

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CARLOS VINICIUS SANTOS BATISTA

MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA INTERFACE
DE MATERIAIS ORGÂNICOS COM METAIS E
ÓXIDOS METÁLICOS

SOROCABA

2021

CARLOS VINICIUS SANTOS BATISTA

MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA INTERFACE
DE MATERIAIS ORGÂNICOS COM METAIS E
ÓXIDOS METÁLICOS

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon

SOROCABA

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

B333m

Batista, Carlos Vinicius Santos

MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA
INTERFACE DE MATERIAIS ORGÂNICOS COM METAIS E
ÓXIDOS METÁLICOS / Carlos Vinicius Santos Batista. -- Sorocaba,
2021

82 f.

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

Orientador: Carlos César Bof Bufon

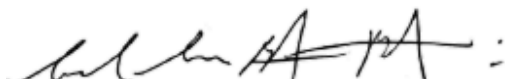
1. KPFM. 2. Potencial de superfície. 3. Interfaces híbridas. 4.
Dispositivos. I. Título.

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 CARLOS VINICIUS SANTOS BATISTA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 07 dias do mês de abril do ano de 2021, às 11:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE Mestrado de CARLOS VINICIUS SANTOS BATISTA, intitulada **MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA INTERFACE DE MATERIAIS ORGÂNICOS COM METAIS E ISOLANTES**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Prof. Dr. MARCO CREMONA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / PUC - RJ, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ (Participação Virtual) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o 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

Agradecimentos

Os experimentos desta dissertação de mestrado foram realizados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), que integra o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas/SP (Brasil), entre os anos de 2019 e 2021. Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon por confiar a mim este projeto e também pela orientação realizada durante todo processo de desenvolvimento deste trabalho de mestrado. Agradeço aos demais membros da divisão de micro e nanofabricação do LNNano/CNPEM pela contribuição direta ou indireta com o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço em especial ao Dr. Leandro Mercês, ao Dr. Carlos Aberto Rodrigues Costa, ao Davi Henrique Starnini de Camargo e ao Ricardo Magno Lopes da Silva pelas discussões, suporte e todo o aprendizado trocado. Ao POSMAT/UNESP e ao LNNano/CNPEM pelas infraestruturas disponibilizadas. Agradeço ainda às agências de fomento pela contribuição para que o projeto fosse realizado: FAPESP (processos 19/10188-3, 18/18136-0 e 14/25979-2), CNPq e Sibratec NANO.

Resumo

Um obstáculo para o desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos baseados em materiais orgânicos está relacionado à complexidade da interface formada entre esses materiais e substratos de diferentes naturezas. Dispositivos eletrônicos baseados em moléculas π -conjugadas têm sido alvo de vários esforços de pesquisa na última década. Dentre elas, uma classe de moléculas que se destaca é a ftalocianina (Pc) por conta da capacidade de se controlar suas propriedades. Na nanoescala, as interfaces orgânica/inorgânica de sistemas baseados em moléculas π -conjugadas surgem como seus componentes mais fundamentais. Eles são responsáveis por várias funções, propriedades ou problemas – intencionalmente arquitetados ou previamente evitados. Aqui, a microscopia de força atômica foi combinada a microscopia de potencial de superfície para investigar o potencial eletrostático na superfície das interfaces metal/orgânico e óxido/orgânico, ou seja, filmes finos e ultrafinos de ftalocianina de cobre (CuPc) crescidos em diferentes eletrodos metálicos (Au, Ni, Ag, Cr e Ti). Como resultado a orientação molecular foi estimada, a função trabalho dos filmes de CuPc, seus dipolos de interface e a região de carga espacial formada em cada uma das interfaces foram quantificadas. Os dados de KPFM serviram como base para o desenvolvimento de retificadores baseados em filmes orgânicos ultrafinos. Essas heteroestruturas foram avaliadas em termos de medidas elétricas de corrente-tensão como função da frequência. Considerando que os filmes ultrafinos de CuPc são nanomateriais modelo empregados em vários estudos de ponta, nossas descobertas experimentais fornecem um roteiro consistente para o desenvolvimento de novos dispositivos funcionais orgânico/inorgânico.

Palavras chave: KPFM, Potencial de superfície, Interfaces híbridas, Dispositivos.

Abstract

An obstacle for the development and improvement of devices based on organic materials is related to the complexity of the interface formed between such materials and substrates of different natures. Electronic devices based on π -conjugated molecules have been on the focus of several research efforts in the last decade. Among them, a class of molecules that stands out is phthalocyanine (Pc), due to the ability to control its properties. At nanoscale, the hybrid organic/inorganic interfaces of systems based on π -conjugated molecules rise up as their most fundamental components. They are responsible for various functions, properties or issues – previously architected or advertently avoided. Here we combine atomic force microscopy and Kelvin-probe force microscopy to investigate the surface potential of hybrid metal/organic and metal-oxide/organic interfaces – i.e., a-few-nanometer-thick copper phthalocyanine (CuPc) films grown on different metal electrodes (Au, Ni, Ag, Cr, and Ti). As result, we estimate the molecular orientation, quantify the thin- and ultrathin-CuPc-film's work function, their substrate-dependent interface dipoles, and their space-charge regions. The KPFM results served as basis to choice electrodes for the development of organic-thin-films rectifiers. Considering that CuPc ultrathin films are model nanomaterials employed in several state-of-the-art studies, our experimental findings provide a consistent roadmap for further developments on hybrid organic/inorganic functional devices.

Keywords: Kelvin-probe force microscopy, Surface potential, Hybrid Interface, Device

Lista de ilustrações

- Figura 1:** (a) Ilustração da ligação dupla ($\sigma + \pi$) na molécula de etileno, onde o C se encontra com hibridização sp^2 , resultando na formação do orbital π . (b) Representação das duas estruturas da molécula de benzeno, que contribuem com a ressonância, resultando na delocalização do elétron sobre todo o sistema π -conjugado. 5
- Figura 2:** Representação das moléculas (a) H_2Pc , (b) $CuPc$ e (c) $F_{16}CuPc$. Os átomos de carbono são representados pela coloração cinza, o nitrogênio pelo azul, o hidrogênio pelo branco, o cobre pelo marrom e flúor pelo azul claro..... 7
- Figura 3:** Demonstração da orientação das moléculas no processo de crescimento de filmes finos orgânicos (lado esquerdo) e a variação da função trabalho (Φ) com o aumento da espessura (lado direito). Moléculas que se crescem (a) paralelas, (b) anguladas ou (c) perpendiculares ao substrato variam a função trabalho até a formação da primeira camada (1ML), nesses processos de crescimento não há variação da orientação nem de Φ para maiores espessuras. As representações (d-e) demonstram processos de crescimento intermediários, com a formação da primeira camada paralela, seguida por mudança de orientação (para perpendicular) e de Φ . Figura adaptada de (IVANČO, 2012). 9
- Figura 4:** Variação da barreira de injeção de elétrons (Φ_{Be}) em filmes orgânicos para substratos de diferentes funções trabalho (Φ_S). Para valores onde $\Phi_{crit-n} < \Phi_S < \Phi_{crit-p}$, tem-se o comportamento de Schottky-Mott ($S = 1$) e quando $\Phi_S < \Phi_{crit-n}$ ou $\Phi_S > \Phi_{crit-p}$ há um regime de pinning ($S = 0$). Na parte inferior da figura estão representadas as variações do alinhamento dos níveis de energéticos nos diferentes regimes. Do lado esquerdo de cada representação está a energia de vácuo e Φ_S , e do lado direito a energia de vácuo, o LUMO e o HOMO do filme orgânico. Figura adaptada de (GOIRI et al., 2016). 11
- Figura 5:** (a) Dipolo de superfície de um metal sem a adsorção de moléculas. Após a adsorção, esse dipolo se altera devido as contribuições do (b) efeito push-back, da (c) transferência de carga e do (d) momento de dipolo da molécula. Figura adaptada de (GOIRI et al., 2016). 12
- Figura 6:** (a) Arquitetura desenvolvida para o contato entre o eletrodo e o filme orgânico. (b) Na máscara final projetada, há três trilhas para cada eletrodo. Os metais escolhidos estão descritos na parte superior do painel (b) e representados com suas respectivas cores. Na arquitetura existe ainda um pad de contato de ouro e um total de 450 faixas de $CuPc$ 13

Figura 7: Perfil da parede do fotorresiste (vermelho) sobre um substrato (cinza) para os processos de exposição no modo direto e reverso, antes e após o processo de deposição do material de interesse (amarelo).....	15
Figura 8: Etapas do processo de litografia: (a) evaporação do fotorresiste, (b) exposição do padrão desejado à radiação ultravioleta, (c) promoção de ligações cruzadas (crosslink) através de aquecimento, (d) exposição de toda a superfície da amostra à radiação ultravioleta, sensibilizando as regiões sem crosslink, (e) remoção da região sensibilizada, a fim de (f) abrir as regiões de interesse para a etapa de deposição.	16
Figura 9: A câmara de PVD é ligada a um bomba de vácuo, e conta com: um suporte para amostras com rotação contínua; uma microbalança de quartzo; um shutter, cadinhos onde se encontram os materiais a se depositar. Na câmara de evaporação/sublimação dos (a) eletrodos, há um feixe de elétrons que é incidido nos alvos, enquanto que na câmara de sublimação do (b) material orgânico há uma barquinha metálica que funciona como um filamento resistivo.	17
Figura 10: Representação do processo de aquisição da topografia pela microscopia de força atômica, com o laser do equipamento sendo refletido na superfície de um cantilever e em direção a um fotodetector de quatro quadrantes. A linha pontilhada representa a varredura da amostra. .	20
Figura 11: Representação da interação da ponteira com a superfície da amostra e os respectivos alinhamentos dos níveis energéticos. Sistemas onde a ponteira se encontra (a.1) distante e (a.2) próxima a superfície. (b) representação do setup para adquirir os dados de potencial de superfície.	22
Figura 12: Microscopia óptica dos dispositivos com (a) 16 nm de CuPc sobre as trilhas de Ni, Cr e Ti. Em detalhe, está demonstrada (b) a sobreposição do filme orgânico (tracejado em branco) com a trilha de Cr. A escala de ambas imagens se encontra em vermelho no canto inferior direito.	25
Figura 13: Microscopia de força atômica das interfaces (a) Au/CuPc, (b) Ag*/CuPc, (c) Ni/CuPc, (d) Cr*/CuPc e (e) Ti*/CuPc dos filmes de 1 e 2 nm.	29
Figura 14: Função trabalho obtida pela técnica de KPFM dos filmes de 1 nm de CuPc sobre os eletrodos de: (a) Au, (b) Ag*, (c) Ni, (d) Cr* e (e) Ti*.....	30
Figura 15: Mapeamento da função trabalho obtido pela técnica de KPFM dos filmes de (a) 1,6 nm, (b) 3,8 nm, (c) 7,1 nm, (d) 14,0 nm e (e) 28,3 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Au.	31

Figura 16: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Au. A legenda à direita mostra as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.	32
Figura 17: Mapeamento da função trabalho, obtido pela técnica de KPFM, dos filmes de (a) 3,3 nm, (b) 7,5 nm, (c) 15,2 nm, (d) 18,7 nm e (e) 29,8 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Ag*.	33
Figura 18: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Ag*. As legendas à direita mostram as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.	35
Figura 19: Mapeamento da função trabalho, obtido pela técnica de KPFM, dos filmes de (a) 2,2 nm, (b) 4,3 nm, (c) 6,8 nm, (d) 13,9 nm e (e) 26,4 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Ni.	36
Figura 20: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Ni. As legendas à direita mostram as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.	37
Figura 21: Mapeamento da função trabalho obtida pela técnica de KPFM dos filmes de (a) 2,4 nm, (b) 4,0 nm, (c) 6,6 nm, (d) 12,4 nm e (e) 25,0 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Cr*.	38
Figura 22: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Cr*. As legendas à direita mostram as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.	39
Figura 23: Mapeamento da função trabalho obtida pela técnica de KPFM dos filmes dos filmes de (a) 3,0 nm, (b) 4,3 nm, (c) 6,6 nm, (d) 12,7 nm e (e) 26,0 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Ti*.	40
Figura 24: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Ti*. As legendas à direita mostram as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.	41
Figura 25: Função trabalho dos filmes finos orgânicos em função da espessura para as diferentes interfaces. A representação do diagrama de bandas demonstra o alinhamento da energia de vácuo.	42
Figura 26: Energia de vácuo do filme de CuPc em função da espessura. Cada cor representa a variação sobre um mesmo eletrodo. A primeira linha tracejada cinza representa a interface,	

enquanto a segunda linha cinza representa o dipolo de interface formado em 1 nm. O valor de cada dipolo está mostrado na imagem. Do lado direito está a representação do diagrama de bandas após o alinhamento dos níveis de energia.....	44
Figura 27: Valores calculados de densidade de estados efetivos no HOMO em função da espessura para o intervalo de 10^{17-21} cm ⁻³ de densidade de buracos, nas interfaces Ti*/CuPc, Au/CuPc, Cr*CuPc, Ag*/CuPc e Ni/CuPc. Figura adaptada de (BATISTA et al., 2021).....	45
Figura 28: Processo de fabricação de dispositivos baseados em nanomembrana enrolada: (a) padronização da mesa e deposição do eletrodo inferior (M = Ni, Cr* e Ti*); (b) deposição da camada de sacrifício (Ge), seguido de sua oxidação (GeO _x); (c) deposição do filme de Au e da bicamada tensionada (Ti/Cr); (d) deposição dos contatos do tubo; (e) deposição do material orgânico; (f) remoção seletiva da camada tensionada; (g) dispositivo final.	48
Figura 29: Representação do setup utilizado para a realização das medidas de (a) I-V e de (b) resposta em frequência. Em ambos sistemas, o estímulo elétrico foi aplicado no eletrodo superior.	49
Figura 30: (a) Curva de J-E das heteroestruturas M/CuPc/Au (M = Ni, Cr* e Ti*) normalizadas em $E = 1,0$ MV/cm sob bias direto. As áreas de injeção estimadas para cada interface estão mostradas nas respectivas curvas. (b) Curva de I-V dos dispositivos, com o comportamento da densidade de estados efetivos sob bias direto e bias reverso mostrados como inset. Figura adaptada de (BATISTA et al., 2021)	50
Figura 31: Razão de retificação das heteroestruturas M/CuPc/Au em 0,2 e 1,0 V. Figura adaptada de (BATISTA et al., 2021)	52
Figura 32: Curvas de output das heteroestruturas M/CuPc/Au (M = Ni, Ti* e Cr*). V_{output} e V_{input} são dados em unidades arbitrárias. À direita estão representadas as frequências analisadas. As linhas horizontais tracejadas estão relacionadas a $V_{output} = zero$. Figura adaptada de (BATISTA et al., 2021).....	53
Figura 33: Relação entre a razão de retificação e a frequência de corte de HWR orgânicos. Figura adaptada de (BATISTA et al., 2021).....	55

Lista de abreviaturas e siglas

<i>AFM</i>	<i>Atomic force microscopy</i>
<i>CPD</i>	<i>Contact potential difference</i>
<i>CuPc</i>	<i>Copper phthalocyanine</i>
<i>FWHM</i>	<i>Full width at half maximum</i>
<i>HOMO</i>	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
<i>HWR</i>	<i>Half wave rectifiers</i>
<i>ICT</i>	<i>Integer charge transfer</i>
<i>KPFM</i>	<i>Kelvin probe force microscopy</i>
<i>LUMO</i>	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>L</i>	<i>Lying</i>
<i>M</i>	<i>Metal</i>
<i>M*</i>	<i>Metal oxide</i>
<i>ML</i>	<i>Molecular layer</i>
<i>OFET</i>	<i>Organic field effect transistor</i>
<i>OLED</i>	<i>Organic light emitting diode</i>
<i>OSC</i>	<i>Organic solar cell</i>
<i>PVD</i>	<i>Physical vapor deposition</i>
<i>STM</i>	<i>Scanning tunneling microscopy</i>
<i>U</i>	<i>Upright</i>
Δ	<i>Interface dipole</i>
Φ	<i>Work function</i>

Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de ilustrações	viii
Lista de abreviaturas e siglas	xii
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Fundamentação Teórica	4
2.1 Semicondutores orgânicos	4
2.2.1 Ftalocianina de cobre	6
2.2 Crescimento de filmes finos	8
2.3 Alinhamento dos níveis energéticos	10
Capítulo 3: Preparação das amostras	13
3.1 Prototipagem da máscara	13
3.2 Litografia	14
Capítulo 4: Caracterização	19
4.1 Microscopia de força atômica	19
4.2 Microscopia de potencial de superfície	21
Capítulo 5: Resultados	25
5.1 Interface orgânico/inorgânico	25
5.2 Aplicação	46
5.2.1 Nanomembrana autoenrolada.....	46
5.2.2 Medidas de corrente elétrica	48
5.2.2 Desempenho	49
Conclusões	56
Trabalhos futuros	57

Referências	58
Anexo I: Microscopia óptica	65
Anexo II: Potencial de superfície	67
Anexo III: Tratamento das imagens de KPFM	68

Capítulo 1: Introdução

A procura pelo desenvolvimento de dispositivos baseados em filmes finos de semicondutores orgânicos tem se intensificado recentemente devido à potencial aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como os diodos emissores de luz orgânicos (OLED, do inglês *organic light emitting diode*) (BERNER et al., 2005; FORREST, 1997; HUNG; CHEN, 2002; UOYAMA et al., 2012), as células solares orgânicas (OSC, do inglês *organic solar cell*) (PEUMANS; YAKIMOV; FORREST, 2003; SHAHEEN; GINLEY; JABBOUR, 2005), e os transistores de efeito de campo orgânicos (OFET, do inglês *organic field effect transistor*) (DIMITRAKOPOULOS; MALENFANT, 2002; DIMITRAKOPOULOS; MASCARO, 2001; GUO; YU; LIU, 2010; WEN et al., 2011), entre outros. A utilização de materiais orgânicos em dispositivos traz diversas vantagens, como o desenvolvimento de dispositivos com elevado grau de sofisticação (MERCES; DE OLIVEIRA; BOF BUFON, 2018; NAWAZ et al., 2020), a capacidade de fabricação de dispositivos flexíveis (LIPOMI; BAO, 2017; ZANG et al., 2015), possuindo baixo custo de produção (FORREST, 2004; KLINE et al., 2011) com relação aos componentes eletrônicos inorgânicos tradicionais.

O avanço tecnológico proporcionou o desenvolvimento de dispositivos cada vez menores, chegando à escala nanométrica, fazendo com que a interface passe a ter um papel importante no seu desempenho. Dessa forma é necessário compreender como a variação da função trabalho do substrato (OEHZELT et al., 2015), a orientação molecular (HOFMANN et al., 2017; MASTORRENT; ROVIRA, 2011) e a transferência de carga nessa interface (FAHLMAN et al., 2019; MONTI, 2012) influenciam na resposta dos dispositivos (LIU; XU; NOH, 2015; SILES et al., 2016; THALLURI et al., 2012). Uma vez compreendendo esses fenômenos, torna-se possível o desenvolvimento de novos dispositivos com um controle preciso de suas propriedades (HENDSBEE et al., 2015). Por conta disso, diferentes estudos vêm sendo realizados para avaliar as interfaces metal/orgânico (BRAUN; SALANECK; FAHLMAN, 2009; GOIRI et al., 2016), óxido/orgânico (GREINER et al., 2012a) e orgânico/orgânico (BRAUN; SALANECK; FAHLMAN, 2009). Alguns estudos ainda avaliam o papel da temperatura do substrato no controle

da orientação molecular (JONES et al., 2016) e a função da atmosfera (HASSAN; GOULD, 1989; LIN; YAN, 2012) nas propriedades dos filmes.

Existem diferentes técnicas que permitem avaliar propriedades estruturais e eletrônicas de filmes finos. Técnicas como a microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) e microscopia de potencial de superfície (KPFM, do inglês *Kelvin probe force microscopy*) possuem elevada resolução espacial e aparecem como uma alternativa para o estudo de interfaces híbridas (FATAYER et al., 2018). Quando analisadas de maneira simultânea permitem avaliar a topografia e seu potencial eletrostático (CRAMER et al., 2016; FUCHS et al., 2016; SADEWASSER; GLATZEL, 2018; SCHULER et al., 2014), proporcionando uma compreensão da distribuição de cargas (MARAGLIANO et al., 2015; SPADAFORA et al., 2010) e da evolução dos níveis energéticos, como a função trabalho (Φ), em função da espessura do filme orgânico (BAGHGAR; BARNES, 2015; SILES et al., 2018). Desta forma, avaliar os níveis de energia de filmes ultrafinos (< 10 nm) permite extrair parâmetros como a barreira de injeção de elétrons ou buracos, o sentido da transferência de cargas e a intensidade do dipolo de interface (BRAUN; SALANECK; FAHLMAN, 2009; GOIRI et al., 2016; LEY et al., 2013).

Nesse trabalho, as técnicas de AFM e KPFM combinadas foram utilizadas para investigar o potencial de superfície de filmes finos e ultrafinos de ftalocianina de cobre (CuPc). Foram depositados filmes com espessura nominal variando de 1 a 32 nm. A CuPc apresenta comportamento semicondutor, na literatura possuem estudos do seu comportamento como material ativo em diferentes tipos de dispositivos, como: transistores (NAWAZ et al., 2020; TORIKAI et al., 2018), diodos (SERGI LOPES et al., 2020) e capacitores (SILVA; MERCES; BUFON, 2020). Passando pelo desenvolvimento de máscaras de litografia óptica, foram produzidas heteroestruturas metal/orgânico sobre um substrato de Si/SiO₂. Os filmes de CuPc foram depositados sobre cinco eletrodos diferentes (Au, Ag, Ni, Cr e Ti) pela técnica de deposição física por fase vapor (PVD, do inglês *physical vapor deposition*). O valor da Φ dos eletrodos e a evolução da Φ_{CuPc} em função das espessuras em cada interface foram avaliados, sendo suas implicações para o alinhamento dos níveis energéticos estudadas. Em complemento, a orientação das moléculas nas primeiras camadas, o dipolo de interface formado e a concentração de portadores de cargas em cada uma dessas heteroestruturas foram estimados. Como resultado, esses parâmetros serviram de

base para o desenvolvimento de interfaces funcionais visando à aplicação em dispositivos orgânicos.

A plataforma escolhida para a fabricação dos dispositivos foi a que emprega a tecnologia de nanomembrana autoenrolada. Nanomembranas são estruturas que apresentam espessuras nanométricas e dimensões laterais micrométricas. Sua construção é consolidada através da deposição sequencial de filmes finos sobre uma camada de sacrifício. Através da escolha dos materiais depositados, das taxas de deposição e do controle de suas espessuras, é possível criar e controlar a tensão entre as camadas dos filmes finos (BOF BUFON et al., 2010, 2011; CENDULA et al., 2009; MERCES, 2018). Uma vez que a camada de sacrifício é removida, a tensão entre camadas é liberada, promovendo a formação de padrões tridimensionais. Com a remoção seletiva da camada de sacrifício, a tensão elástica se relaxa ao longo dos filmes finos dando origem a um tubo, que proporciona um contato suave e robusto sobre a superfície do material orgânico. Diferentes dispositivos já foram fabricados seguindo esta metodologia, como por exemplo, transistores verticais (NAWAZ et al., 2020), transistores planares encapsulados (TORIKAI et al., 2018), capacitores (SILVA; MERCES; BUFON, 2020) e diodos (SERGI LOPES et al., 2020), entre outros. No presente trabalho, foram desenvolvidos retificadores orgânicos baseados na engenharia da interface do contato elétrico inferior das heterojunções.

Capítulo 2: Fundamentação Teórica

2.1 Semicondutores orgânicos

Propriedades eletrônicas de materiais orgânicos começaram a ser foco de estudos durante a década de 1950, após observações de condutividade elétrica, fluorescência e fotocondutividade (INOKUCHI, 1954; KOENIGSBERGER; SCHILLING, 1910; PAULI, 1913; POCHETTINO, 1906; STARK; STEUBING, 1908) em cristais moleculares. Mais tarde, em 1970, foi constatado que a possibilidade de dopar polímeros compostos por ligações simples e duplas alternadas poderia levar a uma elevada condutividade (CHIANG et al., 1977). Como consequência, houve uma crescente busca pelo desenvolvimento de filmes orgânicos, sejam esses constituídos por pequenas moléculas (HELFRICH; SCHNEIDER, 1966; TANG; VANSLYKE, 1987) ou por polímeros (BURROUGHES et al., 1990).

Materiais orgânicos são estruturas baseadas principalmente em carbono e hidrogênio, podendo haver ainda a presença de heteroátomos na sua composição, como nitrogênio, oxigênio, enxofre, entre outros. Os tipos de ligação que as moléculas formam influenciam nas propriedades eletrônicas que elas possuem. O carbono possui três tipos de hibridizações (sp^3 , sp^2 e sp), que correspondem às combinações entre o orbital s e os orbitais p . Estruturas onde o carbono se encontra com hibridização sp^3 contam apenas com ligações simples (σ), de modo que a densidade de probabilidade de encontrar o elétron se encontra no eixo das ligações. Estruturas de hibridização sp^2 (sp), além da ligação σ , contam também com uma (duas) ligação (ligações) π , em que os elétrons passam a ter uma densidade de probabilidade de estar fora eixo de ligação, conforme demonstrado na figura 1a. O preenchimento dos elétrons numa molécula ocorre a partir dos orbitais moleculares de menor energia para os de maior energia. Essa distribuição resulta nos seguintes orbitais de fronteira: orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) e orbital molecular de menor energia não ocupado (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*). A separação energética entre esses níveis eletrônicos define diversas propriedades que esses materiais apresentarão. Quando os orbitais de fronteira forem

compostos por ligações σ , o material apresentará uma elevada separação entre HOMO e LUMO (~ 8 eV), resultando em comportamento isolante (KÖHLER; BÄSSLER, 2015). Já no caso de ligações π , esse intervalo (*gap*) de energia é inferior a 3 eV, o que torna o material semiconductor em temperatura ambiente (KÖHLER; BÄSSLER, 2015). Estruturas formadas por ligações $\sigma - \pi$ conjugadas são excelentes candidatas a serem empregadas em dispositivos orgânicos, pois a ressonância formada entre as ligações σ e π (figura 1b) cria uma delocalização do elétron π por toda a molécula.

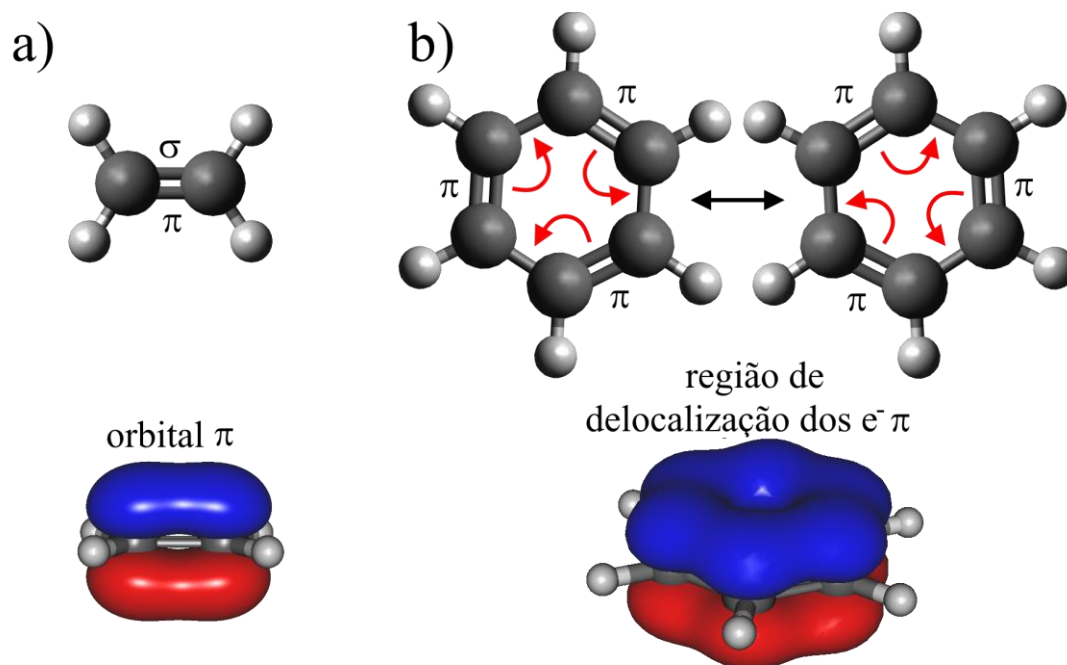


Figura 1: (a) Ilustração da ligação dupla ($\sigma + \pi$) na molécula de etileno, onde o C se encontra com hibridização sp^2 , resultando na formação do orbital π . (b) Representação das duas estruturas da molécula de benzeno, que contribuem com a ressonância, resultando na delocalização do elétron sobre todo o sistema π -conjugado.

