

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA – CÂMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

CARLOS VINICIUS SANTOS BATISTA

DISPOSITIVOS FUNCIONAIS BASEADOS EM
NANOMEMBRANAS AUTO-ENROLADAS
DE ZnO DERIVADO DE ZIF-8

SOROCABA

2025

CARLOS VINICIUS SANTOS BATISTA

DISPOSITIVOS FUNCIONAIS BASEADOS EM
NANOMEMBRANAS AUTO-ENROLADAS
DE ZnO DERIVADO DE ZIF-8

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Área de Concentração: Ciência de materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon

Coorientador: Prof. Dr. Flavio Leandro Souza

SOROCABA

2025

B333d Batista, Carlos Vinicius Santos
Dispositivos funcionais baseados em nanomembranas
auto-enroladas de ZnO derivado de ZIF-8 / Carlos Vinicius Santos
Batista. -- Sorocaba, 2025
96 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Carlos César Bof Bufon
Coorientador: Flávio Leandro Souza

1. Interfaces (Ciências físicas). 2. Superfícies (Física). 3.
Dispositivos de filme fino. 4. Carga e distribuição elétrica. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Dispositivos funcionais baseados em nanomembranas auto-enroladas de ZnO derivado de ZIF-8

AUTOR: CARLOS VINÍCIUS SANTOS BATISTA

ORIENTADOR: CARLOS CÉSAR BOF BUFON

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, área: Ciência de Materiais pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON (Participação Presencial)

Instituto de Geociências e Ciências Exatas / Universidade Estadual Paulista (UNESP) - Campus de Rio Claro



Prof. Dr. ANTONIO RIUL JUNIOR (Participação Presencial)

Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)



Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS (Participação Presencial)

IGCE / Universidade Estadual Paulista (UNESP) - Campus de Rio Claro



Prof. Dr. NERI ALVES (Participação Presencial)

Departamento de Física, Química e Biologia / Universidade Estadual Paulista (UNESP) - FCT / Campus de Presidente Prudente



Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI (Participação Presencial)
Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Química - Unesp/ Câmpus de Araraquara

Sorocaba, 30 de outubro de 2025

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos iniciam-se, inevitavelmente, com a minha família. Eles me deram a base e o apoio incondicional essenciais para toda esta jornada. Um agradecimento especial é dedicado à minha mãe, que com seu esforço em ser a primeira de sua família com uma graduação, inspirou e suscitou em mim a convicção de que a educação transforma. Lembro-me da minha infância, onde passava boa parte do tempo na escola por ela ser professora, um ambiente que, desde cedo, moldou meu percurso. Hoje, após 32 anos, ao chegar à reta final do doutorado, um marco que eu jamais imaginaria alcançar, reconheço que este feito só foi possível também graças às políticas públicas que proporcionaram que alguém formado integralmente em escola pública pudesse também ingressar em universidades públicas.

Ao longo da minha vida, diversas pessoas — amigos, vizinhos, parentes e professores — passaram pelo meu caminho e influenciaram, direta ou indiretamente, o que me tornei. Nesta reta final, não foi diferente. Cito nominalmente, em ordem de chegada, aqueles que foram parte fundamental do meu percurso no doutorado, oferecendo suporte, atenção e alegria quando necessário: Mariane, Ricardo, Tatiana, Thamiris, Aryane, Nicolli, Maria Luisa e Yasmin.

Expresso minha profunda gratidão pela oportunidade de desenvolver este projeto e pelo suporte recebido. Agradeço aos meus orientadores: ao Dr. Carlos César Bof Bufon e ao Dr. Flávio Leandro Souza, pela confiança e orientação dedicada. Sou grato a todos os membros que integraram o grupo de pesquisa, cuja convivência e contribuições foram cruciais para a minha formação. Em particular, estendo meus agradecimentos a Leandro Mercês e a Carlos Alberto Rodrigues Costa, por suas contribuições essenciais ao meu desenvolvimento profissional.

