo (ZHANG; CHANG, 2020). O método de imersão foi escolhido para este trabalho devido a sua simplicidade e menor geração de resíduos, pois utiliza uma quantidade menor de solvente. Para a síntese do ZIF-8, utiliza-se comumente o metanol, portanto, é importante se reduzir ao máximo o seu consumo.

Para melhorar a adesão dos MOFs ao substrato podem ser utilizados métodos de modificação da superfície adicionando grupos funcionais reativos, como por exemplo as hidroxilas formadas em óxidos com tratamentos de UV/Ozônio, ou as monocamadas auto-organizadas conhecidas como SAMs (do inglês *self-assembled monolayer*), que permitem a adição de diferentes grupos funcionais à superfície. Estas modificações auxiliam na coordenação dos primeiros íons metálicos, permitindo o crescimento dos cristais na superfície

(GU; ZHANG, 2019). As SAMs são monocamadas formadas pela “quimissorção” de moléculas orgânicas de cadeia relativamente simples com um grupo funcional com forte afinidade ao substrato em uma de suas extremidades, chamada de cabeça, e um grupo funcional de interesse na extremidade oposta, como pode ser visto na Figura 4.



**Figura 4:** Representação da estrutura de uma SAM.

O grupo funcional da cabeça garante a ligação ao substrato por aquele ponto específico, formando assim, uma camada auto-organizada. Como exemplo, substratos revestidos com ouro, são funcionalizados com SAMs contendo grupos tiol, dessa forma, a ligação ao ouro é realizada pela cabeça da molécula, enquanto o grupo funcional da cauda fica disponível para coordenação ao material a ser depositado (SINGH; KAUR; COMINI, 2020).

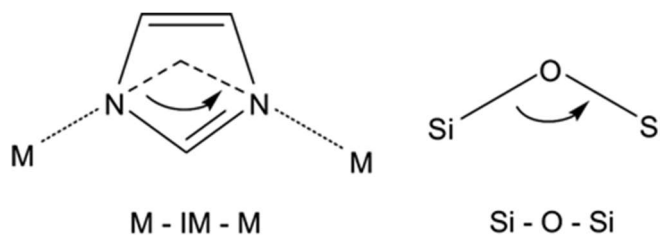
Além de filmes compostos por um único material, podem ser realizadas também deposições sequenciais de diferentes materiais ou modificações e tratamentos de superfície com o intuito de se modular as funcionalidades desejadas no material final. Portanto, a formação de filmes finos de MOFs pode auxiliar no desenvolvimento de dispositivos que se beneficiem de sua alta área superficial e consequente presença de sítios ativos, além de minimizar a quantidade de material utilizado (CRIVELLO et al., 2021). Os filmes finos de MOFs já foram utilizados em diversas aplicações como: transistores e memristores (ALBANO et al., 2020; WANG et al., 2019a), células solares (AHMAD et al., 2018), baterias (TIAN et al., 2019) e na fabricação e desenvolvimento de sensores, pois a área superficial do material de sensoriamento comumente é essencial na geração da resposta do dispositivo (ANDRÉS et al., 2020; GAO et al., 2018; TRINO et al., 2021). Mais detalhes sobre aplicações de filmes finos de MOFs em dispositivos serão discutidos na seção seguinte.

### 2.1.2 Aplicações dos MOFs

A força das ligações entre os componentes dos MOFs, íon metálico e ligante, faz com que essas estruturas tenham alta organização e sejam robustas, levando a uma boa estabilidade térmica e física. Essa estabilidade aliada à cristalinidade, alta porosidade e a possibilidade de adsorção de outros materiais com elevada especificidade, tornam os MOFs promissores para aplicações em diversas áreas como catálise (GOETJEN et al., 2020), eletrodos para *water splitting* (ALI et al., 2021), processos de separação de gases ou líquidos (RANI et al., 2020; VALADEZ SÁNCHEZ et al., 2016) ou até como carreadores de fármacos (OSTERRIETH; FAIREN-JIMENEZ, 2021). Os MOFs podem também serem usados como matrizes, facilitando a formação de alguns compostos por meio da intercalação de precursores em seus poros (WAKAOKA et al., 2014) ou até mesmo em processos de transformação do MOF em compostos de interesse. Esses processos mantêm ainda algumas das características estruturais do MOF original, como por exemplo a alta área superficial resultante nos óxidos metálicos produzidos a partir destes materiais (WU et al., 2019). Os óxidos sintetizados desta forma têm grande potencial de aplicação na área de baterias, supercapacitores, e sensores, e portanto, muitos trabalhos tem sido feitos no intuito de melhorar esse processo de transformação, e conseqüentemente, o material resultante (LI et al., 2018; WU et al., 2019).

## 2.2 ESTRUTURAS ZEOLÍTICA DE IMIDAZÓLIO 8 (ZIF-8)

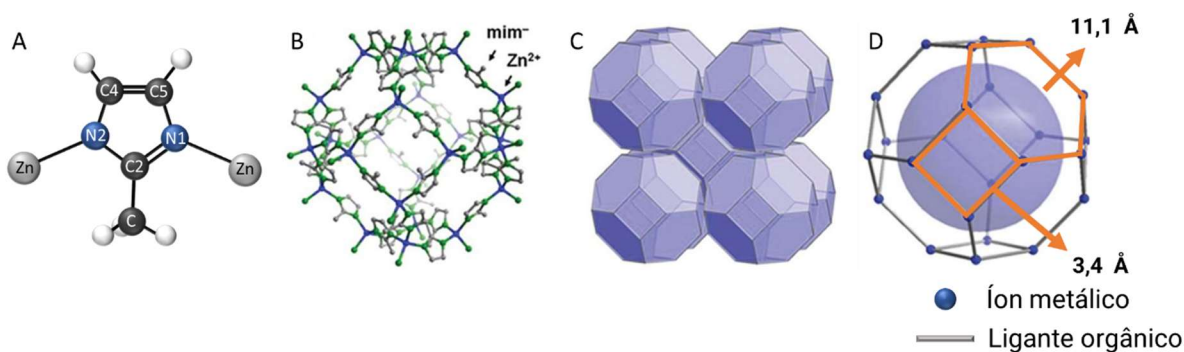
A subfamília de MOFs chamada de Estruturas Zeolíticas de Imidazólio, em inglês *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF), é caracterizada pelo uso de imidazóis como ligantes orgânicos (KHANDELWAL; MARIA JOSEPH RAJ; KIM, 2020). Os compostos dessa subfamília possuem topologias similares as das zeólitas, pois são formados por íons de metais de transição de coordenação tetraédrica que, quando ligados aos grupos imidazol, formam ângulos de aproximadamente  $145^\circ$ , similar ao ângulo formado pelas ligações Si-O-Si nos zeólitos (RIVERA-TORRENTE et al., 2020), como mostrado na Figura 5.



**Figura 5:** Comparação dos ângulos de ligação em ZIFs e zeólitos.

Os ZIFs ganharam notoriedade também por serem MOFs com excelente estabilidade física e química. A estrutura dos poros dos ZIFs permite que eles sejam usados na separação de moléculas de acordo com o tamanho, como é realizado com diversas zeólitas. Essa característica faz com que os ZIFs sejam atualmente a classe de MOFs mais estudada para a separação de gases (VALADEZ SÁNCHEZ et al., 2016). Porém essas estruturas tem sido exploradas também em outras aplicações como *templates* e catalisadores (CUI et al., 2019; QIAN et al., 2018).

Diversos ZIFs já foram sintetizados e muitos outros foram previstos. O ZIF-8, formado por íons zinco e pelo ligante 2-metilimidazol, é um dos membros de maior destaque dessa subfamília. Com uma estrutura de zeólita tipo sodalita, o ZIF-8 apresenta cavidades de 11,6 Å interconectados por poros de 3,4 Å, como mostrado na Figura 6 (GONG; WANG; KUANG, 2017).

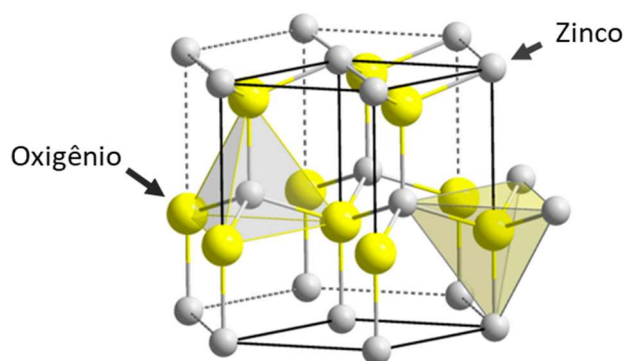


**Figura 6:** A) Íons zinco coordenados ao grupo imidazol, B) estrutura do ZIF-8 mostrando os ligantes e íons metálicos, C) estrutura dos cristais de ZIF-8, similar a zeólita tipo sodalita e D) poros de tamanho nanométrico do ZIF-8 (Adaptado de: LIM; SADAKEYO; KITAGAWA, 2019).

Uma grande vantagem desta estrutura em relação a outras classes de MOFs é a sua estabilidade química e térmica. Enquanto os MOFs comumente são sensíveis à água, um estudo realizado por Park *et al* mostrou a estabilidade do ZIF-8 em água à temperatura de ebulição por até 7 dias (PARK et al., 2006). O ZIF-8 também mantém sua estrutura até ~350°C. Porém, quando submetido a temperaturas mais altas, ocorrem transformações em sua estrutura convertendo-a em um material composto de ZnO e carbono condutor (CUI et al., 2018). O ZnO formado possui alta área superficial, devido a estrutura do precursor, o que o torna um material promissor para aplicações como catálise, sensor de gases ou até mesmo detectores para cromatografia gasosa, onde esta característica está diretamente ligada à sensibilidade do dispositivo (GAO, 2020; HU et al., 2021; XIA et al., 2021).

## 2.3 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um semiconductor, naturalmente do tipo-n, amplamente estudado desde 1935. Esse material apresenta um alto gap de energia, 3,37 eV, além de uma baixa taxa de recombinação do par elétron-buraco (MARAGLIANO et al., 2015). A estrutura cristalina mais termodinamicamente estável deste material é a wurtzita, na qual os íons zinco e os íons oxigênio possuem coordenação tetraédrica (Figura 7), formando planos orientados em uma direção de modo alternado e dando ao ZnO propriedades piezoelétricas (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).



**Figura 7:** Célula unitária da Wurtzita com íons zinco em amarelo e íons oxigênio em cinza (adaptado de: FU et al., 2010).

O ZnO é considerado um semiconductor do tipo-n devido a presença de Zn intersticial e vacâncias de O, que afetam a posição do nível de Fermi dentro do gap de energia, porém, trabalhos mais recentes afirmam que impurezas de hidrogênio, flúor ou elementos do grupo III são na verdade os responsáveis por esta característica (BORYSIEWICZ, 2019).

Diferentes características do óxido de zinco podem ser relacionadas às suas aplicações em diversas áreas como descrito na Tabela 1.

**Tabela 1:** Propriedades do ZnO e suas aplicações relacionadas

Propriedades	Aplicações	Ref.
Ópticas e eletrônicas	Fabricação de transistores de filme fino Dispositivos de conversão de energia	(VYAS, 2020)
Absorção UV	Cosméticos Protetores solares	(AWAN et al., 2018)
Biocompatibilidade e baixa toxicidade	Biomedicina Área ambiental	(THEERTHAGIRI, 2019)

Devido a ampla gama de aplicações do ZnO, sua síntese é realizada por diversos métodos, visando morfologias específicas. O principal método utilizado para o crescimento de cristais de ZnO na forma de partículas é o hidrotérmico; para o crescimento de filmes epitaxiais é comumente utilizada a epitaxia por feixe molecular assistida por plasma (PA-MBE); filmes finos são fabricados por pulverização catódica de magnétron e deposição por camada atômica e, para o crescimento de nanopartículas, os métodos solvotérmico ou de precipitação são os mais comuns (BORYSIEWICZ, 2019). A reatividade dos íons que compõem o ZnO permite que ele seja sintetizado com diversas morfologias como nanopartículas, nanofios, nanofolhas, nanofibras, *quantum dots*, entre outras, por isso ele tem sido amplamente explorado na área de nanotecnologia (SCHMIDT-MENDE; MACMANUS-DRISCOLL, 2007).

A realização da síntese do ZnO a partir dos filmes finos de ZIF-8 pode beneficiar diversas aplicações deste material como sensores, fotocatalisadores e supercapacitores, pois o material resultante apresentaria alta área superficial (WU et al., 2019; XIA et al., 2021). A realização desta transformação *in situ*, modificando apenas as regiões desejadas do dispositivo, permitiria a fabricação de dispositivos multifuncionais com regiões formadas por um material semicondutor, como o ZnO, e regiões formadas por um material isolante, como o ZIF-8, em um mesmo *chip*. Essas regiões de ZIF-8 serviriam como espaçadores, para isolar dispositivos baseados em ZnO (KRISHTAB et al., 2019).

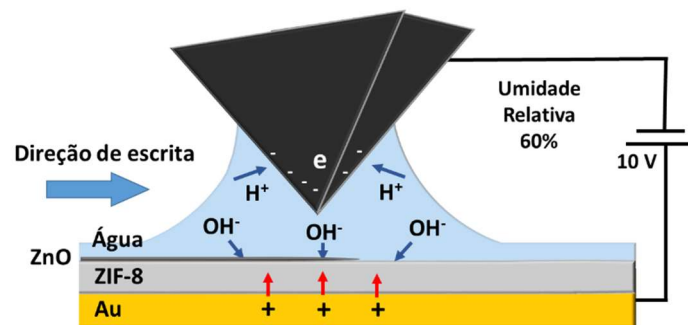
## 2.4 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA FORMAÇÃO DE ZnO DERIVADO DE ZIF-8

O método mais comum para a produção de ZnO derivado de ZIF-8 é o tratamento térmico em forno. Porém ele limita a aplicação deste material em dispositivos baseados em filmes finos, já que camadas de metais depositados por litografia podem ser danificadas durante o aquecimento (GAO, 2020; HU et al., 2021). Para contornar estes problemas é necessário encontrar métodos alternativos de modificação dos filmes. Neste trabalho foram testados três diferentes métodos para a transformação do ZIF-8 em ZnO com resolução espacial, visando sua aplicação em dispositivos baseados em filmes finos: oxidação anódica local, tratamento a laser e tratamento térmico baseado no Efeito Joule.

### 2.4.1 Oxidação Anódica Local (LAO)

O microscópio de força atômica (AFM, em inglês *Atomic Force Microscopy*) apresenta uma alta precisão para a caracterização de materiais na escala nanométrica, porém, este

equipamento pode ser utilizado também para a realização de outros experimentos, como por exemplo a oxidação anódica local. Este processo é realizado com a aplicação de um potencial negativo na ponteira de AFM, permitindo que áreas específicas de um material sejam oxidadas, formando novas nanoestruturas em sua superfície (DEHZANGI et al., 2013). Para que esta oxidação ocorra, a umidade da câmara do equipamento é elevada (umidade relativa acima de 50%), fazendo com que as moléculas de água formem uma conexão entre a ponteira e a superfície da amostra. Com a aplicação de um potencial à ponteira do AFM, uma dissociação da água ocorre, fornecendo íons hidroxila, que penetram na superfície devido ao alto campo elétrico presente, permitindo assim, a oxidação (THEOGENE et al., 2018). Esse processo é ilustrado na Figura 8.



**Figura 8:** Representação esquemática do mecanismo de oxidação anódica local ilustrando a “ponte” de água, formada entre ponteira e amostra, e a sua dissociação.

Alguns parâmetros influenciam a intensidade dessa oxidação, como o potencial aplicado ou o tempo de oxidação. Potenciais mais altos geram um efeito de campo elétrico maior, aumentando a interação entre a superfície e a amostra e, por consequência, o grau de oxidação do filme, enquanto um tempo maior permite que a reação de oxidação em uma determinada área atinja uma maior profundidade no filme (FANG, 2004). Esta técnica foi testada para a oxidação do ZIF-8 e formação de ZnO devido a possibilidade de tratamento de pequenas áreas visando a fabricação de dispositivos híbridos contendo estes dois materiais.

#### 2.4.2 Tratamento a laser (532 nm)

Em 1960, Maiman desenvolveu o primeiro laser funcional, utilizando um cristal de rubi (MAIMAN, 1960) e desde então, esta classe de dispositivos ganhou popularidade e atualmente é bastante utilizado na área de materiais. Processos como ablação, deposição de filmes finos e síntese de nanopartículas, utilizam lasers, permitindo um grande controle dos parâmetros e reprodutibilidade (SCHAAF, 2010). A literatura mostra que o tratamento a laser em ZIF-8, em atmosfera inerte, leva um aumento na temperatura do material e a degradação desta estrutura,



formando nanopartículas metálicas a partir do íon originalmente presente no MOF (JIANG et al., 2019), porém, na presença de oxigênio a reação pode levar a formação de ZnO. Portanto, neste trabalho testamos o tratamento dos filmes finos de ZIF-8 utilizando um laser verde de 532 nm (diodo de estado sólido) em atmosfera de ar no intuito de realizar a sua transformação de forma localizada em ZnO.