Os semicondutores orgânicos podem ser divididos em duas grandes famílias: polímeros e moléculas. Polímeros são estruturas constituídas por unidades moleculares de repetição (*meros*) que através de um processo de polimerização formam ligações covalentes, se tornando macromoléculas. A conformação dessas cadeias poliméricas depende da configuração do *mero* e

das forças de interação intermoleculares, resultando em regiões com domínios ordenados ou amorfos. Já as moléculas, possuem composições pré-estabelecidas na sua síntese e que não polimerizam na formação do filme orgânico. Dependendo da estrutura molecular e das forças eletrostáticas intermoleculares, elas são capazes de formar filmes amorfos, policristalinos ou cristalinos.

2.2.1 Ftalocianina de cobre

Diferentes moléculas passaram a ser estudadas nas últimas décadas. Dentre elas, uma classe de moléculas que se destacou foi a das ftalocianinas (Pc), devido à alta facilidade em modular suas propriedades por meio de pequenas alterações morfológicas na molécula (figura 2). A substituição dos átomos de hidrogênio no interior da molécula por algum átomo metálico modifica os níveis energéticos (HOMO e LUMO) e, conseqüentemente, o *gap* de energia entre esses níveis. O estado de oxidação também é influenciado pela substituição por íons metálicos, fazendo com que algumas metaloftalocianinas (MPc) apresentem momentos magnéticos. A substituição dos átomos de hidrogênio nas extremidades da molécula por elementos com maior eletronegatividade, como por exemplo o flúor, tem a capacidade de deslocar os valores de HOMO e LUMO para maiores energias, modificando o comportamento de semicondutor tipo-p (CuPc) para semicondutor tipo-n (F₁₆CuPc) quando em contato com eletrodos tradicionais, como Au. Tais características, somadas ao fato de que as MPc apresentam fácil processabilidade e boa estabilidade química e térmica, as tornam excelentes candidatas para aplicações em optoeletrônica (RAWAT et al., 2015; XU et al., 2014) e spintrônica (ARDAVAN et al., 2007; BAIRAGI et al., 2015; BOGANI; WERNSDORFER, 2009; CERVETTI et al., 2016; GANG et al., 2012; RAMAN et al., 2013).

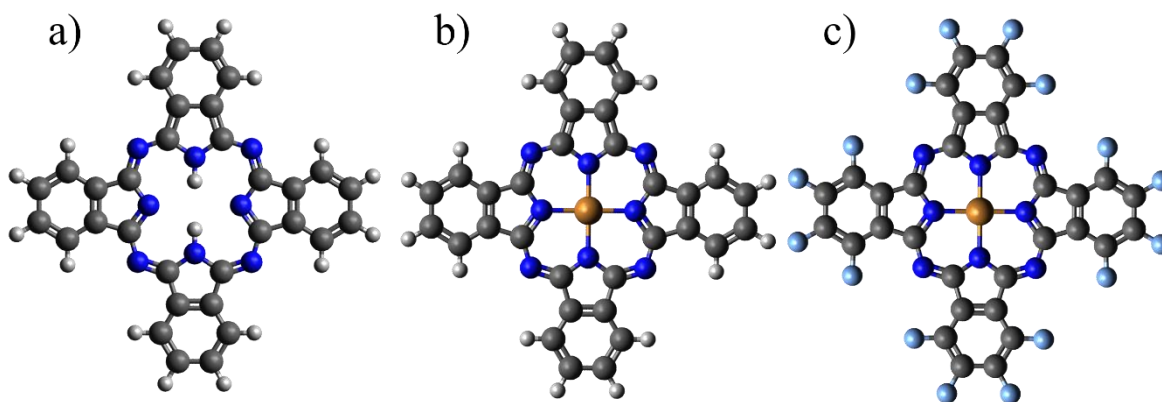


Figura 2: Representação das moléculas (a) H₂Pc, (b) CuPc e (c) F₁₆CuPc. Os átomos de carbono são representados pela coloração cinza, o nitrogênio pelo azul, o hidrogênio pelo branco, o cobre pelo marrom e flúor pelo azul claro.

A ftalocianina de cobre (CuPc) é uma molécula planar de simetria D_{4h} (EVANGELISTA et al., 2007; LIAO; SCHEINER, 2001), com orbitais HOMO e LUMO localizados principalmente sobre os átomos de carbono dos anéis de pirrol (EVANGELISTA et al., 2007; LIAO; SCHEINER, 2001). São relatadas na literatura duas estruturas cristalinas distintas, a fase α , encontrada em filmes finos depositados em vácuo (ZHIVKOV et al., 1998) e a temperatura ambiente (BERGER et al., 2000; GRZĄDZIEL; ŻAK; SZUBER, 2003; ZHIVKOV et al., 1998), e a fase β , que é mais estável em substratos aquecidos acima de 180°C (KOLESOV; BASOVA; IGUMENOV, 1997).

Para filmes finos, parâmetros como as forças de interação entre a molécula e o substrato, a taxa de deposição, a rugosidade e a temperatura do substrato interferem no ângulo formado entre a CuPc e o substrato (SZYBOWICZ et al., 2004). A modificação de suas orientações resulta na alteração das propriedades eletrônicas do filme formado. Filmes com as moléculas paralelamente orientadas com relação ao substrato, também denominadas “deitadas” (L, do inglês *lying*), fazem com que o valor de HOMO esteja em torno de -5,2 eV. Já quando as moléculas se orientam perpendicularmente ao substrato, também denominadas “em pé” (U, do inglês *upright*), são encontrados valores de HOMO próximos a -4,8 eV (CHEN et al., 2009).

2.2 Crescimento de filmes finos

Existem diferentes rotas de crescimento de filmes finos orgânicos. A mais comumente usada na fabricação de filmes de CuPc é a de PVD. É possível ajustar o livre caminho médio das moléculas entre a fonte e o substrato através do distanciamento entre eles e pelo controle da pressão na câmara de deposição. O ajuste do livre caminho médio faz com que as moléculas não mudem sua trajetória, levando a um filme de boa uniformidade. A morfologia do filme nas primeiras camadas e o processo de crescimento dependem principalmente da rugosidade, da geometria da molécula e das forças de interação entre as próprias moléculas e entre elas e o substrato. Em processos nos quais a interação da molécula com o substrato é maior do que aquela entre moléculas, o crescimento ocorre com moléculas paralelas à superfície, ou formando baixos ângulos com relação ao substrato, conforme mostram as figuras 3a-b. Em contraste, quando a interação entre moléculas supera a interação molécula-substrato, as moléculas ficam preferencialmente perpendiculares, figura 3c. Nos processos de crescimento intermediário, figuras 3d-e, a partir de certa espessura, a interação entre moléculas se torna predominante devido ao aumento da distância com o substrato.

Como as propriedades eletrônicas estão relacionadas com a orientação molecular, principalmente nas primeiras camadas, as orientações descritas acima proporcionam diferentes variações da função trabalho. Em filmes onde as moléculas permanecem paralelas a superfície, há uma variação energética entre a função trabalho do substrato (Φ_s) e a da primeira camada molecular (ML, do inglês *molecular layer*). Nesse sistema, para espessuras superiores a 1ª ML não há variações na função trabalho do filme orgânico (figura 3a), pois as moléculas não mudam suas orientações. A formação da 1ª ML pode ainda se consolidar com moléculas possuindo diferentes ângulos com o substrato. Quando as moléculas se encontram anguladas, suas interações com o substrato são diferentes de quando estão paralelas, resultando em valores diferentes de Φ na 1ª ML (figuras 3b-c). Nos processos de crescimento intermediários, a variação da função trabalho ocorre dependendo da mudança de orientação, que podem ocorrer de maneira mais abrupta, conforme demonstra a figura 3d, ou de maneira mais contínua (figura 3e).

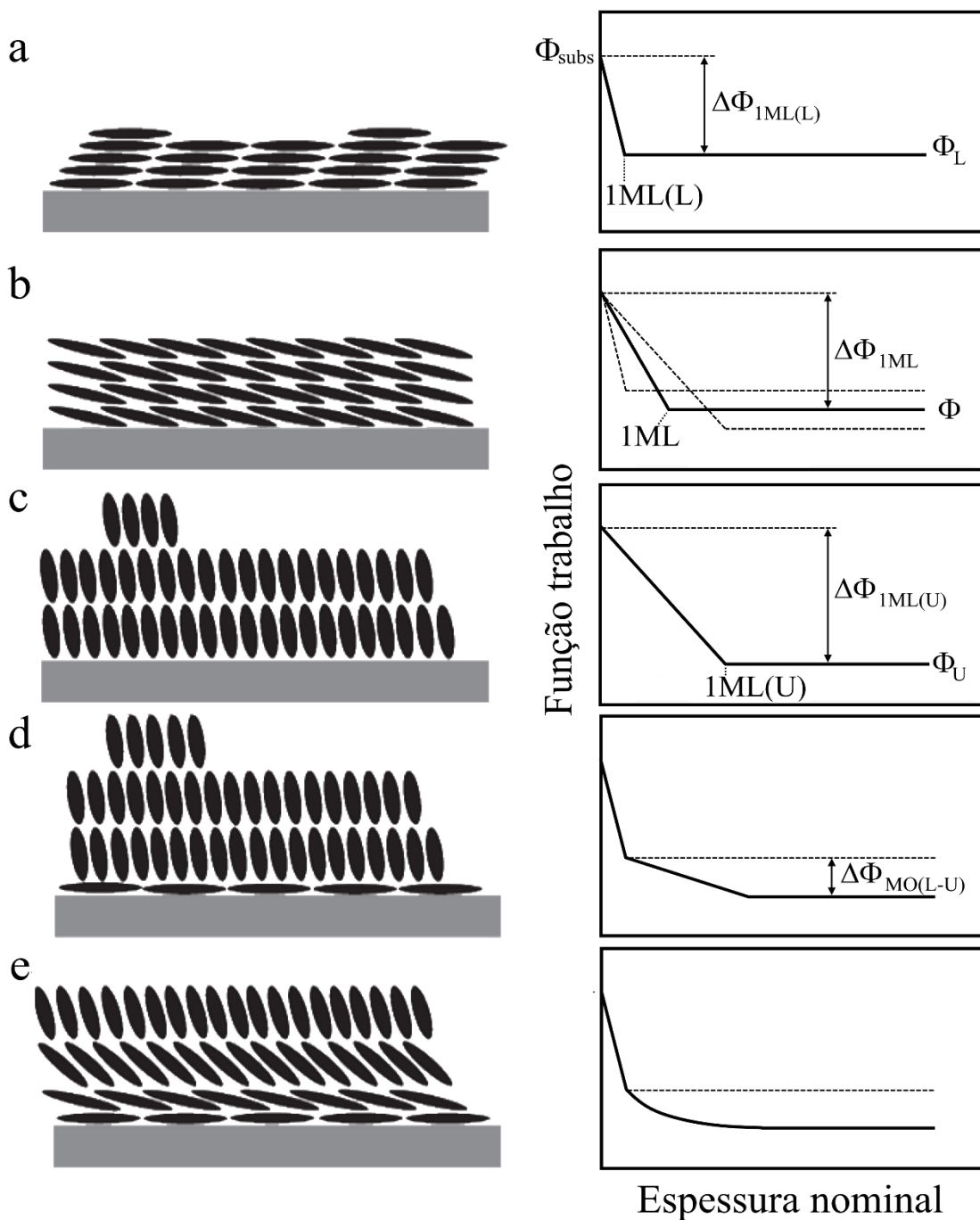


Figura 3: Demonstração da orientação das moléculas no processo de crescimento de filmes finos orgânicos (lado esquerdo) e a variação da função trabalho (Φ) com o aumento da espessura (lado direito). Moléculas que se crescem (a) paralelas, (b) anguladas ou (c) perpendiculares ao substrato variam a função trabalho até a formação da primeira camada (1ML), nesses processos de crescimento não há variação da orientação nem de Φ para maiores espessuras. As representações (d-e) demonstram processos de crescimento intermediários, com a formação da primeira camada paralela, seguida por mudança de orientação (para perpendicular) e de Φ . Figura adaptada de (IVANČO, 2012).

2.3 Alinhamento dos níveis energéticos

Quando moléculas de estrutura π -conjugada são colocadas em contato com superfícies distintas, são evidenciados diferentes tipos de interações. A adsorção física ocorre quando as moléculas se depositam sobre metais passivados ou filmes orgânicos, proporcionando a transferência de elétrons entre os materiais (FAHLMAN et al., 2007; TENGSTEDT et al., 2006). Na superfície de metais não reativos ocorre uma fraca adsorção química, ocorrendo transferência parcial de carga entre os materiais (BRAUN et al., 2007; VÁZQUEZ; FLORES; KAHN, 2007). Sobre metais reativos, há a formação de ligações covalentes entre as moléculas e a superfície, proporcionando a transferência parcial de carga entre eles (CRISPIN et al., 2002). Existe ainda o caso de moléculas com dipolo intrínseco sobre superfícies metálicas, situação em que o dipolo molecular permite ligações covalentes em sítios específicos, favorecendo a transferência parcial de carga (CHEN, 1999; HEIMEL et al., 2008). Além da transferência de carga, essas interações provocam diferentes efeitos no material orgânico, como a polarização da densidade eletrônica e a capacidade de induzir ordem ou desordem no filme orgânico.

Existem diferentes modelos que tentam explicar como ocorre o alinhamento dos níveis energéticos na interface. O modelo de Schottky-Mott é utilizado na explicação de interfaces formadas por filmes poliméricos depositados via *spin-coating* sobre a superfície de metais pré-passivados. O modelo é capaz de prever de forma acurada a barreira de injeção de elétrons (Φ_{Be}) ou de buracos (Φ_{Bh}) para sistemas em que a função trabalho do substrato (Φ_S) se encontra entre as energias de HOMO e LUMO. Nesse sistema as energias de vácuo do substrato e do filme orgânico permanecem alinhados, sendo a diferença entre a energia do HOMO e Φ_S a barreira de injeção de buracos, enquanto a diferença entre LUMO e Φ_S , a barreira de injeção de elétrons. Uma forma de identificar esse regime é através da análise da variação da função trabalho de filmes orgânicos espessos ($\Phi_{orgânico}$) sobre substratos de diferentes funções trabalho (Φ_S). O modelo de Schottky-Mott é evidenciado quando a razão entre essas variações é igual a 1 ($S = \frac{\Delta\Phi_{orgânico}}{\Delta\Phi_S} = 1$), conforme demonstrado na figura 4. Na medida em que Φ_S se aproxima e supera os valores limítrofes, HOMO (Φ_{crit-p}) e LUMO (Φ_{crit-n}), ocorre uma quebra no alinhamento da energia de vácuo, formando um dipolo de interface (Δ), representado no painel inferior da figura 4. Para valores de

Φ_S inferiores a $\Phi_{\text{crit-n}}$ ou superiores a $\Phi_{\text{crit-p}}$ o alinhamento dos níveis de energia se encontra num regime de *pinning*, ou seja, onde $\Delta\Phi_S \neq 0$ eV e $\Delta\Phi_{\text{orgânico}} = 0$ eV, fazendo com que $S = 0$.

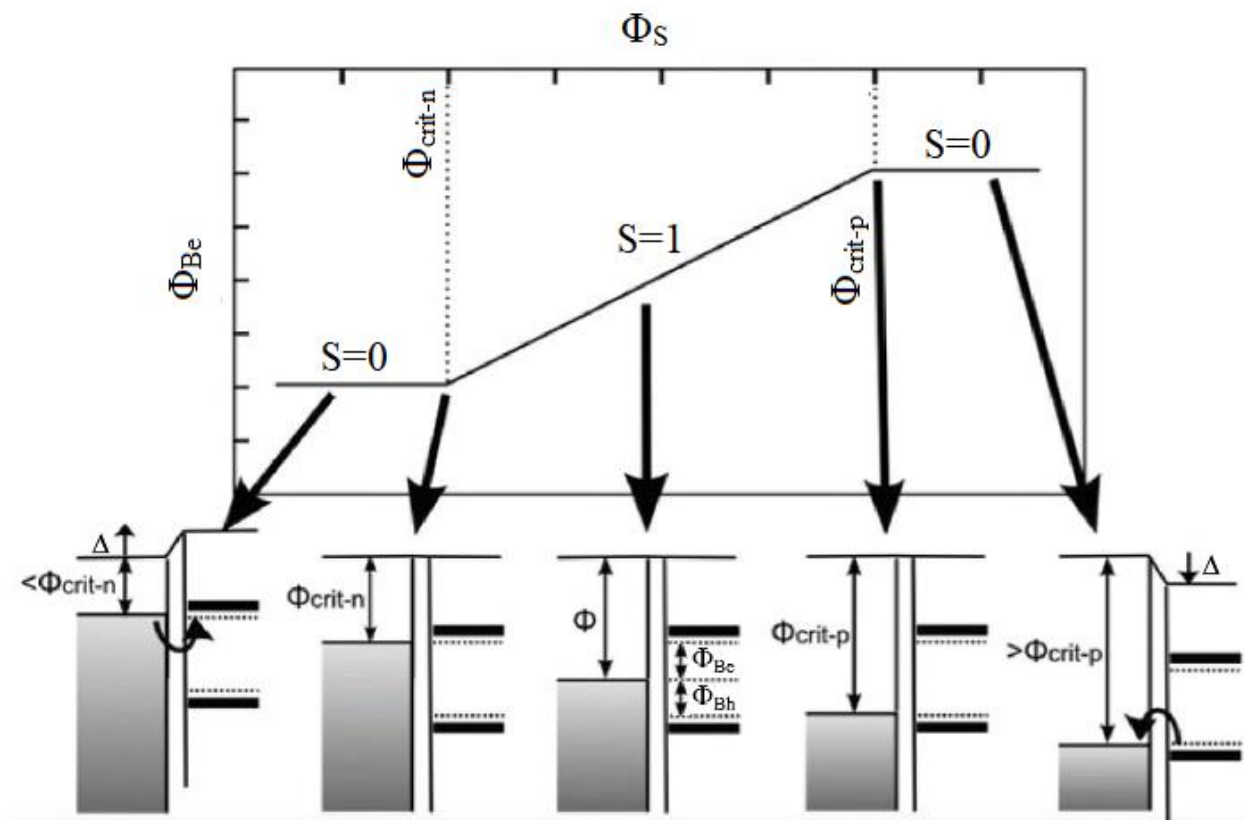


Figura 4: Variação da barreira de injeção de elétrons (Φ_{Be}) em filmes orgânicos para substratos de diferentes funções trabalho (Φ_S). Para valores onde $\Phi_{\text{crit-n}} < \Phi_S < \Phi_{\text{crit-p}}$, tem-se o comportamento de Schottky-Mott ($S = 1$) e quando $\Phi_S < \Phi_{\text{crit-n}}$ ou $\Phi_S > \Phi_{\text{crit-p}}$ há um regime de *pinning* ($S = 0$). Na parte inferior da figura estão representadas as variações do alinhamento dos níveis de energéticos nos diferentes regimes. Do lado esquerdo de cada representação está a energia de vácuo e Φ_S , e do lado direito a energia de vácuo, o LUMO e o HOMO do filme orgânico. Figura adaptada de (GOIRI *et al.*, 2016).

Metais limpos quando em contato com o vácuo ou atmosfera formam naturalmente um dipolo de superfície (figura 5a), porém na medida em que moléculas se adsorvem sobre essa superfície metálica, a densidade eletrônica das moléculas repele a nuvem eletrônica da superfície do metal para o interior do metal, fazendo com que seu dipolo de superfície diminua. Como consequência, sua função trabalho também diminui – fenômeno denominado *push-back*

(figura 5b). Em interfaces com $\Phi_S > \Phi_{\text{crit-p}}$, o efeito de *push-back* diminui Δ . Em contrapartida, quando $\Phi_S < \Phi_{\text{crit-n}}$, há um aumento de Δ . A transferência de carga também influencia o dipolo de interface e depende do sentido da transferência, conforme demonstra a figura 5c. Uma terceira contribuição vem do momento de dipolo da molécula (figura 5d), que pode aumentar ou diminuir, dependendo de onde e como ocorre a adsorção.

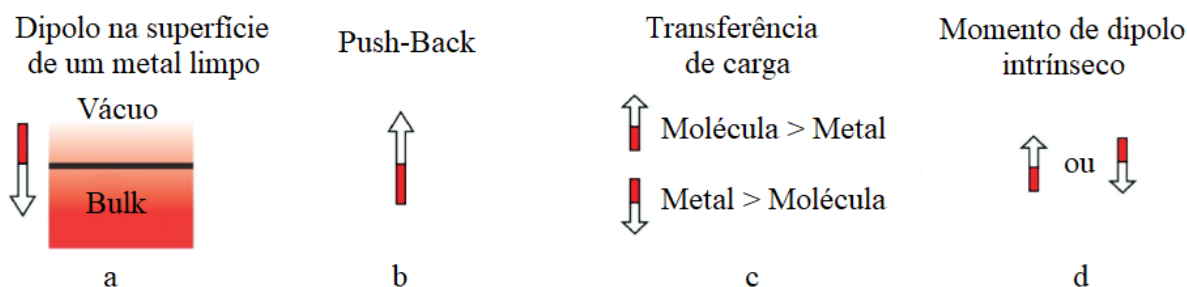


Figura 5: (a) Dipolo de superfície de um metal sem a adsorção de moléculas. Após a adsorção, esse dipolo se altera devido as contribuições do (b) efeito *push-back*, da (c) transferência de carga e do (d) momento de dipolo da molécula. Figura adaptada de (GOIRI *et al.*, 2016).

Um modelo que consegue descrever bem o alinhamento dos níveis energéticos em interfaces (sob condições ambientes ou formadas por óxidos metálicos e moléculas orgânicas) considera a transferência de carga inteira (ICT, do inglês *integer charge transfer*) (BRAUN; SALANECK; FAHLMAN, 2009; GOIRI *et al.*, 2016; LEY *et al.*, 2013). Nele, há dois níveis de energia bem estabelecidos e que se formam quando um elétron é adicionado ($E_{\text{ICT-}}$) ou removido ($E_{\text{ICT+}}$) da molécula. Quando Φ_S é maior que $E_{\text{ICT+}}$, elétrons da molécula vão fluir espontaneamente para a interface e só então passam para o substrato, tornando o filme próximo a interface carregado positivamente. Para sistemas em que Φ_S é menor que $E_{\text{ICT-}}$, elétrons partem do substrato para a molécula, carregando-a negativamente. Em sistemas onde $\Phi_S \gg E_{\text{ICT+}}$ e $\Phi_S \ll E_{\text{ICT-}}$, há um aumento de Δ , ficando a energia de ICT inalterada.

Capítulo 3: Preparação das amostras

3.1 Prototipagem da máscara

No presente trabalho, foi projetada uma sequência de máscaras de litografia óptica para que, durante a caracterização, fossem adquiridos dados de diferentes superfícies numa única varredura. As máscaras foram desenvolvidas utilizando o software CleWin. O padrão proposto conta com trilhas metálicas, sendo o material orgânico depositado em retângulos padronizados perpendicularmente às trilhas (figura 6a). O filme orgânico possui uma descontinuidade sobre o metal, para facilitar o tratamento das imagens após a caracterização (já que o potencial de superfície das camadas moleculares são comparadas ao potencial na superfície dos metais).

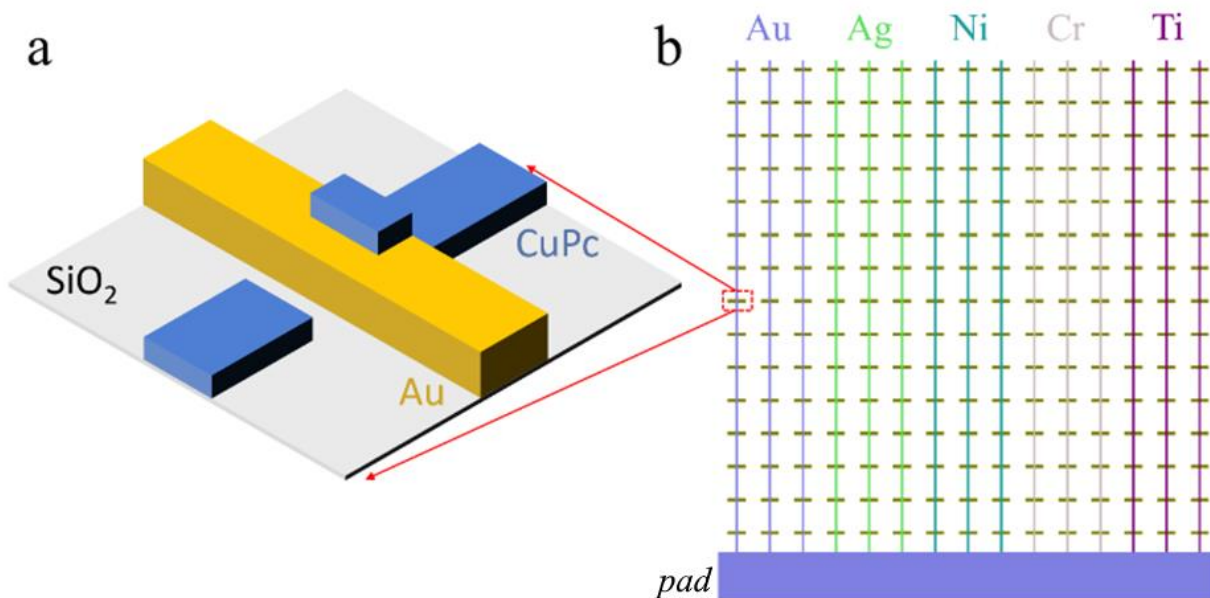


Figura 6: (a) Arquitetura desenvolvida para o contato entre o eletrodo e o filme orgânico. (b) Na máscara final projetada, há três trilhas para cada eletrodo. Os metais escolhidos estão descritos na parte superior do painel (b) e representados com suas respectivas cores. Na arquitetura existe ainda um *pad* de contato de ouro e um total de 450 faixas de CuPc .

O padrão contém três trilhas de $20 \times 8000 \mu\text{m}$ para cada metal escolhido e um *pad* de Au posicionado na extremidade inferior da amostra, para tornar possível a realização do aterramento elétrico durante as medidas de KPFM. A máscara conta também com trinta faixas de $130 \times 30 \mu\text{m}$ de CuPc (quinze sobre o SiO_2 e quinze sobre o metal) distribuídas ao longo de cada trilha metálica, somando um total de 45 dispositivos para cada interface de interesse (figura 6b). A justificativa da escrita dessa máscara se dá pelo fato de que o filme orgânico é depositado sobre todos os eletrodos de interesse num mesmo processo de deposição. Assim, através da comparação das espessuras dos filmes mais finos (1~2 nm), foi possível estimar a orientação molecular nas primeiras camadas. No total, o padrão conta com 7 máscaras que são devidamente alinhadas no início de cada etapa de litografia, garantindo que o padrão correto seja transferido para o substrato.

3.2 Litografia

A utilização de salas limpas na indústria de semicondutores se faz necessária pois impurezas indesejadas, comumente em suspensão na atmosfera, podem causar tanto sombras em etapas de litografia ótica como a contaminação de substratos, quando adsorvidas, provocando falhas nos dispositivos eletrônicos (WHYTE, 2010).

Os substratos de SiO_2 de $9 \times 9 \text{ mm}$ foram limpos por uma sequência de banhos em soluções de acetona PA, acetona VLSI, isopropanol VLSI e água deionizada (DI), por um tempo de 40 minutos em ultrassom. Após a limpeza, foi depositada uma solução promotora de aderência (HMDS) via *spin-coating*. A amostra foi levada para uma chapa de aquecimento a 100°C por 3 minutos, para que ocorresse a evaporação do HMDS ainda líquido sobre a superfície. Os grupos silanóis do HMDS se ligam a superfície do SiO_2 de maneira a facilitar a adesão do material fotossensível (FRANSSILA, 2010).

O material fotossensível utilizado nesse projeto foi o AZ 5214E, que é um fotorresiste de imagem reversa que também pode ser utilizado no modo direto. Sua utilização no modo direto proporciona uma parede de perfil positivo (*overcut*), enquanto que no modo de imagem-reversa, uma parede de perfil negativo (*undercut*) é obtida, conforme demonstra a figura 7. A importância

de se obter um perfil negativo se dá pelo fato de proporcionar uma parede ideal para processos de *lift-off* tipicamente realizados após as deposições de filmes finos.

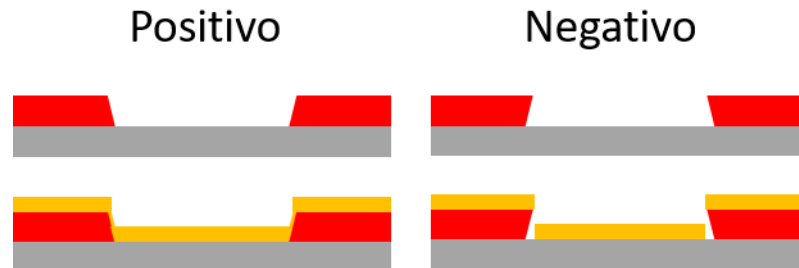


Figura 7: Perfil da parede do fotorresiste (vermelho) sobre um substrato (cinza) para os processos de exposição no modo direto e reverso, antes e após o processo de deposição do material de interesse (amarelo).