Agradeço por ter utilizado as instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), que integra o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), do Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno e Nanotecnologias (MackGraphe) do Instituto Presbiteriano Mackenzie e do Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba (UNESP).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - processo: 153282/2018-5. Agradeço também a rede SibratecNano pelo auxílio indireto na realização do presente trabalho.

RESUMO

A compreensão do alinhamento dos níveis de energia nas interfaces é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos em escala nanométrica. As informações obtidas do mapeamento de potencial em função da espessura permitem projetar contatos mais eficientes e determinar a espessura ideal para dispositivos. Neste trabalho, filmes finos de óxido de zinco (ZnO) e estruturas metal-orgânicas (MOFs), mais especificamente estruturas zeolíticas de imidazólio (ZIF-8), foram estudados em contato com eletrodos padrão da microeletrônica (Au, Cr e Ti). Técnicas de alta resolução espacial como a microscopia de força atômica (AFM) e a microscopia de potencial de superfície (KPFM) proporcionaram uma análise detalhada dessas interfaces. O estudo minucioso de interfaces metal-semicondutor possibilitou a extração de parâmetros essenciais para o desenvolvimento de dispositivos. Foi observado que a presença de monocamadas auto-organizadas (SAM) de 16-mercapto-hexadecanoico (C_{16}) sob o ZIF-8 atua como barreira para a injeção de carga. A curvatura das bandas de energia na interface sugere um contato ôhmico apenas com o eletrodo de Au. Para correlacionar os parâmetros da interface, esses filmes foram integrados em dispositivos baseados na tecnologia de nanomembranas auto-enroladas, o que possibilitou a criação de contatos robustos e suaves em estruturas porosas. As estruturas metal-orgânicas foram submetidas a atmosferas controladas de compostos orgânicos voláteis (VOCs), como a água, etanol e isopropanol, resultando em um aumento da corrente com o preenchimento dos poros. Os filmes finos de ZnO apresentaram contato do tipo Schottky com todos os eletrodos avaliados. A estabilização do potencial do filme ocorre em 20 nm sobre o Au, mas requer espessuras superiores a 30 nm para os eletrodos de Cr e o Ti oxidados (Cr^* e Ti^*). O mecanismo de transporte de carga demonstrou dependência com a espessura, a temperatura e o campo elétrico: filmes finos (25,8 nm) exibiram comportamento ôhmico, enquanto filmes mais espessos (107,8 nm) mostraram uma transição para o regime de corrente limitada pela carga espacial (SCLC) em campos elétricos superiores a 33,4 kV/cm (a 300 K). A substituição do eletrodo inferior de Au por Cr^* resultou em um comportamento retificador e no surgimento do regime de corrente limitada por preenchimento de armadilhas (TFLC) em campos elétricos entre 32,4 kV/cm e 105,4 kV/cm, retornando ao regime SCLC para campos elétricos superiores. Os estudos realizados visaram extrair parâmetros de interfaces de filmes finos sobre eletrodos, estabelecendo um roteiro para o design de dispositivos eletrônicos.

Palavras chave: Interface, Potencial de superfície, KPFM, AFM, Estruturas metal-orgânicas, Nanomembranas, ZnO, Dispositivos eletrônicos