### 2.4.3 Tratamento térmico por Efeito Joule

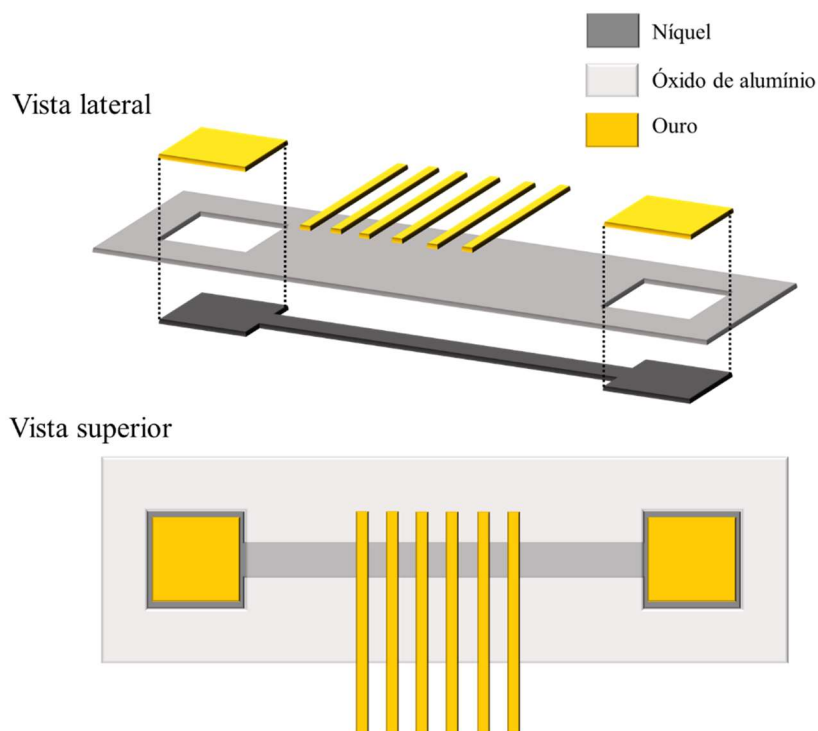
Durante a passagem de corrente por um material condutor, ocorrem colisões entre os elétrons e as moléculas do material, levando a um aumento da sua temperatura. Esse fenômeno é conhecido como Efeito Joule e foi estudado por James Prescott Joule na década de 1840 (JOULE, 1841). Os experimentos de Joule mostraram que o calor gerado ( $Q$ ) pela passagem de corrente em um condutor metálico em um determinado tempo ( $t$ ) é proporcional sua resistência elétrica ( $R$ ) ao quadrado da corrente ( $I$ ) e pode ser resumida na equação:

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (\text{Equação 1})$$

Além de ser utilizado em diversos aparelhos do cotidiano, este efeito tem sido aplicado em várias áreas como, por exemplo, dispositivos microfluídicos (KUNTI et al., 2019), sensores (YUN et al., 2019) ou materiais vestíveis (WANG et al., 2019b).

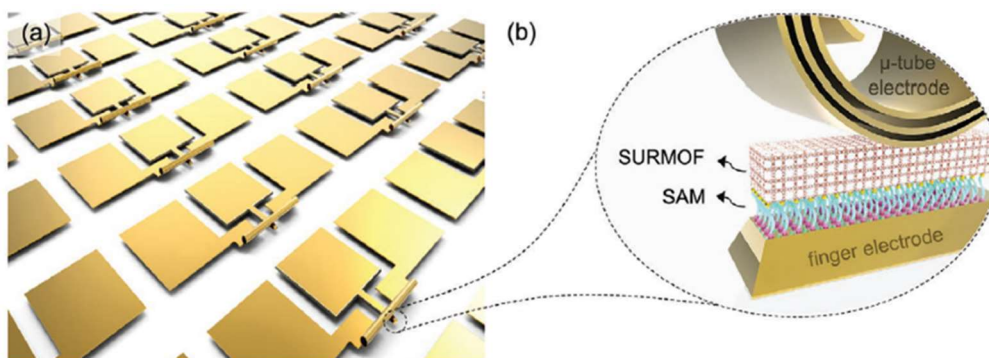
Para realizar um tratamento térmico nos filmes de ZIF-8, de forma localizada, foram utilizadas duas arquiteturas de dispositivos baseando-se na presença de componentes metálicos resistivos em contato direto com o filme de ZIF-8, os dispositivos planares e a junção vertical.

O esquema de um dispositivo de configuração planar é mostrado na Figura 9. Este dispositivo permite realizar o aquecimento dos filmes de ZIF-8 depositados sobre um filamento de níquel e a caracterização elétrica deste material antes e depois do processo de transformação em ZnO. Para que a caracterização elétrica fosse possível, depositou-se uma camada de óxido de alumínio entre o filamento de níquel e os contatos de ouro, evitando que houvesse passagem de corrente entre eles.



**Figura 9:** Representação do dispositivo planar para tratamento térmico baseado no Efeito Joule.

Foi também utilizado um dispositivo de arquitetura do tipo heterojunção vertical (JV) baseado em nanomembranas auto-enroladas (NM) empregado em outros trabalhos do grupo (ALBANO et al., 2020, 2021). Esta plataforma, ilustrada na Figura 10, é bastante vantajosa para a caracterização elétrica de filmes finos quando em comparação com técnicas clássicas como a deposição de contatos metálicos por evaporação, que podem danificar o filme ou criar pontos de curto-circuito devido a defeito nos filmes. Na JV o filme de ZIF-8 é depositado sobre o eletrodo chamado de “*finger*” enquanto a NM é utilizada para realizar um contato suave sobre ele.



**Figura 10:** Representação do dispositivo de junção vertical utilizado para tratamento térmico baseado no Efeito Joule (ALBANO et al., 2021).

Esta plataforma foi testada para realizar o tratamento térmico em filmes finos de ZIF-8 por permitir a passagem de corrente elétrica através do filme no sentido vertical. Além disso, a aplicação de um potencial nesta junção vertical permite a elevação da temperatura por Efeito Joule e a realização do tratamento térmico do filme.

### 3 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi a fabricação, caracterização química e elétrica e aplicação de filmes finos de ZnO, derivados de estruturas metalorgânicas de ZIF-8, em dispositivos eletrônicos.

Para atingir os objetivos do trabalho, foram realizadas as seguintes etapas:

- Estudo da síntese e a formação de filmes finos de ZIF-8 sobre diferentes substratos;
- Realização de tratamento do ZIF-8 por oxidação anódica local;
- Realização de tratamento com laser verde (532 nm);
- Realização de tratamento térmico por Efeito Joule;
- Caracterização da topografia dos materiais antes e depois do tratamento por AFM, caracterização química por Raman e caracterização elétrica com curvas de  $I$  vs  $V$ .

### 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

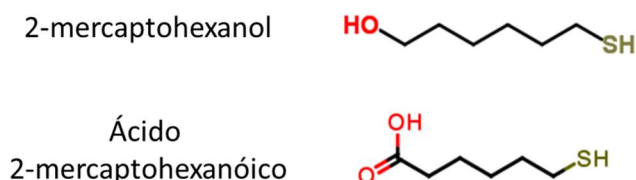
Todos os substratos foram limpos antes do uso em três etapas com diferentes solventes: acetona P.A., acetona VLSI e isopropanol VLSI, durante 20 min em cada solvente e em banho de ultrassom. Em seguida, foi realizada uma limpeza com plasma de oxigênio.

#### 4.2 DEPOSIÇÃO DE ZIF-8 SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS

##### 4.2.1 Deposição de filmes finos >100 nm

Visando a utilização de filmes de ZIF-8 em dispositivos, realizou-se um breve estudo das condições de deposição do material sobre diferentes substratos comumente utilizados na área de micro e nanofabricação: Si recoberto com 2  $\mu\text{m}$  de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e substrato de Si/ $\text{SiO}_2$  recobertos com cromo e ouro (Cr/Au). Foram testados o tratamento com solução piranha (3  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :1  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e limpeza com UV/Ozônio, ambos realizados por 20 min, para ativação da superfície dos substratos de Si/ $\text{SiO}_2$ , no intuito de melhorar a adesão do ZIF-8. Para

substratos revestidos com ouro, foi realizada uma limpeza com plasma de oxigênio e foram testadas duas SAMs: o 6-mercaptohexanol e o ácido 6-mercaptohexanóico, com os grupos funcionais terminais hidroxila e ácido carboxílico, respectivamente (Figura 11). Ambas as SAMs utilizadas possuíam grupos tiol para adesão ao ouro.



**Figura 11:** Estrutura molecular das SAMs utilizadas.

A relação da concentração dos precursores 2-metilimidazol e nitrato de zinco foi fixada em 2:1 e variou-se o tempo de deposição. Os substratos foram deixados por 3, 6 e 24 h no meio reacional, retirados, lavados com metanol e secos com  $N_2$ .

Após o tratamento, os substratos foram imediatamente colocados em 10 mL de uma solução 25 mM de  $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$  em metanol. Foram rapidamente adicionados ao recipiente, sob agitação, 10 mL da solução do ligante orgânico 50 mM 2-Metilimidazol em metanol. O béquer foi fechado com um filme de parafina plástica. Os substratos foram mantidos no meio reacional pelos tempos determinados e então removidos, lavados com metanol limpo, secos com  $N_2$  e armazenados em dessecador. Nos casos em que outras etapas de deposição foram realizadas sobre o mesmo substrato, o procedimento acima foi repetido, excetuando-se a etapa de tratamento do substrato. Este procedimento foi baseado em um trabalho anterior do grupo (TRINO et al., 2021). A topografia dos filmes obtidos foi analisada por AFM para avaliar a influência do substrato no crescimento dos cristais.

Para facilitar a identificação, os diferentes tratamentos de substrato foram nomeados como listado abaixo:

- $SiO_2$  revestido com Cr/Au e recoberto com 6-mercaptohexanol (SAM-OH);
- $SiO_2$  revestido com Cr/Au e recoberto com ácido 6-mercaptohexanoico (SAM-Ac);
- $SiO_2$  ativado com radiação UV/Ozônio por 20 min. (Si-Oz);
- $SiO_2$  tratado com solução piranha a  $60^\circ C$  por 20 min. (Si-P);

#### 4.2.2 Deposição de ZIF-8 sobre os Dispositivos de Junção Vertical (<50 nm)

Para os dispositivos de junção vertical, eram necessários filmes muito finos, de no máximo 50 nm de espessura, pois filmes mais espessos poderiam atrapalhar na formação do

tubo e seu contato. Portanto, utilizou-se um método adaptado dos trabalhos de Tian e Troyano (TIAN et al., 2014; TROYANO et al., 2019) para a formação de filmes mais finos, com condições que privilegiassem a nucleação e limitassem o tamanho máximo atingido pelos cristais.

Foi realizada a adição de uma camada de SAM-Ac (ácido 6-mercaptopentanóico) aos dispositivos de JV para melhorar a adesão do ZIF-8 sobre o filme de ouro presente no *finger*. Os substratos foram colocados no meio reacional contendo 10 mL de uma solução 5 mmol de  $Zn(NO_3)_2$  em metanol por 5 min. Então, adicionou-se 10 mL de uma solução 40 mmol de 2-metilimidazol em metanol. A proporção final metal:ligante foi de 1:8. Os substratos foram mantidos no meio reacional por 30 min e então foram retirados e colocados em uma nova solução preparada nas mesmas condições. Cada etapa de deposição por 30 min em uma nova solução foi considerada como um ciclo, e o número total de ciclos foi utilizado para controlar a espessura do filme resultante.

#### 4.3 TRATAMENTO POR OXIDAÇÃO ANÓDICA LOCAL (LAO)

Os filmes foram tratados em um AFM Park Systems NX10 com uma sonda de silício recoberta com platina. Um contato elétrico com o porta amostra foi feito na borda do substrato utilizando tinta prata. Dessa forma foi possível aplicar um potencial negativo na ponteira e um potencial positivo no substrato. Foram aplicados potenciais negativos entre 5 e 10 V na ponteira e potenciais positivos entre 5 e 10 V na amostra, obtendo-se uma diferença de potencial máxima de 20V permitida pelo equipamento. O potencial aplicado é um dos fatores mais importantes para que a reação de oxidação da amostra ocorra, pois deve ser fornecida energia suficiente para tal.

A câmara do equipamento foi mantida a 60% de umidade relativa, para a formação de um menisco ligando a ponteira ao filme fino a ser tratado. Umidades maiores não são recomendadas, pois podem danificar o equipamento. Os tratamentos foram feitos no modo de contato (EFM-DC) com força de 30 nN.

#### 4.4 TRATAMENTO A LASER (532 nm)

Os filmes foram tratados com um laser de 532 nm de 100 mW (Cobolt 08-01 series, Hubner Photonics) acoplado a um espectrômetro Raman XPlora Plus Horiba. O laser utilizado possui *spot size* de 1  $\mu$ m. Para o tratamento foram utilizadas potências entre 10 e 100 mW e tempos de residência entre 0,5 e 3 s em cada ponto.

Um microscópio ótico com lente de magnificação de 100x, acoplado ao espectrômetro, foi utilizado para acompanhar as mudanças ocorridas, visualmente, nas regiões tratadas.

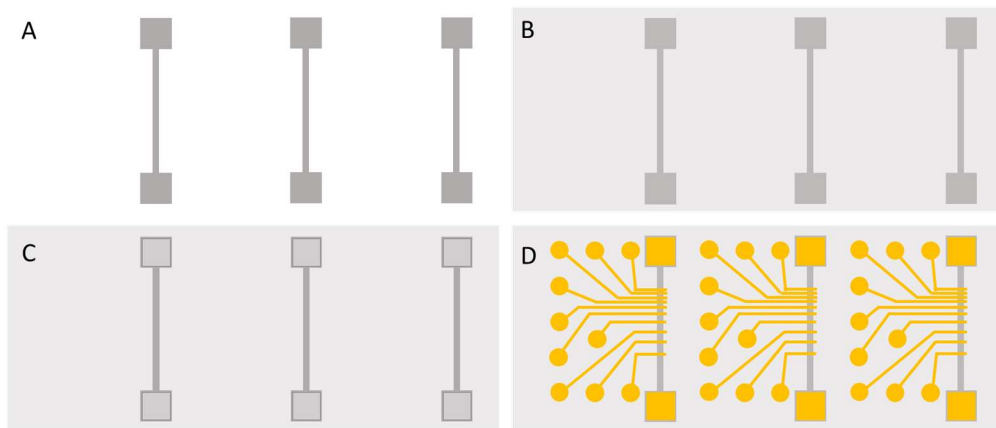
#### 4.5 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS PARA TRATAMENTO TÉRMICO

Os dispositivos para tratamento térmico foram fabricados por litografia sobre substratos de SiO<sub>2</sub> de 9x9 mm. O software CleWin5 foi utilizado para o preparo das máscaras litográficas. Foram realizadas fotolitografias em cada substrato utilizando-se o fotoresiste AZ5214, aplicado sobre o substrato utilizando um *spincoater*. Para a exposição, empregou-se um método de escrita direta. O equipamento utilizado foi a “MicroWriter ML3 Pro”, baseado na tecnologia SLM (do inglês, Spatial Light Modulators), que utiliza de um conjunto de microespelhos. Tais espelhos funcionam como máscaras programáveis, onde os padrões previamente definidos em um *software* são projetados no *wafer*/substrato. A última etapa de exposição, chamada de *flood*, foi realizada em um sistema de alinhamento de máscaras “EVG 620 NT”. O *flood* consiste na exposição de todo o substrato ao UV, sem o uso de máscaras, e torna mais fácil a remoção do fotoresiste durante a revelação. O revelador utilizado foi o MIF (*metal ion free*) 726. A deposição de metais foi realizada em um sistema de evaporação por feixe de elétrons (“Electron Beam Evaporation”), “AJA Internationals” e a deposição do filme fino de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em um reator OpAL ALD da “Oxford Instruments” com TMA e água como precursores. Foram fabricados dispositivos com duas arquiteturas diferentes: o dispositivo planar e a junção vertical (JV). A seguir serão fornecidos mais detalhes da preparação de cada um deles.

##### 4.5.1 Dispositivo planar

A Figura 12 apresenta todas as etapas de fabricação deste dispositivo. A primeira etapa consistiu na deposição de 5 nm de cromo e 100 nm de níquel nas regiões definidas (Figura 12A). Foi então realizada uma etapa de deposição de uma camada de 30 nm de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre estas estruturas (Figura 12B). O óxido de alumínio garantiu que não haveria contato elétrico entre o níquel e os contatos de ouro, que seriam utilizados para as medidas elétricas. Porém, ele dificulta a transferência de calor entre a trilha de níquel e o filme de ZIF-8, por isso, manteve-se uma camada mais fina desse material. Foi necessário remover este isolante dos *pads* de níquel onde seria aplicado o potencial para o aquecimento, o que foi feito por meio de uma oxidação com íons reativos (RIE) (Figura 12C). Em seguida, foram

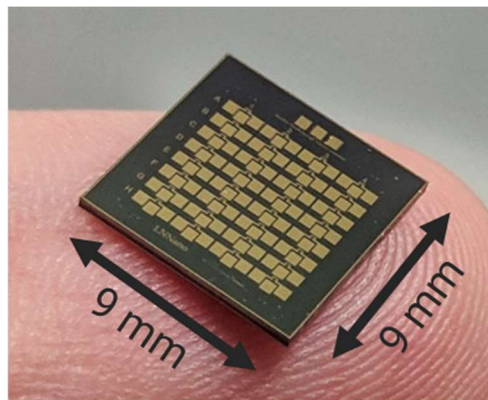
depositados os contatos de cromo e ouro (50 nm de cada). O cromo foi utilizado apenas para auxiliar na adesão dos outros metais.



**Figura 12:** Etapas de fabricação do dispositivo para tratamento térmico: A) definição das estruturas de níquel, B) deposição do óxido de alumínio, C) corrosão do óxido sobre os *pads* e D) deposição dos contatos de ouro.