Para alcançar esse perfil de parede é necessário realizar diferentes etapas no processo de fabricação. Inicialmente o fotorresiste foi depositado via *spin-coating*, seguido por uma etapa de aquecimento de 3 minutos à 100 °C, removendo o fotorresiste líquido excedente (figura 8a). As amostras foram então levadas para a exposição ao padrão da máscara projetada (figura 8b). Esta etapa, combinada com aquecimento de 2 minutos à 120 °C (figura 8c), proporciona condições específicas para a ocorrência de ligações cruzadas (*crosslink*) no polímero, fazendo com que a região exposta seja removida de maneira mais lenta que a região não exposta na solução removedora. Após o aquecimento, as amostras foram submetidas a uma segunda etapa de exposição, agora sobre toda a superfície (figura 8d), sensibilizando as regiões sem *crosslink*. Uma vez realizada a exposição, as amostras foram submetidas à solução removedora (MIF 726), conforme demonstra a figura 8e. Ao fim do processo, as regiões desejadas ficam abertas para a deposição do material de interesse (figura 8f).

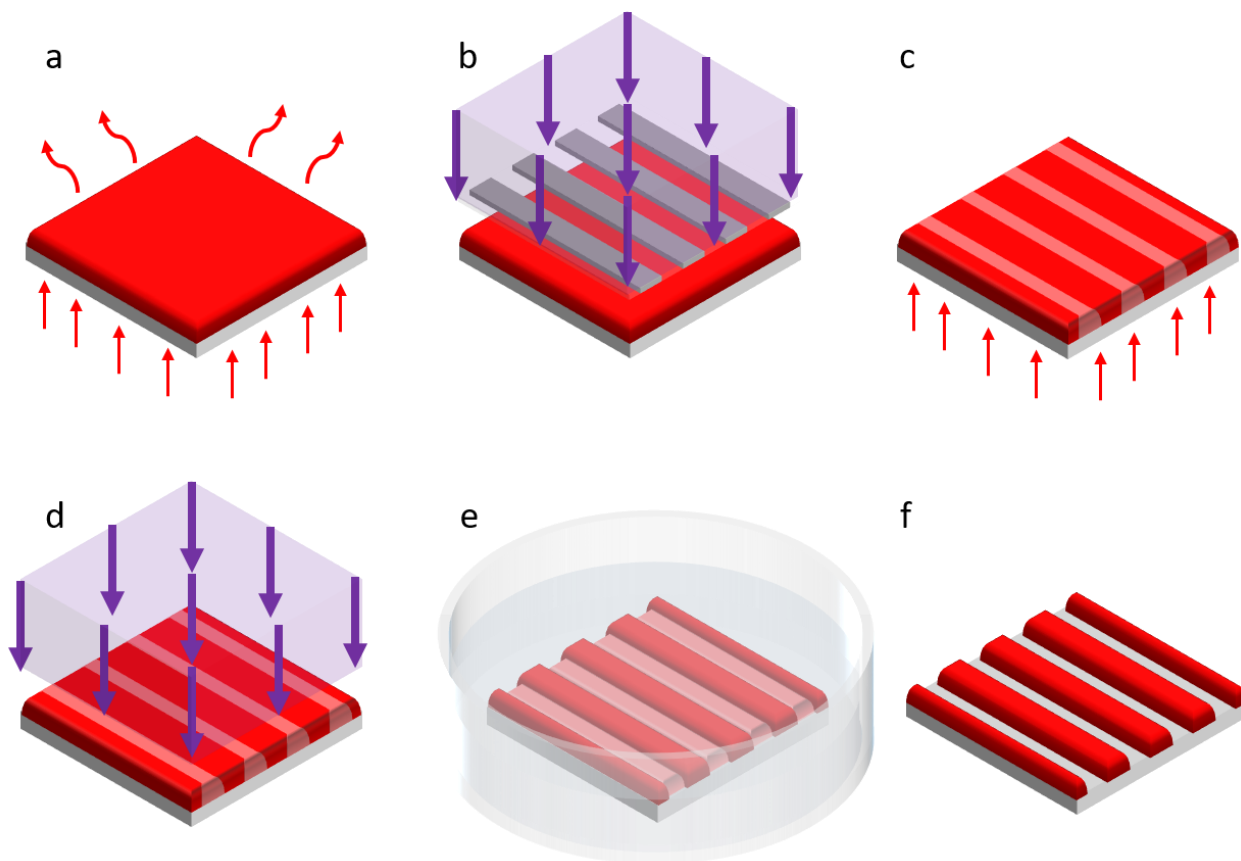


Figura 8: Etapas do processo de litografia: (a) evaporação do fotoresiste, (b) exposição do padrão desejado à radiação ultravioleta, (c) promoção de ligações cruzadas (*crosslink*) através de aquecimento, (d) exposição de toda a superfície da amostra à radiação ultravioleta, sensibilizando as regiões sem *crosslink*, (e) remoção da região sensibilizada, a fim de (f) abrir as regiões de interesse para a etapa de deposição.

Inicialmente foram depositadas as trilhas metálicas via PVD. Para isso as amostras foram posicionadas próximas ao centro de um *sample holder* que é mantido sob rotação contínua durante o processo de deposição, de maneira a garantir a uniformidade do filme depositado sobre todas as amostras. A deposição ocorreu numa câmara em alto vácuo ($\sim 9,3 \times 10^{-7}$ mBar), onde os alvos contendo os eletrodos de interesse foram incididos por um feixe de elétrons (figura 9a), evaporando/sublimando (dependendo do eletrodo), até que se atingisse a taxa de deposição de $0,5 \text{ \AA/s}$ (controlada por uma microbalança de quartzo previamente calibrada). Nessa taxa, o *shutter* foi aberto para que o material se depositasse sobre a amostra. O *shutter* permanece aberto até que espessura de 15 nm é obtida, sendo então fechado.

Ao fim de cada deposição, as amostras são submersas em soluções de acetona PA, acetona VLSI, e isopropanol VLSI, sequencialmente, e depois são secas num fluxo de N_2 – finalizando assim uma etapa de litografia. Essa sequência de etapas foi realizada mais quatro vezes, para as deposições de cada conjunto de trilhas: de prata (Ag), de níquel (Ni), de cromo (Cr) e de titânio (Ti).

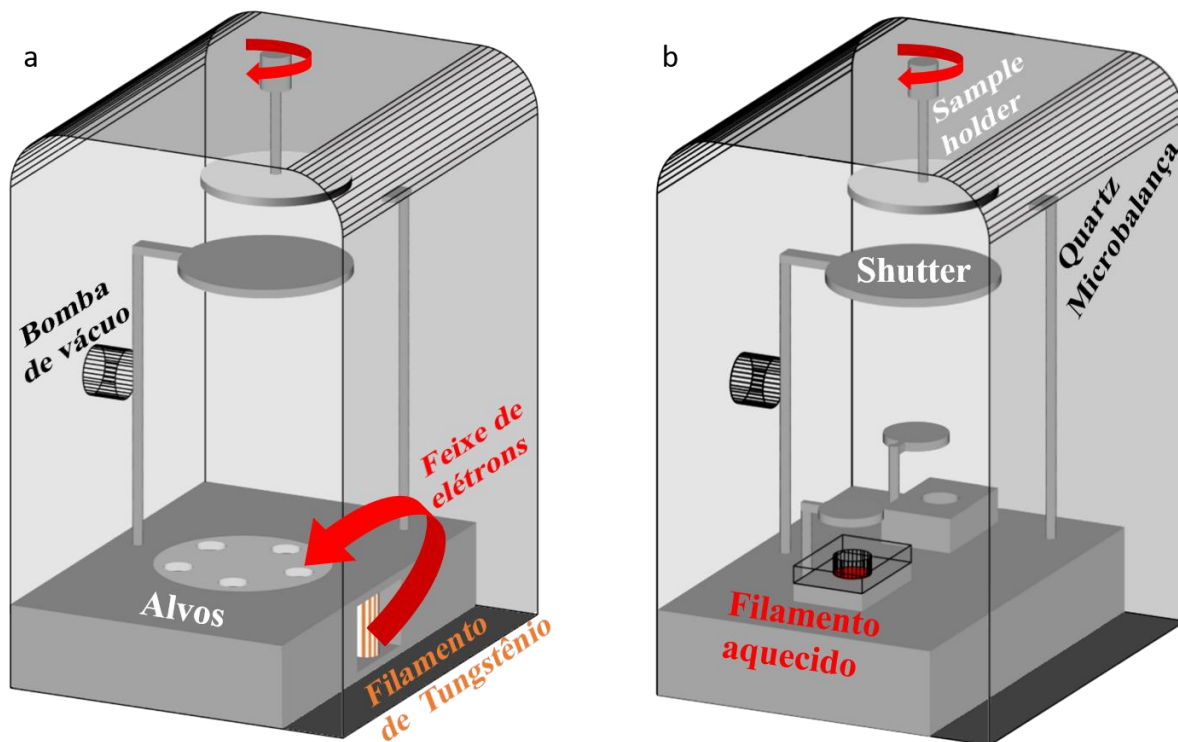


Figura 9: A câmara de PVD é ligada a um bomba de vácuo, e conta com: um suporte para amostras com rotação contínua; uma microbalança de quartzo; um *shutter*, cadinhos onde se encontram os materiais a se depositar. Na câmara de evaporação/sublimação dos (a) eletrodos, há um feixe de elétrons que é incidido nos alvos, enquanto que na câmara de sublimação do (b) material orgânico há uma barquinha metálica que funciona como um filamento resistivo.

Antes do início da litografia para a deposição da CuPc, foi realizada uma litografia para a deposição do *pad* de contato de ouro. Esta estrutura é responsável por fazer contato elétrico durante a caracterização por KPFM. A deposição do material orgânico seguiu as mesmas etapas de litografia já mencionadas. Por conta da CuPc se degradar ao ser incidida por um feixe de elétrons, é utilizada uma outra câmara para sua deposição. Isso também elimina o risco de contaminação cruzada de filmes metálicos e material orgânico. No sistema para a deposição de filmes orgânicos, um pó de CuPc é sublimado através de um cadinho com temperatura controlada pela corrente que

passa num filamento. Nessa câmara (figura 9b), a pressão foi mantida em condição de alto vácuo ($\sim 6,0 \times 10^{-7}$ mBar), e a taxa de deposição foi controlada em cerca de 0,25 Å/s. Esse procedimento foi realizado para as deposições de 1 nm a 32 nm de CuPc.

Capítulo 4: Caracterização

4.1 Microscopia de força atômica

As técnicas de AFM, assim como a microscopia de tunelamento por varredura (STM, do inglês *scanning tunneling microscopy*), fazem parte das famílias de instrumentos capazes de caracterizar a superfície de amostras sólidas com elevada resolução (BOWEN; HILAL, 2009). O AFM vem sendo amplamente utilizado na caracterização da topografia de diversos materiais devido a sua capacidade de analisar amostras condutoras, semicondutoras e isolantes, diferente do STM (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005). O “coração” do equipamento é uma ponteira afiada posicionada próximo à extremidade de uma alavanca (*cantilever*). O *cantilever* utilizado nessa caracterização é composto de silício com um recobrimento na ponteira de platina e irídio, o que aumenta seu raio para 25 nm. Conforme a ponteira interage com a superfície da amostra, a força eletrostática entre elas faz com que o *cantilever* deflexione. Um laser incidido sobre o *cantilever* se reflete para um fotodetector de quatro quadrantes (figura 10) de onde, através de um circuito de retroalimentação, o mapeamento da topografia é obtido. Para esse mapeamento ocorrer de maneira correta um *scanner* piezelétrico é responsável por ajustar a posição vertical, mantendo a força de interação previamente determinada. A variação do fotodetector com o *scanner* é computada e resulta na reconstrução eletrônica da topografia.

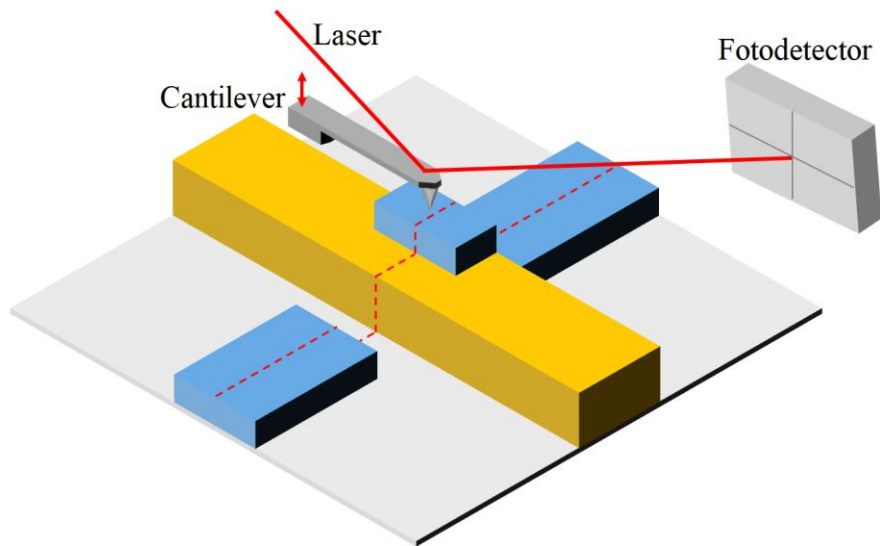


Figura 10: Representação do processo de aquisição da topografia pela microscopia de força atômica, com o laser do equipamento sendo refletido na superfície de um *cantilever* e em direção a um fotodetector de quatro quadrantes. A linha pontilhada representa a varredura da amostra.

Na microscopia de força atômica existem três modos de funcionamento: não contato, contato e intermitente. O que os diferencia são as forças de interação entre a ponteira e a superfície, descritas pelo potencial de Lennard-Jones. Quando a ponteira se encontra longe da superfície, nenhuma força de interação é obtida. Porém, ao se aproximarem, forças de atração como a de van der Waals começam a ser detectadas. Este modo é denominado não contato. Nele, o *cantilever* oscila, subindo e descendo sobre a superfície das amostras. A amplitude e a frequência de oscilação são parâmetros importantes na caracterização. Quando a ponteira se aproxima da superfície, há um aumento na força de interação, resultando numa redução da amplitude de oscilação e conseqüentemente um aumento na frequência. A aquisição da topografia da amostra pode ser realizada através do monitoramento da frequência (frequência modulada), ou monitorando a amplitude da oscilação (amplitude modulada). Sua principal vantagem vem do fato de não danificar a amostra, pois não há um contato físico entre a ponteira e a superfície da amostra. Em contrapartida, a resolução vertical da medida é limitada devido ao distanciamento que a ponteira assume da amostra.

Um segundo modo de funcionamento atua no regime onde as forças de repulsão predominam. Nesse regime a ponteira é colocada a uma distância, na ordem da separação interatômica, com relação a amostra. Nessa distância a repulsão provocada pelas nuvens eletrônicas

da superfície da amostra afastam a ponteira. Este modo é denominado contato. Nele o *cantilever* permanece com força de interação constante, seguindo a topografia da amostra. Na medida em que a ponteira encontra uma região de maior altura, sua interação faz com que ocorra uma deflexão no *cantilever*, de modo que o laser refletido atinge a região superior do fotodetector. Essa leitura faz com que o *scanner* piezelétrico corrija a altura, distanciando o *cantilever* da superfície do material. Já quando a ponteira interage com uma região de menor altura, o comportamento inverso ocorre. A vantagem do modo contato é a capacidade de adquirir imagens com altíssima resolução. Entretanto, as forças de atrito podem danificar a superfície da amostra.

O terceiro modo opera em contato intermitente (*tapping*), onde o *cantilever* oscila entre as forças de atração e repulsão. A aquisição da topografia se assemelha ao modo não contato, sendo frequência modulada ou amplitude modulada. Para o estudo de materiais orgânicos, técnicas dinâmicas como o modo intermitente são mais empregadas, pois conseguem imagens de elevada resolução sem danificar a superfície da amostra. No presente trabalho, foi utilizado o equipamento *Park NX10* para caracterização da topografia. No estudo, as amostras foram analisadas monitorando a amplitude da oscilação, enquanto a frequência de oscilação do *cantilever* era mantida próxima a 75 kHz, sendo essa sua frequência de ressonância.

Essa técnica possibilita também elucidar propriedades mecânicas (HUANG et al., 2015; MÜLLER; DUFRÊNE, 2011; SWEERS et al., 2011), magnéticas (HARTMANN, 1999; NOCERA et al., 2012) e elétricas (FUCHS et al., 2016; KUMAR; VARANDANI; MEHTA, 2016; MARAGLIANO et al., 2015; SPADAFORA et al., 2010), através da escolha adequada da ponteira e de adaptações nas configurações da varredura (amplitude de oscilação, área, velocidade de varredura, entre outros).

4.2 Microscopia de potencial de superfície

O AFM combinado com outras técnicas faz com que um leque de variedades de caracterizações se abra. Dentre as possibilidades, está o KPFM. Devido a sua alta resolução espacial, o KPFM tem se mostrado útil na compreensão do potencial eletrostático em dispositivos

baseados em junções de semicondutores e materiais fotovoltaicos, auxiliando na investigação da dinâmica de cargas nestes materiais (COLLINS et al., 2018; SADEWASSER; GLATZEL, 2018).

Quando a ponteira se encontra longe da superfície da amostra, há um alinhamento de suas energias de vácuo (figura 11a.1). Na medida que a ponteira do AFM se aproxima da superfície da amostra, ocorre o alinhamento de suas energias de Fermi, formando uma diferença de potencial (V_{CPD}) por conta da diferença de função trabalho entre a ponteira e a superfície (figura 11a.2). Essa diferença de potencial faz com que a ponteira comece a sentir forças eletrostáticas (F_{el}). Essas forças se anulam quando os materiais entram em contato, situação em que os elétrons conseguem fluir do material de menor função trabalho para o de maior, ou quando uma tensão (V_{dc}) de mesma intensidade mas de sentido oposto é aplicada na ponteira ou no substrato.

$$F_{el} = -\frac{1}{2}\Delta V^2 \frac{\partial C_z}{\partial z} \quad \text{Eq. 1}$$

Durante o funcionamento no modo intermitente ou modo não contato, as superfícies da ponteira e das amostras não se tocam. Pode-se então tratar o sistema como um capacitor, como mostrado no detalhe da figura 11b. Dessa forma a F_{el} depende da variação de potencial (ΔV) e do gradiente da capacitância ($\frac{\partial C_z}{\partial z}$), como demonstrado na equação 1.

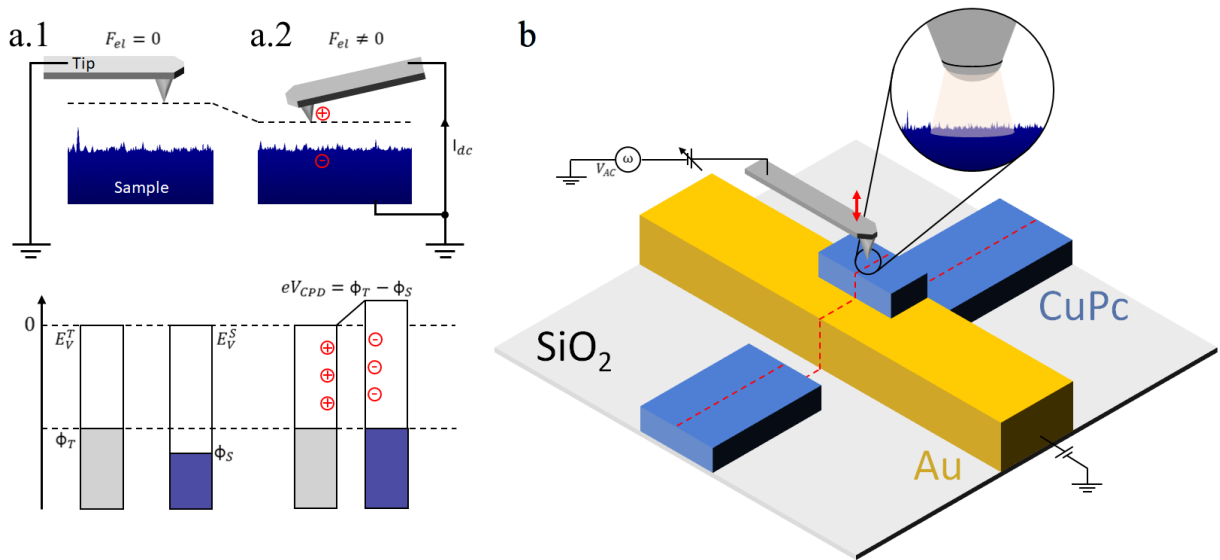


Figura 11: Representação da interação da ponteira com a superfície da amostra e os respectivos alinhamentos dos níveis energéticos. Sistemas onde a ponteira se encontra (a.1) distante e (a.2) próxima a superfície. (b) representação do *setup* para adquirir os dados de potencial de superfície.

Aplicando uma tensão alternada na ponteira (V_{ac}) de forma a induzir forças eletrostáticas, a diferença de potencial formada nesse capacitor pode ser descrita pela contribuição de V_{CPD} , de V_{ac} e V_{dc} , conforme demonstrado na equação 2.

$$\Delta V = V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac} \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 2}$$

Essas forças eletrostáticas podem então ser divididas em uma componente estática F_{dc} (equação 3) e duas componentes dinâmicas F_{ω} (equação 4) e $F_{2\omega}$ (equação 5).

$$F_{dc} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C_z}{\partial z} \left[\frac{1}{2} (V_{dc} - V_{CPD})^2 \right] \quad \text{Eq. 3}$$

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C_z}{\partial z} [(V_{dc} - V_{CPD}) V_{ac} \sin(\omega t)] \quad \text{Eq. 4}$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C_z}{\partial z} V_{ac}^2 [\cos(2\omega t) - 1] \quad \text{Eq. 5}$$

Através de um circuito de *feedback* acoplado no equipamento, para cada valor de V_{CPD} medido, o sistema aplica um potencial V_{dc} na ponteira de maneira a anular F_{ω} . Dessa forma, aplicando V_{ac} de frequência conhecida e diferente da frequência de ressonância da ponteira, é possível adquirir o valor de V_{CPD} . No presente trabalho, foi aplicado uma tensão alternada de 5 V na frequência 17 kHz. As trilhas metálicas foram aterradas durante a medida, de forma a eliminar cargas adsorvidas. Através do conhecimento da função trabalho da ponteira (Φ_T) e do V_{CPD} adquirido, o valor da função trabalho da superfície amostra (Φ_S) pode ser calculado, conforme é mostrado na equação 6.

$$eV_{CPD} = \Phi_T - \Phi_S \quad \text{Eq. 6}$$

Habilitando outro circuito de *feedback* no equipamento, para adquirir os dados na frequência de 2ω , o gradiente de capacitância pode ser extraído, conforme mostrado na equação 5. Nesse tipo de medida, superfícies condutoras apresentam maior acúmulo de cargas do que superfícies isolantes, aumentando a capacitância do sistema e, conseqüentemente, o valor de $F_{2\omega}$.

Os dados de topografia, de forças eletrostáticas e de gradiente da capacitância podem ser adquiridos de maneira simultânea ou em duas varreduras. Em duas varreduras, o processo é mais controlado e também mais demorado. Nele, a primeira varredura adquire os dados de topografia,

enquanto que na segunda varredura a altura da ponteira é ajustada para um valor desejado medindo apenas os valores de potencial eletrostático e gradiente da capacitância. No presente trabalho, os dados foram adquiridos de maneira simultânea, ou seja, em uma varredura.

Capítulo 5: Resultados

5.1 Interface orgânico/inorgânico

As amostras foram analisadas através da microscopia óptica após cada etapa de litografia, afim de avaliar a integridade das trilhas dos eletrodos. Essa medida é necessária, uma vez que nem todos eletrodos possuem boa aderência com o substrato de SiO₂. No final do processo, foi observada a transferência esperada do padrão da máscara para o substrato. Na figura 12a, é mostrada a microscopia óptica dos filmes de CuPc depositados sobre as trilhas de Ni, Cr e Ti. Na figura 12b, está detalhada a região da sobreposição dos filmes. Do conjunto de seis amostras, apenas uma das dezoitos trilhas de Au se soltou do substrato (anexo I). Como cada amostra possuía três trilhas de cada eletrodo, esse defeito não comprometeu a caracterização.

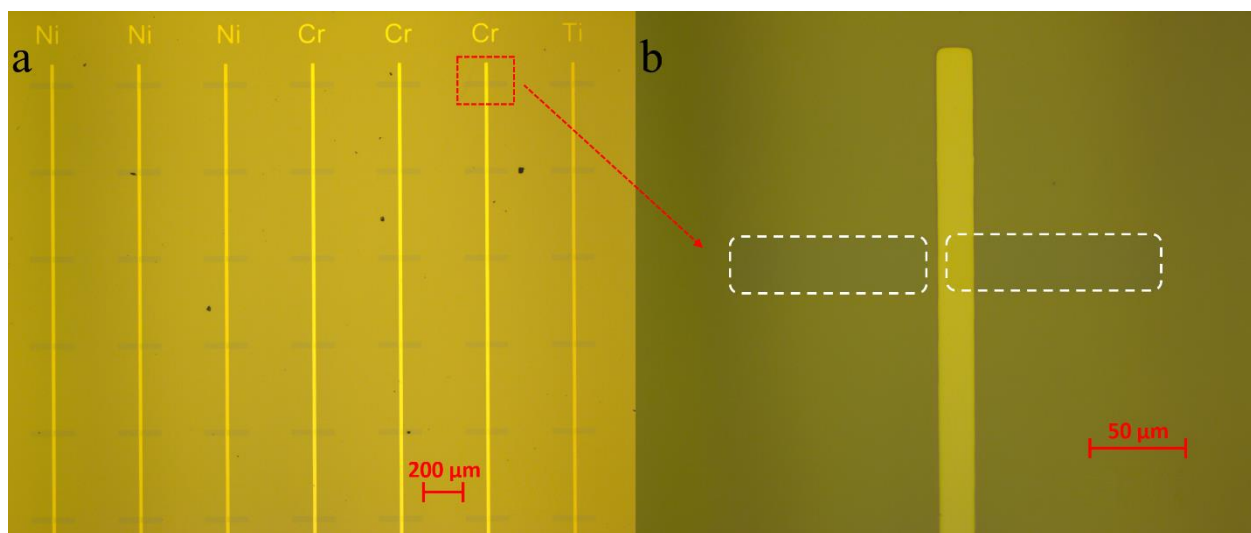


Figura 12: Microscopia óptica dos dispositivos com (a) 16 nm de CuPc sobre as trilhas de Ni, Cr e Ti. Em detalhe, está demonstrada (b) a sobreposição do filme orgânico (tracejado em branco) com a trilha de Cr. A escala de ambas imagens se encontra em vermelho no canto inferior direito.

Em cada amostra, foi depositado um filme de CuPc de espessura diferente. Para comparar o valor do potencial de superfície em função da espessura do filme, os valores adquiridos de potencial foram submetidos ao mesmo tratamento. O potencial eletrostático de cada eletrodo foi fixado em 0 V. Assim, a diferença de potencial na superfície do filme orgânico ($V_{CPD(M/CuPc)}$) em relação à superfície metálica ($V_{CPD(M)}$) foi obtida de maneira direta, não sendo necessário conhecer o valor de Φ_T para obter o potencial do filme orgânico, conforme mostram as equações 7-9.

$$\Phi_M(x, y) = \Phi_T(x, y) - eV_{CPD(M)}(x, y) \quad \text{Eq. 7}$$

$$\Phi_{M/CuPc}(x, y) = \Phi_T(x, y) - eV_{CPD(M/CuPc)}(x, y) \quad \text{Eq. 8}$$

$$\Delta\Phi = \Phi_{M/CuPc}(x, y) - \Phi_M(x, y) = e[V_{CPD(M)}(x, y) - V_{CPD(M/CuPc)}(x, y)] \quad \text{Eq. 9}$$

É importante relatar que os valores de espessura e de Φ em cada amostra foram obtidos através da análise das curvas de distribuição das regiões de interesse (M e M/CuPc). Através dessa metodologia os dados foram analisados da maneira que melhor representasse o sistema, sendo possível escolher a margem de confiabilidade dos dados. A espessura e Φ foram extraídas do valor médio das distribuições. Seus respectivos desvios padrão (σ) foram obtidos através da largura da distribuição, resultando em uma probabilidade de 68,3% do valor estar entre os limites do desvio padrão.