ABSTRACT

An understanding of energy level alignment at interfaces is fundamental to the successful development of nanoscale devices. Information obtained from potential mapping as a function of thickness allows for the design of more efficient contacts and the determination of the ideal thickness for devices. In this work, zinc oxide (ZnO) and metal-organic frameworks (MOFs) thin films, specifically zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8), were studied in contact with standard microelectronics electrodes (Au, Cr, and Ti). High-spatial-resolution techniques such as atomic force microscopy (AFM) and Kelvin probe force microscopy (KPFM) provided a detailed analysis of these interfaces. The meticulous investigation of these metal-semiconductor interfaces allowed for the extraction of critical parameters essential for device engineering. It was observed that the presence of a self-assembled monolayer (SAM) of 16-mercaptohexadecanoic acid (C_{16}) acts as a barrier to charge injection in ZIF-8, and the energy band bending suggested an Ohmic contact only with the Au electrode. To correlate these findings with device performance, the films were integrated into structures based on self-rolled nanomembrane technology, which provided robust, smooth contacts on the porous ZIF-8. Electrical measurements confirmed that exposure to controlled atmospheres of volatile organic compounds (VOCs), such as water, ethanol, and isopropanol, resulted in a measurable increase in current as the pores became filled. ZnO thin films consistently exhibited a Schottky-type contact with all evaluated electrodes. The film's potential stabilization occurred at a thickness of 20 nm over Au, but required higher than 30 nm for the oxidized Cr and Ti electrodes (Cr^* and Ti^*). The charge transport mechanism in ZnO showed strong dependence on thickness, temperature, and electric field: thin films (25.8 nm) displayed Ohmic behavior, while thicker films (107.8 nm) transitioned to the Space Charge Limited Current (SCLC) regime at electric fields exceeding 33.4 kV/cm (at 300 K). The replacement of the Au bottom electrode with Cr introduced a rectifying behavior and induced the Trap-Filled Limited Current (TFLC) regime within the field range of 32.4 kV/cm to 105.4 kV/cm, with a return to the SCLC regime at higher electric fields. These studies successfully extracted vital interface parameters, establishing a valuable roadmap for the rational design of future electronic devices.

Keywords: Interface, Surface potential, KPFM, AMF, Metal-Organic frameworks (MOFs), Nanomembrane, ZnO, Electronic device

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação da variação do potencial eletrostático ($\phi(x)$) em função da distância da superfície. O potencial químico do volume (μ), a função trabalho (Φ_M), o dipolo de superfície ($\Delta\phi$), a energia potencial interna (ϕ_{in}) e energia potencial externa (ϕ_{out}) também são representadas. O valor 0 representa a superfície, a variação do potencial a esquerda se encontra dentro do material, enquanto a direita para fora. [25]22
- Figura 2:** (a) Representação do comportamento de parâmetros energéticos dos materiais na região da interface formada entre um metal e um semiconductor. (b) Variação das bandas de energia na interface e a formação da região de carga espacial até a distância (w). Legenda: Φ_M – função trabalho do metal; $\Phi_{B,n}$ – barreira de injeção de elétrons; $\Phi_{B,p}$ – barreira de injeção de buracos, BC – a banda de condução; BV – a banda de valência. A linha vermelha contínua representa o potencial elétrico e a linha pontilhada representa a média do potencial. [24]23
- Figura 3:** Representação do alinhamento dos níveis energéticos em sistemas onde: (a,b) a função trabalho do metal (Φ_M) é maior que a energia de Fermi do semiconductor 1 ($E_{F,SM1}$) e (c,d) Φ_M é menor que a energia de Fermi do semiconductor 2 ($E_{F,SM2}$). Legenda: BC – banda de condução e BV – banda de valência. [26]24
- Figura 4:** (a) Representação da estrutura convencional de MOFs, separados por (b) nós ou vértices, com diferentes números de coordenação (NC) e geometrias (G), e (c) ligantes orgânicos separados pelo número de blocos de ligação (NB) e tipo de ligações (T - ligações triplas; F - anéis fenílicos; N - anéis fenílicos nitrogenados). [34]26
- Figura 5:** Variações de ligantes orgânicos baseados na molécula de imidazol como grupo principal. [36] A molécula utilizada como ligante neste estudo foi o 2-metilimidazol, representada pela sigla mIm.27
- Figura 6:** Representação da célula unitária do ZIF-8, com esferas de 11,6 Å (amarela) e 3,4 Å (rosa) de diâmetro que demonstram a dimensão do (a) poro interno e dos (b) canais. Os átomos de Zn, C, N e H estão representados, respectivamente, pelas esferas nas cores roxa, cinza, azul e branca. Imagem gerada pelo software VESTA a partir de cálculos de DFT do ZIF-8 [37]..27
- Figura 7:** Padrões da máscara de projeção utilizada para (a) fabricação da nanomembrana e para a (b) arquitetura de múltiplas caracterizações. O painel (c) demonstra o projeto da estrutura da junção vertical em detalhe, onde a cor laranja e o preto representam os contatos, o vermelho a nanomembrana e o cinza o filme que se deseja caracterizar. Os painéis (d, e, f e g) mostram em detalhe as estruturas de: dois contatos, van der Pauw, interdigitado e o padrão para avaliar o potencial de superfície, respectivamente. Para essas estruturas a cor vermelha representa o