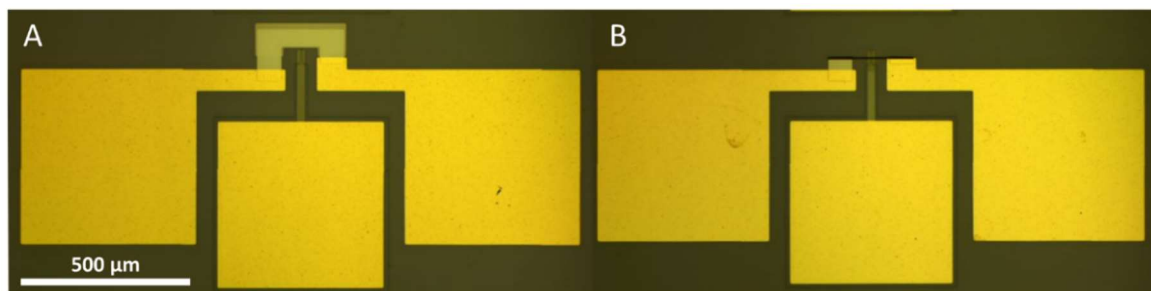
#### 4.5.2 Dispositivos de Junção Vertical (JV)

Estes dispositivos foram fabricados em um *wafer* de Si/SiO<sub>2</sub>, com máscaras já utilizadas em outros trabalhos (ALBANO et al., 2020, 2021). Os *chips* de JV utilizados continham 32 dispositivos ao total, distribuídos em quatro colunas (1 a 4) e oito linhas (A a H), como mostrado na Figura 13.



**Figura 13:** Chip contendo 32 dispositivos JV.

O dispositivo consiste em três *pads* de ouro para contato elétrico, o *pad* central conectado ao eletrodo chamado de *finger* e os *pads* externos conectados às duas extremidades da nanomembrana (NM) que dá origem ao eletrodo do tubo, como ilustrado nas Figuras 14A e B.

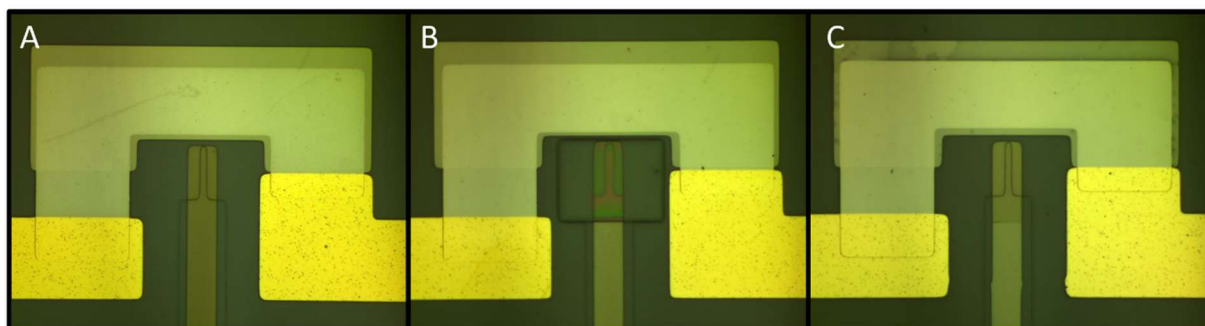


**Figura 14:** Imagens de microscopia ótica mostrando o dispositivo de junção vertical A) antes e B) depois do enrolamento.

A NM é composta por camadas dos metais titânio (Ti), cromo (Cr) e ouro (Au). O Ti e o Cr são depositados com diferentes taxas para o surgimento de um gradiente de tensão entre eles, responsável pelo enrolamento da NM enquanto a camada de Au é utilizada para melhorar o contato elétrico deste eletrodo. Germânio é utilizado como camada de sacrifício e após sua remoção, realizada de forma simples em água, se inicia o enrolamento, dando origem ao eletrodo do tubo. Este eletrodo por sua vez, faz um contato suave sobre o *finger* ou materiais nele depositados.

#### 4.6 ENROLAMENTO DA NANOMEMBRANA

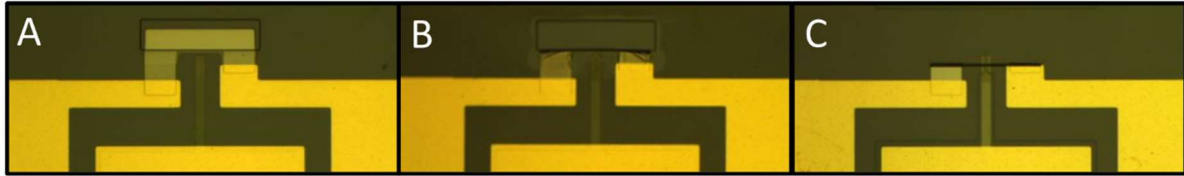
O filme de ZIF-8 foi depositado sobre todo o *chip*, porém, para evitar a passagem de corrente lateral entre os *pads* no dispositivo finalizado, o filme foi mantido apenas na região do *finger*. Foi realizada uma litografia reversa para proteger a área desejada e em seguida foi feita a remoção do filme com RIE, utilizando-se plasma de oxigênio (Figura 15B). Utilizou-se para esse processo um Oxford Plasma Pro NGP80, com O<sub>2</sub> (30 scm), pressão de 20 mbar e 20 °C por 1 min. Após esse processo, o fotoresiste da região protegida foi removido por meio de lavagens com acetona PA, acetona VLSI e isopropanol VLSI. Na Figura 15C é possível observar uma diferença entre as regiões protegida pelo fotoresiste e exposta após RIE.



**Figura 15:** Dispositivo JV a) após deposição de ZIF-8, b) após RIE e c) após remoção do fotoresiste restante.



Para auxiliar na remoção da camada de sacrifício e garantir o correto enrolamento da NM, é necessário realizar uma segunda fotolitografia, deixando exposta apenas a região da camada de sacrifício (Figura 16A).



**Figura 16:** Dispositivo JV: a) no início do enrolamento, b) após enrolamento parcial do tubo e c) após enrolamento.

O enrolamento da NM ocorre espontaneamente com a remoção da camada de sacrifício, composta por germânio. Quando em contato com água, se dá a formação de óxido de germânio, solúvel em água. Para acelerar esse processo, foi adicionado ao meio reacional uma pequena concentração de aprox. 0,25% de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) em volume e a solução foi aquecida a  $70^\circ C$ . O *chip* foi colocado em uma placa de petri com a solução de peróxido. Quando os tubos atingiram a “trincheira” formada pelo fotoresiste (Figura 16B), o *chip* foi transferido para um recipiente com acetona, para a remoção do fotoresiste. Em seguida, o *chip* foi novamente colocado em água, para a finalização do processo e enrolamento do tubo até atingir o *finger* (Figura 16C). O *chip* foi colocado em uma chapa de aquecimento a  $100^\circ C$  para remoção da água.

#### 4.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Utilizou-se um AFM “NX10 *Park Systems*” para a caracterização do material. Análises de topografia foram feitas no modo de contato intermitente suave, com sonda de silício. Para as análises de “*Kelvin Probe*”, foi utilizada uma sonda de silício recoberta com platina, no modo EFM (Microscopia de Força Eletrostática), com a aplicação de uma tensão alternada de 5V e frequência de 17 kHz. Um contato elétrico foi feito entre o filme a ser analisado e o porta amostras, que por sua vez era aterrado, para eliminar possíveis cargas adsorvidas. As medidas de topografia e potencial de superfície foram realizadas de maneira simultânea, em uma única varredura.

#### 4.8 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Os dispositivos foram caracterizados eletricamente utilizando um sistema de medidas preparado para caracterização de semicondutores, composto por um analisador de parâmetros

da marca “Keithley” (modelo 4200-SCS) e uma estação de medidas de até quatro pontas (MPS150 Cascade Microtech). As medidas foram realizadas em temperatura de aprox. 20 °C, em um sistema fechado com a possibilidade de se estabelecer uma atmosfera de N<sub>2</sub>, que auxiliou também no controle da umidade relativa, medida por um higrômetro digital.

As curvas I vs. V foram realizadas em diferentes faixas de tensão, com 200 pontos em cada curva, ida e volta. Por exemplo, curvas de 0 a 2V foram feitas com *step* de 0,02V, enquanto curvas de 0 a 5 V foram feitas com *step* de 0,05V.

#### 4.9 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para as análises dos filmes antes e depois do tratamento foram utilizadas condições diferentes, na tentativa de maximizar a relação sinal/ruído para cada um dos materiais, evitando ainda a degradação da amostra. O equipamento utilizado foi um “XploRA Plus Horiba”.

Para os filmes de ZIF-8 foi utilizado o laser de 638 nm (vermelho) com 10 a 20 acumulações de 15 s cada, *slit* de 50 µm e *hole* 100 µm. Para os filmes tratados utilizou-se o laser de 532 nm (verde) com 6 a 15 acumulações de 25 a 45s cada, *slit* de 200 µm e *hole* 500 µm.

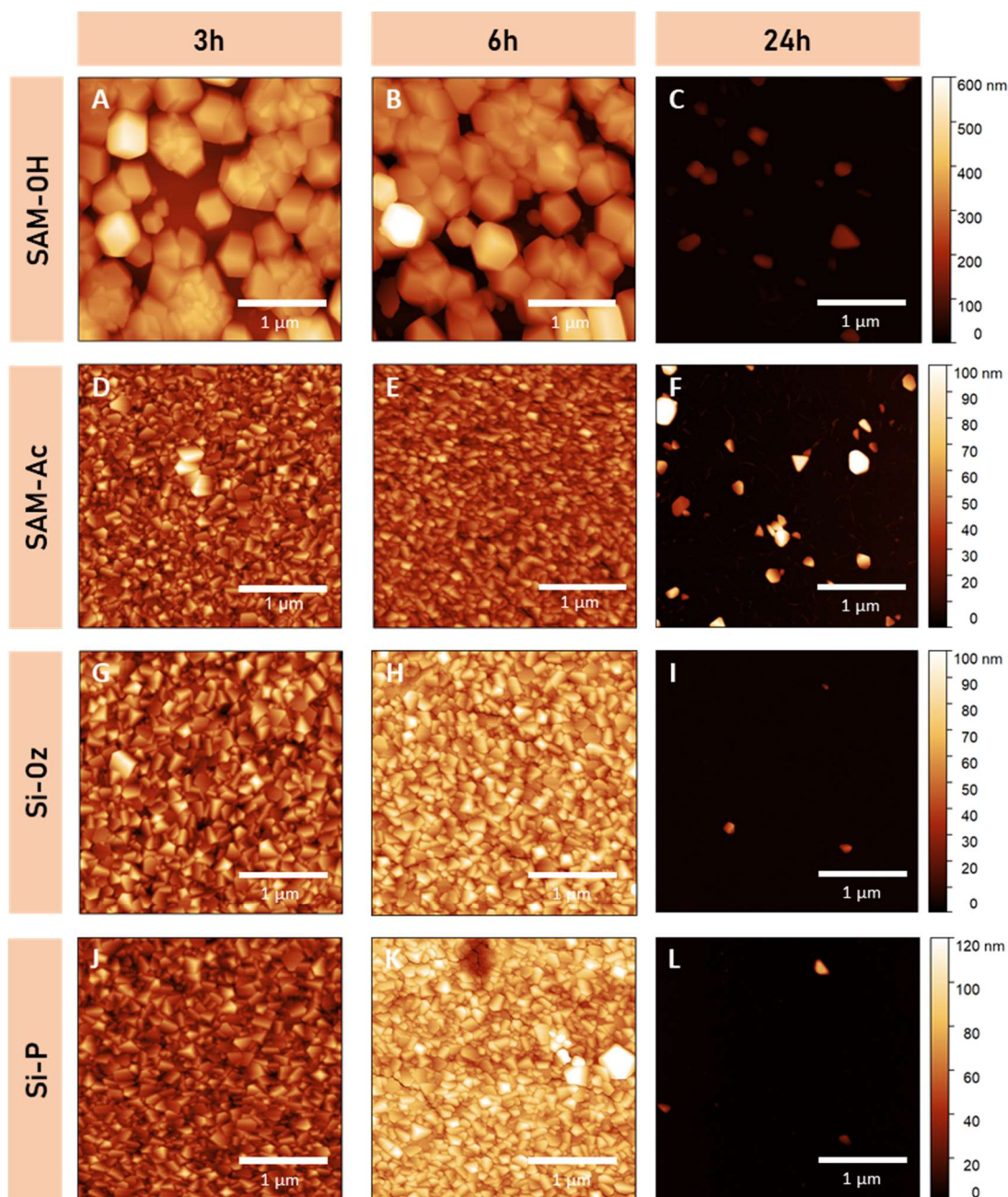
### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 DEPOSIÇÃO EM DIFERENTES SUBSTRATOS

Os primeiros testes de deposição do ZIF-8 sobre diferentes substratos foram realizados no intuito de se estabelecer uma condição padrão para a deposição. A análise da topografia destes filmes foi realizada por AFM e a Figura 17 exibe as imagens das amostras SAM-OH, SAM-Ac, Si-Oz e Si-P nos diferentes tempos de deposição. Em todos os substratos houve o crescimento de cristais de ZIF-8, porém as características destes filmes variaram com a funcionalização utilizada. O crescimento destes cristais se inicia com a formação de cubos, que ao longo do tempo vão se tornando dodecaedros rômnicos truncados até finalmente chegarem ao dodecaedro rômnico (TROYANO et al., 2019).

No substrato com SAM-OH (Figura 17A a C), os cristais formados atingiram tamanhos maiores e muitos deles estão em uma fase mais avançada do crescimento. Isso indica que a imobilização dessa SAM dificultou a nucleação e privilegiou o crescimento dos cristais já existentes, gerando um recobrimento não uniforme do substrato. Essa diferença entre as duas SAMs com cadeias de mesmo tamanho (C6) pode ser relacionada aos diferentes grupos

funcionais, -OH e -COOH, disponíveis para a coordenação do zinco no início da nucleação. A SAM-Ac (Figura 17D a F) permitiu um recobrimento mais uniforme do substrato com cristais de tamanhos mais uniformes.



**Figura 17:** Imagens de topografia de AFM de amostras de ZIF-8 com 3, 6 e 24h de deposição, sobre os substratos A-C) SAM-OH, D-F) SAM-Ac, G-I) Si-Oz e J-L) Si-P.

É conhecido que as cadeias de SAM influenciam diretamente no crescimento e orientação de filmes de MOFs (VELLO et al., 2020). Os tratamentos realizados no silício, Si-P e Si-Oz geraram grupos silanóis na superfície. Dessa forma, estes substratos também passaram a conter hidrogênios ácidos em suas superfícies. Como pode ser visto nas Figuras

17G a L, a deposição sobre os substratos de silício apresentou resultados similares a SAM-Ac, o que pode ser explicado por uma maior facilidade de coordenação de íons  $Zn^{2+}$  aos grupos contendo hidrogênios ácidos, levando ao surgimento de mais pontos de nucleação e a um melhor recobrimento da superfície.

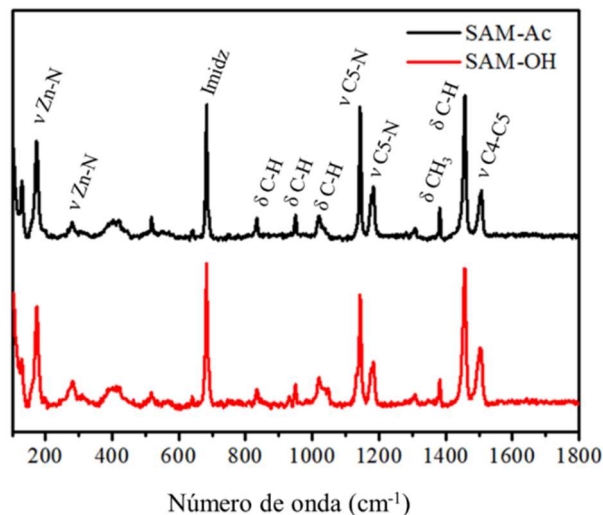
Para as aplicações em dispositivos em que a uniformidade da topografia está relacionada à percolação elétrica, a SAM-OH não é indicada, já que não formou filmes contínuos. O tratamento com solução piranha foi descartado, pois não teve um desempenho superior ao tratamento com UV/Ozônio. Além disso, pode representar um problema para a fabricação de dispositivos mais complexos, pois camadas de metais ou compostos orgânicos previamente depositados por litografia no substrato podem ser removidas por esta solução.

A deposição por 24h não apresentou a formação de filmes contínuos, apenas alguns cristais esparsos foram observados nos substratos. Isso foi causado pela redissolução dos cristais, o que pôde ser visto até mesmo no recipiente onde foi feita a deposição, pois a dispersão se tornou límpida após este longo tempo. Esse efeito pode ter sido causado pela turbulência no recipiente sob agitação, pois o crescimento de cristais de ZIF-8 por longos períodos normalmente é feito sem agitação (CRIVELLO et al., 2021).

Com base nesses resultados, o tempo de 6h foi escolhido como a condição padrão para a deposição, por formar filmes contínuos com maior espessura, auxiliando em sua caracterização elétrica e tratamento. Além disso, durante a modificação do ZIF-8 espera-se uma redução no volume de material devido a perda de grupos voláteis. Portanto, os filmes mais espessos garantiriam uma maior quantidade de material resultante. Os filmes preparados por 6h apresentaram espessuras acima de 150 nm, enquanto os filmes depositados por 3h chegaram a aprox. 90 nm, segundo medidas realizadas em um perfilômetro de contato. Os tratamentos de superfície do substrato escolhidos foram a SAM-Ac para substratos revestidos com ouro e Si-Oz para substratos de  $SiO_2$ .

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas nas amostras de 6h em substratos revestidos com ouro, para a comparação com espectros de ZIF-8 encontrados na literatura, como mostrado na Figura 18.

O silício possui uma banda muito intensa na região de  $\sim 520cm^{-1}$  o que impossibilitou a medida nestes substratos (BOROWICZ et al., 2012). A Tabela 2 apresenta todas as bandas atribuídas a estes espectros.



**Figura 18:** Espectros Raman dos filmes finos de ZIF-8 depositados em substratos de ouro.

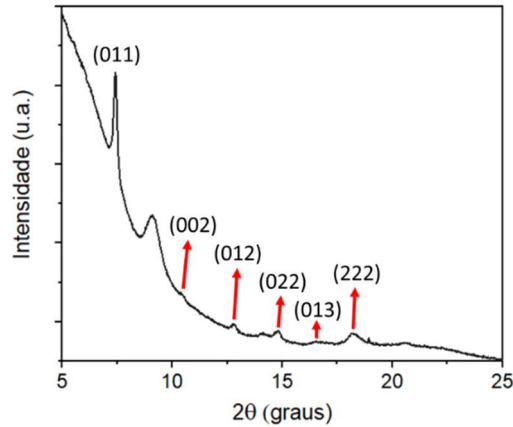
**Tabela 2:** Bandas atribuídas ao espectro Raman do filme de ZIF-8 (comparado com: KUMARI et al., 2013).

Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Bandas atribuídas
172	ν Zn-N
279	ν Zn-N
683	Imidazol
834	δ C-H oop (C4-C5)
950	δ C-H oop (C2-H)
1021	δ C-H oop
1143	ν C5-N
1180	ν C5-N
1382	δ CH <sub>3</sub>
1457	δ C-H
1505	ν C4-C5

v: estiramento; δ: deformação angular;  
oop: deformações fora do plano (*out of plane*)

Grande parte das bandas apresentadas são referentes às vibrações geradas pelo ligante orgânico. As bandas em 172 e 279 cm<sup>-1</sup> se devem ao estiramento da ligação entre o íon metálico e o nitrogênio, confirmando assim a coordenação dos dois precursores e a formação do ZIF-8 (KUMARI et al., 2013). Apesar de não ter sido possível analisar por Raman os filmes depositados em silício, o AFM mostrou que o aspecto destes era o mesmo da SAM-Ac, portanto, um forte indicativo de que o ZIF-8 foi crescido também sobre estes substratos.

Foi realizada análise de DRX do filme sobre SAM-Ac para análise da estrutura cristalina do material e confirmação da síntese de ZIF-8. A Figura 19 mostra o difratograma obtido.



**Figura 19:** Difratograma do filme de ZIF-8 sobre substratos revestidos de ouro e SAM-Ac.

A baixa espessura do filme dificultou a análise, gerando um difratograma com picos de baixa intensidade, mesmo com um longo tempo de exposição. Porém, ainda foi possível observar a presença de diversos picos esperados para o ZIF-8 (ZHANG; JIA; HOU, 2018). As posições destes picos e os planos cristalinos associados a eles foram resumidos na Tabela 3.

**Tabela 3:** Posição dos picos do difratograma e planos cristalinos associados.

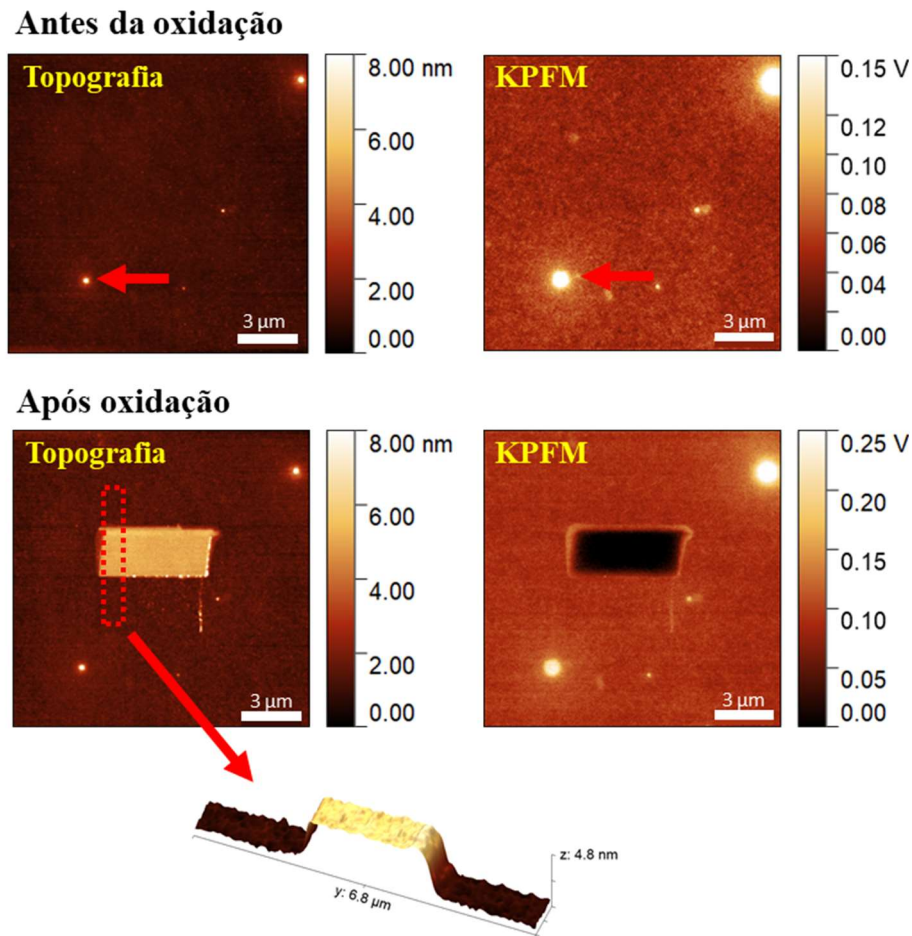
2θ	Planos cristalinos
7,4°	(011)
10,4°	(002)
12,8°	(112)
14,8°	(022)
16,5°	(013)
18,2°	(222)

## 5.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA LOCAL (LAO)

Após ser definida uma condição padrão de 6h para a deposição dos filmes finos de ZIF-8, algumas amostras foram preparadas sobre substratos de SiO<sub>2</sub> revestidos com Cr/Au (50/50 nm), para a realização da oxidação anódica local. Neste tratamento, é ideal que o substrato permita a passagem de corrente, por isso, a necessidade do revestimento metálico.

Foi realizado inicialmente um teste de oxidação de uma amostra de silício do tipo-p, para adequação das condições do equipamento, e comparados os resultados de topografia e do potencial de superfície antes e depois do tratamento. Foi utilizada a *Kelvin Probe Force Microscopy* (KPFM), uma técnica que permite a medida da diferença de potencial de contato

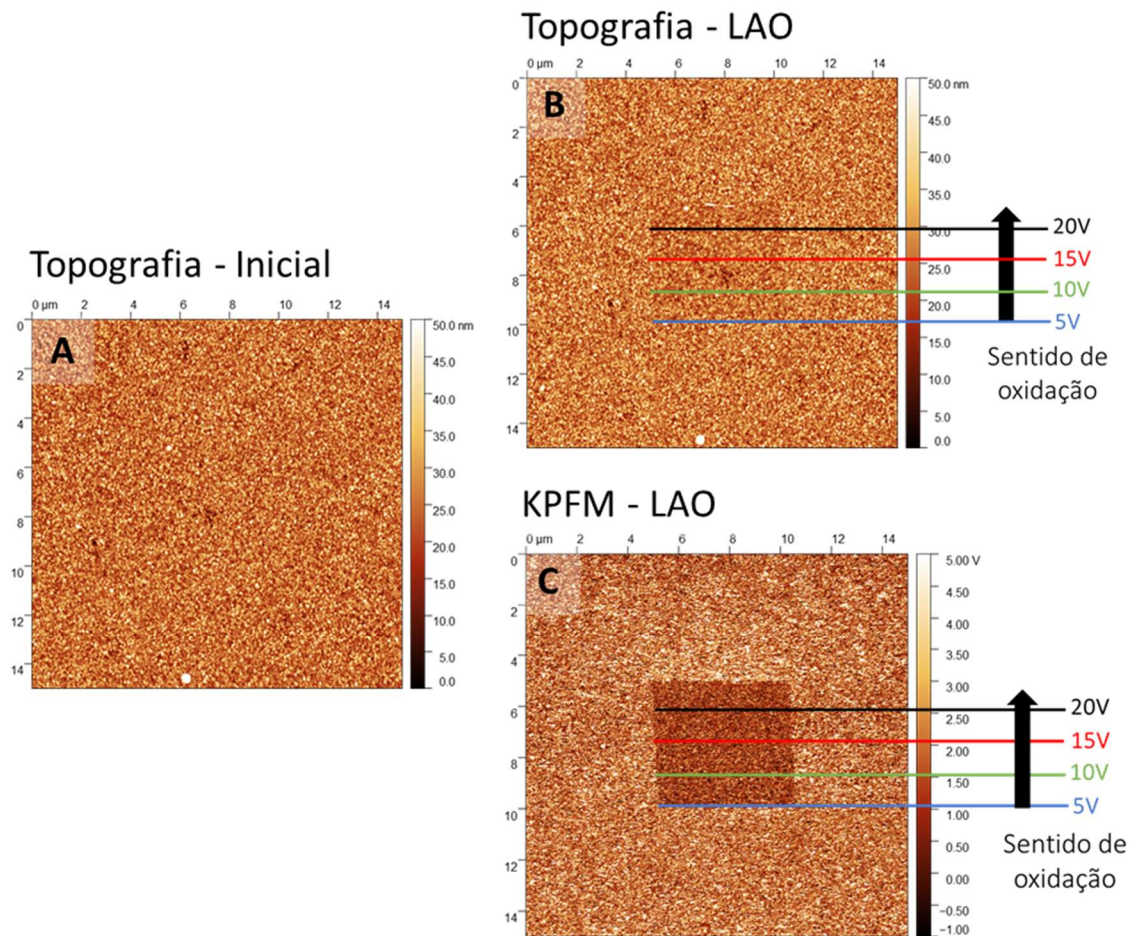
entre a ponteira e a amostra com alta resolução espacial, por utilizar o AFM. Os resultados podem ser vistos na Figura 20.



**Figura 20:** Imagens de AFM e KPFM de silício do tipo-p antes e após oxidação anódica local com 10 V.

Foi possível oxidar a superfície do silício tipo-p aplicando-se um potencial de 10 V na ponteira. A área tratada apresentou uma elevação de  $\sim 4,8$  nm, o que era esperado devido a formação de óxido de silício na superfície (THEOGENE et al., 2018). A medida de KPFM mostrou que o potencial de superfície apresentou o perfil oposto, pois a área tratada tem uma diferença de potencial de contato menor do que a amostra original.

O processo de LAO foi então realizado para a amostra de ZIF-8 em uma área de  $5 \times 5$   $\mu\text{m}$ . A medida de KPFM não foi realizada antes do tratamento, pois é necessário aplicar um potencial na superfície durante a sua realização, o que poderia influenciar nas propriedades do material. As imagens de topografia do material antes e após o tratamento podem ser vistas na Figura 21.



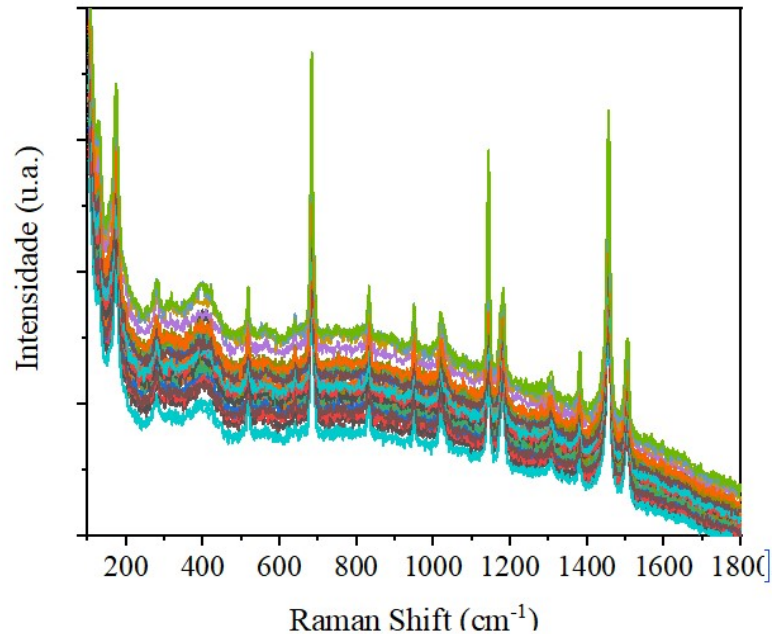
**Figura 21:** Imagens de AFM de topografia e KPFM na área do filme de ZIF-8 afetada pela LAO.

Foram utilizados quatro diferentes potenciais (5, 10, 15 e 20 V) na tentativa de realizar a oxidação do ZIF-8, como indicado na Figura 21. A imagem de KPFM na Figura 21C mostra que houve uma mudança no potencial de superfície do material mesmo com a aplicação do menor potencial, 5 V. Essa mudança não foi tão aparente na topografia, onde observa-se uma leve diminuição de altura na área tratada em relação a topografia original, pois esta área se tornou mais escura na escala de cores. Traçando um perfil em ambas as imagens não foi possível quantificar a mudança na topografia, diferentemente da mudança de potencial de superfície, que foi de aproximadamente 1 V.

A formação de ZnO a partir do ZIF-8 implica em uma grande mudança estrutural, já que a estrutura cristalina deste composto depende das ligações entre o íon metálico e o ligante orgânico, e estas devem ser quebradas para levar a formação de novos compostos. Portanto, esta mudança pouco perceptível foi um indicativo de que o ZIF-8 não estaria sendo oxidado ou que tais alterações aconteceram apenas na superfície do material.



Um mapeamento Raman foi realizado na área oxidada no intuito de verificar as possíveis mudanças químicas ocorridas no material. Os espectros de todos os pontos do mapeamento se encontram na Figura 22.



**Figura 22:** Mapeamento Raman realizado na área do filme de ZIF-8 tratada por LAO.

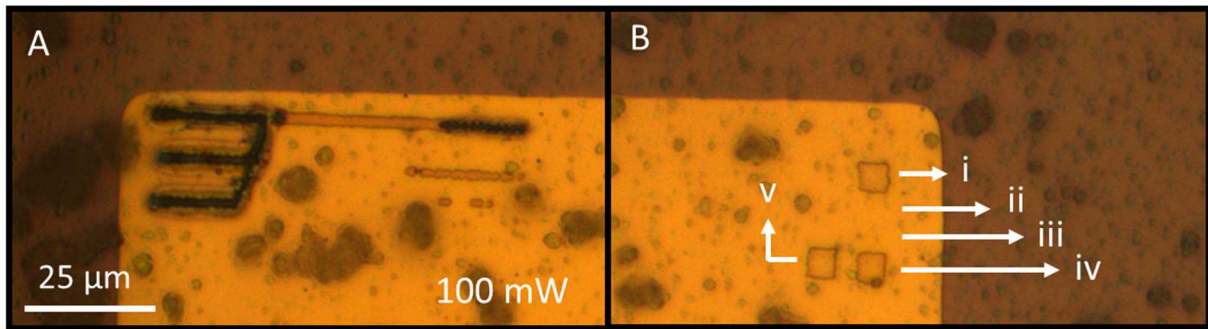
Não foi possível observar alterações em nenhum dos espectros do mapeamento, todos condizem com as bandas esperadas para o ZIF-8. Este resultado confirmou a hipótese de que quaisquer mudanças ocorridas durante o tratamento, levaram a diminuição do potencial de superfície, porém não foram intensas o suficiente para modificar o *bulk* do material.

O potencial mais alto permitido pela instrumentação a nossa disposição era de 20 V, portanto, por não ser possível aplicar potenciais mais altos. Foram realizados testes com tempo maior de permanência da ponteira em cada ponto, força maior e aplicações de potencial em sequência na mesma área. Nenhum destes testes se mostrou eficiente para gerar mudanças nos espectros Raman. Portanto, outra técnica foi testada para a transformação do filme ZIF-8 em ZnO, o tratamento com laser de 532 nm.

### 5.3 TRATAMENTO COM LASER VERDE (532 nm)

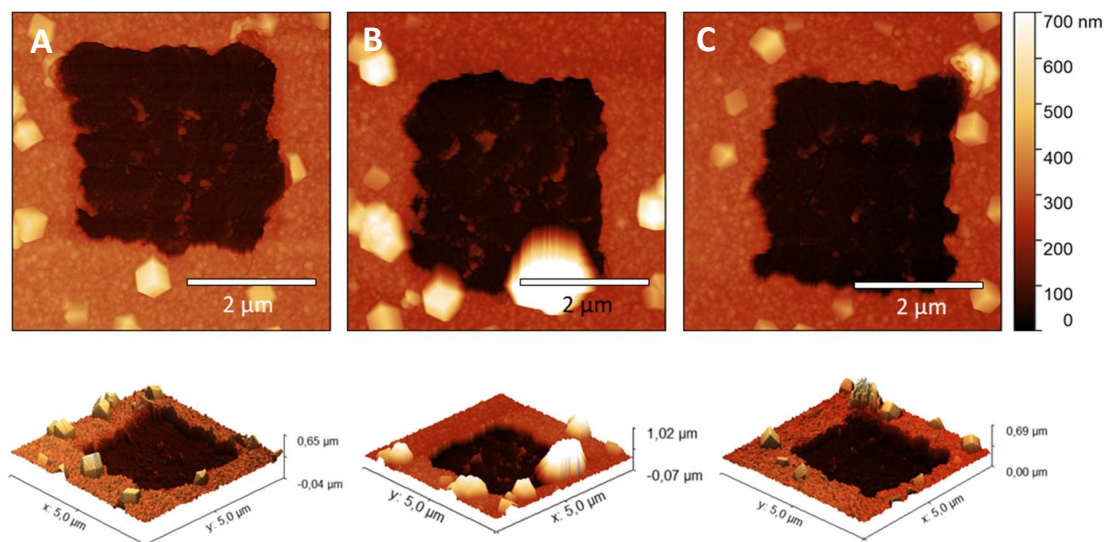
O laser utilizado para os testes era integrado ao espectrômetro Raman. Nesse sentido, as condições a serem utilizadas estavam sujeitas as configurações disponíveis no equipamento, como os filtros de potência do laser ou o estágio xy. Porém, isto auxiliou na caracterização, já que o mesmo equipamento foi utilizado nas duas etapas.