Para obter a função trabalho dos filmes orgânicos, foi utilizada a superfície do ouro como referência, $\Phi_{Au} = -5,1 \pm 0,1$ eV (ZHOU et al., 2012). Dessa forma os valores da função trabalho nos filmes de CuPc nessa interface ($\Phi_{Au/CuPc}$) foram obtidos de maneira direta. Foi observado que, para espessuras superiores a 4 nm, o valor de $\Phi_{Au/CuPc}$ se manteve estável. A literatura atribui isso ao comportamento de *bulk*, ou seja, sem a influência do eletrodo (TANAKA et al., 2009). Com isso em mente, foram analisados os dados brutos, sem o tratamento proposto, para avaliar a possibilidade de se obter $\Phi_{M/CuPc}$. Foi observado que os valores de $V_{CPD(M/CuPc)}$ para as amostras de 32 nm se encontravam próximos entre si (anexo II), ou seja, para essa espessura todos os filmes demonstraram um caráter de *bulk*. Uma vez constatado esse comportamento, somando o valor de Φ_{Au} com a diferença de potencial entre os filmes de M/CuPc e Au/CuPc nas amostras de 32 nm, foram obtidos os valores de $\Phi_{M/CuPc}$ (32 nm) nas outras interfaces, conforme demonstrado na equação 10. Uma vez obtido o valor de $\Phi_{M/CuPc}$, Φ_M é calculado através da equação 11.

$$\Phi_{M/CuPc}(32nm) = \Phi_{Au} + e[V_{CPD(M/CuPc)}(32nm) - V_{CPD(Au/CuPc)}(32nm)] \quad \text{Eq. 10}$$

$$\Phi_M = \Phi_{M/CuPc}(32nm) - V_{CPD(M/CuPc)}(32nm) \quad \text{Eq. 11}$$

Seguindo a metodologia descrita, foram obtidos os valores de: $\Phi_{Ag} = -5,05 \pm 0,02$ eV, $\Phi_{Ni} = -5,22 \pm 0,02$ eV, $\Phi_{Cr} = -5,30 \pm 0,02$ eV e $\Phi_{Ti} = -5,32 \pm 0,02$ eV. Quando os valores obtidos são comparados com a literatura, foi observado que a função trabalho dos eletrodos de Ag, Cr e Ti demonstraram uma divergência de 0,45 a 1,6 eV, sendo $\Phi_{Ag} = -4,60 \pm 0,06$ eV (ZHOU et al., 2012), $\Phi_{Cr} = -4,0 \pm 0,3$ eV (GREINER et al., 2012b) e $\Phi_{Ti} = -3,7 \pm 0,2$ eV (GREINER et al., 2012b). Olhando na literatura a função trabalho dos possíveis óxidos formados, foi encontrado que Ag_2O tem aproximadamente -5,0 eV (BUWEN et al., 2005), Cr_2O_3 tem $-5,0 \pm 0,5$ eV (GREINER et al., 2012b) e TiO_2 tem em torno de $-5,4 \pm 0,2$ eV (GREINER et al., 2012b). Isso demonstra a presença de uma camada de óxido na superfície desses eletrodos. A função trabalho do níquel se encontrou próxima àquela da superfície metálica, $-5,0 \pm 0,1$ (GREINER et al., 2012b). Uma vez encontrado o valor da função trabalho dos eletrodos, todas as análises de KPFM a seguir estarão ajustadas com seu respectivo valor. Por praticidade, as interfaces com óxido nativo serão representadas com o símbolo (*).

Na arquitetura projetada há cinco eletrodos distintos (Au, Ag*, Ni, Cr* e Ti*) em cada amostra. Como as superfícies foram submetidas ao mesmo processo de deposição, a comparação entre as espessuras de CuPc obtidas sobre os respectivos eletrodos pode ser usada para verificar o processo de crescimento dos filmes finos. Nas figuras 13a-e são mostradas as topografias dos filmes de 1 e 2 nm sobre os eletrodos. Nas interfaces Au/CuPc (figura 13a), o contraste entre o eletrodo de Au e o filme de CuPc permite a identificação das regiões onde as moléculas se depositaram. Foram medidas espessuras de $0,8 \pm 0,8$ nm e $1,6 \pm 0,5$ nm nessas interfaces. Visualmente, sobre o filme de 0,8 nm regiões de mesma intensidade que a superfície do Au são observadas, dando indícios de que o filme não recobriu toda a superfície – fato que, em 1,7 nm, aparentemente já ocorreu. A interface Ag*/CuPc (figura 13b) é um caso à parte na análise. O óxido de prata formado possui elevada rugosidade, o que dificulta a interpretação dos dados, inclusive na visualização das regiões onde o filme foi depositado. Nessa interface, foram medidas espessuras de $1,7 \pm 4,0$ nm e $3,5 \pm 2,5$ nm, sendo que o recobrimento completo da superfície de Ag* não foi observado para nenhum dos casos. Na interface Ni/CuPc (figura 13c), sobre o filme o orgânico de

1 nm, foram identificadas regiões com intensidades próximas àquelas do eletrodo de Ni, e também regiões próximas àquela observada na amostra de 2 nm, demonstrando que há uma pequena variação de espessura entre elas. Os valores medidos nessas interfaces foram de $1,7 \pm 1,5$ nm e $2,3 \pm 0,5$ nm. Analisando as intensidades dos valores medidos na interface Cr*/CuPc (figura 13d), observa-se que o filme mais fino possui intensidades mais próximas do eletrodo do que o filme mais espesso. Nessa interface foram medidas as espessuras de $0,7 \pm 0,9$ nm e $2,4 \pm 0,9$ nm. A última interface analisada, Ti*/CuPc, está representada na figura 13e. Assim como para as outras interfaces, exceto em Ag*/CuPc, as regiões onde as moléculas de CuPc foram depositadas são de fácil distinção. A facilidade na distinção vem do fato de que os eletrodos possuem baixa rugosidade. Nesta interface, foram medidas espessuras de $0,8 \pm 0,6$ nm e $3,0 \pm 1,9$ nm.

Um estudo teórico/experimental da adsorção de CuPc sobre metais nobres (HUANG et al., 2014), como o ouro, mostrou que quando a molécula se encontra com orientação paralela à superfície, os átomos da molécula de CuPc se encontram com uma distância média de 0,3 nm da superfície do Au. Levando em consideração que a molécula de CuPc possui aproximadamente um eixo menor de 1,2 nm e um eixo maior de 1,5 nm, é possível ter uma noção da orientação média das moléculas nesses filmes. Assumindo que para as outras interfaces a distância entre as moléculas mais próximas ao eletrodo seja de 0,3 nm, dessa forma: os filmes sobre Au (0,8 nm), Cr* (0,7 nm) e Ti* (0,8 nm) possuem um ângulo médio entre as moléculas e o eletrodo inferior a 25° , ângulo que se assemelha ao da fase α da CuPc. Para as interfaces Ag*/CuPc (1,7 nm) e Ni/CuPc (1,7 nm), as moléculas se encontrariam com ângulos próximos a 90° com a superfície, porém é importante ressaltar que, nessas interfaces, a incerteza no valor da espessura é elevada. Analisando os filmes mais espessos, é observado na interface Au/CuPc (1,6 nm) uma diferença de 0,8 nm, o que resulta em pouca variação do ângulo formado entre os filmes. Na interface Ni/CuPc (2,3 nm) há uma diferença de 0,6 nm com relação ao filme mais fino. Isso implica que, no filme mais espesso, as moléculas preenchem os espaços vazios presentes no filme de 1,7 nm durante a deposição, diminuindo a variação da distribuição. O comportamento das interfaces Cr*/CuPc (2,4 nm) e Ti*/CuPc (3,0 nm) são parecidos. Após a formação da primeira camada, as moléculas passam de baixos ângulos ($\sim 25^\circ$) para altos ângulos ($\sim 90^\circ$), sendo a diferença de espessura entre as camadas de 1,7 e 2,2 nm, respectivamente, com a ressalva de que a incerteza da medida sobre o Ti* é elevada na camada mais espessa. Na interface Ag*/CuPc (3,5 nm) a variação foi de 1,8 nm, o que seria

uma segunda camada onde as moléculas se encontrariam perpendiculares ao substrato. Entretanto, devido à incerteza dos dados obtidos, é inconclusivo afirmar esse comportamento.

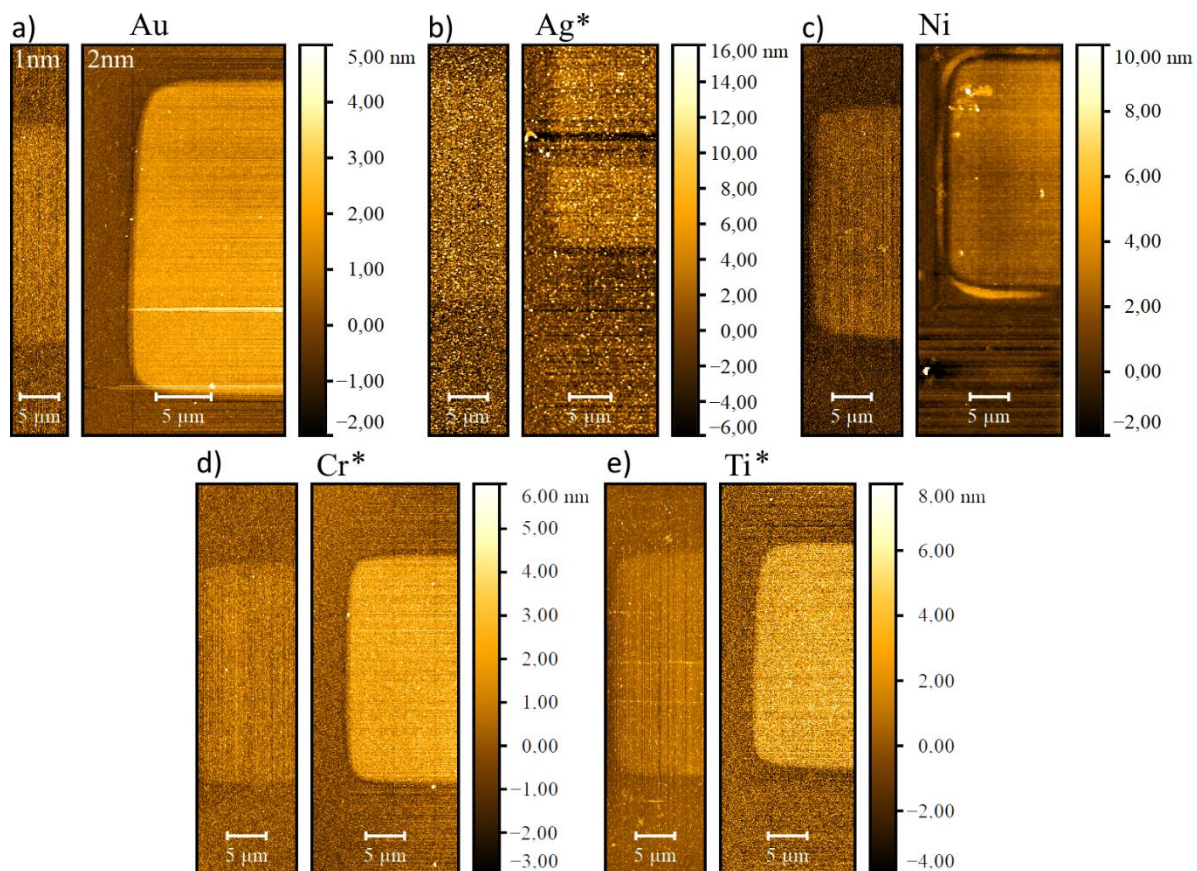


Figura 13: Microscopia de força atômica das interfaces (a) Au/CuPc, (b) Ag*/CuPc, (c) Ni/CuPc, (d) Cr*/CuPc e (e) Ti*/CuPc dos filmes de 1 e 2 nm.

Como as amostras de 1 nm possuíam pouca variação na topografia e potencial eletrostático, suas áreas de varredura foram menores do que para as outras espessuras, removendo as áreas do SiO₂ e da SiO₂/CuPc. Durante essa caracterização, a amplitude de oscilação na ponteira foi diminuída para adquirir os dados com maior resolução. Os valores de função trabalho nas diferentes interfaces dos filmes de 1 nm estão representados nas figuras 14a-e. O diferencial da técnica de KPFM vem da sua elevada resolução espacial. Enquanto a rugosidade presente na interface Ag*/CuPc (figura 13b) dificulta a identificação das regiões Ag* e Ag*/CuPc, a diferença entre

Φ_{Ag^*} e $\Phi_{Ag^*/CuPc}$ nessa interface (figura 14b) permite, de maneira mais clara, a identificação das regiões onde as moléculas se depositaram. Isso demonstra que a técnica de KPFM pode ser utilizada na identificação de superfícies com pouca variação topográfica, desde que os materiais possuam Φ diferentes. Na interface Au/CuPc, foi encontrado um valor de $\Phi_{Au/CuPc} = -5,06 \pm 0,01$ eV, aproximadamente 0,04 eV maior que a superfície do Au (figura 14a). Sobre a superfície do óxido de prata, foi medida $\Phi_{Ag^*/CuPc} = -5,05 \pm 0,01$ eV, valor 0,01 eV maior que a superfície de Ag*. Nessa interface a região do filme de CuPc com menor função trabalho se encontra do lado esquerdo figura 14b. Na interface Ni/CuPc (figura 14c) foi medida uma $\Phi_{Ni/CuPc} = -5,13 \pm 0,02$ eV, demonstrando uma variação de 0,09 eV, a maior dentre as interfaces analisadas. Os filmes de CuPc nas interfaces Cr*/CuPc e Ti*/CuPc mostraram uma variação de aproximadamente 0,02 eV com relação à superfície dos eletrodos, sendo $\Phi_{Cr^*/CuPc} = -5,27 \pm 0,01$ eV e $\Phi_{Ti^*/CuPc} = -5,30 \pm 0,01$ eV (figuras 14d-e).

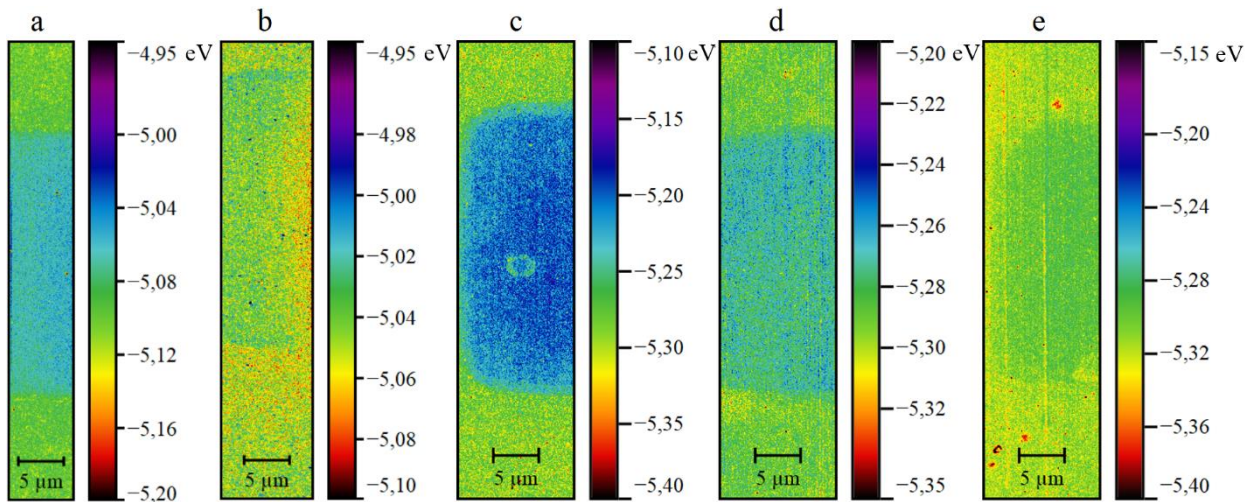


Figura 14: Função trabalho obtida pela técnica de KPFM dos filmes de 1 nm de CuPc sobre os eletrodos de: (a) Au, (b) Ag*, (c) Ni, (d) Cr* e (e) Ti*.

Na interface Au/CuPc, para espessuras superiores a 3,8 nm, o valor da $\Phi_{Au/CuPc}$ permaneceu estável. Observou-se que os filmes de CuPc depositados sobre o SiO₂, que fazem contato lateral com o eletrodo (região à direita do eletrodo na figura 15), possuem $\Phi_{SiO_2/CuPc}$ próxima ao encontrado para $\Phi_{Au/CuPc}$. Isso sugere a ocorrência de transferência de cargas entre os filmes de

CuPc e o eletrodo de Au. Ainda na figura 15, as regiões que não se encontram aterradas, SiO₂ e SiO₂/CuPc (região à esquerda do eletrodo), os valores de Φ ficam sujeitos a efeitos de carregamento, seja da superfície da amostra ou da ponteira, provocando uma variação nos valores obtidos.

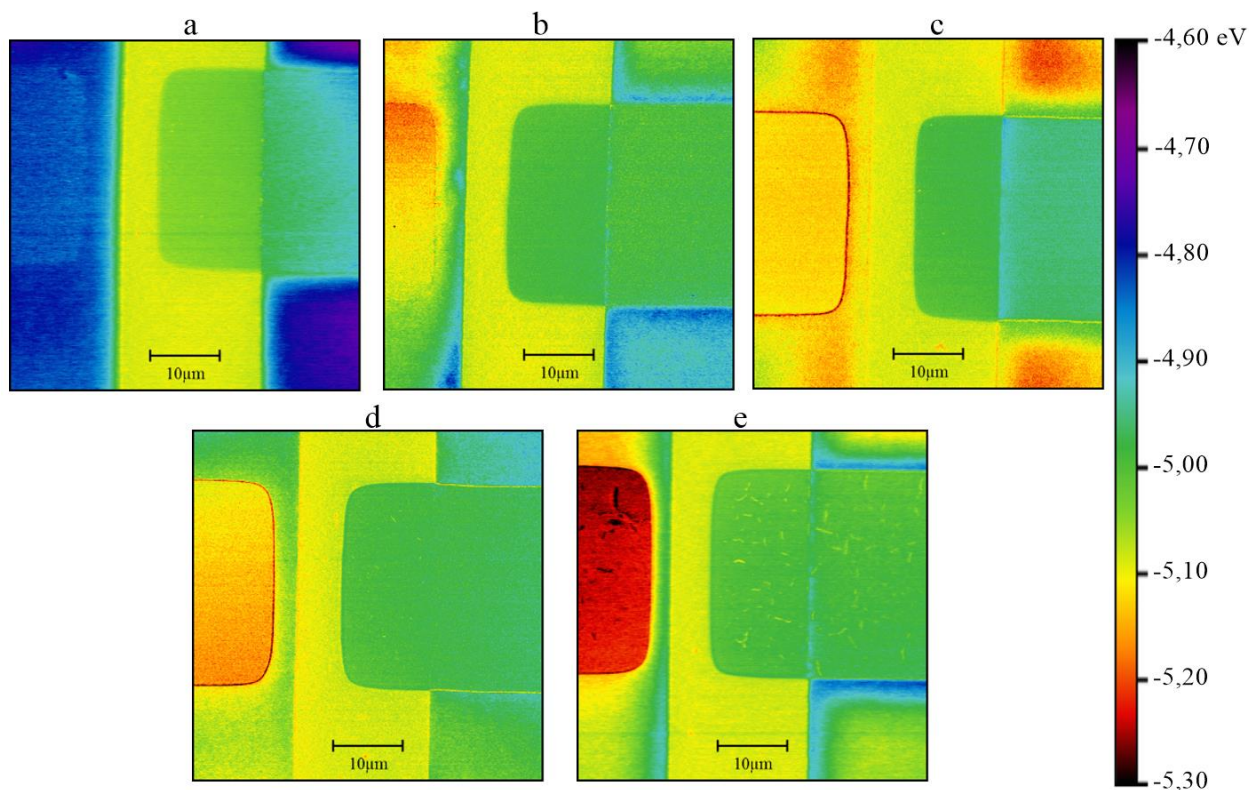


Figura 15: Mapeamento da função trabalho obtido pela técnica de KPFM dos filmes de (a) 1,6 nm, (b) 3,8 nm, (c) 7,1 nm, (d) 14,0 nm e (e) 28,3 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Au.

A partir dos dados de topografia e de Φ , foram selecionadas regiões, da superfície do eletrodo e do filme depositado sobre o eletrodo, para se avaliar como encontravam-se suas distribuições de espessuras. Na figura 16a são mostradas as distribuições dos valores de espessura dos filmes de CuPc depositados sobre Au. A distribuição de espessura no filme de 0,8 nm demonstrou elevada sobreposição com relação ao eletrodo de Au. Isso implica que, para essa espessura, não é possível garantir que houve um recobrimento total da superfície de Au por moléculas de CuPc. A distribuição do filme de 1,6 nm se demonstrou bem definida e praticamente

sem sobreposição com o eletrodo. Isso sugere que o crescimento do filme deve ocorrer de maneira ordenada. Para essa espessura, toda a superfície de Au foi recoberta. As demais espessuras obtidas foram: $3,8 \pm 0,6$ nm, $7,1 \pm 0,4$ nm, $14,0 \pm 0,5$ nm, e $28,3 \pm 0,8$ nm. Essas distribuições de espessuras foram ajustadas por curvas Gaussianas e possuem R^2 maiores que 0,988. Na figura 16b estão as distribuições de $\Phi_{\text{Au/CuPc}}$ obtidas nas respectivas espessuras. Diferentemente do observado para a distribuição da espessura, não houve uma sobreposição tão pronunciada entre Φ_{Au} e $\Phi_{\text{Au/CuPc}}$ (0,8 nm). As distribuições de $\Phi_{\text{Au/CuPc}}$ também demonstraram comportamento que se assemelham a Gaussianas, sendo o menor valor de R^2 obtido igual a 0,987. Nessa interface os valores de $\Phi_{\text{Au/CuPc}}$ foram: $-5,06 \pm 0,01$ eV (0,8 nm), $-5,04 \pm 0,01$ eV (1,6 nm), $-4,99 \pm 0,01$ eV (3,8 nm), $-4,99 \pm 0,01$ eV (7,1 nm), $-4,99 \pm 0,01$ eV (14,0 nm) e $-5,00 \pm 0,01$ eV (28,3 nm). Isso confirma que a $\Phi_{\text{Au/CuPc}}$ se estabiliza para espessuras superiores a 3,8 nm.

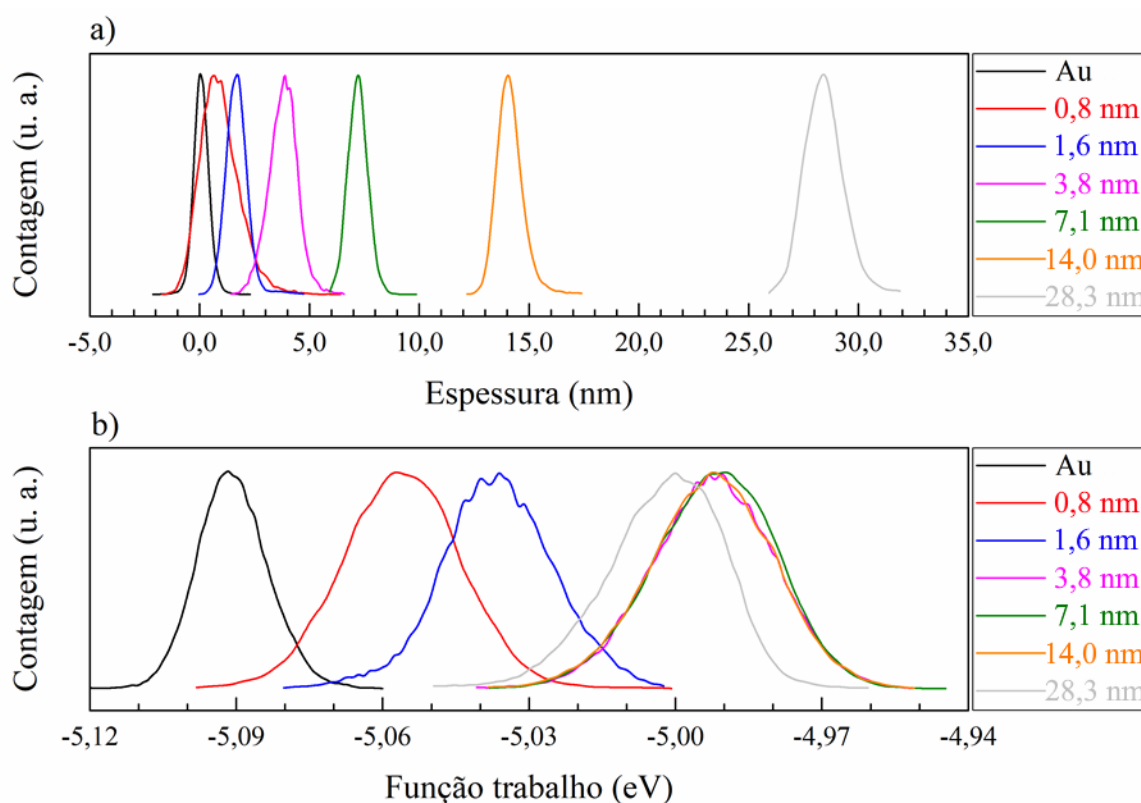


Figura 16: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Au. A legenda à direita mostra as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.

As figuras 17a-e mostram a variação de $\Phi_{\text{Ag}^*/\text{CuPc}}$ nas diferentes espessuras. No caso da amostra com espessura de 7,5 nm, foram observados valores de $\Phi_{\text{Ag}^*/\text{CuPc}}$ inferiores aos medidos na espessura de 29,8 nm – vide regiões que apresentam coloração verde escura em Ag^*/CuPc (figura 17b). Esses valores indicam que provavelmente houve alguma contaminação na aquisição dessas medidas, visto que o comportamento não foi evidenciado em outras amostras. A figura 17c está representada pela metade por conta de um toque entre a ponteira e a superfície da amostra, fazendo com que os valores de Φ em todas as superfícies a partir daquela linha divergissem do valor esperado. Assim como em Au/CuPc , as moléculas de CuPc depositadas sobre SiO_2 , que fazem contato lateral com o eletrodo, possuem $\Phi_{\text{SiO}_2/\text{CuPc}}$ que se aproximam às observadas sobre o eletrodo de Ag^* ($\Phi_{\text{Ag}^*/\text{CuPc}}$, na região à direita do eletrodo na figura 17). Já as regiões sem aterramento de cargas mostraram variações de $\Phi_{\text{SiO}_2/\text{CuPc}}$ entre -4,8 e -5,2 eV.

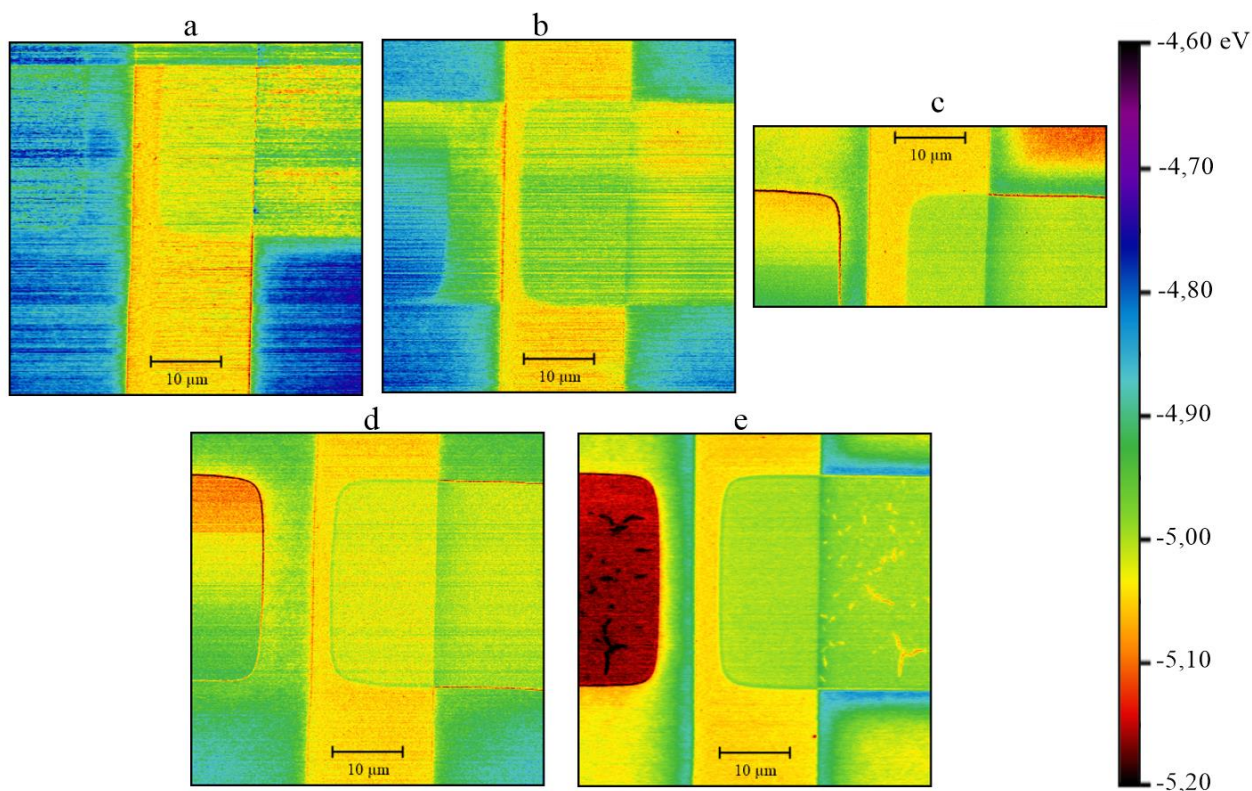


Figura 17: Mapeamento da função trabalho, obtido pela técnica de KPFM, dos filmes de (a) 3,3 nm, (b) 7,5 nm, (c) 15,2 nm, (d) 18,7 nm e (e) 29,8 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Ag^* .