filme de Cr/Au, o rosa e o azul escuro o filme de Au, em verde o filme de Ti, em bege o filme de Cr e em azul claro o filme que se deseja caracterizar.	31
Figura 8: Etapas de (a) aquecimento, (b) exposição e (c) revelação do processo de litografia de imagem direta. As imagens abaixo representam a seção transversal.	33
Figura 9: Etapas de (a,c) aquecimento, (b,d) exposição e (e) revelação do processo de litografia de imagem reversa. As imagens abaixo representam a seção transversal.	33
Figura 10: Etapas que fazem parte do processo de remoção de material: (a) Deposição do fotoresiste; (b) delimitação da área desejada; (c) remoção seletiva por íons reativos; (d) remoção do fotoresiste.	35
Figura 11: Representação das câmaras de deposição por (a) feixe de elétrons e (b) sputtering. Os números representam: (1) Local onde os elétrons são emitidos; (2) cadinho onde se encontram os materiais para serem evaporados; (3) shutter de proteção da amostra; (4) suporte das amostras; (5) microbalança de quartzo; (6) câmara principal, (7) câmara de carregamento; (8) entrada e (9) saída do fluxo de gás da câmara; (10) alvo do material a ser depositado; (11) suporte das amostras.	36
Figura 12: Representação (a) do átomo de Zn, (b) da molécula de 2-metilimidazol, (c) do tetraedro de coordenação do 2-metilimidazol com o Zn. (d) Os dispositivos ficam nas barcas, dentro dos tubos Falcon, onde permanecem imersos no meio reacional sobe agitação. (e) Representação da seção transversal do filme após diferentes etapas de deposição [54].	37
Figura 13: Etapas da fabricação da nanomembrana: (a) Substrato de SiO ₂ ; (b) padronização da mesa; (c) deposição do eletrodo inferior; (d) deposição da camada de sacrifício; (e) deposição da nanomembrana; (f) deposição do pads de contato; (g) deposição do filme de interesse sobre o eletrodo inferior; (h) enrolamento da nanomembrana.	39
Figura 14: Representação do processo de aquisição da topografia pela microscopia de força atômica.	41
Figura 15: (a) Representação do processo de aquisição da topografia e do potencial de superfície Força eletrostática e função trabalho da ponteira e da superfície quando a ponteira se encontra (b.1) distante e (b.2) próxima a superfície.	42
Figura 16: Câmara de controle de atmosfera instalada na estação de medidas.	44
Figura 17: Difração de raios-X do filme de ZIF-8.	46
Figura 18: Potencial de superfície e topografia dos filmes de (a,d) Au, (b,e) Au/ZIF-8 e (c,f) Au/SAM/ZIF-8.	47
Figura 19: Topografia dos filmes nos sistemas: (a) Au/ZIF-8 e (b) Au/SAM/ZIF-8. Os números de 1 a 4 representam perfis da topografia, utilizados para extrair a espessura.	48