A incidência deste laser de diodo de estado sólido de 532 nm em sua potência máxima (100 mW) levou a degradação da amostra, danificando inclusive o revestimento de ouro do substrato, como mostrado na Figura 23A, e gerando uma saturação do detector devido ao sinal muito intenso do silício. Portanto, diferentes intensidades do laser (25 e 10 mW) e tempos de exposição (1, 3 e 5 s) em cada ponto foram testadas até que se obtivesse uma diferença visível na amostra sem danificar o substrato, como mostrado na Figura 23B.



**Figura 23:** Microscopia Óptica dos filmes de ZIF-8 tratados com laser verde: A) com 100 mW de potência e B) nas condições i) 25 mW 3s, ii) 10 mW 3s, iii) 10 mW 5s, iv) 25 mW 1s e v) 25 mW 0,5s.

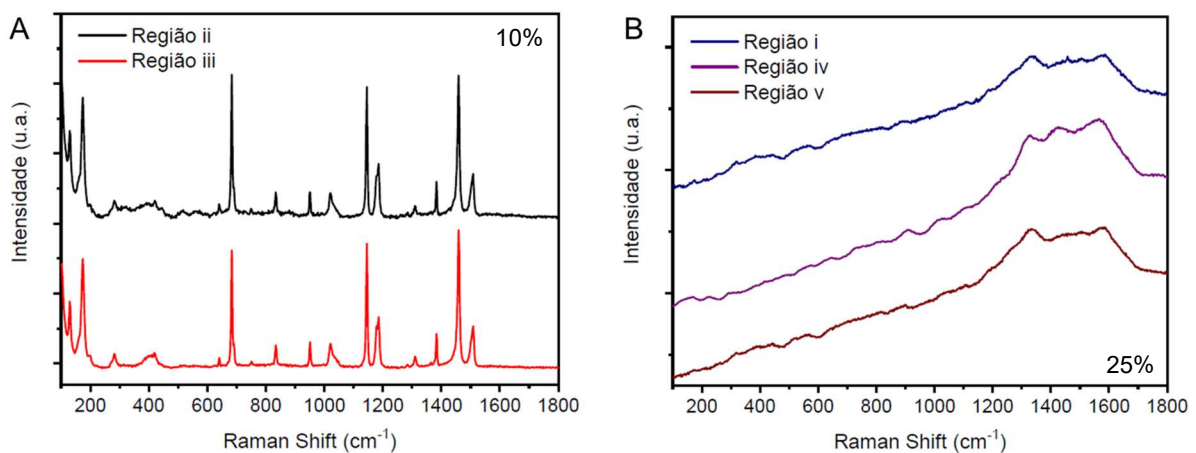
Os testes com 10 mW de potência do laser (região ii e iii) não foram suficientes para modificar o material, porém os testes com 25 mW mostraram uma clara diferença na topografia. Portanto, foram realizadas análises de AFM nestas regiões e os resultados podem ser vistos na Figura 24.



**Figura 24:** Imagens de AFM das regiões do filme de ZIF-8 tratadas com 25 mW de potência do laser com diferentes tempos de aquisição: A) 3s (i), B) 1s (iv) e C) 0,5s (v).

Os filmes de ZIF-8 nestes substratos apresentavam espessura média próxima de 280 nm, medida em um perfilômetro de contato. Após os tratamentos, as três regiões mostradas tiveram uma diminuição drástica de aproximadamente 250 nm do filme.

A composição química das regiões tratadas foi analisada por Raman (Figura 25). As regiões ii e iii não apresentaram mudanças com relação ao espectro do ZIF-8, como pode ser observado na Figura 25A. As regiões i, iv e v, tratadas com 25 mW de potência do laser, não apresentam as bandas esperadas para o ZIF-8 e há o surgimento das bandas D e G em  $\sim 1340$  e  $\sim 1570$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, características de carbono condutor, como mostrado na Figura 25B (PIMENTA et al., 2007).



**Figura 25:** Espectros Raman das regiões do filme de ZIF-8 tratadas com A) 10 mW de potência do laser (ii e iii) e B) 25 mW de potência do laser (i, iv e v).

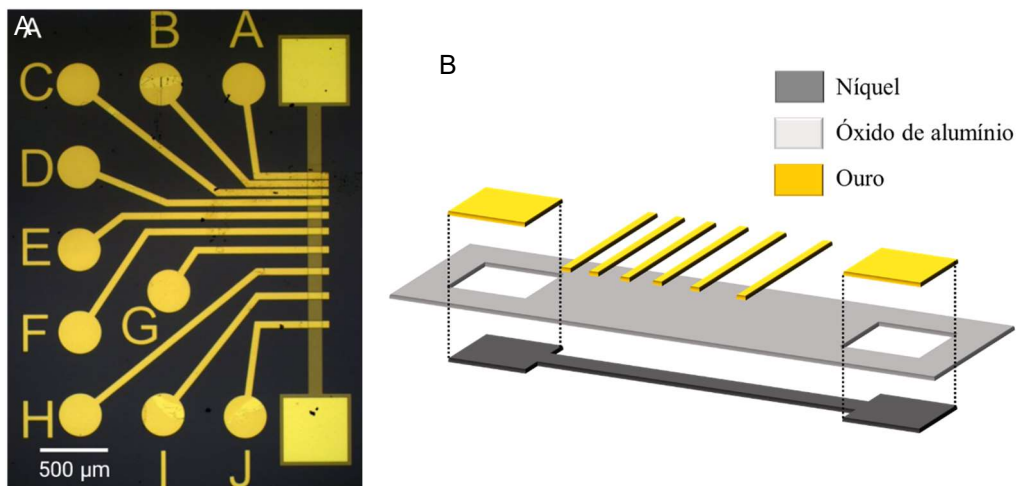
A banda G se deve ao estiramento de pares de carbonos  $\text{sp}^2$  em anéis ou cadeias, enquanto a banda D está relacionada a desordem gerada por defeitos que quebram a simetria translacional do sistema (PIMENTA et al., 2007). O desaparecimento das bandas referentes ao ZIF-8 mostra que houve uma degradação desta estrutura nas regiões i, iv e v e o surgimento destas duas novas bandas indica que parte do carbono foi transformado em carbono grafítico. Contudo, ainda é possível observar um pico entre as bandas D e G, por volta de  $\sim 1450$   $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de ligações C-H, como já era observado no ZIF-8. Não foi possível observar nenhum outro pico que pudesse indicar a formação de ZnO, sendo necessário um estudo mais aprofundado sobre condições mais adequadas para esse tratamento.

Os testes com laser não foram continuados devido à grande limitação na escolha dos parâmetros de tratamento, gerada pelo espectrômetro Raman. O sistema permitia apenas o uso de alguns valores de potência de acordo com os filtros disponíveis. No caso do laser escolhido, não foi possível utilizar nenhum valor de potência entre 10 e 25 mW, o que limitou muito a

possibilidade de otimização do tratamento. Portanto, um sistema de lasers independente seria necessário para permitir uma melhor exploração destas condições e por este motivo, seguiu-se com os testes de tratamento térmico.

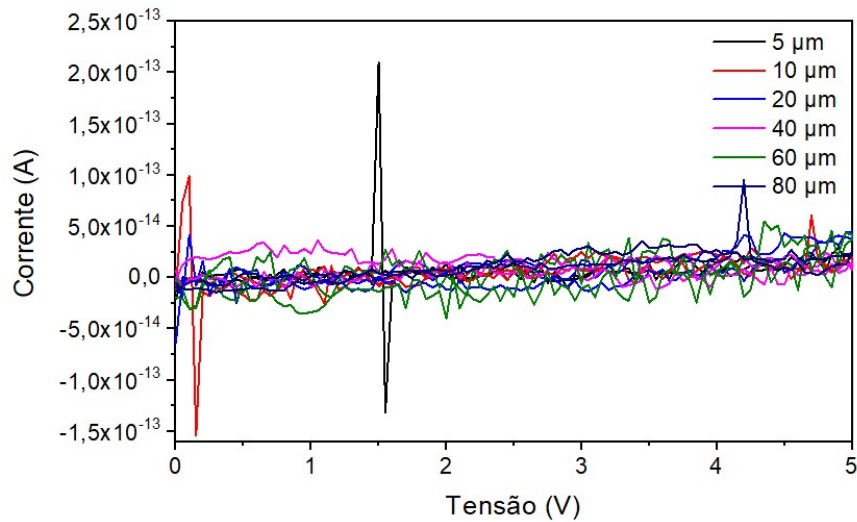
#### 5.4 TRATAMENTO TÉRMICO POR EFEITO JOULE

O tratamento térmico foi realizado na tentativa de obter-se maior controle dos parâmetros de tratamento em comparação com o laser verde, que por ser acoplado ao espectrômetro Raman, apresentava algumas limitações. O dispositivo apresentado na Figura 26 foi fabricado, utilizando-se técnicas de fotolitografia, visando a formação de ZnO a partir do tratamento térmico dos filmes finos de ZIF-8.



**Figura 26:** A) Dispositivo fabricado por litografia para tratamento térmico dos filmes de ZIF-8 e caracterização elétrica. B) Vista explodida mostrando cada componente do dispositivo: trilha de níquel, eletrodos de ouro e a camada de óxido que os separava.

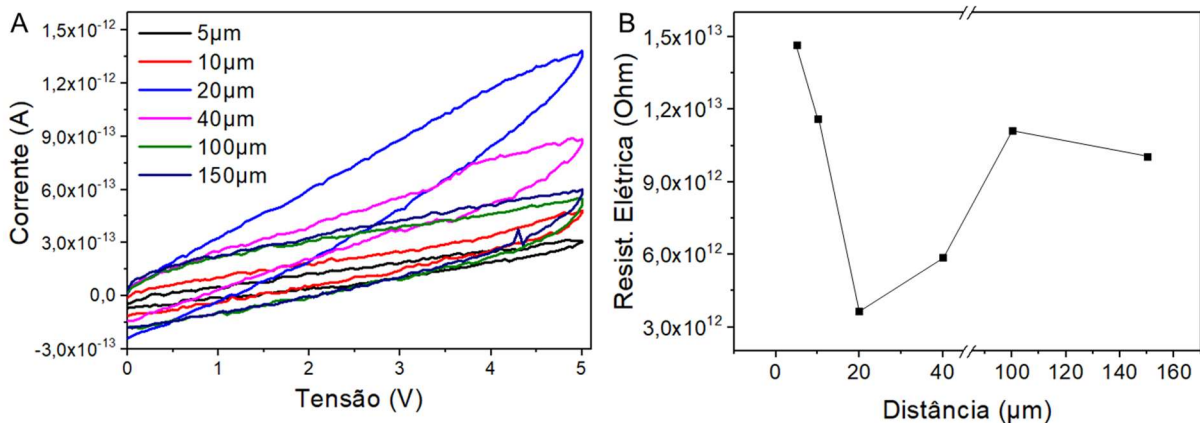
O filamento de níquel possuía dois contatos por onde foi aplicado um potencial para realizar o aquecimento da trilha de 2 mm x 100 μm entre eles. A camada de óxido sobre o níquel separava este metal dos eletrodos de ouro sobre ele, permitindo realizar-se a caracterização elétrica do filme de ZIF-8 original e após o tratamento térmico. Os contatos de ouro são espaçados em distâncias crescentes de 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 150 μm, para permitir a medida de resistência elétrica em relação a distância. Uma avaliação da corrente de fuga deste dispositivo foi feita antes da deposição e tratamento do ZIF-8 e os resultados podem ser vistos na Figura 27.



**Figura 27:** Curvas I vs V medidas entre cada dois pontos do dispositivo limpo.

É possível observar no gráfico da Figura 27 que a corrente máxima atingida estava na ordem de femto amperes, valor próximo ao limite de detecção do equipamento de medida. Alguns picos aleatórios podem ser vistos, porém são formados por instabilidades no sistema. Essa baixa corrente de fuga do dispositivo limpo mostrou que não havia contato elétrico considerável entre os diferentes eletrodos de ouro utilizados para a caracterização.

A deposição dos filmes de ZIF-8 sobre estes dispositivos foi feita na condição padrão de 6h de deposição e o tratamento para ativação da superfície foi realizado com UV/Ozônio, já que a deposição sobre o óxido que recobria a trilha de níquel deveria ser privilegiada. Foram realizadas curvas de corrente vs. tensão (I vs V) entre cada dois pontos após a deposição dos filmes, os resultados podem ser observados na Figura 28A.



**Figura 28:** A) Curvas I vs V e B) relação resistência vs. distância do filme de ZIF-8.

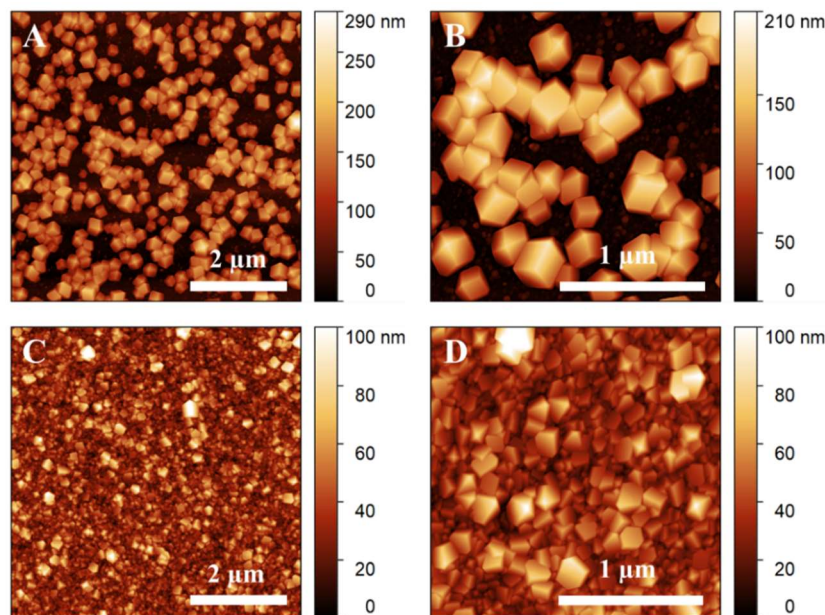
As curvas I vs V apresentaram alguma histerese, mostrando um comportamento capacitivo, o que era esperado para um material isolante como o ZIF-8. As correntes máximas

obtidas em 5 V foram da ordem de centenas de fA até pA, estando sempre ao menos uma ordem de grandeza acima da corrente de fuga. Considerando o comportamento ôhmico do material, utilizamos a *Equação 4* para comparar os resultados obtidos de resistência para cada ponto em diferentes distâncias. Nesta equação, R é a resistência elétrica,  $\rho$  é a resistividade elétrica, L é o comprimento e A a área da seção transversal.

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (\text{Equação 4})$$

Entre todos os pontos medidos o material tem a mesma resistividade e uma área da seção transversal similar, portanto, era esperado que o aumento da distância levasse ao aumento da resistência. Porém, como pode ser visto na Figura 28A, a maior corrente medida foi para a distância de 20  $\mu\text{m}$  (em azul). A Figura 28B mostra o valor de resistência medida em relação a distância entre os pontos e é possível notar que não há um padrão entre esses dois parâmetros, indicando que havia algum problema na deposição do filme.

Nesse sentido, foram feitas imagens de AFM (Figura 29) para verificar esta deposição. Foram analisados os dois materiais que compõem a superfície do dispositivo, óxido de alumínio e ouro (contatos), em duas resoluções.

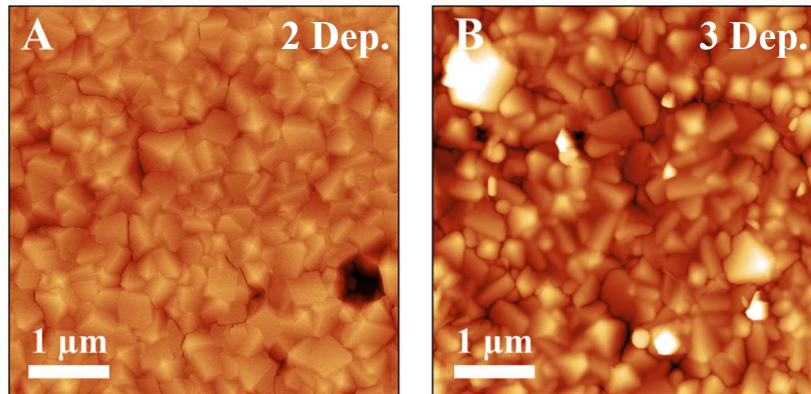


**Figura 29:** Imagens de AFM dos filmes de ZIF-8 depositados sobre A) e B) Óxido de alumínio e C) e D) Contatos de ouro.

Foi possível observar nas imagens de AFM que as condições definidas inicialmente para deposição do ZIF-8 não foram eficientes para o recobrimento do óxido de alumínio (Figuras 29A e B), pois não houve a formação de um filme contínuo sobre este material. Este mal recobrimento do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi o responsável pelos resultados divergentes nas medidas elétricas.

Houve ao mesmo tempo uma variação na distância dos pontos e também no número de caminhos de percolação da corrente elétrica.

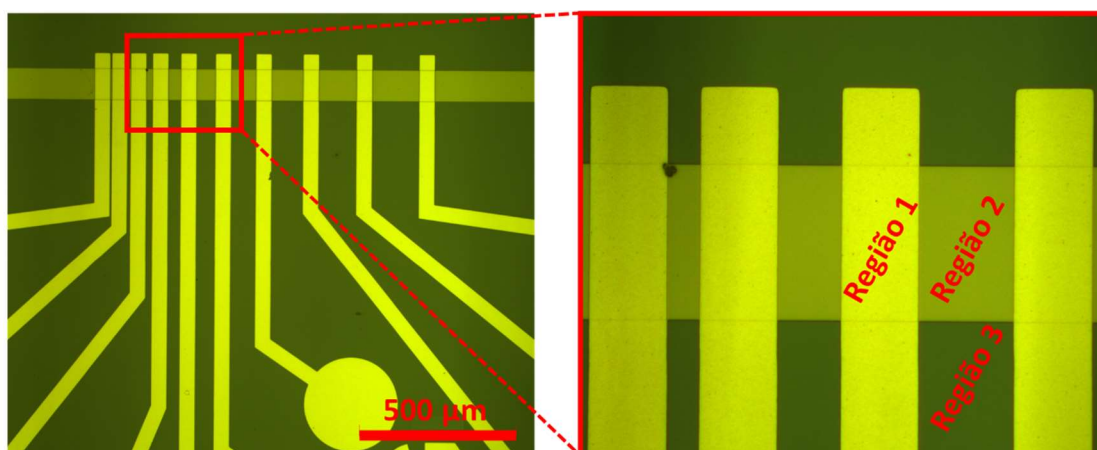
O recobrimento sobre o ouro, por sua vez, foi uniforme mesmo sem a utilização da SAM (Figuras 29C e D), porém, essa não era a área de interesse, servindo apenas como contatos para as medidas elétricas. Com o objetivo de melhorar a uniformidade do filme sobre o óxido, outras deposições foram realizadas sobre o mesmo dispositivo e a topografia dessas amostras pode ser vista na Figura 30.