Na figura 18a, as distribuições dos valores de espessura dos filmes de CuPc depositados sobre Ag* é demonstrada. Numa primeira análise é visto que as distribuições se encontram bem dispersas e com sobreposição entre amostras, o que pode ser resultado do crescimento de filme não ordenado nessa interface. Foram obtidas as espessuras: $1,7 \pm 4,0$ nm, $3,5 \pm 2,5$ nm, $7,5 \pm 5,2$ nm, $15,2 \pm 5,5$ nm, $18,7 \pm 4,9$ nm e $29,8 \pm 3,3$ nm. Analisando os dados de topografia entre os filmes de 1,7 e 3,5 nm há uma diminuição no desvio padrão de 4,0 para 2,5 nm, o que sugere que as moléculas foram se depositando nos vales da topografia (com rugosidade RMS = 4,2 nm) do eletrodo de Ag*. Nos filmes de 7,5 e 15,2 nm de espessura, o desvio padrão volta a crescer para 5,2 e 5,5 nm, respectivamente. Comparando a diferença de espessuras entre os filmes de 18,7 nm (16 nm nominal) e 7,5 nm (4 nm nominal), o valor aparenta estar em concordância, 11,2 nm (12 nm nominal). Porém o filme de o 8 nm nominal apresentou uma espessura de 15,2 nm, mostrando uma discordância com o esperado, o que demonstra que o crescimento do filme nessa interface é de difícil predição. As distribuições demonstraram comportamento semelhantes a Gaussianas, com valores de R^2 superiores a 0,968. Em todas amostras foi observado que para valores superiores ao valor médio as curvas variam de maneira mais alongada, como se tivesse uma componente exponencial, semelhante a uma “calda”. Na figura 18b, estão demonstradas as distribuições de $\Phi_{\text{Ag}^*/\text{CuPc}}$ para os respectivos filmes. Diferente do observado na interface Au/CuPc, em Ag*/CuPc os valores de largura a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) foram os maiores de todas as amostras, demonstrando que assim como na espessura, há também dispersão em $\Phi_{\text{Ag}^*/\text{CuPc}}$. As amostras de menor espessura exibiram valores de $\Phi_{\text{Ag}^*/\text{CuPc}}$ mais próximos aos valores do eletrodo. Os valores de $\Phi_{\text{Ag}^*/\text{CuPc}}$ medidos foram: $-5,05 \pm 0,01$ eV (1,7 nm), $-5,02 \pm 0,02$ eV (3,3 nm), $-4,99 \pm 0,03$ eV (7,5 nm), $-5,00 \pm 0,01$ eV (15,2 nm), $-5,02 \pm 0,02$ eV (18,7 nm) e $-5,00 \pm 0,01$ eV (29,8 nm). Os valores de R^2 das curvas foram maiores que 0,993.

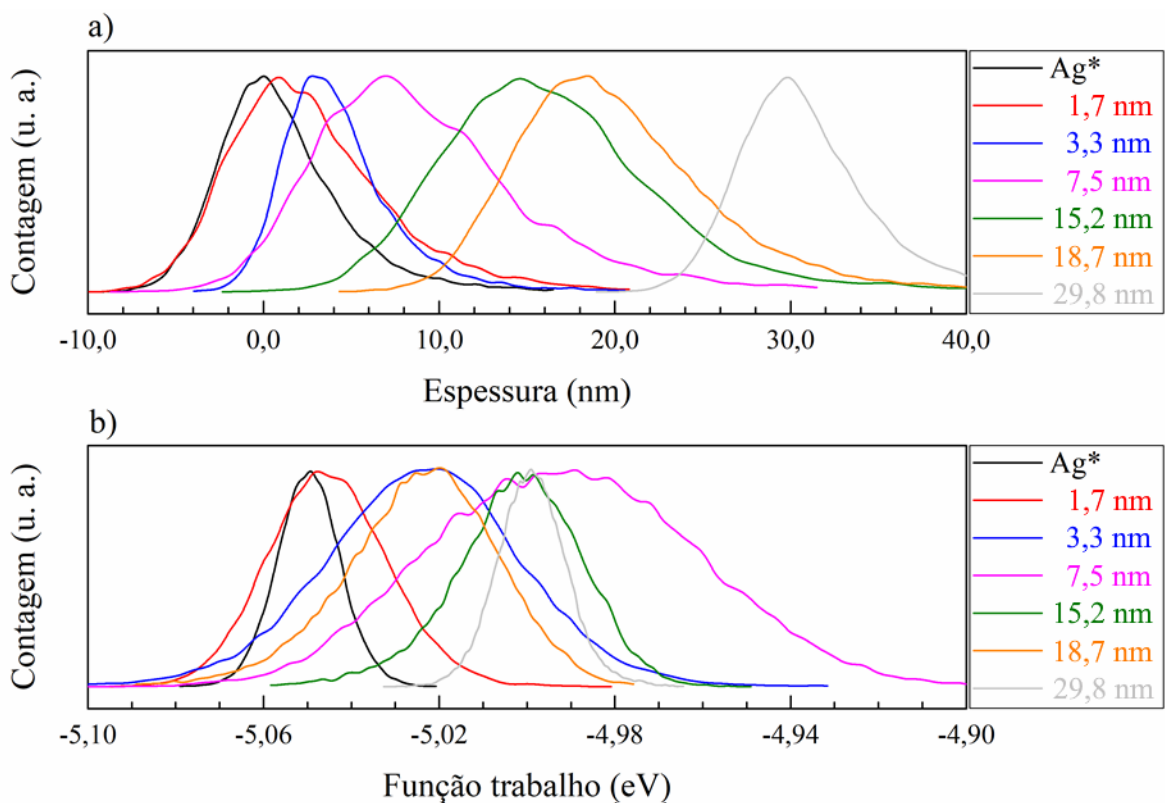


Figura 18: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Ag*. As legendas à direita mostram as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.

O mapeamento de Φ dos filmes de CuPc depositados sobre o Ni está demonstrado nas figuras 19a-e. Percebe-se que, para primeiras espessuras, $\Phi_{\text{Ni/CuPc}}$ já possui valores distintos do eletrodo. Olhando para a região SiO₂/CuPc (em contato com o eletrodo), o valor de $\Phi_{\text{SiO}_2/\text{CuPc}}$ se encontra mais próxima de Φ_{SiO_2} nos filmes mais finos do que de $\Phi_{\text{Ni/CuPc}}$. Tal fato confirma a influência do eletrodo/substrato nas propriedades dos filmes finos. Na figura 19b, a região SiO₂/CuPc (sem contato com o eletrodo) possui $\Phi_{\text{SiO}_2/\text{CuPc}}$ que se encontra fora da escala analisada. Esse comportamento também foi observado em outras amostras (Cr* e Ti*), sendo resultado dos efeitos de carregamento da ponteira/superfície.

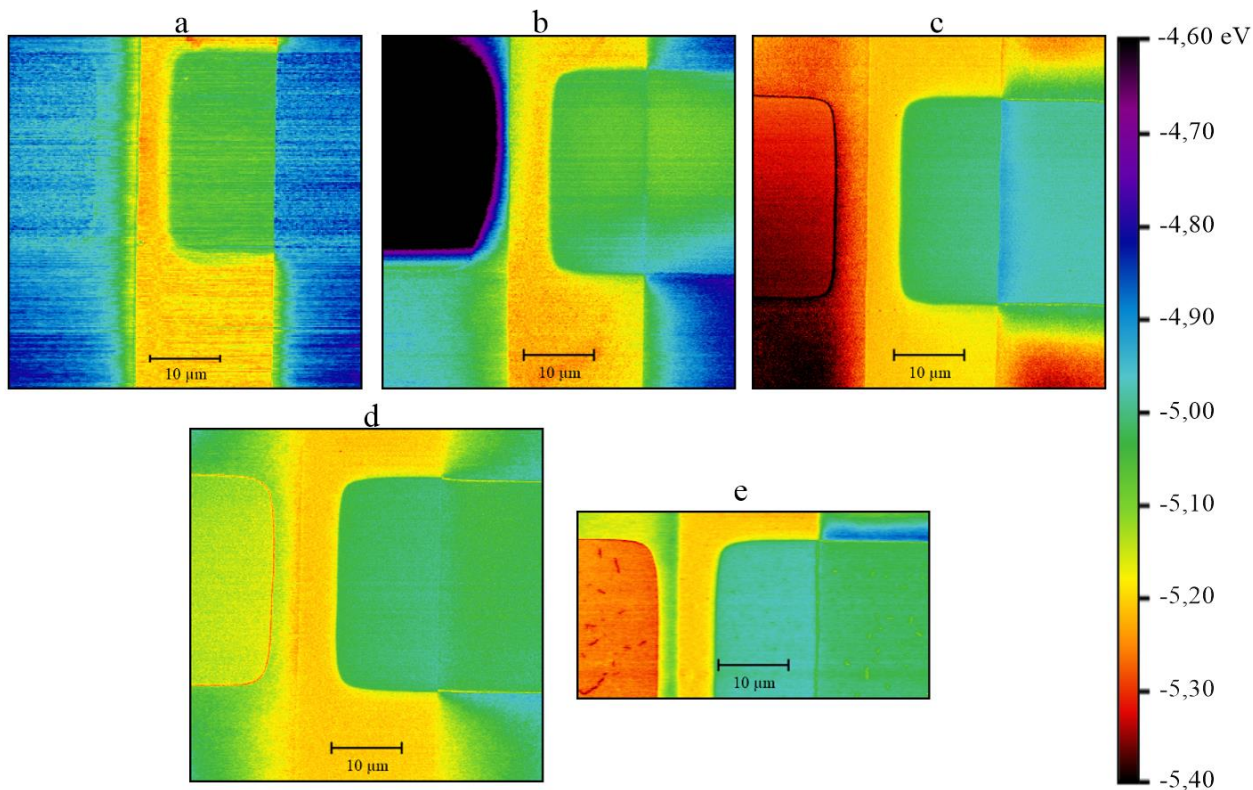


Figura 19: Mapeamento da função trabalho, obtido pela técnica de KPFM, dos filmes de (a) 2,2 nm, (b) 4,3 nm, (c) 6,8 nm, (d) 13,9 nm e (e) 26,4 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Ni.

Uma vez adquiridos os dados de espessura e de Φ dos filmes de CuPc sobre Ni, foram analisadas suas distribuições sobre toda a superfície do filme orgânico (figura 20). O filme de $1,7 \pm 1,5$ nm (figura 20a) mostrou grande área de sobreposição com a distribuição do eletrodo de Ni, dando indícios que para essa espessura não houve o recobrimento total da superfície do Ni. Como durante o processo de deposição a quantidade de matéria que chega na superfície dos eletrodos é a mesma, é esperado que filmes com orientações perpendiculares, ou com alto ângulo com a superfície, possuam menores áreas de recobrimento. Esse comportamento resulta num elevado valor de desvio padrão (1,5 nm). A amostra de $2,3 \pm 0,5$ nm demonstrou uma dispersão menor com relação àquela observada no filme mais fino, evidenciando que as moléculas se depositaram nos interstícios deixados pelo filme de 1,7 nm. Esse comportamento resulta num recobrimento quase total do eletrodo, representado pela baixa sobreposição da sua distribuição com o eletrodo. As outras espessuras obtidas foram: $4,3 \pm 1,0$ nm, $6,8 \pm 0,6$ nm, $13,9 \pm 0,9$ nm e

26,4 ± 0,9 nm. O menor valor de R^2 encontrado nessas distribuições ocorreu na espessura de 13,9 nm, de onde pode-se observar a presença de uma “calda” em altas espessuras. A distribuição dos valores de $\Phi_{\text{Ni/CuPc}}$ nas diferentes espessuras está demonstrada na figura 20b. Os valores de $\Phi_{\text{Ni/CuPc}}$ obtidos foram: - 5,13 ± 0,02 eV (1,7 nm), -5,06 ± 0,02 eV (2,2 nm), - 5,05 ± 0,02 eV (4,3 nm), -5,02 ± 0,02 eV (6,8 nm), -5,02 ± 0,02 eV (13,9 nm) e -4,99 ± 0,01 eV (26,4 nm). Assim como na interface Au/CuPc, houve uma baixa sobreposição entre os valores da $\Phi_{\text{Ni/CuPc}}$ (1,7 nm) com relação a Φ_{Ni} . Após o ajuste das distribuições por Gaussianas, os valores de R^2 adquiridos foram superiores a 0,954, sendo esse valor obtido na espessura de 4,3 nm. Comparando sua distribuição com a obtida em 2,3 nm, que está em azul, fica evidenciado a presença da “calda”. Olhando para a figura 19b, essa região é encontrada na parte inferior direita do filme Ni/CuPc.

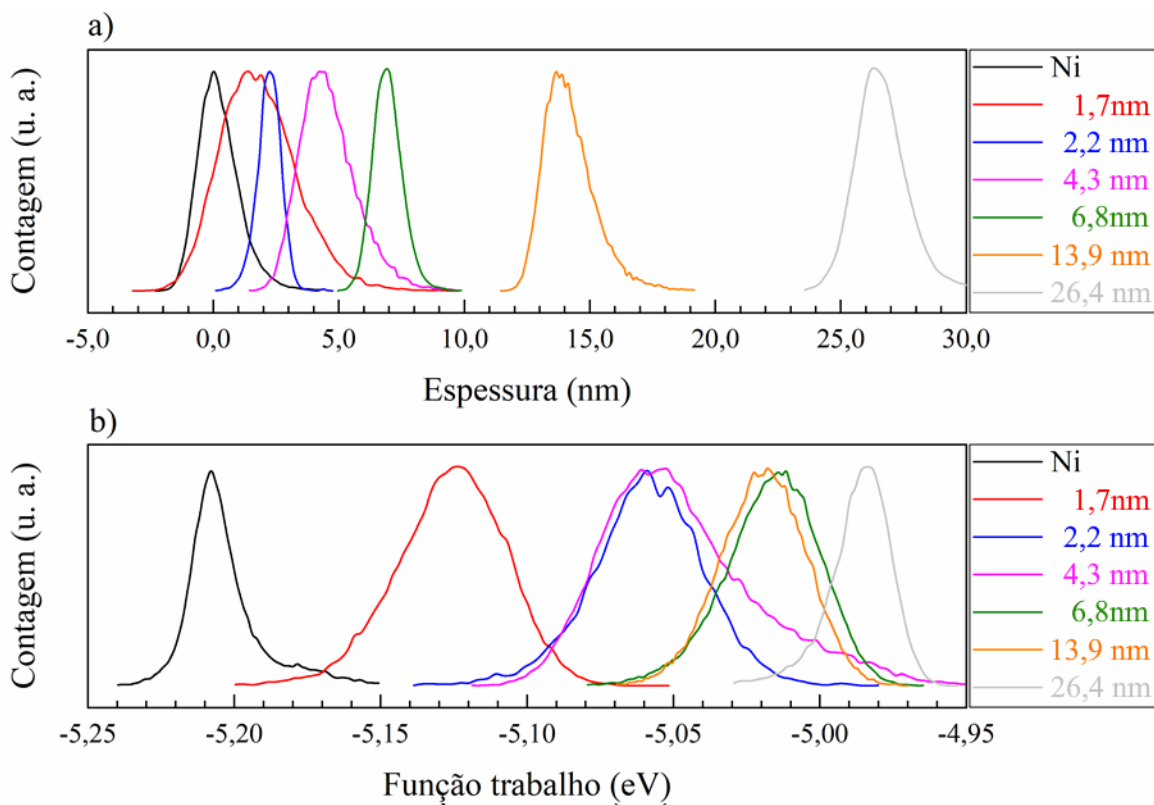


Figura 20: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Ni. As legendas à direita mostram as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.

Os valores de Φ dos filmes de CuPc depositados sobre o óxido de cromo estão demonstrados nas figuras 21a-e. Na região SiO₂/CuPc (em contato com o eletrodo), o valor de $\Phi_{\text{SiO}_2/\text{CuPc}}$ em 2,4 nm se encontra mais próximo de Φ_{SiO_2} do que de $\Phi_{\text{Cr}^*/\text{CuPc}}$. Na espessura de 4,0 nm, os valores de $\Phi_{\text{SiO}_2/\text{CuPc}}$ e $\Phi_{\text{Cr}^*/\text{CuPc}}$ se aproximam devido ao aumento da área do contato lateral. Em cada amostra, uma intensidade de cor diferente foi visualizada em Cr^{*}/CuPc, dando indícios de que a variação de $\Phi_{\text{Cr}^*/\text{CuPc}}$ é dependente da espessura, sendo necessários filmes espessos para $\Phi_{\text{Cr}^*/\text{CuPc}}$ se estabilizar.

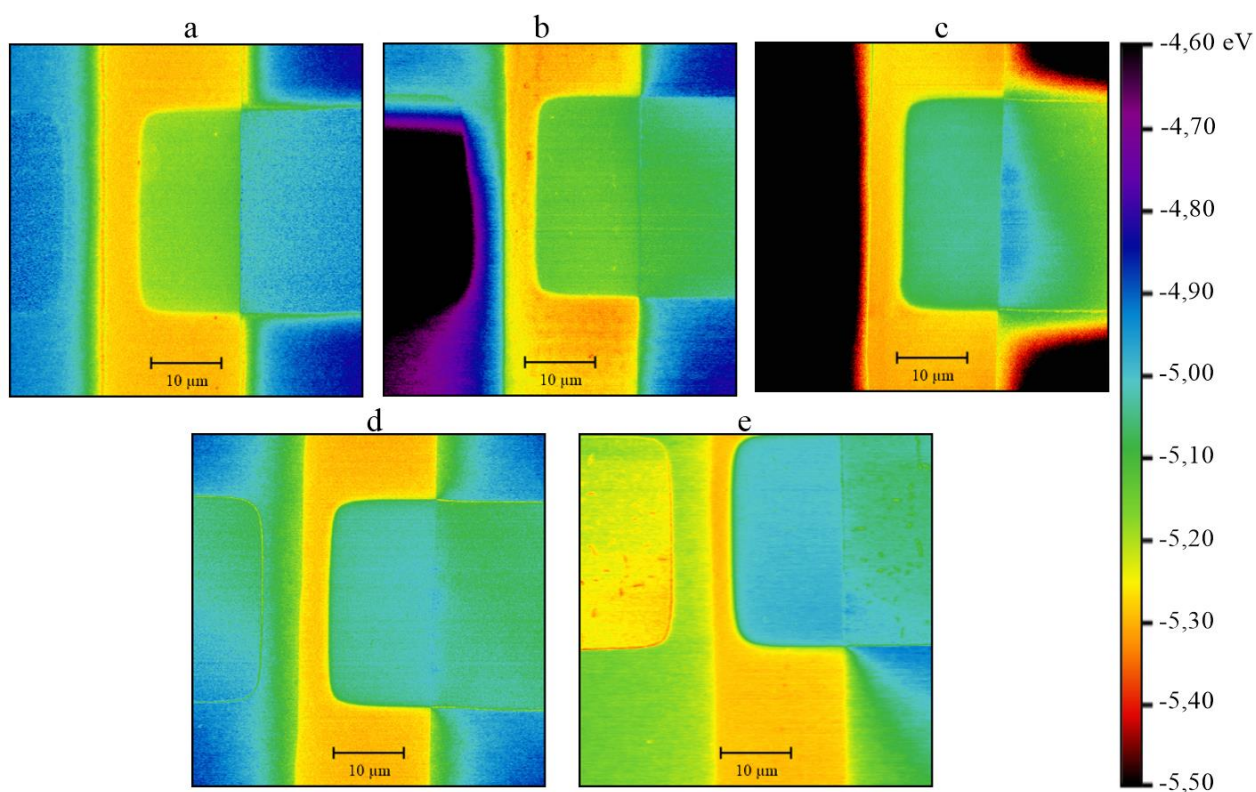


Figura 21: Mapeamento da função trabalho obtida pela técnica de KPFM dos filmes de (a) 2,4 nm, (b) 4,0 nm, (c) 6,6 nm, (d) 12,4 nm e (e) 25,0 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Cr^{*}.

As distribuições dos valores de espessuras na interface Cr^{*}/CuPc estão demonstradas na figura 22a. O filme de $0,7 \pm 0,9$ nm demonstrou grande sobreposição de suas distribuições com o eletrodo de Cr. Analisando os valores de FWHM entre os eletrodos e os filmes mais finos, a diferença entre Cr^{*} e Cr^{*}/CuPc foi a menor obtida, sendo FWHM igual a 1,9 nm no Cr^{*} e 2,1 nm

para Cr*/CuPc. Esse comportamento pode dar indícios de que o filme de 0,7 nm está seguindo a topografia do eletrodo. No filme de $2,4 \pm 0,9$ nm, a distribuição demonstra que 80% dos valores obtidos, pelo menos, são superiores ao eletrodo, enquanto na espessura de $4,0 \pm 1,3$ nm, praticamente toda a superfície do eletrodo foi recoberta. As outras espessuras obtidas foram: $6,6 \pm 0,9$ nm, $12,4 \pm 1,2$ nm e $25,0 \pm 0,8$ nm. Após o ajuste das curvas por Gaussianas, o menor valor de R^2 obtido foi de 0,977. As distribuições dos valores de Φ dos respectivos filmes estão demonstradas na figura 22b. Diferente do observado na distribuição da espessura de 0,7 nm, os valores de $\Phi_{Cr^*/CuPc}$ (0,7 nm) possuem pouca sobreposição com Φ_{Cr^*} . Isso mostra que, mesmo em filmes muito finos, o KPFM detecta variações de Φ . Os valores de $\Phi_{Cr^*/CuPc}$ obtidos foram: $-5,27 \pm 0,01$ eV (0,7 nm), $-5,17 \pm 0,02$ eV (2,4 nm), $-5,14 \pm 0,02$ eV (4,0 nm), $-5,06 \pm 0,02$ eV (6,6 nm), $-5,03 \pm 0,02$ eV (12,4 nm) e $-5,00 \pm 0,01$ eV (25,0 nm). Essas distribuições apresentaram valores de R^2 maiores que 0,975.

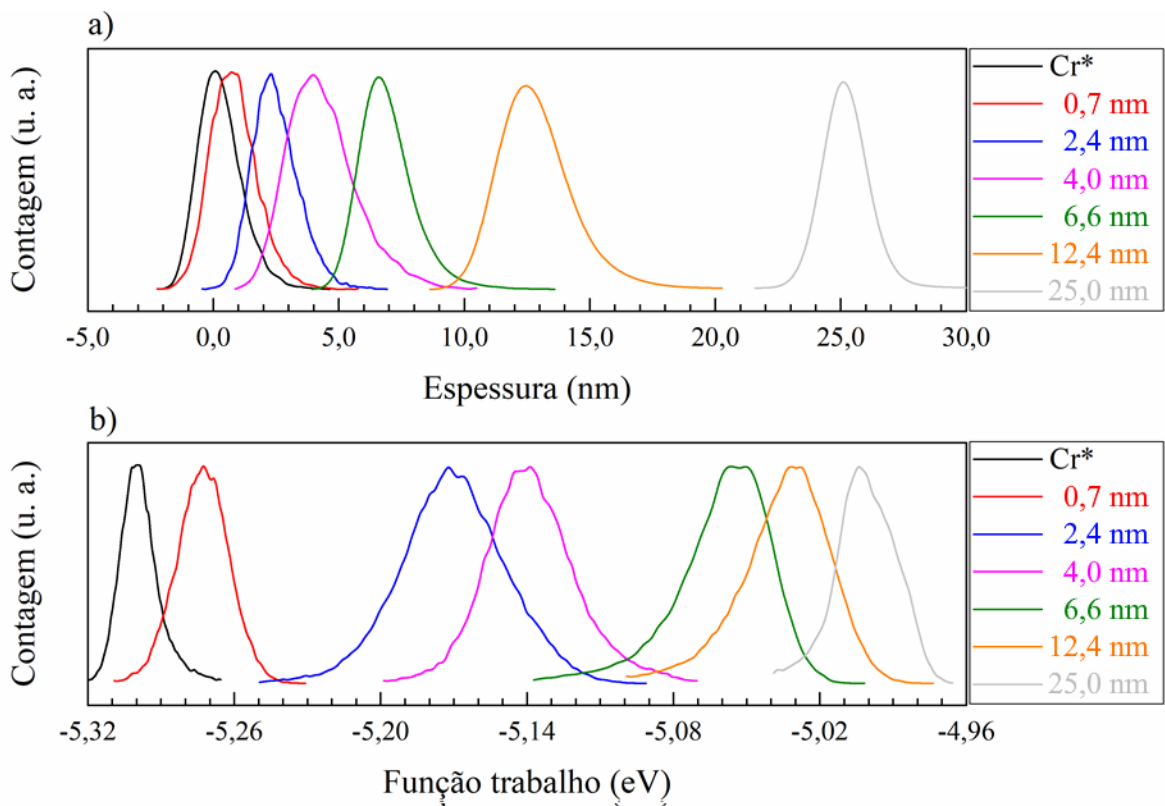


Figura 22: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Cr*. As legendas à direita mostram as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.

A última interface analisada é composta por Ti* e CuPc. O mapeamento dos valores Φ nessa interface está mostrado nas figuras 23a-e. A variação da $\Phi_{\text{Ti}^*/\text{CuPc}}$ em função da espessura se assemelha àquela da interface Cr*/CuPc, já que em ambos os casos, o filme de CuPc foi depositado sobre um óxido e que o valor de Φ_{Ti^*} se encontra próximo ao de Φ_{Cr^*} . Na região SiO₂/CuPc (em contato com o eletrodo), no filme de 3,0 nm o valor de $\Phi_{\text{SiO}_2/\text{CuPc}}$ se encontra mais próximo de $\Phi_{\text{Cr}^*/\text{CuPc}}$ do que de Φ_{SiO_2} . Isso pode ser justificado pela espessura que esse filme apresenta, sendo maior do que a espessura medida nas outras interfaces (2,3 nm em Ni e 2,6 nm em Cr*), o que implica em uma maior área de contato.

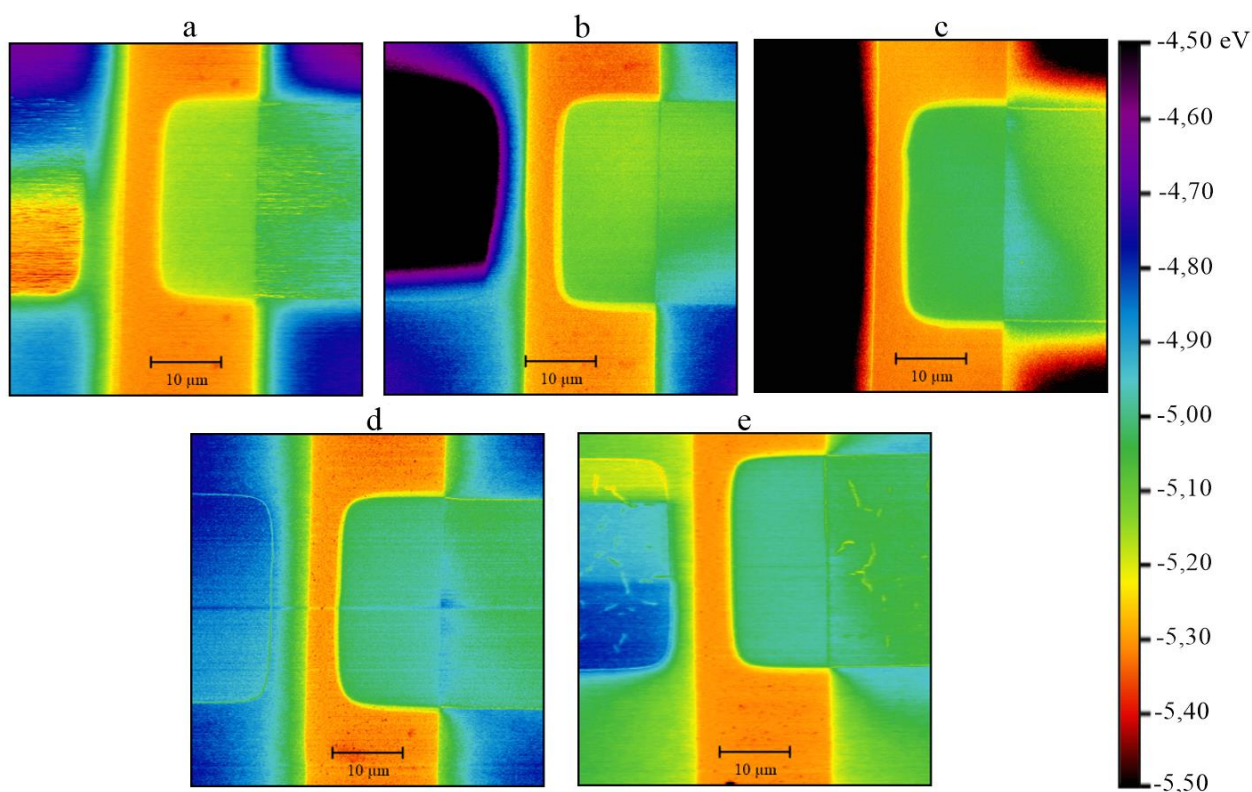


Figura 23: Mapeamento da função trabalho obtida pela técnica de KPFM dos filmes dos filmes de (a) 3,0 nm, (b) 4,3 nm, (c) 6,6 nm, (d) 12,7 nm e (e) 26,0 nm de CuPc depositados sobre o eletrodo de Ti*.