**Figura 30:** Imagens de AFM dos filmes de ZIF-8 com A) 2 deposições e B) 3 deposições.

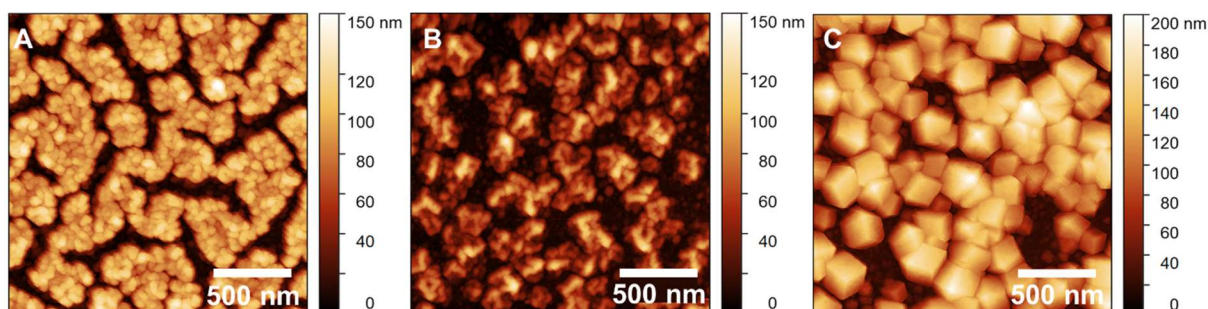
Após duas deposições observa-se a formação de um filme contínuo (Figura 30A). Presume-se que cristais presentes no substrato serviram como pontos de nucleação auxiliando a formação do filme e o recobrimento completo do substrato.

Foi realizado então um estudo das condições de tratamento térmico do ZIF-8 neste dispositivo. Como não foi possível medir a temperatura alcançada durante o tratamento, o parâmetro utilizado para controlar o processo de aquecimento foi o potencial aplicado a trilha de níquel. Análises de AFM foram realizadas para verificar as mudanças na topografia do filme em três diferentes regiões: região 1 (Au) sobre o eletrodo de ouro, região 2 (Ni) sobre a região aquecida, a trilha de níquel, e região 3 (óx) sobre o óxido de alumínio fora da região aquecida. A Figura 31 mostra imagens de microscopia óptica com as indicações destas três regiões.



**Figura 31:** Microscopia ótica do dispositivo indicando as regiões analisadas por AFM.

O primeiro tratamento realizado na amostra com 1 deposição de ZIF-8 foi feito por 1h com a aplicação de 26 V, as mudanças ocorridas na topografia podem ser observadas na Figura 32.



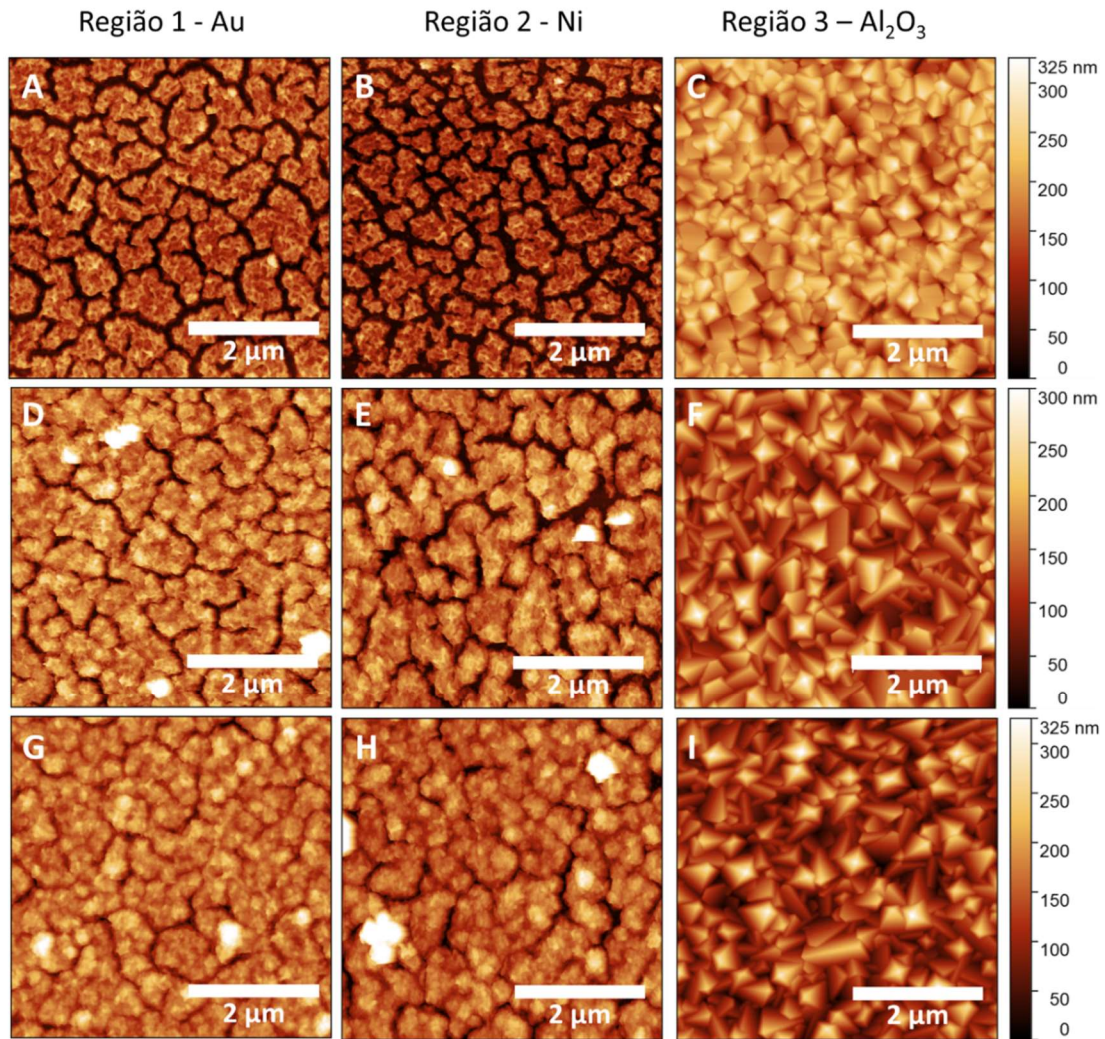
**Figura 32:** Imagens de AFM da topografia do filme de ZIF-8 com uma deposição após tratamento por 1h com 26V na A) região 1 (Au), B) região 2 (Ni) e C) região 3 (óx).

Esses resultados mostraram que ocorreu uma grande mudança nas regiões aquecidas, 1 e 2, com um encolhimento da estrutura dos cristais, como já reportado na literatura durante a formação de ZnO derivado de ZIF-8, devido a decomposição do ligante orgânico e formação de compostos voláteis de carbono (PAYRA et al., 2019). Este processo leva também a uma perda de massa e a formação de aglomerados separados por fissuras, até mesmo sobre o ouro onde antes havia um filme contínuo. Porém, nota-se que essas mudanças são limitadas a área sobre a trilha de níquel, não afetando os cristais sobre o óxido a alguns micrômetros de distância, permitindo assim, controlar quais regiões do filme de ZIF-8 serão modificadas de acordo com as estruturas fabricadas no dispositivo. Estes primeiros testes mostraram que a aplicação de potenciais acima de 22 V às trilhas danificava o óxido de alumínio que separa os eletrodos de ouro da trilha de níquel, provavelmente devido à diferença na taxa de dilatação térmica destes materiais, e dessa forma, não era possível realizar a caracterização elétrica destas



amostras por conta de um curto-circuito entre Ni e Au. Por isto, estabeleceu-se um limite de até 22 V durante os tratamentos.

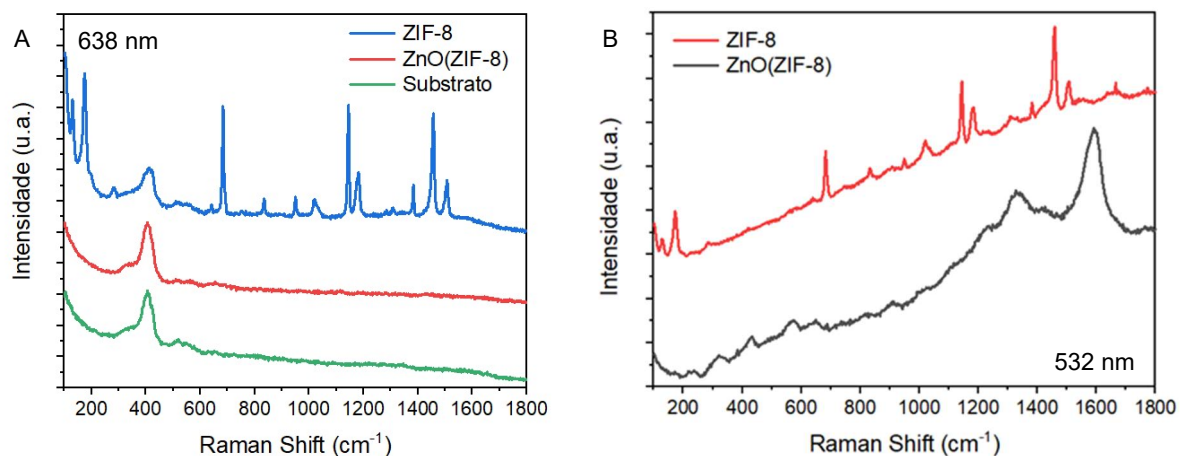
Na tentativa de formar um filme contínuo de ZnO derivado de ZIF-8, foram feitos ciclos sequenciais de deposição e tratamento térmico por Efeito Joule por 1h em um mesmo substrato. Essa amostra foi analisada por AFM e as imagens obtidas podem ser vistas na Figura 33.



**Figura 33:** Imagens de AFM da topografia dos filmes de ZIF-8 nas regiões 1, 2 e 3 dos dispositivos após A a C) 2 ciclos; D a F) 4 ciclos e G a I) 5 ciclos de deposição e tratamento por 1h em sequência.

Foi possível observar que a realização de deposições e tratamentos em sequência auxiliou na diminuição das fissuras, pois as camadas seguintes as recobriam e eram transformadas em seguida. Este resultado indica que pode ser possível formar um filme contínuo desta forma. Contudo, este procedimento fragilizou o filme de ouro que recobria os *pads* onde era feita a aplicação do potencial para o tratamento térmico, tornando muito mais difícil o contato com a ponteira da estação de medidas.

A análise química dos filmes de ZIF-8 original e ZnO derivado de ZIF-8 (ZnO(ZIF-8)), após cinco tratamentos em sequência, foi feita por Raman, como mostrado abaixo.

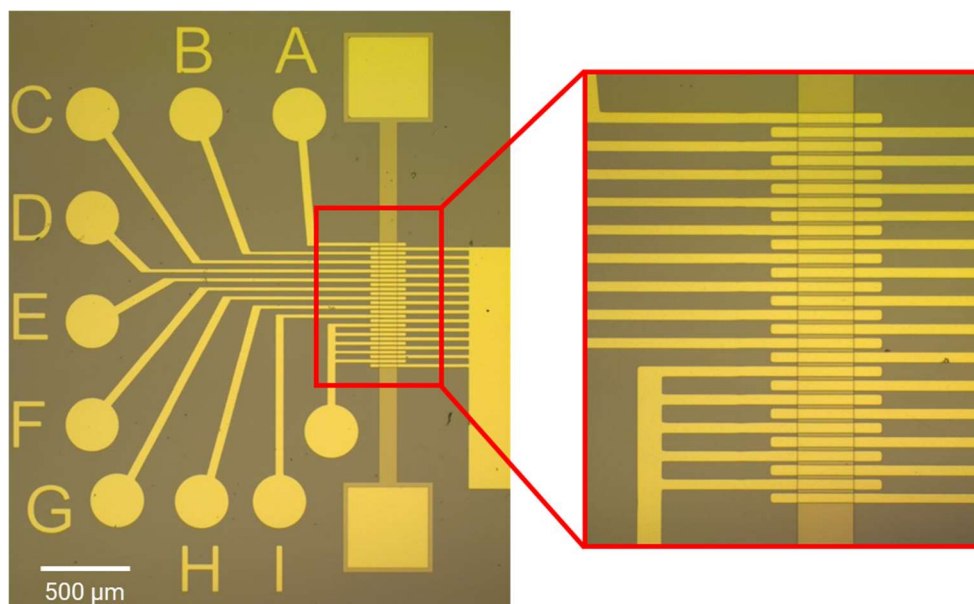


**Figura 34:** Espectros Raman de ZIF-8 antes e depois do tratamento utilizando os lasers A) vermelho (638 nm) e B) verde (532 nm)

Uma grande mudança pode ser vista no espectro de Raman após o tratamento, pois as bandas características do ZIF-8 não podem mais ser observadas, restando apenas o sinal do substrato. O principal pico do ZnO, se encontra por volta de  $437\text{ cm}^{-1}$  e é referente ao modo  $E_2^{\text{high}}$ , que envolve principalmente os átomos de oxigênio (RUSSO et al., 2014). Observou-se que as condições de análise usadas para o ZIF-8 (laser vermelho 638 nm) não poderiam ser utilizadas para a análise do material tratado, pois o substrato apresenta picos na mesma região que o ZnO (Figura 34A), podendo mascarar a presença deste composto. Estes materiais foram então analisados com o laser verde de 532 nm, e nestas condições o substrato não mais interfere na análise (Figura 34B) e os picos do ZIF-8 ainda são visíveis. Porém, ocorre uma perda na relação sinal/ruído nessa condição, não sendo a ideal para a análise do material inicial.

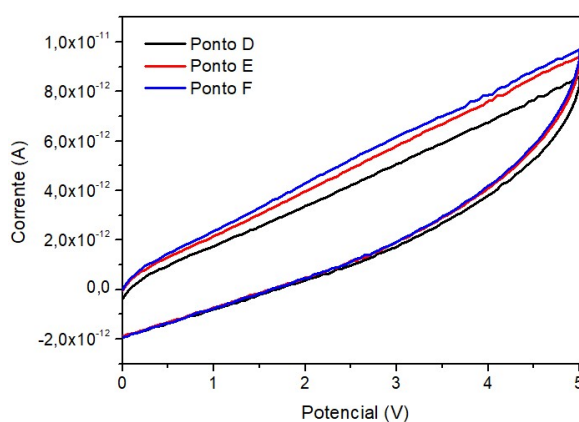
Com a utilização do laser verde foram identificados o pico principal do ZnO (modo  $E_2^{\text{high}}$ ) em  $\sim 434\text{ cm}^{-1}$  e o pico em  $574\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo  $A_1(\text{LO})$  (Figura 34B). Além disso, são observadas no espectro Raman da amostra tratada as bandas D e G, características do carbono grafítico, em  $\sim 1335\text{ cm}^{-1}$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esse resultado mostra que as transformações ocorridas e perda de grupos voláteis leva ao surgimento destas estruturas normalmente condutoras, como esperado, o que pode inclusive privilegiar algumas aplicações em que esta característica seja necessária.

Como não foi possível contornar o problema do surgimento de fissuras neste dispositivo, uma nova arquitetura de eletrodos de ouro foi desenvolvida na tentativa de permitir a caracterização elétrica do material após o tratamento, mostrada na Figura 35.



**Figura 35:** Dispositivo microfabricado para tratamento dos filmes de ZIF-8, com eletrodos interdigitados de espaçamento de 5  $\mu\text{m}$  para caracterização elétrica.

A nova arquitetura contava com eletrodos interdigitados (IDE, do inglês *Interdigitate Electrodes*) de 5  $\mu\text{m}$  de espaçamento, na tentativa de se minimizar a perda de continuidade do filme após o tratamento térmico ao analisarmos regiões menores. Para a caracterização elétrica dos dispositivos foi obtida uma curva I vs V para cada ponto identificado de A a I, realizando-se contato elétrico no ponto determinado e no eletrodo a direita da trilha de níquel. Os diferentes eletrodos de um mesmo dispositivo apresentaram boa reprodutibilidade, como exemplificado na Figura 36 para um dos tratamentos. Portanto, as medidas eram feitas em, no mínimo, três pontos e uma curva representativa era selecionada para comparação dos resultados de dispositivos e tratamentos diferentes.

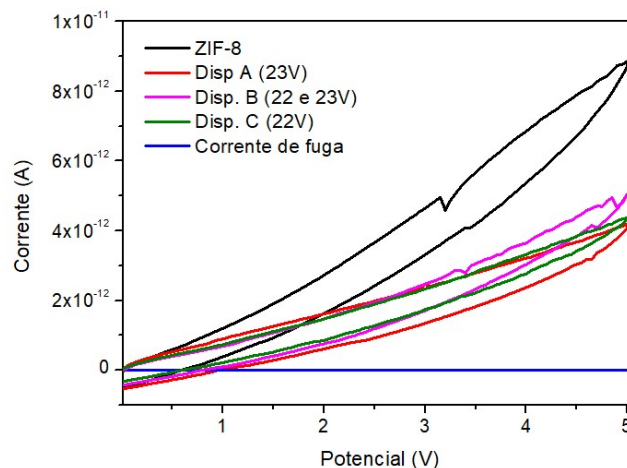


**Figura 36:** Curvas I vs V de um dispositivo planar com 3 etapas sequenciais de deposição de ZIF-8 e tratamento térmico.

O processo de deposição de ZIF-8 e tratamento sequencial realizado para o dispositivo com diferentes espaçamentos foi também realizado para o IDE. Com o espaço entre os contatos de ouro fixo em 5  $\mu\text{m}$  se esperava obter algumas regiões em que o filme após o tratamento mantivesse sua continuidade, permitindo a caracterização elétrica. Portanto, foram realizadas 5 etapas de deposição e tratamento em dispositivos de um mesmo *chip*. Alguns dispositivos passaram por tratamentos em diferentes potenciais enquanto um dispositivo foi mantido como controle, sem modificação. Os tratamentos realizados foram:

- ZIF-8: amostra controle, sem tratamento térmico;
- Disp A: 1h de tratamento a 23V após cada etapa de deposição;
- Disp B: 1h de tratamento a 22V após as etapas de deposição 1 e 2; 1h de tratamento a 23V após as etapas de deposição 3 a 5.
- Disp C: 1h de tratamento a 22V após cada etapa de deposição;

O resultado da caracterização elétrica após este processo pode ser visto na Figura 37.



**Figura 37:** Curvas  $I_{vs}V$  dos dispositivos IDE após cinco ciclos de deposição e tratamento térmico (80% de umidade relativa).

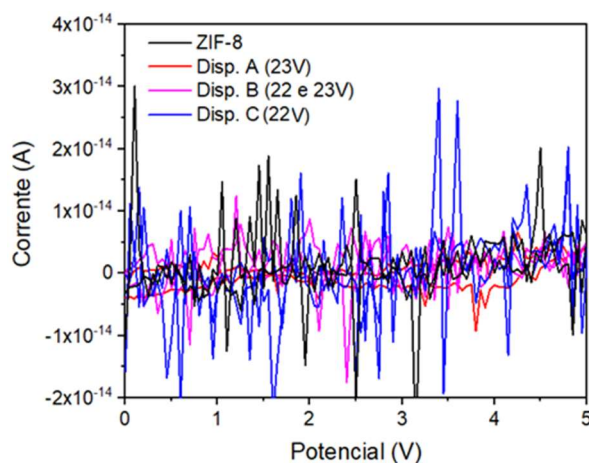
Todos os dispositivos foram analisados sob as mesmas condições, com  $\sim 80\%$  de umidade relativa no ambiente. Foi possível observar que não houve diferença significativa entre as três diferentes condições de tratamento analisadas. Além disso, a corrente mais alta obtida foi a do dispositivo controle (ZIF-8) e correspondeu a aprox. o dobro da corrente máxima alcançada pelos dispositivos tratados. Observando a estrutura do IDE em detalhes (Figura 38), é possível ver que a área entre os contatos de ouro fora da trilha de níquel (em azul) é igual a área sobre a trilha de níquel (em vermelho). Dessa forma, após o tratamento, temos novamente o surgimento de fissuras no filme e a corrente obtida para os dispositivos tratados é resultante apenas do ZIF-8 que permaneceu na área não aquecida, fora da trilha de níquel. Por este motivo

não foi possível observar diferenças significativas entre os tratamentos, pois o material tratado não está efetivamente contribuindo para a passagem de corrente elétrica.



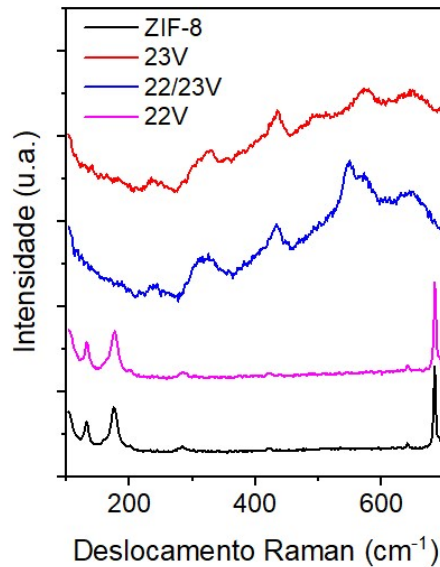
**Figura 38:** Área ativa entre os eletrodos interdigitados.

Para confirmar esta hipótese, foi realizada a análise dos dispositivos em atmosfera de  $N_2$ , a fim de se evitar a interferência do ZIF-8 na corrente, pois sua condutividade depende fortemente da umidade. Na Figura 39 pode-se observar que na ausência de umidade não foi possível obter uma corrente elétrica significativa, portanto, apesar de ocorrida a modificação do filme de MOF, não restaram caminhos de percolação suficiente entre os eletrodos.



**Figura 39:** Curvas  $I_{vs}V$  dos dispositivos IDE após cinco ciclos de deposição e tratamento térmico (umidade 1%).

Foi utilizada a espectroscopia Raman para análise das regiões tratadas e controle, e os espectros podem ser observados na Figura 40. Nos dispositivos tratados com 23V, podemos ver a presença dos picos esperados para o ZnO: modo  $E_2^{high}$  em  $\sim 434\text{ cm}^{-1}$  e  $A_1(LO)$  em  $574\text{ cm}^{-1}$ , já o dispositivo tratado a 22V apresentou apenas os picos referentes ao ZIF-8, como o dispositivo controle.



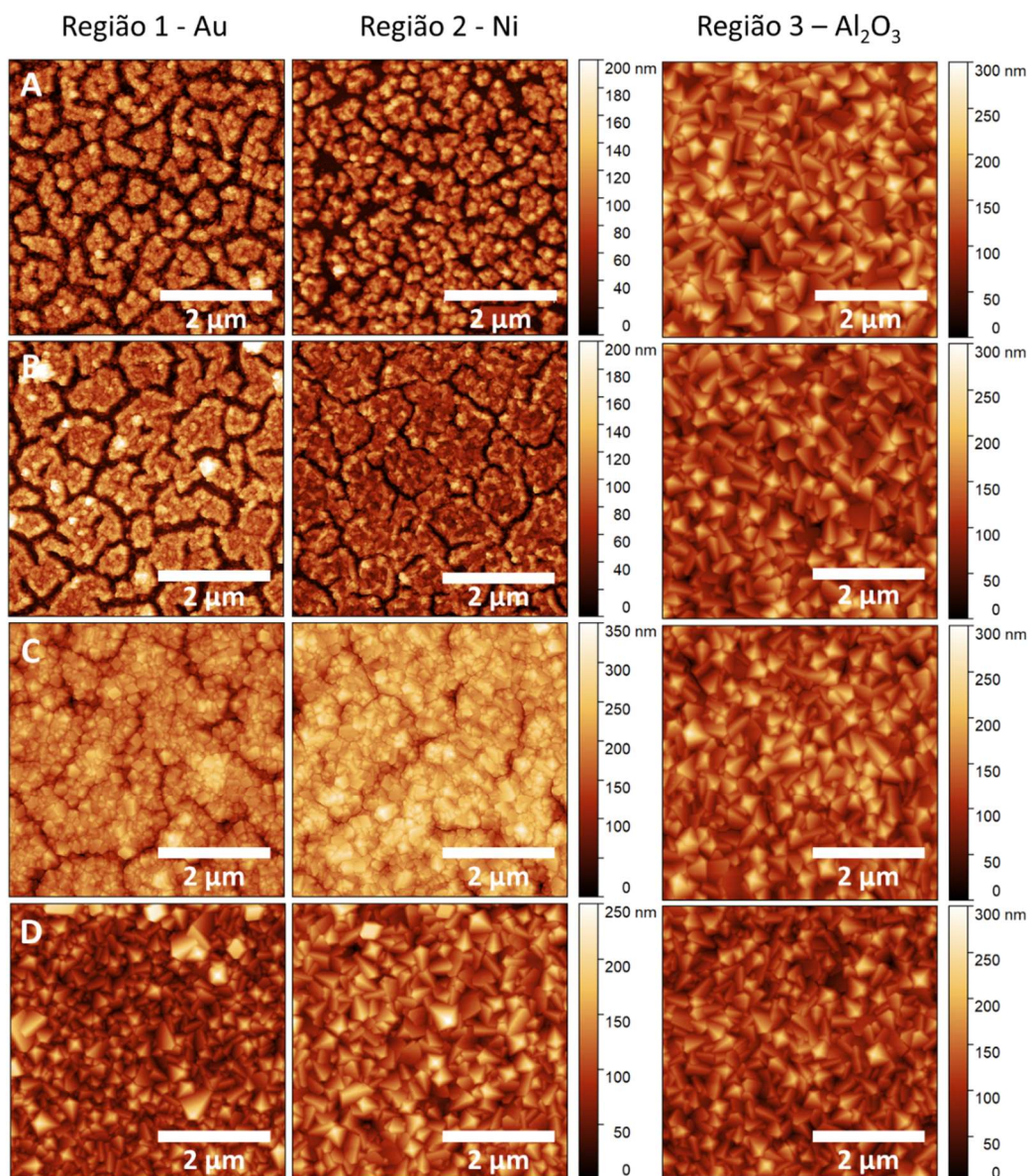
**Figura 40:** Espectro Raman dos dispositivos IDE após tratamentos em diferentes potenciais.

O resultado obtido nas análises de Raman fortalece a hipótese de que o filme presente na região tratada não está contribuindo para a resposta elétrica observada nas curvas I vs V. Mesmo tendo uma diferença clara nos grupos funcionais presentes nos filmes, não observamos diferenças no comportamento elétrico entre os dispositivos nas diferentes condições de tratamento.

Estes resultados indicam que um pequeno aumento (<5%) no potencial aplicado determina se a transformação ocorrerá ou não. Portanto, as condições de tratamento poderiam ser melhor exploradas para uma otimização desta transformação. Porém, seria necessário aumentar a robustez do dispositivo, pois a aplicação de potenciais acima de 23V danificam o recobrimento de óxido, levando a um curto-circuito entre níquel e ouro.

Uma análise da topografia dos dispositivos foi feita por AFM para se confirmar a existência e a extensão das fissuras no filme (Figura 41). Foram analisados os dispositivos A a C e o controle, nas três regiões mencionadas para a arquitetura anterior:

- Região 1: eletrodos de ouro;
- Região 2: sobre a trilha de níquel;
- Região 3: sobre o óxido não aquecido.



**Figura 41:** Imagens de AFM das regiões 1, 2 e 3 nos dispositivos após 5 ciclos de deposição e tratamento em sequência em diferentes condições de potencial, sendo: A) Disp A (23V), B) Disp B (22/23V), C) Disp C (22V) e D) controle.

Como pode ser visto acima, quanto mais alto o potencial aplicado no tratamento, maior a incidência e extensão das fissuras no filme, sendo o dispositivo A, tratado com 23V, (Figura 41A) o que apresenta maior perda de material. Portanto, apesar da mudança provável no comportamento elétrico do filme, essa informação não pôde ser acessada pelas medidas realizadas nos dispositivos pela falta de percolação elétrica. O dispositivo C (Figura 41C) apresenta um aspecto intermediário entre o ZIF-8 não tratado e as amostras tratadas com 23V, mostrando que a transformação pode ter se iniciado, porém, não foi intensa o suficiente para ser observada no Raman. Os resultados de AFM corroboram que as condições para o tratamento

poderiam ser melhoradas para uma transformação ainda mais extensa do material. Porém, o surgimento de falhas no filme devido a perda de material após o tratamento, representa um grande obstáculo na caracterização elétrica do material quando o contato é feito no plano, mesmo considerando distâncias muito pequenas como no IDE (5  $\mu\text{m}$ ). Por este motivo, uma nova plataforma, identificada como heterojunção vertical baseada em nanomembranas (JV) foi testada para o tratamento térmico baseado no Efeito Joule.

#### 5.4.1 Tratamento Térmico na Junção Vertical (JV)

O primeiro ponto a ser estudado para a integração do ZIF-8 a JV foi o processo de deposição. Como relatado anteriormente, o método de deposição gerava filmes de 100 nm ou mais e as JVs são empregadas para a caracterização de filmes finos (<50nm). Portanto, as concentrações dos precursores e o tempo de reação foram adaptados para se privilegiar a nucleação e limitar o crescimento dos cristais, obtendo filmes mais finos e uniformes, ideais para a integração nesses dispositivos. O processo em ciclos foi realizado em substratos de ouro para se analisar a espessura obtida com 3, 4 e 5 ciclos. Parte do filme foi removida com metanol e o degrau formado, entre as regiões com e sem filme. Então, foi medido em um perfilômetro de contato (DektakXT, Bruker). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

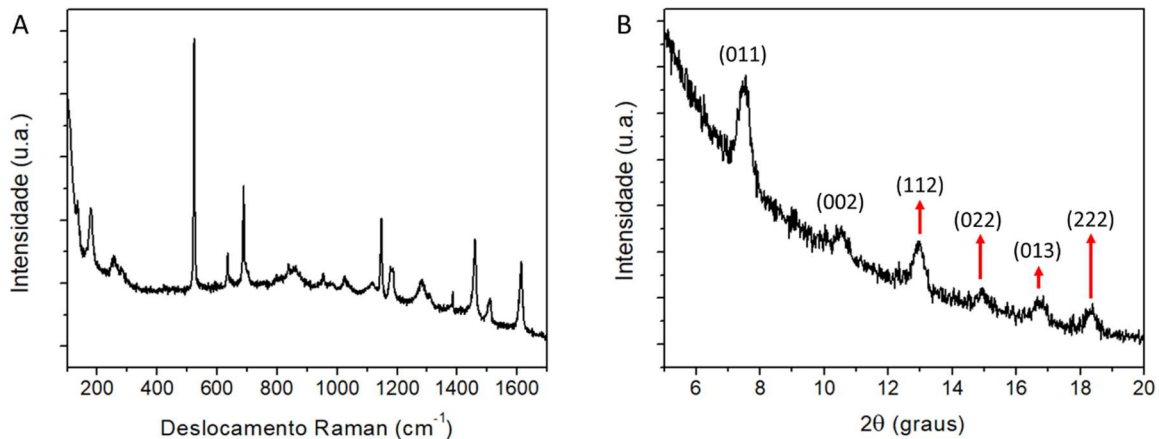
**Tabela 4:** Espessura dos filmes obtida por perfilometria de contato.

Ciclos	Espessura (nm)
3	21 $\pm$ 3
4	40 $\pm$ 5
5	53 $\pm$ 3

Análises por espectroscopia Raman e DRX foram realizadas para confirmar a formação de ZIF-8 sobre os substratos de ouro por este método de deposição. Os resultados são apresentados na Figura 42.

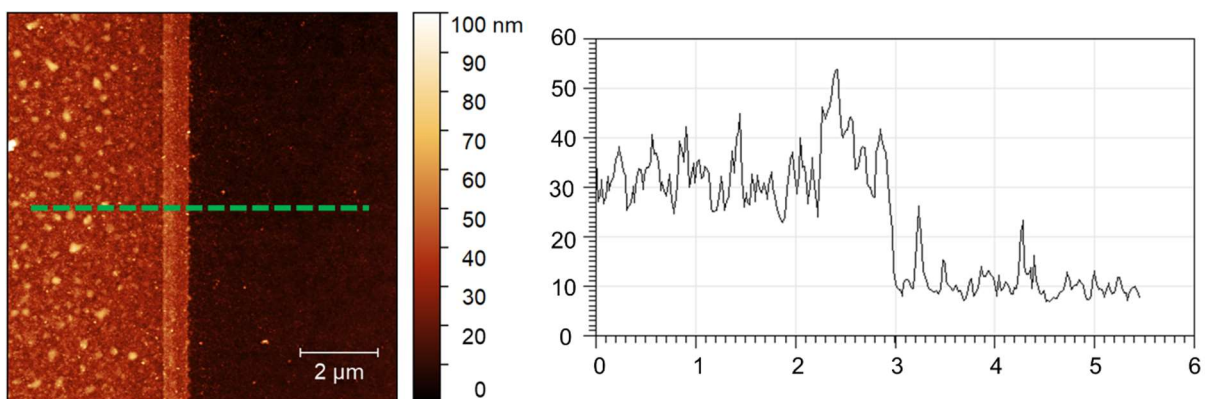
O espectro Raman apresentou todas as bandas esperadas para o ZIF-8, incluindo as duas que indicam a ligação do nitrogênio ao zinco em 179 e 279  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em  $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao substrato de silício. No difratograma foi possível observar todos os picos referentes aos planos cristalinos do ZIF-8 na faixa analisada. Em ambas as técnicas obtivemos picos de baixa intensidade devido à baixa espessura do filme, porém foi possível confirmar a formação deste MOF.





**Figura 42:** A) espectro Raman e B) difratograma dos filmes finos de ZIF-8 depositados nas condições do JV.

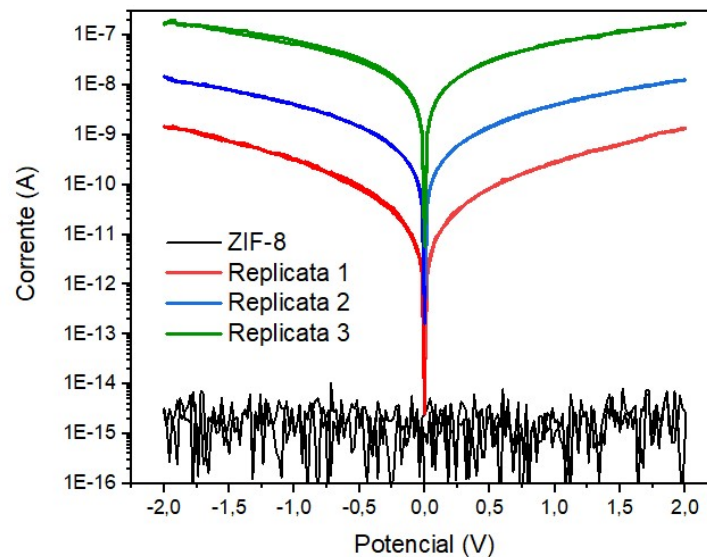
Com base nestes resultados, realizou-se o procedimento de deposição por 5 ciclos em dispositivos JV e as etapas de litografia subsequentes para o enrolamento. A imagem de AFM na Figura 43 mostra a topografia do filme após a finalização do dispositivo, assim como sua espessura (~20 nm), confirmando a eficiência do método empregado para o crescimento de filmes finos de ZIF-8.