Na figura 24a é exibida a distribuição dos valores de espessura dos filmes de Ti*/CuPc. A distribuição do filme de $0,8 \pm 0,6$ nm demonstrou elevada sobreposição com o eletrodo, dando indícios de que não há um recobrimento total da superfície de Ti* para essa espessura. Os valores

de espessura obtidos nas outras amostras foram: $3,0 \pm 1,9$ nm, $4,3 \pm 1,9$ nm, $6,6 \pm 1,4$ nm, $12,7 \pm 1,6$ nm e $26,0 \pm 1,0$ nm. Essas distribuições apresentaram valores de desvio padrão superior ao observado nas outras interfaces, exceto para o caso do óxido de prata, o que dá indícios de um crescimento aleatório sobre Ti*. As curvas foram ajustadas por Gaussianas e apresentaram R^2 superior a 0,976. Os valores de Φ desses filmes estão representados na figura 24b. Assim como em Cr*/CuPc, $\Phi_{\text{Ti}^*/\text{CuPc}}(0,8 \text{ nm}) = -5,29 \pm 0,01$ eV aumentou 0,03 eV com relação a função trabalho do eletrodo. Os demais valores de $\Phi_{\text{Ti}^*/\text{CuPc}}$ obtidos foram: $-5,15 \pm 0,02$ eV (3,0 nm), $-5,13 \pm 0,03$ eV (4,3 nm), $-5,04 \pm 0,02$ eV (6,6 nm), $-5,00 \pm 0,02$ eV (12,7 nm), $-5,00 \pm 0,01$ eV (26,0 nm). Enquanto $\Phi_{\text{Ti}^*/\text{CuPc}}$ se estabiliza próximo a 12,7 nm, $\Phi_{\text{Cr}^*/\text{CuPc}}$ demanda espessuras maiores, o que mostra uma variação maior de $\Phi_{\text{Ti}^*/\text{CuPc}}$ em baixas espessura do que no caso de Cr*/CuPc. Essas distribuições apresentaram R^2 superiores a 0,951, sendo esse valor obtido para a espessura de 4,3 nm. Na figura 24b, é observado uma distribuição não simétrica, com valores maiores de $\Phi_{\text{Ti}^*/\text{CuPc}}$, região que se encontram na parte inferior do filme de Ti*/CuPc (figura 23b).

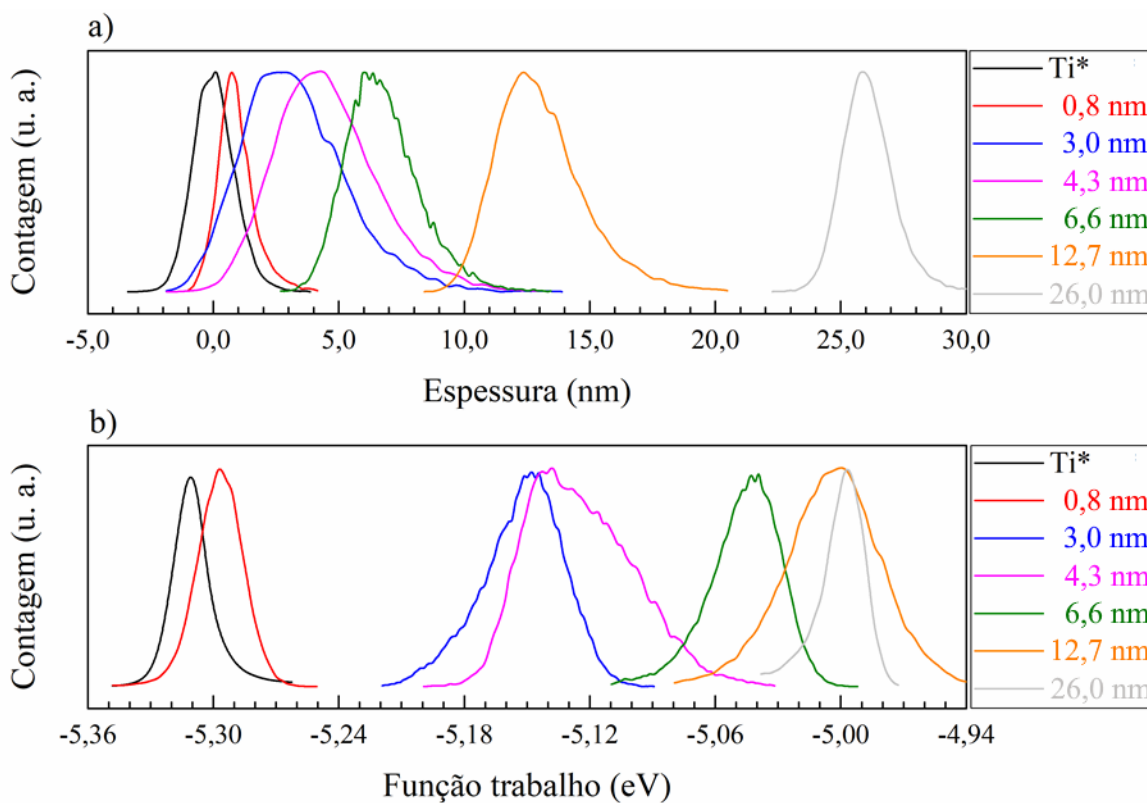


Figura 24: Distribuição dos valores de (a) espessura e (b) função trabalho dos filmes de CuPc sobre o eletrodo de Ti*. As legendas à direita mostram as espessuras da deposição e seguem as cores da distribuição.

Observando a sobreposição das distribuições de espessura e Φ em todas as amostras, foi decidido analisar ambas medidas em conjunto. Como os dados obtidos por AFM e KPFM possuem um formato de histograma 2D, onde as dimensões x e y são coordenadas e z é a grandeza medida. Correlacionando os valores da espessura com Φ numa mesma coordenada (x, y) é possível construir um gráfico de Φ por espessura (figura 25). Dessa maneira, foram obtidos os valores de funções trabalho para cada ponto de espessura, inclusive para espessuras diferentes daquelas que foram inicialmente planejadas (1, 2, 4, 8, 16 e 32 nm). O procedimento para a construção da figura 25 é detalhado no anexo III. Na construção do gráfico, foi utilizado o valor da energia de vácuo como referência ($E_v = 0$ eV). Desta forma se torna mais fácil a identificação da energia em que $\Phi_{M/CuPc}$ se estabiliza.

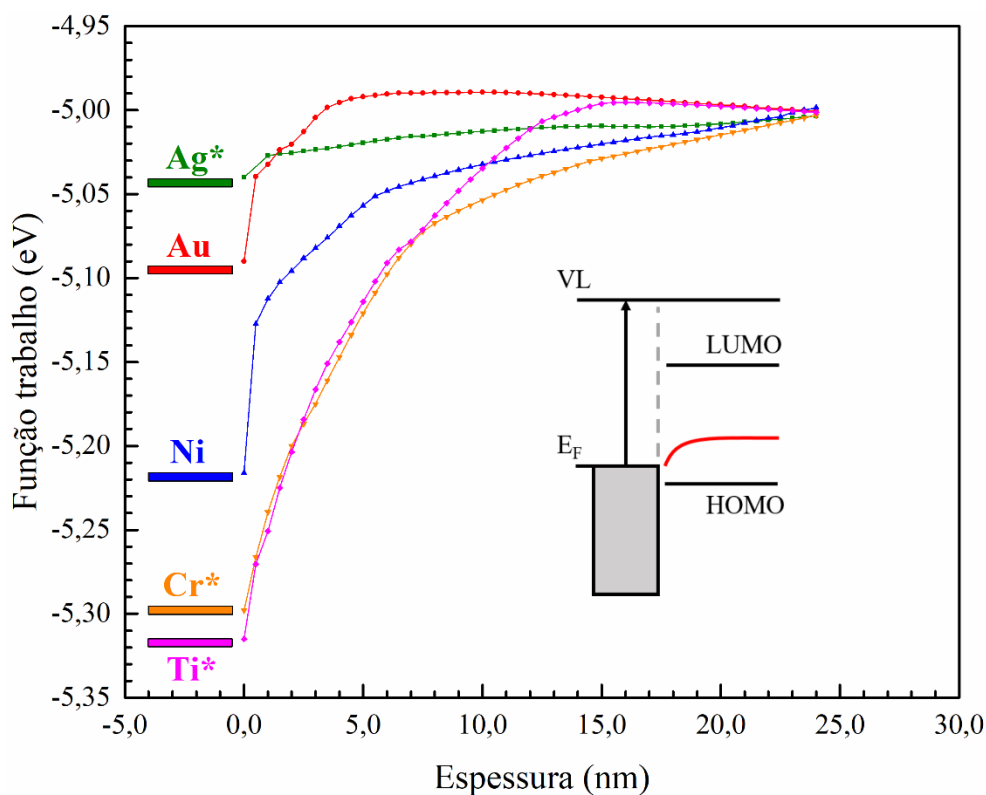


Figura 25: Função trabalho dos filmes finos orgânicos em função da espessura para as diferentes interfaces. A representação do diagrama de bandas demonstra o alinhamento da energia de vácuo.

Os filmes mais espessos de M/CuPc, nas diferentes interfaces, demonstraram uma convergência de $\Phi_{M/CuPc}$ para o valor de -5,00 eV (figura 25). Dentre os filmes, a interface Ag*/CuPc apresentou a menor variação de $\Phi_{M/CuPc}$ no intervalo analisado. As interfaces Au/CuPc e Ni/CuPc mostraram uma variação abrupta de $\Phi_{M/CuPc}$ em baixas espessuras e um crescimento menor de $\Phi_{M/CuPc}$ em altas espessuras. Já as interfaces Cr*/CuPc e Ti*/CuPc demonstraram um aumento de $\Phi_{M*/CuPc}$ que variam com a espessura.

Conforme mostrado no capítulo 2.3, existem diferentes modelos que são utilizados para explicar o alinhamento dos níveis de energia na interface orgânico/inorgânico. Neste trabalho foi observado que as funções trabalho dos filmes espessos, sobre dois eletrodos diferentes, possuem pouca diferença entre si ($\Phi_{M1/CuPc} \approx \Phi_{M2/CuPc}$). Por outro lado, as funções trabalho dos respectivos eletrodos são diferentes ($\Phi_{M1} \neq \Phi_{M2}$). Como a variação de $\Phi_{M/CuPc}$ obtida foi muito menor que a variação de Φ dos respectivos eletrodos ($\Delta\Phi_{orgânico} \ll \Delta\Phi_{eletrodo}$), foi constatado que o sistema se encontrava sob regime de *pinning* ($S = \Delta\Phi_{orgânico} / \Delta\Phi_{eletrodo} \approx zero$). Nesse comportamento, $\Phi_{orgânico}$ é invariável com relação a variação de $\Phi_{eletrodo}$. A energia de *pinning* do observada foi igual a - 5,00 eV, valor que se demonstrou diferente da energia do HOMO (-5,20 eV) e da energia de Fermi intrínseca da molécula ($\sim -4,1$ eV). O modelo que melhor descreve esse alinhamento dos níveis de energia é o ICT. Segundo o modelo, quando o valor de $\Phi_{eletrodo}$ for maior que o HOMO da CuPc (Ni, Cr* e Ti*), as moléculas próximas a interface começam a ser ionizadas, criando uma região de carga espacial. No momento do contato, o filme orgânico cede elétrons para o eletrodo, fazendo com que o alinhamento dos níveis energéticos ocorra entre $\Phi_{eletrodo}$ e E_{ICT+} da CuPc.

Na figura 26 são demonstradas as variações da energia de vácuo após o alinhamento dos níveis energéticos, onde há dois comportamentos distintos: interfaces formadas entre o filme de CuPc com o eletrodo em estado metálico (M/CuPc) e com o eletrodo passivado (M*/CuPc). Sobre o metal há uma facilidade em estabilizar as cargas, sendo formado um $\Delta = 0,06 \pm 0,01$ eV sobre o Au, valor que representa 60% da variação de $\Phi_{Au/CuPc}$. Na interface com o Ni, o dipolo de interface formado em 1 nm foi $\Delta = 0,10 \pm 0,02$ eV, representando 45% da variação total de $\Phi_{Ni/CuPc}$. Considerando que na interface Ni/CuPc o dipolo é formado em 1,7 nm (espessura do filme mais fino), resulta um $\Delta = 0,16 \pm 0,02$ eV (55% da variação de $\Phi_{Ni/CuPc}$). Aumentando o valor de Φ_M , é esperado que o valor de Δ seja maior. Enquanto a variação entre Φ_{Au} e Φ_{Ni} foi de $0,12 \pm 0,02$ eV, a diferença em Δ do filme de 1 nm (Au/CuPc) com relação ao filme de 1,7 nm (Ni/CuPc), foi de

0,10±0,02 eV, valor próximo a variação entre os eletrodos. Olhando agora para a interface M*/CuPc, em Ag*/CuPc o Δ foi igual a 0,01±0,01 eV, o que representa 20% da variação de $\Phi_{Ag^*/CuPc}$. Nas outras duas interfaces, Cr*/CuPc e Ti*/CuPc, os dipolos obtidos foram de 0,06±0,01 eV, representando 20% (Cr*/CuPc) e 19% (Ti*/CuPc) da variação da função trabalho nos filmes de CuPc. Enquanto a diferença entre Φ_{Ag^*} e Φ_{Ti^*} foi de 0,27±0,02 eV a diferença no dipolo de interface formado entre eles foi igual a 0,05±0,02 eV. Demonstrando que, diferente das interfaces M/CuPc, os sistemas M*/CuPc dependem da espessura para compensar a variação da Φ dos eletrodos, sendo nessas interfaces mais pronunciados os efeitos da curvatura dos níveis energéticos (*band bending*).

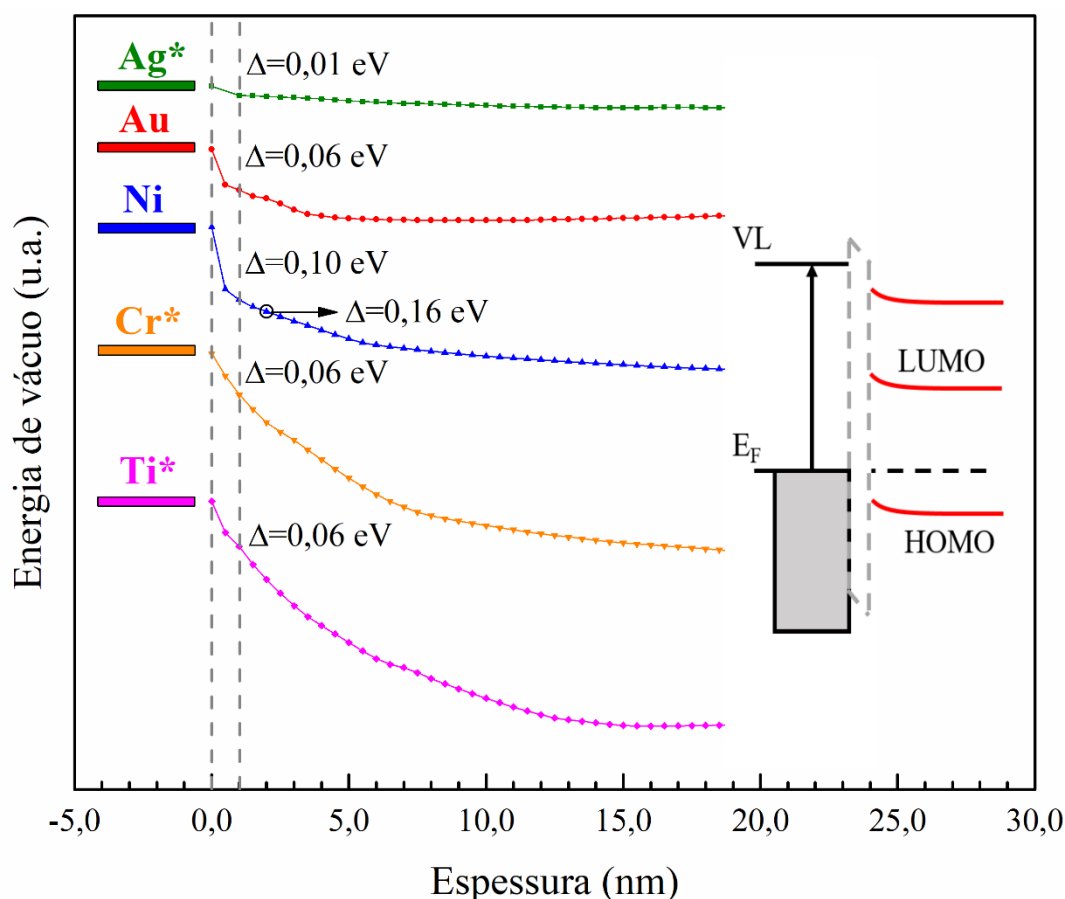


Figura 26: Energia de vácuo do filme de CuPc em função da espessura. Cada cor representa a variação sobre um mesmo eletrodo. A primeira linha tracejada cinza representa a interface, enquanto a segunda linha cinza representa o dipolo de interface formado em 1 nm. O valor de cada dipolo está mostrado na imagem. Do lado direito está a representação do diagrama de bandas após o alinhamento dos níveis de energia.

Como forma de elucidar essa distribuição de cargas na interface, foi utilizada a aproximação de Boltzmann para concentração de buracos (equação 12), pois no experimento, foi evidenciado que a energia de Fermi (E_F) do filme se estabiliza em torno da energia de HOMO (E_H) da molécula. A concentração desses portadores (p) depende da densidade de estados efetivos no HOMO (N_H) do filme de CuPc, da constante de Boltzmann (k_B) e da temperatura absoluta (T), conforme mostra a equação 12.

$$p = N_H e^{\left[\frac{(E_H - E_F)}{k_B T}\right]} \quad \text{Eq. 12}$$

A figura 25 exibe gráficos que mostram a variação de Φ em função da espessura. Através dessa correlação, é possível descrever a concentração de buracos em função da espessura do filme. Para o intervalo de densidade de portadores de $10^{17-21} \text{ cm}^{-3}$, foi avaliado como N_H variou em função da espessura em cada interface, conforme mostrado na figura 27. A linha tracejada em vermelho representa uma densidade de buracos de aproximadamente $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, valor obtido em interfaces formadas por Au/CuPc, quando N_H se encontra entre $10^{20-21} \text{ cm}^{-3}$ (GRZĄDZIEL et al., 2012; MONTI, 2012). Para essa concentração de buracos foi observada pouca variação de N_H nas interfaces Au/CuPc e Ag*/CuPc. Nas interfaces Ni/CuPc, Cr*/CuPc e Ti*/CuPc foi observada uma variação de 3 a 4 ordens de grandeza em N_H . Conforme Φ_{eletrodo} aumenta, mais moléculas são ionizadas, fazendo com que a densidade efetiva de estados diminua na vizinhança da interface

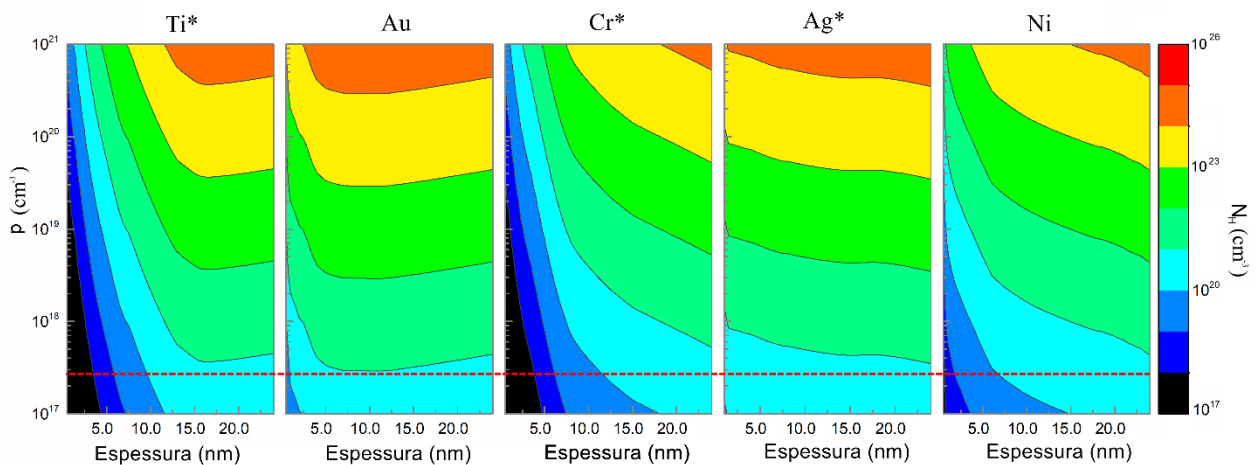


Figura 27: Valores calculados de densidade de estados efetivos no HOMO em função da espessura para o intervalo de $10^{17-21} \text{ cm}^{-3}$ de densidade de buracos, nas interfaces Ti*/CuPc, Au/CuPc, Cr*/CuPc, Ag*/CuPc e Ni/CuPc. Figura adaptada de (BATISTA et al., 2021)

Interfaces com menos estados efetivos fazem com que o eletrodo possua uma maior dificuldade em injetar cargas no filme orgânico e, conseqüentemente, geram uma menor corrente no dispositivo. Com esse conhecimento, é possível desenvolver dispositivos com respostas retificadoras, escolhendo uma interface com facilidade de injeção de cargas (Au) e uma com dificuldade (Ni, Cr* e Ti*). Desta forma, tendo como base a tecnologia de nanomembrana autoenrolada, foram desenvolvidas heteroestruturas M/CuPc/Au (M = Ni, Cr* e Ti*). Assim, sabendo-se de antemão a diferença dos potenciais em cada interface M/CuPc, foi possível avaliar o papel da injeção de cargas por diferentes metais na condutividade elétrica de cada heteroestrutura.

5.2 Aplicação

5.2.1 Nanomembrana autoenrolada

Nanomembrana autoenrolada é uma plataforma que permite o estudo de junções ultrafinas de filmes orgânicos (BOF BUFON et al., 2011; MERCES et al., 2017). No presente trabalho foi utilizado nanomembranas na fabricação de retificadores. Através dessa metodologia foi possível realizar a caracterização elétrica de filmes finos orgânicos quando em contato com eletrodos de diferentes Φ .

O desenvolvimento de dispositivos baseados em nanomembranas autoenroladas necessita de uma sequência de etapas de litografia para que, no final do processo, o dispositivo apresente um contato efetivo e que não danifique a superfície do material orgânico. O processamento ocorreu sobre um substrato de SiO₂. A primeira etapa do processo de fabricação foi a padronização da estrutura da *mesa*. O processo consiste na corrosão das regiões onde não será depositado o eletrodo inferior, criando uma diferença de altura entre essas regiões e fazendo com que, na última etapa do processamento, o tubo faça o contato com a região ativa do dispositivo. Foram depositados 5 nm

de Cr, 10 nm de Au e 10 nm do metal de interesse ($M = \text{Ni}, \text{Cr}^*$ e Ti^*) sobre a *mesa*, formando o *finger*, região onde posteriormente será depositado a CuPc e o *pad* de contato, conforme demonstrado na figura 28a.

Na sequência foram depositados 20 nm de germânio (Ge) sobre o substrato de SiO_2 , formando a camada de sacrifício (CS), conforme demonstrado na figura 28b. O filme de Ge passou por um processo de oxidação em ar, sendo mantido sobre uma chapa de aquecimento na temperatura de 80°C , formando o óxido de germânio (GeO_x). A CS forma a estrutura onde são depositados os filmes metálicos que compõem a camada tensionada. Nesse processamento, o primeiro filme depositado sobre a CS é o material com que o filme orgânico vai formar uma interface. Foram depositados 10 nm de Au sobre a CS, formando uma interface superior de CuPc/Au. Sobre o filme de Au, foi depositada uma bicamada tensionada composta por dois filmes distintos que estão sob condição de tensões de deformação diferentes. A primeira dessas camadas se encontra sob tensão de compressão, de forma que na remoção da camada de sacrifício ela possui uma tendência de expandir seu tamanho. A segunda camada se encontra sob tensão oposta, de maneira que após a remoção de GeO_x , essa camada terá a tendência de contrair com relação à primeira. Para a bicamada, foram depositados 20 nm de Ti e 28 nm de Cr (figura 28c).

Seguindo o processamento, foram depositados filmes de Au para formar os contatos do tubo (figura 28d) e 10 nm de CuPc sobre a região do *finger* (figura 28e). A remoção da camada de sacrifício ocorreu numa solução de água com peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$), solução que não danifica o material orgânico. Através da exposição seletiva da CS em solução, foi possível controlar o sentido em que a nanomembrana enrolou. Desta forma, uma estrutura tubular que toca a superfície da CuPc foi deterministicamente fabricada, conforme demonstram as figuras 28f-g.

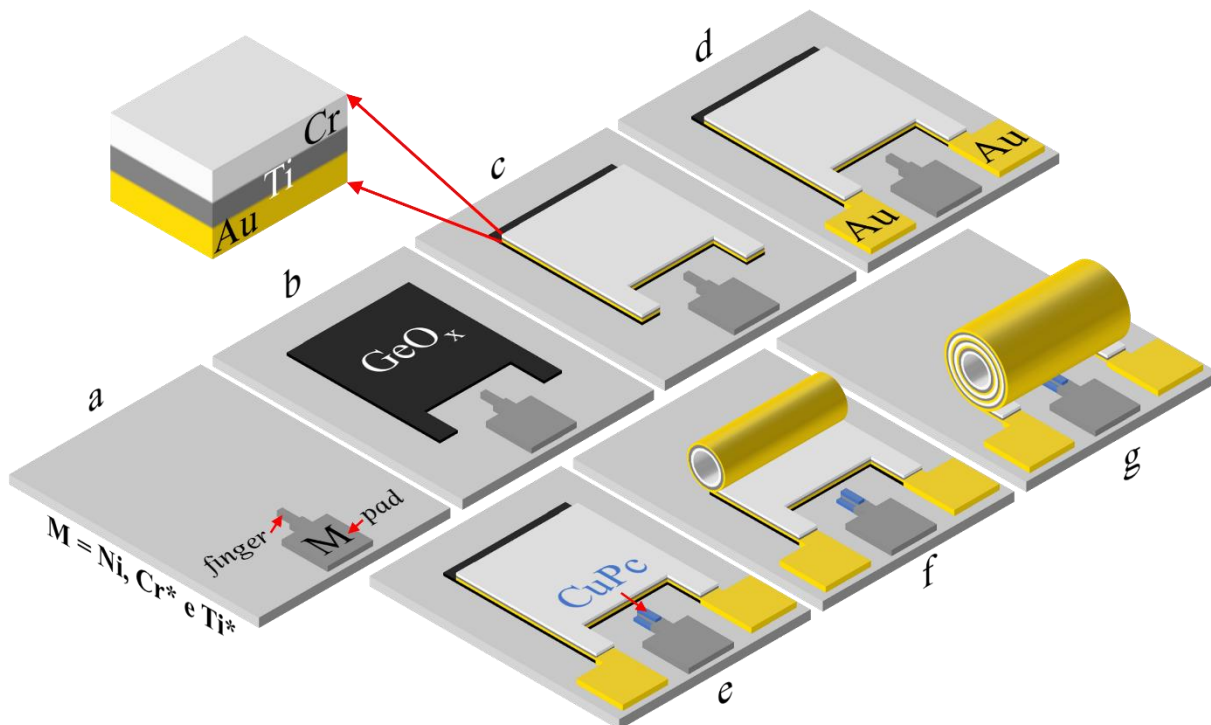


Figura 28: Processo de fabricação de dispositivos baseados em nanomembrana enrolada: (a) padronização da mesa e deposição do eletrodo inferior ($M = \text{Ni}, \text{Cr}^*$ e Ti^*); (b) deposição da camada de sacrifício (Ge), seguido de sua oxidação (GeO_x); (c) deposição do filme de Au e da bicamada tensionada (Ti/Cr); (d) deposição dos contatos do tubo; (e) deposição do material orgânico; (f) remoção seletiva da camada tensionada; (g) dispositivo final.

5.2.2 Medidas de corrente elétrica

Através da análise do comportamento da corrente em diferentes potenciais (I-V), é possível avaliar parâmetros de funcionamento dos dispositivos, como por exemplo, o transporte de cargas. Nesse trabalho as junções de $M/\text{CuPc}/\text{Au}$ ($M = \text{Ni}, \text{Cr}$ e Ti) foram avaliadas sob tensões elétricas positivas (*bias* direto) e negativas (*bias* reverso) pelo equipamento *Keithley 4200 SCS*. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente dentro de um criostato *Lake Shore EMPX-HF* numa pressão de $1,3 \times 10^{-5}$ mBar, sendo o estímulo elétrico aplicado no eletrodo superior, enquanto o eletrodo inferior permaneceu aterrado (analogamente ao realizado nas medidas de KPFM), conforme é mostrado na figura 29a.

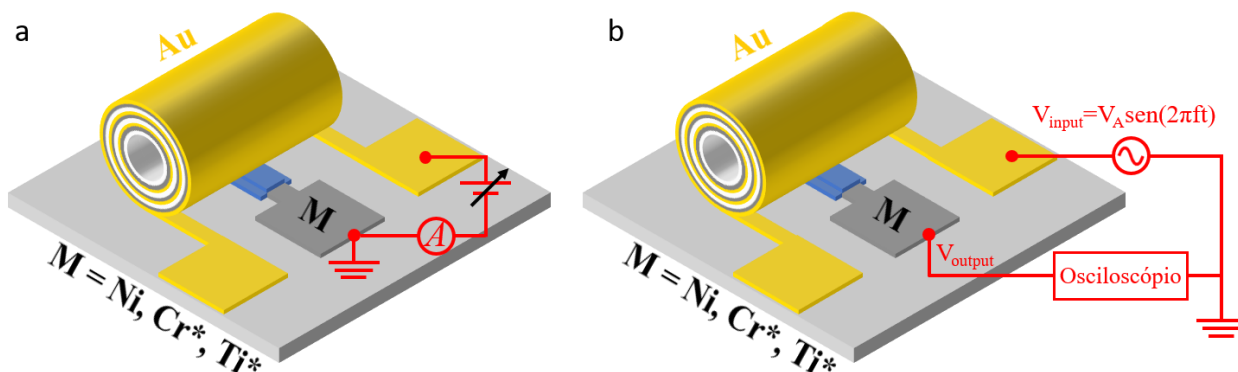


Figura 29: Representação do *setup* utilizado para a realização das medidas de (a) I-V e de (b) resposta em frequência. Em ambos sistemas, o estímulo elétrico foi aplicado no eletrodo superior.

Além do desempenho do dispositivo em potenciais DC, foi avaliada sua capacidade de operar em campo alternado. Para isso um sinal senoidal de amplitude $V_A=0,283$ V foi gerado com frequências no intervalo de 100 Hz à 10 MHz por um gerador de funções *Keysight 33600A*. O formato e a intensidade dos sinais de entrada e saída foram então monitorados por um osciloscópio *Tektronix TDS 20224B*, conforme esquematizado na figura 29b.

5.2.2 Desempenho

A figura 30a mostra a relação da densidade corrente (J) em função do campo elétrico (E). Como a densidade de corrente é uma propriedade do material, diferente da corrente elétrica (que leva em consideração a geometria do sistema), foi utilizado como referência o valor de J obtido em 1 MV/cm em heteroestruturas Au/CuPc/Au (MERCES et al., 2017). No *setup* proposto, quando o *bias* direto é aplicado, as cargas são injetadas no filme orgânico pela interface com o tubo de Au, e a comparação de J se torna apropriada. Apesar dos valores de J serem iguais em 1 MV/cm, as resistências que os filmes apresentam são diferentes, pois em cada dispositivo há uma área de contato efetivo diferente com o eletrodo superior. De acordo com isso, foram estimadas áreas de

injeção de: 7,9 nm² no dispositivo com Ni, 24,7 nm² no dispositivo com Ti* e 313,2 nm² no dispositivo com Cr*.

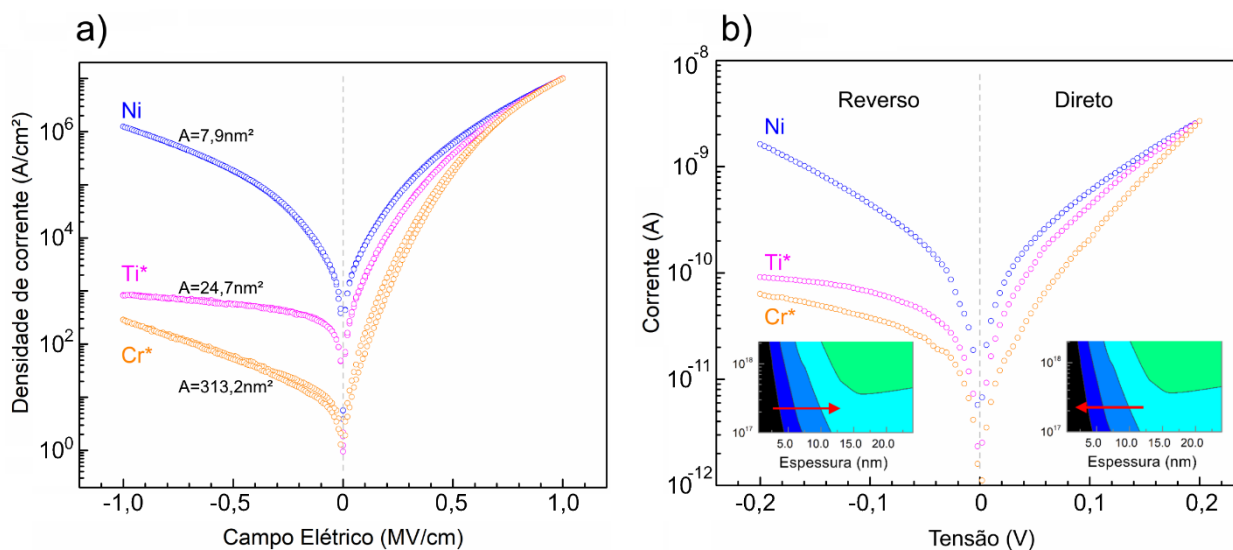


Figura 30: (a) Curva de J-E das heteroestruturas M/CuPc/Au (M = Ni, Cr* e Ti*) normalizadas em $E = 1,0$ MV/cm sob *bias* direto. As áreas de injeção estimadas para cada interface estão mostradas nas respectivas curvas. (b) Curva de I-V dos dispositivos, com o comportamento da densidade de estados efetivos sob *bias* direto e *bias* reverso mostrados como *inset*. Figura adaptada de (BATISTA *et al.*, 2021)

Na figura 30b, é demonstrada a relação da corrente (I) pela tensão (V). Assim como em J-E, foi observado que em *bias* direto as curvas possuem resistências menores do que em *bias* reverso, demonstrando um comportamento retificador, ou seja, a corrente que flui em tensões positivas é superior a de tensões negativas. Conforme mencionado acima, quando se aplica *bias* direto, os buracos são injetados pela interface do filme de CuPc com o tubo de Au. Como nessa interface há uma facilidade em injetar cargas, é gerado um excesso de buracos no filme, que supera o efeito de cargas espaciais presentes na interface com o eletrodo inferior. Tal comportamento pode ser demonstrado como um achatamento dos valores de N_H (representado pela seta vermelha no *inset*, sob *bias* direto, da figura 30b) Isso faz com que valores maiores de N_H se encontrem próximos a interface inferior, facilitando a passagem de corrente. Sob *bias* reverso, há basicamente dois comportamentos. O primeiro (i) ocorre em baixas tensões ($< -0,02$ V), quando as cargas que estão

em equilíbrio térmico são drenadas pelo contato superior (CuPc → Au), e representa um acréscimo de corrente que se assemelha ao observado em baixas tensões (sob *bias* direto). Esse comportamento provoca um espaçamento dos valores de N_H (representado pela seta vermelha no *inset*, sob *bias* reverso, da figura 30b). O segundo comportamento (ii) ocorre em altas tensões, quando a injeção de cargas é dificultada pela região de carga espacial, fazendo com que a corrente cresça com uma taxa diferente da observada em *bias* direto.

A partir da razão da corrente que passa em *bias* direto pela corrente em *bias* reverso ($I_{\text{direto}}/I_{\text{reverso}}$), obtém-se a razão de retificação (RR) dos dispositivos (figura 31). Das três heteroestruturas analisadas, o dispositivo Ni/CuPc/Au foi o que apresentou menor RR. Correlacionando esse desempenho com a figura 27 pode-se observar que, das interfaces analisadas (Ni, Cr* e Ti*), Ni/CuPc possui valores maiores de N_H com relação as outras duas. Em contraponto, a interface Cr*/CuPc/Au apresentou valores maiores de RR e valores menores de N_H (para filmes de CuPc com 10 nm de espessura). Isso demonstra que há relação entre N_H e a RR dos dispositivos.

Como os eletrodos superior e inferior são espaçados por 10 nm de espessura de CuPc, $E = 1 \text{ MV/cm}$ (figura 30a) é equivalente a uma tensão de 1 V sobre o dispositivo, dessa forma é possível calcular a RR pelos valores da densidade de corrente ($J_{\text{direto}}/J_{\text{reverso}}$), e comparar o comportamento da retificação em diferentes tensões. Em 0,2 V os dispositivos apresentaram RR inferiores a 10^2 , já em 1,0 V houve um aumento de pelo menos duas ordens de grandeza, chegando a aproximadamente 10^3 em Ti*/CuPc/Au, e a 10^4 em Cr*/CuPc/Au. O valor de RR obtido na interface com Cr* é superior ao estado da arte de retificadores moleculares baseados em filmes ultrafinos ($\leq 10 \text{ nm}$), (YUAN et al., 2015), o que torna esse dispositivo um excelente candidato para a engenharia de retificadores de meia onda (HWR, do inglês *half wave rectifiers*) orgânicos e miniaturizados.

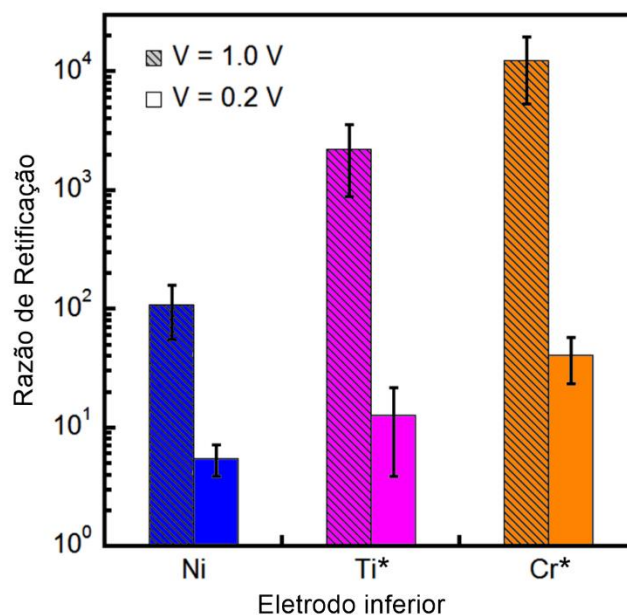


Figura 31: Razão de retificação das heteroestruturas M/CuPc/Au em 0,2 e 1,0 V. Figura adaptada de (BATISTA *et al.*, 2021)

A resposta dos HWR orgânicos depende da habilidade do filme em transportar carga, das interfaces formadas com os eletrodos e sua capacidade de operar em campo alternado. Para uma comparação adequada foi aplicado um sinal senoidal de amplitude $V_A = 0,238$ V no eletrodo superior, resultando numa $V_{RMS} = 0,2$ V, tensão onde os dispositivos apresentaram resistências semelhantes (74 M Ω). Foram avaliadas frequências de 100 Hz a 10 MHz e os sinais de saída do eletrodo inferior (figura 32) foram registrados por um osciloscópio.

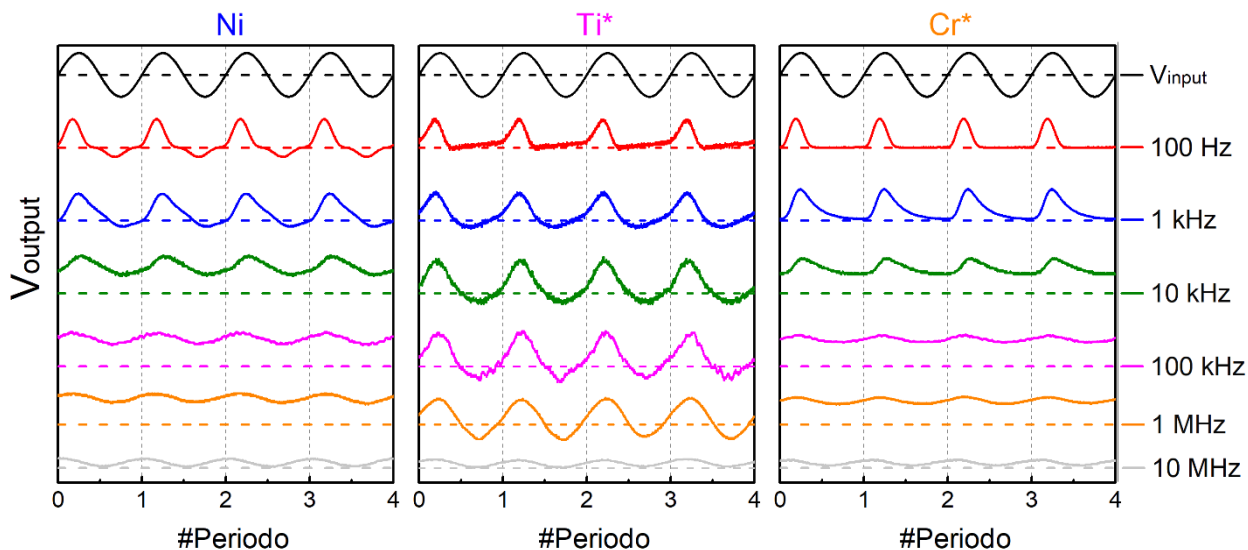
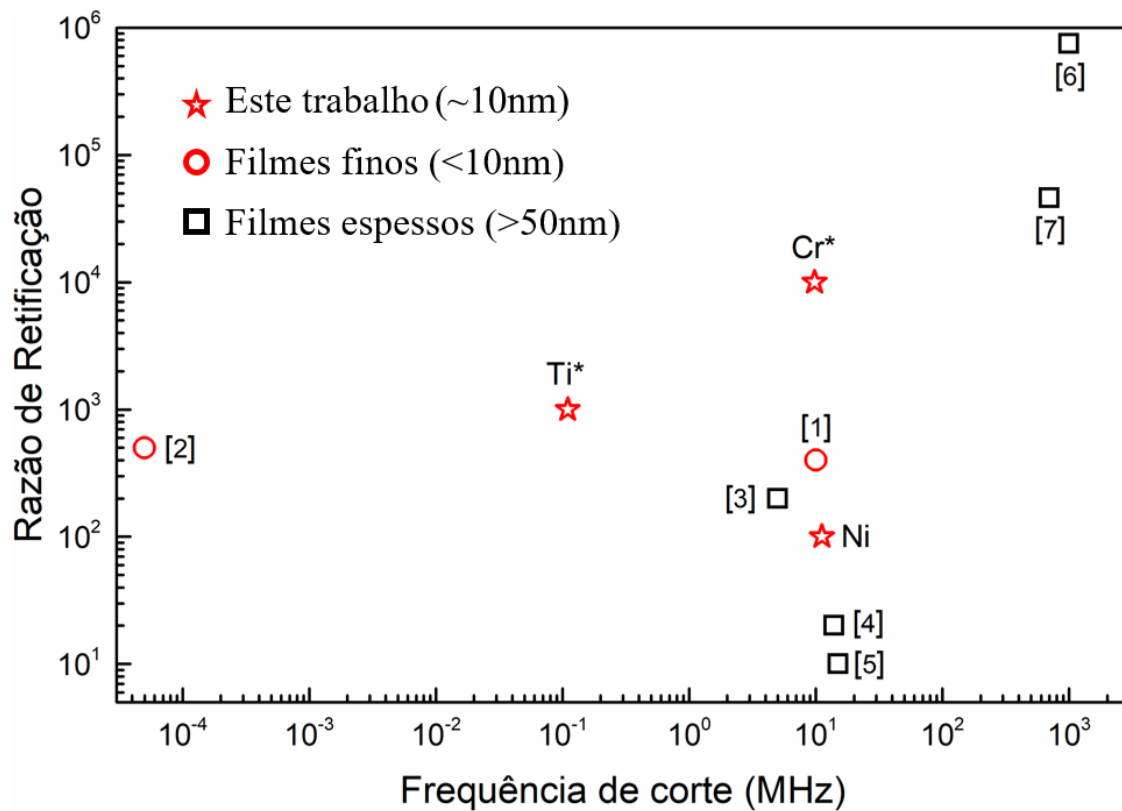


Figura 32: Curvas de *output* das heteroestruturas M/CuPc/Au (M = Ni, Ti* e Cr*). V_{output} e V_{input} são dados em unidades arbitrárias. À direita estão representadas as frequências analisadas. As linhas horizontais tracejadas estão relacionadas a $V_{output} = zero$. Figura adaptada de (BATISTA *et al.*, 2021)

No painel à esquerda da figura 32, está demonstrado o comportamento de Ni/CuPc/Au. Foi observado que o dispositivo apresentou tensões negativas, resultando no surgimento de correntes de fuga sob *bias* reverso em baixas frequências. Esse comportamento foi atribuído a baixa razão de retificação que essa heteroestrutura apresenta em 0,2 V. Em altas frequências, esse comportamento não foi evidenciado. Porém, se aproximando de 10 MHz, as curvas demonstraram uma queda em V_{output} , mostrando que o dispositivo superou sua frequência de corte. No painel do centro da figura 32 está demonstrado o comportamento da junção Ti*/CuPc/Au. Nessa heteroestrutura, o oposto foi observado: em baixas frequências o dispositivo apresentou boa razão de retificação, porém, com o aumento da frequência, ele começou a apresentar corrente de fuga, prejudicando a sua utilização em altas frequências. Foi encontrada uma frequência de corte de 110 kHz nesse dispositivo. Esse comportamento foi atribuído a: (i) presença do óxido de titânio, que devido à sua elevada constante dielétrica quando submetido a um campo alternado, se polariza e (ii) seu comportamento de semicondutor tipo n, facilitando a corrente de fuga. O painel à direita na figura 32 demonstra o comportamento de Cr*/CuPc/Au. Foi observado que essa heteroestrutura possui um comportamento retificador para todas as frequências analisadas, apenas diminuindo seu V_{output} próximo a 10 MHz (frequência de corte deste dispositivo).

O desempenho desses dispositivos foi comparado com o de retificadores orgânicos considerados como estado da arte pela literatura (AI et al., 2007, 2013; IM et al., 2011; KANG et al., 2016; LI et al., 2020; NIJHUIS et al., 2011; PAL et al., 2008). A figura 33 mostra um gráfico da razão de retificação por frequência de corte, que são as duas figuras de mérito mais importantes para o desenvolvimento de novos diodos e retificadores. Foi constatado que, para filmes de poucos nanômetros de espessura, a heteroestrutura $\text{Ti}^*/\text{CuPc}/\text{Au}$ superou a RR dos dispositivos já relatados. Porém, devido a presença do óxido de titânio, sua utilização fica restrita para frequências inferiores a 110 kHz. O dispositivo $\text{Cr}^*/\text{CuPc}/\text{Au}$ apresentou o melhor desempenho em RR e igualou a frequência de corte obtida para interfaces onde o material ativo também era CuPc, demonstrando o melhor comportamento dentre os HWF. O desempenho de $\text{Cr}^*/\text{CuPc}/\text{Au}$ fica atrás apenas de retificadores orgânicos com dez vezes mais espessura e que utilizam outros materiais orgânicos como elementos ativos (IM et al., 2011; KANG et al., 2016).



[1] Li T., *et al.*, 2020; [2] Nijhuis, C. A., *et al.*, 2011; [3] Ai, Y. *et al.*, 2013; [4] Ai, Y. *et al.*, 2007; [5] Pal, B. N. *et al.*, 2008; [6] Kang, C. M. *et al.*, 2016; [7] Im, D., *et al.*, 2011.

Figura 33: Relação entre a razão de retificação e a frequência de corte de HWR orgânicos. Figura adaptada de (BATISTA *et al.*, 2021).

Conclusões

Neste trabalho de mestrado, foi realizado o mapeamento do potencial eletrostático de filmes finos de CuPc depositados sobre diferentes eletrodos metálicos – uma estrutura prototípica para diversos dispositivos orgânicos. Através das técnicas de microscopia de força atômica e microscopia de potencial de superfície, foi avaliada a dependência da função trabalho dos filmes de CuPc em função da espessura. Na análise, foi observado que os valores de Φ dos eletrodos de Ag, Cr e Ti foram naturalmente atenuados, alterando $\Phi_{\text{eletrodos}}$ para valores próximos e superiores ao HOMO da CuPc. Esses novos valores proporcionaram o alinhamento de $\Phi_{\text{eletrodos}}$ com o nível de energia $E_{\text{ICT}^+} = -5,0$ eV da molécula em todas as interfaces eletrodo/CuPc. Avaliando a topografia dos filmes de 1 e 2 nm, foram observadas espessuras diferentes sobre os eletrodos, dando indícios de que diferentes processos de crescimento ocorreram nessas interfaces. Através do mapeamento realizado, foi possível correlacionar os dados de topografia com o potencial eletrostático, predizendo assim o valor da função trabalho em espessuras intermediárias àquelas planejadas. Como resultado, os dipolos de interface formados foram calculados e correlacionados às densidades de buracos e às densidades de estados efetivos no HOMO dos filmes moleculares como função de suas espessuras. Essa metodologia se demonstrou capaz de elucidar propriedades eletrônicas relevantes para a compreensão da interface orgânico/inorgânico. Como prova de conceito, foram fabricadas heteroestruturas que apresentaram menor densidade de estados efetivos no HOMO (Ni, Cr* e Ti*), de onde foi observado uma correlação entre a razão de retificação e N_{H} . Esses dispositivos também foram avaliados na presença de campos elétricos alternados, com frequências variando de 100 Hz à 10 MHz. O comportamento retificador foi levado ao extremo pela heteroestrutura Cr*/CuPc/Au, que exibiu RR de 10^4 e frequência de corte de aproximadamente 10 MHz. Os valores obtidos superaram o desempenho do estado da arte de retificadores orgânicos baseados em filmes finos, de acordo com o reportado pela literatura até o momento. Demonstrando que heteroestruturas construídas por engenharia de interfaces são candidatas promissoras para futuras aplicações em diodos moleculares e retificadores de meia onda.

Trabalhos futuros

- Avaliar a composição dos óxidos formados através de técnicas como a espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X, e suas implicações na injeção de cargas em filmes finos de CuPc;
- Estudar a retificação dos dispositivos com as mesmas interfaces porém com diferentes espessuras de CuPc;
- Investigar o comportamento dos dispositivos utilizando eletrodos de Φ próximos ao LUMO da CuPc.

Referências

Al, Y. et al. 14MHz organic diodes fabricated using photolithographic processes. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 26, p. 262105, 25 jun. 2007.

Al, Y. et al. Encapsulation of high frequency organic Schottky diodes. **Thin Solid Films**, v. 531, p. 509–512, 15 mar. 2013.

ARDAVAN, A. et al. Will Spin-Relaxation Times in Molecular Magnets Permit Quantum Information Processing? **Physical Review Letters**, v. 98, n. 5, p. 057201, 29 jan. 2007.

BAGHGAR, M.; BARNES, M. D. Work Function Modification in P3HT H/J Aggregate Nanostructures Revealed by Kelvin Probe Force Microscopy and Photoluminescence Imaging. **ACS Nano**, v. 9, n. 7, p. 7105–7112, 28 jul. 2015.

BAIRAGI, K. et al. Tuning the Magnetic Anisotropy at a Molecule-Metal Interface. **Physical Review Letters**, v. 114, n. 24, p. 247203, 16 jun. 2015.

BATISTA, C. V. S. et al. Deterministic design of 10 MHz ultrahigh current-rectification molecular diodes by surface-potential engineering. **in peer-review**, 2021.

BERGER, O. et al. Studies on phase transformations of Cu-phthalocyanine thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 11, n. 4, p. 331–346, 2000.

BERNER, D. et al. Insights into OLED functioning through coordinated experimental measurements and numerical model simulations. **physica status solidi (a)**, v. 202, n. 1, p. 9–36, jan. 2005.

BOF BUFON, C. C. et al. Self-Assembled Ultra-Compact Energy Storage Elements Based on Hybrid Nanomembranes. **Nano Letters**, v. 10, n. 7, p. 2506–2510, 14 jul. 2010.

BOF BUFON, C. C. et al. Hybrid Organic/Inorganic Molecular Heterojunctions Based on Strained Nanomembranes. **Nano Letters**, v. 11, n. 9, p. 3727–3733, 14 set. 2011.

BOGANI, L.; WERNSDORFER, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. In: RODGERS, P. (Ed.). **Nanoscience and Technology**. [s.l.] Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009. p. 194–201.

BOWEN, W. R.; HILAL, N. **Atomic force microscopy in process engineering: introduction to AFM for improved processes and products**. Amsterdam; Boston: Elsevier/BH, 2009.

BRAUN, S. et al. Influence of the electrode work function on the energy level alignment at organic-organic interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 20, p. 202108, 12 nov. 2007.

BRAUN, S.; SALANECK, W. R.; FAHLMAN, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. **Advanced Materials**, v. 21, n. 14–15, p. 1450–1472, 20 abr. 2009.

- BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539–541, out. 1990.
- BUTT, H.-J.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, v. 59, n. 1–6, p. 1–152, out. 2005.
- BUWEN, X. et al. Enhancement of hole injection with an ultra-thin Ag₂O modified anode in organic light-emitting diodes. **Microelectronics Journal**, v. 36, n. 2, p. 105–108, fev. 2005.
- CENDULA, P. et al. Bending and wrinkling as competing relaxation pathways for strained free-hanging films. **Physical Review B**, v. 79, n. 8, p. 085429, 26 fev. 2009.
- CERVETTI, C. et al. The classical and quantum dynamics of molecular spins on graphene. **Nature Materials**, v. 15, n. 2, p. 164–168, fev. 2016.
- CHEN, J. Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device. **Science**, v. 286, n. 5444, p. 1550–1552, 19 nov. 1999.
- CHEN, W. et al. Molecular Orientation Dependent Energy Level Alignment at Organic–Organic Heterojunction Interfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 29, p. 12832–12839, 23 jul. 2009.
- CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 24 out. 1977.
- COLLINS, L. et al. Towards nanoscale electrical measurements in liquid by advanced KPFM techniques: a review. **Reports on Progress in Physics**, v. 81, n. 8, p. 086101, 1 ago. 2018.
- CRAMER, T. et al. Direct imaging of defect formation in strained organic flexible electronics by Scanning Kelvin Probe Microscopy. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 38203, dez. 2016.
- CRISPIN, X. et al. Characterization of the Interface Dipole at Organic/ Metal Interfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 27, p. 8131–8141, jul. 2002.
- DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MALENFANT, P. R. L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. **Advanced Materials**, v. 14, n. 2, p. 99–117, 2002.
- DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MASCARO, D. J. Organic thin-film transistors: A review of recent advances. **IBM Journal of Research and Development**, v. 45, n. 1, p. 11–27, jan. 2001.
- EVANGELISTA, F. et al. Electronic structure of copper phthalocyanine: An experimental and theoretical study of occupied and unoccupied levels. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 12, p. 124709, 28 mar. 2007.
- FAHLMAN, M. et al. Electronic structure of hybrid interfaces for polymer-based electronics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 18, p. 183202, 8 maio 2007.
- FAHLMAN, M. et al. Interfaces in organic electronics. **Nature Reviews Materials**, v. 4, n. 10, p. 627–650, out. 2019.

FATAYER, S. et al. Reorganization energy upon charging a single molecule on an insulator measured by atomic force microscopy. **Nature Nanotechnology**, v. 13, n. 5, p. 376–380, maio 2018.

FORREST, S. R. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 1793–1896, out. 1997.

FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. **Nature**, v. 428, n. 6986, p. 911–918, abr. 2004.

FRANSSILA, S. **Introduction to microfabrication**. 2nd ed ed. Chichester, West Sussex [England]: John Wiley & Sons, 2010.