**Figura 43:** Análise da espessura do filme de ZIF-8 após enrolamento do JV.

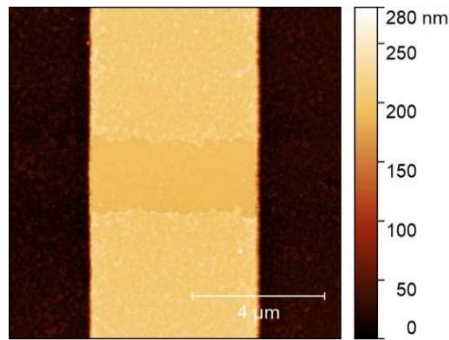
A espessura dos filmes no dispositivo finalizado foi mais baixa do que a espessura dos testes em substratos de ouro, o que indica que durante as litografias houve perda de material e os processos para a finalização do dispositivo (deposição e enrolamento) ainda precisam ser otimizados para aumentar sua reprodutibilidade. Os filmes nos dispositivos finalizados apresentaram espessuras entre 10 e 20 nm, não sendo possível obter uma média precisa devido a rugosidade do filme e a variabilidade entre os diferentes *chips*. Optou-se por utilizar o processo com 5 ciclos como padrão a fim de obter filme com espessura final suficiente para evitar o contato direto entre *finger* e tubo em algumas regiões, gerando um curto-circuito e impossibilitando a caracterização do ZIF-8.

A caracterização elétrica dos dispositivos JV foi realizada em atmosfera de  $N_2$  para evitar a influência da umidade do ar na condutividade do ZIF-8. Foram feitas curvas  $I$  vs  $V$  de 0 a  $\pm 2$  V. Os filmes de ZIF-8 apresentaram uma resposta elétrica na ordem do limite de detecção do equipamento (fA), o que está de acordo com o esperado para um isolante elétrico. Aplicou-se uma tensão de 5V por 5 min na junção, em ar, para garantir a presença de oxigênio para a oxidação do zinco. As curvas  $I$  vs  $V$  foram repetidas nas condições anteriores, em atm de  $N_2$ , havendo um aumento na corrente do dispositivo em pelo menos 5 ordens de grandeza, como mostrado na Figura 44. O tratamento foi realizado em diversos dispositivos em diferentes chips e o comportamento após o tratamento foi similar em todos eles, diferindo no máximo em duas ordens de grandeza na corrente máxima alcançada.



**Figura 44:** Curvas  $I$  vs  $V$  do dispositivo JV antes e depois do tratamento (em triplicata).

A mudança na resposta elétrica do dispositivo foi reprodutível com o tratamento proposto e pode indicar modificações no filme de MOF presente no *finger*. Porém, não foi possível realizar a análise Raman deste material, devido a sua baixa espessura, ou análise por XPS devido a pequena área do eletrodo quando comparado com o *spotsize* mínimo do equipamento ( $50 \mu m$  de raio). Além disso, quando o tubo foi removido, parte do material abaixo dele também foi retirado, deixando uma espécie de *fingerprint* deste eletrodo. Esse foi um problema recorrente nesta plataforma, que impediu a caracterização do filme antes e depois do tratamento por diversas técnicas disponíveis, inclusive em técnicas de alta precisão espacial como KPFM. Foi realizada a análise da topografia dos dispositivos tratados por AFM onde o efeito da retirada do tubo é facilmente visualizado (Figura 45).



**Figura 45:** AFM do filme sobre o *finger* após a remoção do tubo.

O degrau formado possuía aprox. 15 nm de altura, e rugosidade duas vezes menor, portanto, conclui-se que todo o filme presente embaixo do tubo foi removido e apenas conseguimos visualizar o substrato.

A integração a esta plataforma de junção vertical, auxiliou a evitar o problema de perda de contato elétrico após o tratamento, permitindo a caracterização do material resultante. O transporte elétrico neste material poderia ser ainda estudado por meio de uma caracterização em diferentes faixas de temperatura, permitindo também uma análise de possíveis tipos de transporte termo ativados. Apesar das dificuldades adicionais na caracterização química e estrutural do filme resultante, esta plataforma abre novos caminhos para a exploração deste tratamento.

## 6 CONCLUSÃO

O tratamento dos filmes de ZIF-8 por LAO não foram suficientes para gerar uma modificação perceptível do material pelas técnicas disponíveis. Já o tratamento realizado com o laser verde não pôde ser completamente explorado, devido ao fato de utilizarmos um laser acoplado ao espectrômetro Raman e, portanto, limitado aos filtros de potência presentes neste equipamento. A alternativa mais viável, entre as testadas, para a formação de filmes finos de ZnO derivado de ZIF-8 foi o tratamento térmico *in situ*, realizado em dispositivos fabricados por fotolitografia em duas plataformas diferentes, planar e vertical.

Nos dispositivos planares, foi possível observar por espectroscopia Raman a presença de ZnO após o tratamento e as mudanças na topografia foram observadas por AFM. Porém, o surgimento das rupturas no filme, geradas pela perda de material que ocorre com a formação de compostos voláteis, impediu a caracterização elétrica do material tratado. A realização de diversos ciclos de deposição e tratamento subsequente não foram suficientes para contornar este problema e criar caminhos condutivos entre os eletrodos.

O ZIF-8 foi integrado a uma plataforma de heterojunção vertical, com eletrodos de ouro fazendo contato sob e sobre o filme, com os eletrodos *finger* e tubo, respectivamente. Para a realização deste processo, as condições de síntese do ZIF-8 foram adaptadas para que o filme depositado tivesse uma espessura de até 50 nm, permitindo o correto enrolamento da nanomenbrana. Esta plataforma possibilitou a realização do tratamento do filme, por meio da aplicação de um potencial de 5 V por 5 min na JV, e a sua caracterização elétrica subsequente. O tratamento resultou em um aumento de mais de cinco ordens de grandeza na corrente máxima alcançada pelo dispositivo em curvas  $I$  vs  $V$  de 0 a  $\pm 2V$ , realizadas em baixa umidade. O tamanho reduzido da estrutura e a baixa espessura dos filmes ao final do processo dificultaram a caracterização química do material, portanto são necessários ajustes no processo de fabricação do dispositivo para que seja alcançada uma condição que permita tanto a caracterização elétrica quanto a química em uma mesma plataforma.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, S. et al. Metal–Organic Framework Thin Film-Based Dye Sensitized Solar Cells with Enhanced Photocurrent. **Materials**, v. 11, n. 10, p. 1868, 1 out. 2018.

ALBANO, L. G. S. et al. Ambipolar Resistive Switching in an Ultrathin Surface-Supported Metal–Organic Framework Vertical Heterojunction. **Nano Letters**, v. 20, n. 2, p. 1080–1088, 12 fev. 2020.

ALBANO, L. G. S. et al. Room-Temperature Negative Differential Resistance in Surface-Supported Metal-Organic Framework Vertical Heterojunctions. **Small**, v. 17, n. 35, p. 2101475, set. 2021.

ALI, M. et al. Recent advancements in MOF-based catalysts for applications in electrochemical and photoelectrochemical water splitting: A review. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 2, p. 1190–1226, fev. 2021.

ANDRÉS, M. A. et al. Methanol and Humidity Capacitive Sensors Based on Thin Films of MOF Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 3, p. 4155–4162, 22 jan. 2020.

AWAN, F. et al. Cellulose Nanocrystal–ZnO Nanohybrids for Controlling Photocatalytic Activity and UV Protection in Cosmetic Formulation. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 12403–12411, 31 out. 2018.

BOROWICZ, P. et al. Deep-ultraviolet Raman investigation of silicon oxide: thin film on silicon substrate versus bulk material. **Nanosci. Nanotechnol.**, p. 8, 2012.

BORYSIEWICZ, M. A. ZnO as a Functional Material, a Review. **Crystals**, v. 9, n. 10, p. 505, 28 set. 2019.

CAO, X.-M.; HAN, Z.-B. Hollow core–shell ZnO@ZIF-8 on carbon cloth for flexible supercapacitors with ultrahigh areal capacitance. **Chemical Communications**, v. 55, n. 12, p. 1746–1749, 2019.

CRIVELLO, C. et al. Advanced technologies for the fabrication of MOF thin films. **Materials Horizons**, v. 8, n. 1, p. 168–178, 2021.

CUI, J. et al. ZnO nano-cages derived from ZIF-8 with enhanced anti mycobacterium-tuberculosis activities. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 766, p. 619–625, out. 2018.

CUI, K. et al. Well-Defined Metal Nanoparticles@Covalent Organic Framework Yolk–Shell Nanocages by ZIF-8 Template as Catalytic Nanoreactors. p. 8, 2019.

DEHZANGI, A. et al. Impact of Parameter Variation in Fabrication of Nanostructure by Atomic Force Microscopy Nanolithography. **PLoS ONE**, v. 8, n. 6, p. e65409, 11 jun. 2013.

FANG, T.-H. Mechanisms of nanooxidation of Si(100) from atomic force microscopy. **Microelectronics Journal**, v. 35, n. 9, p. 701–707, set. 2004.

FU, Y. Q. et al. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 606–619, 7 jan. 2010.

FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 30 ago. 2013.

GAO, J. 2D ZIF-derived ZnO nanosheets—an example for improving semiconductor metal oxide detector performance in gas chromatography through material design strategy. p. 6, 2020.

GAO, Y. et al. Luminescent mixed-crystal Ln-MOF thin film for the recognition and detection of pharmaceuticals. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 931–935, mar. 2018.

GOETJEN, T. A. et al. Metal–organic framework (MOF) materials as polymerization catalysts: a review and recent advances. **Chemical Communications**, v. 56, n. 72, p. 10409–10418, 2020.

GONG, X.; WANG, Y.; KUANG, T. ZIF-8-Based Membranes for Carbon Dioxide Capture and Separation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 12, p. 11204–11214, 4 dez. 2017.

GU, Z.-G.; ZHANG, J. Epitaxial growth and applications of oriented metal–organic framework thin films. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 378, p. 513–532, jan. 2019.

HOWARTH, A. J. et al. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 1, p. 26–39, 10 jan. 2017.

HU, Y. et al. ZIF-8 derived porous ZnO with grain boundaries for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 23, n. 6, p. 133, jun. 2021.

JIANG, H. et al. Nanoscale Laser Metallurgy and Patterning in Air Using MOFs. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 13, p. 5481–5489, 3 abr. 2019.

JOULE, J. XXXVIII. On the heat evolved by metallic conductors of electricity, and in the cells of a battery during electrolysis. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 19, n. 124, p. 260–277, 1841.

KANNATEY-ASIBU, E. **Principles of Laser Materials Processing**. 1. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

KHANDELWAL, G.; MARIA JOSEPH RAJ, N. P.; KIM, S. Zeolitic Imidazole Framework: Metal–Organic Framework Subfamily Members for Triboelectric Nanogenerators. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 12, p. 1910162, mar. 2020.

KRISHTAB, M. et al. Vapor-deposited zeolitic imidazolate frameworks as gap-filling ultra-low-k dielectrics. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 3729, dez. 2019.

KUMAR, S.; ASWAL, D. K. (EDS.). **Recent Advances in Thin Films**. Singapore: Springer Singapore, 2020.

KUMARI, G. et al. Temperature Induced Structural Transformations and Gas Adsorption in the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8: A Raman Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 43, p. 11006–11012, 31 out. 2013.

KUNTI, G. et al. Joule heating-induced particle manipulation on a microfluidic chip. **Biomicrofluidics**, v. 13, n. 1, p. 014113, jan. 2019.

LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276–279, nov. 1999.

LI, Y. et al. MOF-Derived Metal Oxide Composites for Advanced Electrochemical Energy Storage. **Small**, v. 14, n. 25, p. 1704435, jun. 2018.

LIM, D.-W.; SADAKEYO, M.; KITAGAWA, H. Proton transfer in hydrogen-bonded degenerate systems of water and ammonia in metal–organic frameworks. **Chemical Science**, v. 10, n. 1, p. 16–33, 2019.

MAIMAN, T. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960.

MARAGLIANO, C. et al. Quantifying charge carrier concentration in ZnO thin films by Scanning Kelvin Probe Microscopy. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 4203, maio 2015.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2009.

OSTERRIETH, J. W. M.; FAIREN-JIMENEZ, D. Metal–Organic Framework Composites for Theragnostics and Drug Delivery Applications. **Biotechnology Journal**, v. 16, n. 2, p. 2000005, fev. 2021.

PARK, K. S. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186–10191, 5 jul. 2006.

PAYRA, S. et al. Probing the photo- and electro-catalytic degradation mechanism of methylene blue dye over ZIF-derived ZnO. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, p. 377–388, jul. 2019.

PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, n. 11, p. 1276–1290, 2007.

QIAN, Y. et al. Web-Like Interconnected Carbon Networks from NaCl-Assisted Pyrolysis of ZIF-8 for Highly Efficient Oxygen Reduction Catalysis. **Small**, v. 14, n. 16, p. 1704169, abr. 2018.

RANI, L. et al. A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 36, p. 44771–44796, dez. 2020.

RIVERA-TORRENTE, M. et al. Spectroscopy, microscopy, diffraction and scattering of archetypal MOFs: formation, metal sites in catalysis and thin films. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 18, p. 6694–6732, 2020.

RUSSO, V. et al. Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 7, p. 073508, 21 fev. 2014.

SCHAAF, P. (ED.). **Laser Processing of Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. v. 139

SCHMIDT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO – nanostructures, defects, and devices. **Materials Today**, v. 10, n. 5, p. 40–48, maio 2007.

SHARANYAKANTH, P. S.; RADHAKRISHNAN, M. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) and its application in food packaging: A critical review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 104, p. 102–116, out. 2020.

SINGH, M.; KAUR, N.; COMINI, E. The role of self-assembled monolayers in electronic devices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 12, p. 3938–3955, 2020.

THEERTHAGIRI, J. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. p. 28, 2019.

THEOGENE, B. et al. 3-D finite element calculation of electric field enhancement for nanostructures fabrication mechanism on silicon surface with AFM tip induced local anodic oxidation. **Integrated Ferroelectrics**, v. 190, n. 1, p. 129–141, 13 jun. 2018.

TIAN, F. et al. Surface and Stability Characterization of a Nanoporous ZIF-8 Thin Film. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 26, p. 14449–14456, 3 jul. 2014.

TIAN, M. et al. Ultrathin MOF nanosheet assembled highly oriented microporous membrane as an interlayer for lithium-sulfur batteries. **Energy Storage Materials**, v. 21, p. 14–21, set. 2019.

TRINO, L. D. et al. ZIF-8 Metal–Organic Framework Electrochemical Biosensor for the Detection of Protein–Protein Interaction. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 4, p. 1293–1306, 23 fev. 2021.

TROYANO, J. et al. Colloidal metal–organic framework particles: the pioneering case of ZIF-8. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 23, p. 5534–5546, 2019.

VALADEZ SÁNCHEZ, E. P. et al. ZIF-8 SURMOF Membranes Synthesized by Au-Assisted Liquid Phase Epitaxy for Application in Gas Separation. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 88, n. 11, p. 1798–1805, nov. 2016.

VELLO, T. P. et al. Deterministic control of surface mounted metal–organic framework growth orientation on metallic and insulating surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 10, p. 5839–5846, 2020.

VYAS, S. A Short Review on Properties and Applications of Zinc Oxide Based Thin Films and Devices: ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 64, n. 2, p. 202–218, 1 abr. 2020.

WAKAOKA, T. et al. Confined synthesis of CdSe quantum dots in the pores of metal–organic frameworks. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, n. 35, p. 7173–7175, 2014.



WANG, B. et al. Field-Effect Transistor Based on an in Situ Grown Metal–Organic Framework Film as a Liquid-Gated Sensing Device. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 39, p. 35935–35940, 2 out. 2019a.

WANG, Y. et al. Structural architecture of wearable materials based on tri-component elastic-conductive composite yarn: toward a Joule heating application. **Textile Research Journal**, v. 89, n. 16, p. 3303–3311, ago. 2019b.

WELLS, A. F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part 1. **Acta Crystallographica**, v. 7, n. 8, p. 535–544, 20 set. 1954.

WU, S. et al. A review of performance optimization of MOF-derived metal oxide as electrode materials for supercapacitors. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 2, p. 697–716, fev. 2019.

XIA, Y. et al. Well-connected ZnO nanoparticle network fabricated by in-situ annealing of ZIF-8 for enhanced sensitivity in gas sensing application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 344, p. 130180, out. 2021.

YAGHI, O. M. Reticular Chemistry—Construction, Properties, and Precision Reactions of Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 48, p. 15507–15509, 7 dez. 2016.

YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. p. 2, 1995.

YUN, J. et al. Joule-Heated and Suspended Silicon Nanowire Based Sensor for Low-Power and Stable Hydrogen Detection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 45, p. 42349–42357, 13 nov. 2019.

ZHANG, X. et al. A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 20, p. 7406–7427, 2020.

ZHANG, Y.; CHANG, C.-H. Metal–Organic Framework Thin Films: Fabrication, Modification, and Patterning. **Processes**, v. 8, n. 3, p. 377, 24 mar. 2020.

ZHANG, Y.; JIA, Y.; HOU, L. Synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 on polyester fiber for PM<sub>2.5</sub> removal. **RSC Advances**, v. 8, n. 55, p. 31471–31477, 2018.