FUCHS, F. et al. High-Resolution Kelvin Probe Force Microscopy Imaging of Interface Dipoles and Photogenerated Charges in Organic Donor–Acceptor Photovoltaic Blends. **ACS Nano**, v. 10, n. 1, p. 739–746, 26 jan. 2016.

GANG, T. et al. Tunable doping of a metal with molecular spins. **Nature Nanotechnology**, v. 7, n. 4, p. 232–236, abr. 2012.

GOIRI, E. et al. Multi-Component Organic Layers on Metal Substrates. **Advanced Materials**, v. 28, n. 7, p. 1340–1368, fev. 2016.

GREINER, M. T. et al. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. **Nature Materials**, v. 11, n. 1, p. 76–81, jan. 2012a.

GREINER, M. T. et al. Transition Metal Oxide Work Functions: The Influence of Cation Oxidation State and Oxygen Vacancies. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 21, p. 4557–4568, 7 nov. 2012b.

GRZAŃDZIEL, L. et al. Photoemission study of the Si(111)-native SiO₂/copper phthalocyanine (CuPc) ultra-thin film interface. **Organic Electronics**, v. 13, n. 10, p. 1873–1880, out. 2012.

GRZAŃDZIEL, L.; ŻAK, J.; SZUBER, J. On the correlation between morphology and electronic properties of copper phthalocyanine (CuPc) thin films. **Thin Solid Films**, v. 436, n. 1, p. 70–75, jul. 2003.

GUO, Y.; YU, G.; LIU, Y. Functional Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p. 4427–4447, 25 out. 2010.

HARTMANN, U. MAGNETIC FORCE MICROSCOPY. **Annual Review of Materials Science**, v. 29, n. 1, p. 53–87, ago. 1999.

HASSAN, A. K.; GOULD, R. D. The effects of exposure to oxygen and annealing on the conductivity of copper phthalocyanine thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, n. 37, p. 6679–6684, 18 set. 1989.

HEIMEL, G. et al. The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 6, p. 721–729, jun. 2008.

HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. Transients of Volume-Controlled Current and of Recombination Radiation in Anthracene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 44, n. 8, p. 2902–2909, 15 abr. 1966.

- HENDSBEE, A. D. et al. Phthalimide-based π -conjugated small molecules with tailored electronic energy levels for use as acceptors in organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 34, p. 8904–8915, 2015.
- HOFMANN, O. T. et al. Orientation-Dependent Work-Function Modification Using Substituted Pyrene-Based Acceptors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 44, p. 24657–24668, 9 nov. 2017.
- HUANG, Q. et al. Atomic force microscopy measurements of bacterial adhesion and biofilm formation onto clay-sized particles. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 16857, dez. 2015.
- HUANG, Y. et al. Understanding the Adsorption of CuPc and ZnPc on Noble Metal Surfaces by Combining Quantum-Mechanical Modelling and Photoelectron Spectroscopy. **Molecules**, v. 19, n. 3, p. 2969–2992, 7 mar. 2014.
- HUNG, L. S.; CHEN, C. H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 39, n. 5–6, p. 143–222, dez. 2002.
- IM, D. et al. Towards Gigahertz Operation: Ultrafast Low Turn-on Organic Diodes and Rectifiers Based on C60 and Tungsten Oxide. **Advanced Materials**, v. 23, n. 5, p. 644–648, 1 fev. 2011.
- INOKUCHI, H. Photoconductivity of the Condensed Polynuclear Aromatic Compounds. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 27, n. 1, p. 22–27, jan. 1954.
- IVANČO, J. Intrinsic work function of molecular films. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 11, p. 3975–3986, mar. 2012.
- JONES, A. O. F. et al. Substrate-Induced and Thin-Film Phases: Polymorphism of Organic Materials on Surfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 14, p. 2233–2255, abr. 2016.
- KANG, C. et al. 1 GHz Pentacene Diode Rectifiers Enabled by Controlled Film Deposition on SAM-Treated Au Anodes. **Advanced Electronic Materials**, v. 2, n. 2, p. 1500282, fev. 2016.
- KLINE, R. J. et al. Controlling the Microstructure of Solution-Processable Small Molecules in Thin-Film Transistors through Substrate Chemistry. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 5, p. 1194–1203, 8 mar. 2011.
- KOENIGSBERGER, J.; SCHILLING, K. Über Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. I. Minima des Widerstandes, Prüfung auf Elektronenleitung, Anwendung der Dissoziationsformeln. **Annalen der Physik**, v. 337, n. 6, p. 179–230, 1910.
- KÖHLER, A.; BÄSSLER, H. **Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction**. [s.l.] Wiley, 2015.
- KOLESOV, B. A.; BASOVA, T. V.; IGUMENOV, I. K. Determination of the orientation of CuPc film by raman spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 304, n. 1–2, p. 166–169, jul. 1997.
- KUMAR, R.; VARANDANI, D.; MEHTA, B. R. Nanoscale interface formation and charge transfer in graphene/silicon Schottky junctions; KPFM and CAFM studies. **Carbon**, v. 98, p. 41–49, mar. 2016.

- LEY, L. et al. Calculating the Universal Energy-Level Alignment of Organic Molecules on Metal Oxides. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 7, p. 794–805, 18 fev. 2013.
- LI, T. et al. Integrated molecular diode as 10 MHz half-wave rectifier based on an organic nanostructure heterojunction. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 3592, dez. 2020.
- LIAO, M.-S.; SCHEINER, S. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 22, p. 9780–9791, 8 jun. 2001.
- LIN, P.; YAN, F. Organic Thin-Film Transistors for Chemical and Biological Sensing. **Advanced Materials**, v. 24, n. 1, p. 34–51, 3 jan. 2012.
- LIPOMI, D. J.; BAO, Z. Stretchable and ultraflexible organic electronics. **MRS Bulletin**, v. 42, n. 02, p. 93–97, fev. 2017.
- LIU, C.; XU, Y.; NOH, Y.-Y. Contact engineering in organic field-effect transistors. **Materials Today**, v. 18, n. 2, p. 79–96, mar. 2015.
- 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.
- MAS-TORRENT, M.; ROVIRA, C. Role of Molecular Order and Solid-State Structure in Organic Field-Effect Transistors. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 8, p. 4833–4856, 10 ago. 2011.
- MERCES, L. et al. Long-Range Coherent Tunneling in Physisorbed Molecular Ensembles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 31, p. 16673–16681, 10 ago. 2017.
- MERCES, L. **Electronic transport in semiconducting molecular ensembles**. Tese—[s.l.] Unicamp, 2018.
- MERCES, L.; DE OLIVEIRA, R. F.; BOF BUFON, C. C. Nanoscale Variable-Area Electronic Devices: Contact Mechanics and Hypersensitive Pressure Application. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 45, p. 39168–39176, 14 nov. 2018.
- MONTI, O. L. A. Understanding Interfacial Electronic Structure and Charge Transfer: An Electrostatic Perspective. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 17, p. 2342–2351, 6 set. 2012.
- MÜLLER, D. J.; DUFRÊNE, Y. F. Atomic force microscopy: a nanoscopic window on the cell surface. **Trends in Cell Biology**, v. 21, n. 8, p. 461–469, ago. 2011.
- NAWAZ, A. et al. Edge-driven nanomembrane-based vertical organic transistors showing a multi-sensing capability. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 841, dez. 2020.
- NIJHUIS, C. A. et al. A Molecular Half-Wave Rectifier. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 39, p. 15397–15411, 5 out. 2011.
- NOCERA, T. M. et al. Magnetic anisotropy considerations in magnetic force microscopy studies of single superparamagnetic nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 23, n. 49, p. 495704, 14 dez. 2012.

- OEHZELT, M. et al. Energy-level alignment at organic heterointerfaces. **Science Advances**, v. 1, n. 10, p. e1501127, nov. 2015.
- PAL, B. N. et al. Pentacene-Zinc Oxide Vertical Diode with Compatible Grains and 15-MHz Rectification. **Advanced Materials**, v. 20, n. 5, p. 1023–1028, 5 mar. 2008.
- PAULI, W. E. Lichtelektrische Untersuchungen an fluoreszierenden Substanzen. **Annalen der Physik**, v. 345, n. 4, p. 677–700, 1913.
- PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 7, p. 3693–3723, abr. 2003.
- POCHETTINO, A. Sul comportamento foto-elettrico dell'antracene. **Acad. Lincei Rend**, v. 15, p. 355, 1906.
- RAMAN, K. V. et al. Interface-engineered templates for molecular spin memory devices. **Nature**, v. 493, n. 7433, p. 509–513, jan. 2013.
- RAWAT, N. et al. Spin Exchange Interaction in Substituted Copper Phthalocyanine Crystalline Thin Films. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 16536, dez. 2015.
- SADEWASSER, S.; GLATZEL, T. Experimental Technique and Working Modes. In: SADEWASSER, S.; GLATZEL, T. (Eds.). **Kelvin Probe Force Microscopy**. Springer Series in Surface Sciences. Cham: Springer International Publishing, 2018. v. 65p. 3–22.
- SCHULER, B. et al. Contrast Formation in Kelvin Probe Force Microscopy of Single π -Conjugated Molecules. **Nano Letters**, v. 14, n. 6, p. 3342–3346, 11 jun. 2014.
- SERGI LOPES, C. et al. Rectification ratio and direction controlled by temperature in copper phthalocyanine ensemble molecular diodes. **Nanoscale**, v. 12, n. 18, p. 10001–10009, 2020.
- SHAHEEN, S. E.; GINLEY, D. S.; JABBOUR, G. E. Organic-Based Photovoltaics: Toward Low-Cost Power Generation. **MRS Bulletin**, v. 30, n. 1, p. 10–19, jan. 2005.
- SILES, P. F. et al. Tunable charge transfer properties in metal-phthalocyanine heterojunctions. **Nanoscale**, v. 8, n. 16, p. 8607–8617, 2016.
- SILES, P. F. et al. Direct Imaging of Space-Charge Accumulation and Work Function Characteristics of Functional Organic Interfaces. **Small**, v. 14, n. 12, p. 1703647, mar. 2018.
- SILVA, R. M. L.; MERCES, L.; BUFON, C. C. B. Temperature-Independent Polarization of Ultrathin Phthalocyanine-Based Hybrid Organic/Inorganic Heterojunctions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. acsami.0c02067, 5 jun. 2020.
- SPADAFORA, E. J. et al. Imaging the Carrier Photogeneration in Nanoscale Phase Segregated Organic Heterojunctions by Kelvin Probe Force Microscopy. **Nano Letters**, v. 10, n. 9, p. 3337–3342, 8 set. 2010.
- STARK, J.; STEUBING, W. Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen. **Physik. Zeitschr**, v. 15, p. 481–495, 1908.

- SWEERS, K. et al. Nanomechanical properties of α -synuclein amyloid fibrils: a comparative study by nanoindentation, harmonic force microscopy, and Peakforce QNM. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 270, dez. 2011.
- SZYBOWICZ, M. et al. High temperature study of FT-IR and Raman scattering spectra of vacuum deposited CuPc thin films. **Journal of Molecular Structure**, v. 704, n. 1–3, p. 107–113, out. 2004.
- TANAKA, Y. et al. Role of interfacial dipole layer for energy-level alignment at organic/metal interfaces. **Organic Electronics**, v. 10, n. 5, p. 990–993, ago. 2009.
- TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12, p. 913–915, 1987.
- TENGSTEDT, C. et al. Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 5, p. 053502, 30 jan. 2006.
- THALLURI, G. K. V. V. et al. Study of interface properties in CuPc based hybrid inorganic–organic solar cells. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 37, p. 11419, 2012.
- TORIKAI, K. et al. Low-Voltage, Flexible, and Self-Encapsulated Ultracompact Organic Thin-Film Transistors Based on Nanomembranes. **Nano Letters**, v. 18, n. 9, p. 5552–5561, 12 set. 2018.
- UOYAMA, H. et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. **Nature**, v. 492, n. 7428, p. 234–238, dez. 2012.
- VÁZQUEZ, H.; FLORES, F.; KAHN, A. Induced Density of States model for weakly-interacting organic semiconductor interfaces. **Organic Electronics**, v. 8, n. 2–3, p. 241–248, abr. 2007.
- WEN, Y. et al. Experimental Techniques for the Fabrication and Characterization of Organic Thin Films for Field-Effect Transistors. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3358–3406, 11 maio 2011.
- WHYTE, W. **Cleanroom technology: fundamentals of design, testing and operation**. 2nd ed ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010.
- XU, H. et al. Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 10, p. 3259–3302, 2014.
- YUAN, L. et al. A Molecular Diode with a Statistically Robust Rectification Ratio of Three Orders of Magnitude. **Nano Letters**, v. 15, n. 8, p. 5506–5512, 12 ago. 2015.
- ZANG, Y. et al. Flexible suspended gate organic thin-film transistors for ultra-sensitive pressure detection. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 6269, maio 2015.
- ZHIVKOV, I. et al. Vacuum deposited copper phthalocyanine thin films—structure and surface morphology. **Vacuum**, v. 51, n. 2, p. 189–192, out. 1998.
- ZHOU, Y. et al. A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics. **Science**, v. 336, n. 6079, p. 327–332, 20 abr. 2012.

Anexo I: Microscopia óptica

Na figura AI.1, é exibida uma microscopia óptica com magnificação de 5x de uma amostra antes da deposição de CuPc. Cada amostra conta com três trilhas de cada eletrodo. Como o Au não possui boa aderência com o substrato de SiO₂, normalmente nos processos são depositados uma camada de Cr sobre o SiO₂ seguido por Au, sem a quebra do vácuo, de maneira a não permitir que o Cr se oxide, garantindo que o Au fique aderido. Como na arquitetura projetada havia regiões onde o material orgânico faria contato lateral com o eletrodo, os valores de função trabalho poderiam sofrer alterações. Por esse motivo foi escolhido não depositar Cr. As amostras foram preparadas tomando cuidado para que o Au não se desprendesse do substrato de SiO₂. Do conjunto de 18 trilhas, apenas uma trilha de Au se desprendeu, conforme mostra a região tracejada em preto da figura AI.1. A região tracejada em vermelho mostra a região onde há sobreposição entre a trilha do eletrodo de Ag* com o *pad* de contato. Ainda na figura AI.1 está destacada, na região tracejada em azul, a área que foi removida do fotoresiste durante a etapa de revelação, para a deposição de CuPc.

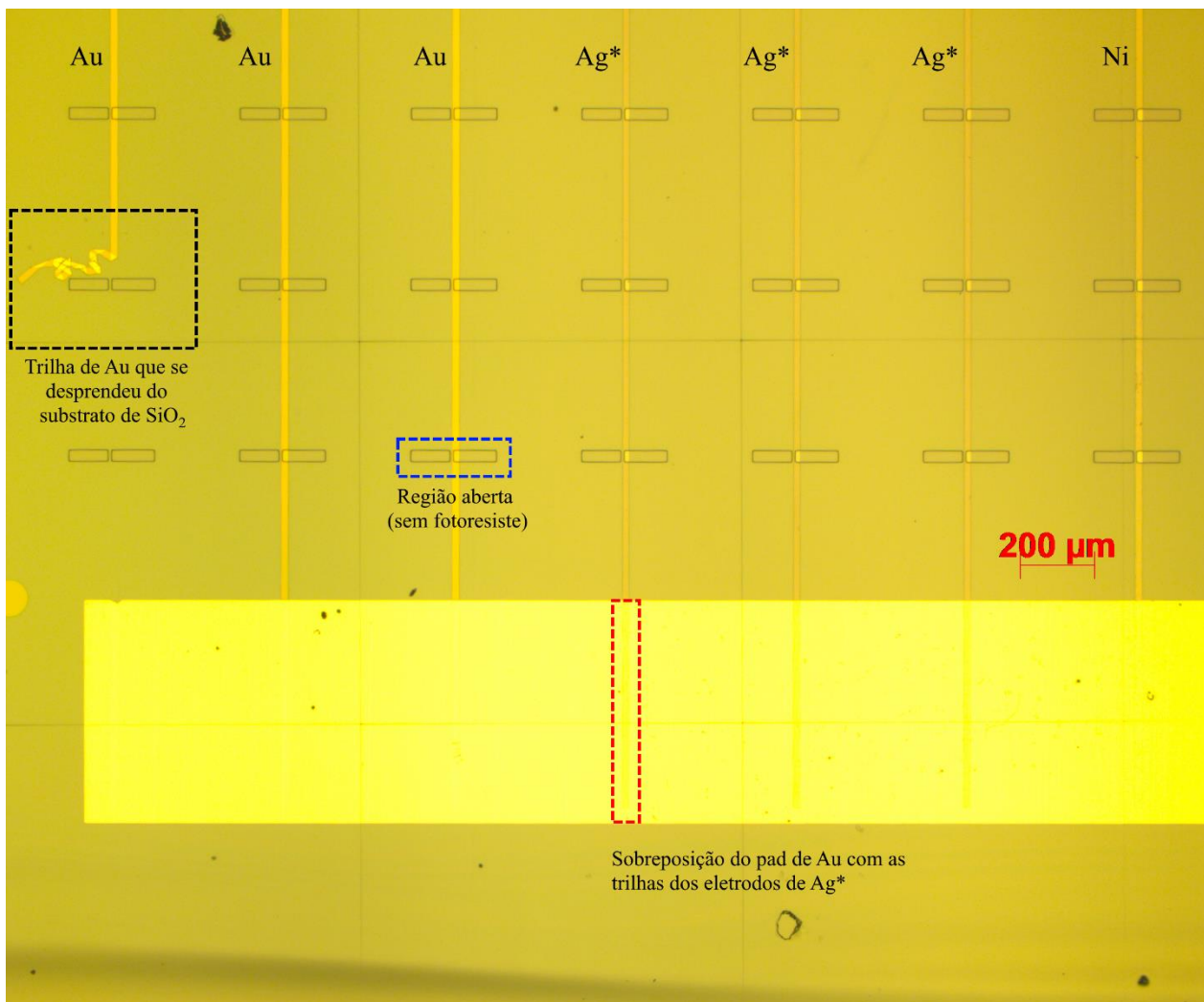


Figura AI.1: Microscopia óptica das trilhas de Au, Ag* e Ni antes da deposição de CuPc. A região tracejada em preto mostra a trilha de Au que se desprende do substrato. A região tracejada em vermelho exemplifica onde as trilhas metálicas ficam sobre o *pad* de Au. A região tracejada em azul mostra a área onde será depositado o filme de CuPc.

Anexo II: Potencial de superfície

Nas figuras AII.1a-e, estão demonstradas os valores de tensão que o equipamento aplicou para igualar com a diferença de potencial entre a função trabalho da ponteira e a superfície da amostra (V_{CPD}). As regiões em que as moléculas se depositaram sobre os eletrodos demonstraram valores de potencial eletrostático entre 0,0 e 0,1 V, ou seja, próximos entre si. Em contraponto, os valores dos respectivos eletrodos variam de 0,0 à -0,3 V. Na figura AII.1f está mostrada a topografia do sistema através de um esquema.

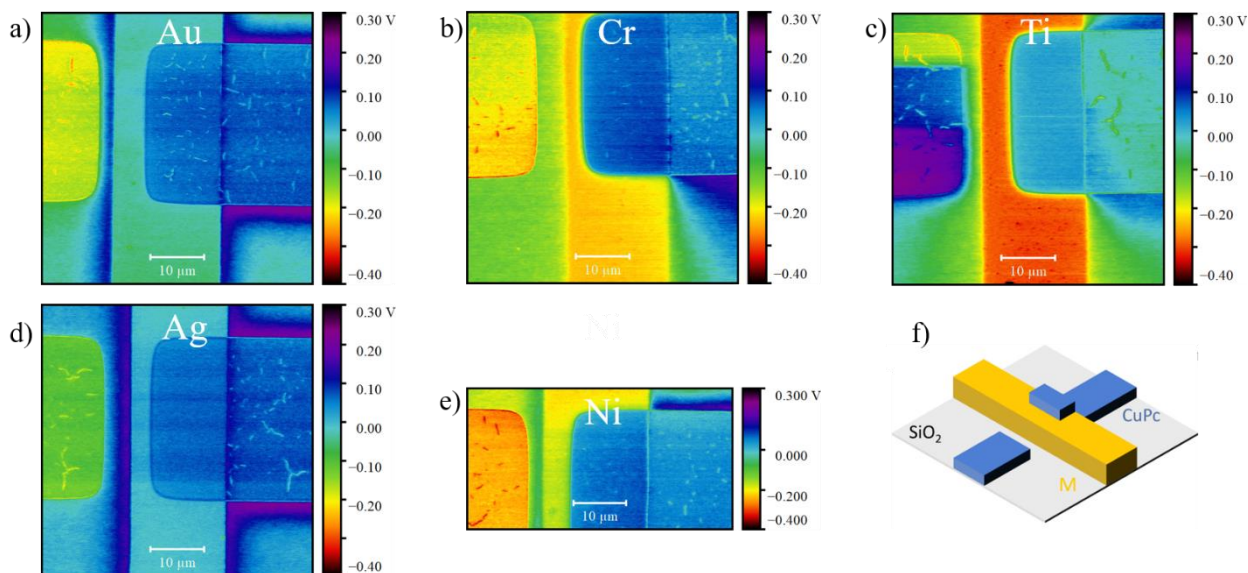


Figura AII.1: Mapeamento do potencial de superfície obtido pela técnica de KPFM dos filmes de 32 nm de CuPc sobre os eletrodos de: (a) Au, (b) Cr*, (c) Ti*, (d) Ag* e (e) Ni. (f) Esquema da arquitetura do dispositivo.

Anexo III: Tratamento das imagens de KPFM

Os dados de topografia adquiridos pelo AFM possuem um formato de histograma 2D, onde x e y são coordenadas espaciais e os valores em z representam a medida analisada, no caso a topografia da amostra. O mesmo ocorre para o KPFM, com a diferença de que z representa o potencial de superfície. Para criar o gráfico de potencial de superfície por espessura é preciso fixar o valor da topografia do metal como se fosse zero e o potencial do ouro como zero. Dessa forma valores de topografia > 0 nm e de potencial $\neq 0$ V representam o filme de CuPc. Vale ressaltar que, devido a rugosidade do eletrodo, é esperado que nos filmes mais finos (1-2 nm) sejam também adquiridos valores das superfícies dos eletrodos. Isso ocorre porque, em algumas interfaces, não houve o recobrimento total do eletrodo pelas moléculas.

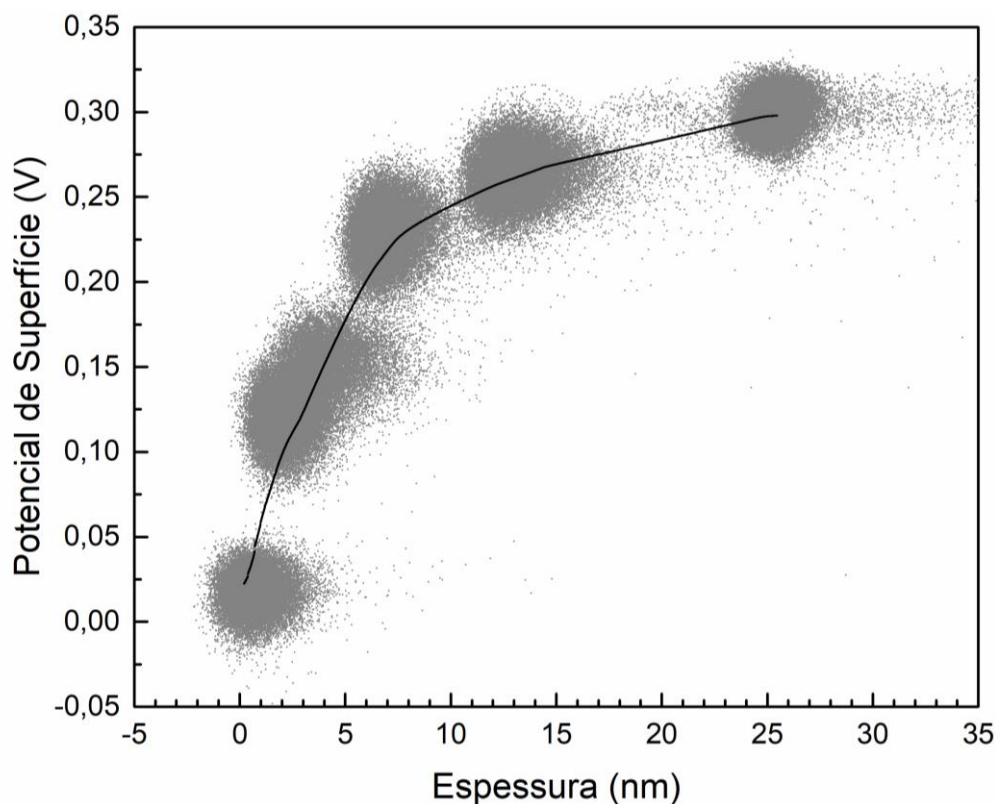


Figura AIII.1: Distribuição do potencial de superfície em função da espessura nos diferentes filmes de CuPc depositados sobre Cr^* , representados pela cor cinza. Em preto está representada a média contínua desses valores.

Uma vez tratadas as imagens, foi selecionada a região onde foi depositado o filme de CuPc, de maneira a obter uma imagem com apenas a região de interesse, diminuindo assim o número de pontos da imagem. Através do software Gwyddion, as imagens de topografia e potencial foram convertidas num arquivo de formato xyz. Para correlacionar a topografia com o potencial, foi escrito um programa de maneira a combinar essas colunas, já que elas possuem as mesmas coordenadas espaciais x e y. Esse procedimento foi realizado para todas as espessuras e sobre todos os eletrodos. A figura AIII.1 mostra os pontos obtidos após correlacionar a topografia com o potencial de superfície em diferentes espessuras de CuPc sobre Cr*. O segundo passo foi ordenar os pontos e tirar uma média contínua desses dados a fim de suavizar a curva, fazendo reduzir os aproximados 180 mil pontos para cerca de 13 mil (pontos em preto na figura AIII.1). Após esse tratamento, resta uma menor variação nos valores de potencial, o que torna a curva suave. Para finalizar, os dados foram interpolados a fim de obter um espaçamento de 5 Å entre cada ponto, resultando no gráfico mostrado na figura AIII.2.

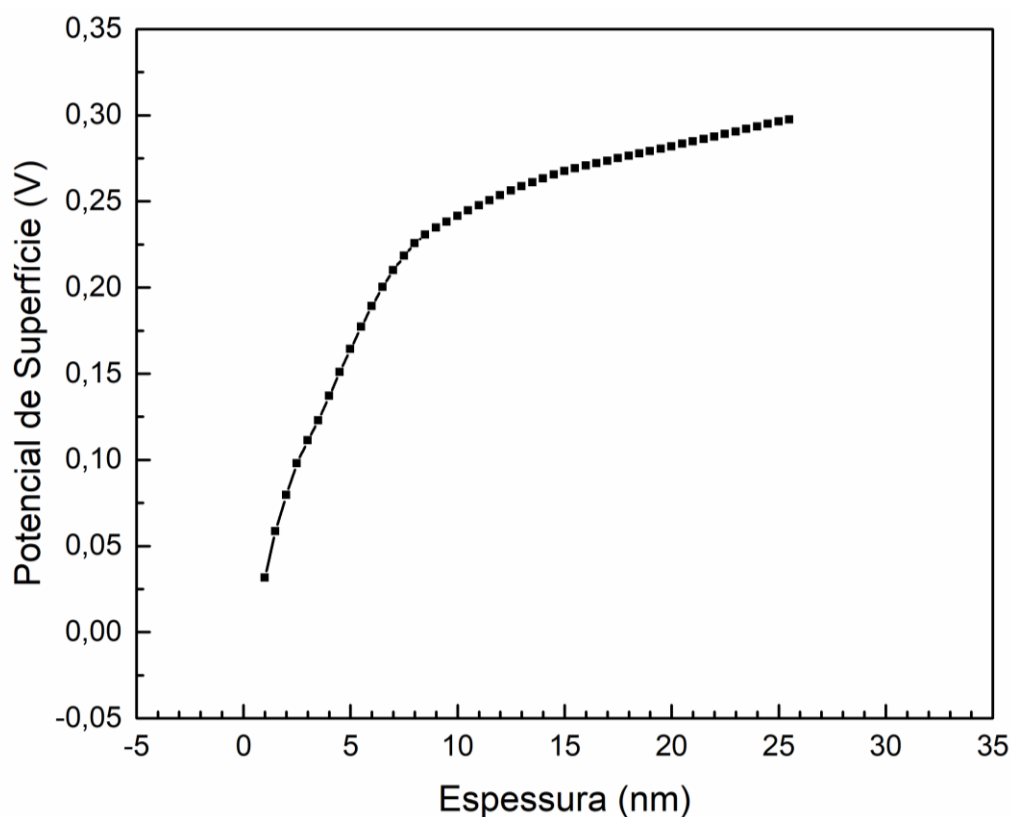


Figura AIII.2: Distribuição do potencial de superfície em função da espessura na interface Cr*/CuPc após a interpolação.