Figura 20: Altura dos perfis de 1 a 4 obtidos da topografia dos filmes: (a) Au/ZIF-8 e (b) Au/SAM/ZIF - 8.	48
Figura 21: Valores da função trabalho para os filmes de: (a) Au, (b) SiO ₂ , (c) Au/ZIF-8 e (d) Au/SAM/ZIF-8.	49
Figura 22: Distribuição da função trabalho sobre os filmes de Au, Au/ZIF-8, Au/SAM/ZIF-8 e SiO ₂	50
Figura 23: (a,c) Topografia e (b,d) função trabalho de uma arquitetura composta por um substrato de SiO ₂ , sobre o qual foi depositado um filme de Cr na horizontal e um filme de Au na vertical.	51
Figura 24: (a, c, e) Topografia e (b, d, f) função trabalho de filmes de ZIF-8 (padrão horizontal) sobre os eletrodos de Au, Cr* e Ti* (padrão vertical), respectivamente.	52
Figura 25: Representação do alinhamento dos níveis energéticos na interface com em relação a (a) sonda e (b) entre os materiais da amostra.	53
Figura 26: Alinhamento dos níveis energéticos das interfaces (a) Au/ZIF-8, (b) Cr*/ZIF-8 e (c) Ti*/ZIF -8	54
Figura 27: Topografia e potencial de superfície após (a,d) 2, (b,e) 4 e (c,f) 5 ciclos de crescimento do ZIF-8 sobre uma arquitetura composta por um substrato de SiO ₂ , eletrodos de Au (diagonais superiores), Ti* (diagonal inferior esquerda) e Cr* (diagonal inferior direita).	55
Figura 28: Distribuição do potencial de superfície dos filmes de 2, 4 e 5 ciclos de crescimento, sobre os eletrodos de Ti*, Cr* e Au.	56
Figura 29: Topografia dos filmes de (a) 12,1 nm, (c) 17,8 nm e (e) 29,4 nm de ZnO (horizontal) sobre o eletrodo de Ti* (vertical), com os respectivos valores de função trabalho (b, d, f).	57
Figura 30: (a) Topografia do filme de 111,7 nm de ZnO sobre o eletrodo de Ti* e seu respectivo valor de (b) função trabalho.	58
Figura 31: Topografia dos filmes de (a) 13,0 nm, (c) 20,8 nm e (e) 30,0 nm de ZnO (horizontal) sobre o eletrodo de Cr* (vertical), com os respectivos valores de função trabalho (b, d, f).	59
Figura 32: (a) Topografia do filme de 111,0 nm de ZnO sobre o eletrodo de Cr* e seu respectivo valor de (b) função trabalho.	60
Figura 33: Topografia dos filmes de (a) 14,6 nm, (c) 24,2 nm e (e) 28,2 nm de ZnO (horizontal) sobre o eletrodo de Au (vertical), com os respectivos valores de função trabalho (b, d, f).	61
Figura 34: (a) Topografia do filme de 107,8 nm de ZnO sobre o eletrodo de Au. e seu respectivo valor de (b) função trabalho.	62
Figura 35: Distribuição do potencial de superfície dos filmes de ZnO em função da espessura sobre os eletrodos de: (a-b) Ti*, (c-d) Cr* e (e-f) Au.	63

Figura 36: Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosfera de N ₂	64
Figura 37: Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosferas de diferentes humidades relativas. As atmosferas foram obtidas pelo arrasto de moléculas de água por um fluxo de N ₂	65
Figura 38: (a) Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosferas de etanol. As atmosferas foram obtidas pelo arrasto de moléculas de etanol por um fluxo de N ₂ . (b) Variação da corrente (V = 1,5 V) em função do tempo.	66
Figura 39: (a) Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosferas de etanol. As atmosferas foram obtidas pela evaporação de moléculas de etanol em reservatórios dentro da câmara experimental. (b) Variação da corrente (V = 1,5 V) em função do tempo.	67
Figura 40: (a) Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosferas de isopropanol. As atmosferas foram obtidas pela evaporação de moléculas de isopropanol em reservatórios dentro da câmara experimental. (b) Variação da corrente (V = 1,5 V) em função do tempo.....	68
Figura 41: Representação da célula unitária do ZIF-8, com a molécula de (a) etanol e (b) isopropanol em relação a dimensão do canal. O átomo de Zn está posicionado no interior do tetraedro cinza, enquanto os átomos de C, N, O e H são representados pelas esferas nas cores cinza, azul, vermelha e branca, respectivamente. Imagem gerada pelo software VESTA a partir de cálculos de DFT do ZIF-8 [37].	69
Figura 42: Representação do tetraedro formado pela coordenação do átomo de Zn com o 2-metilimidazol, frente a aproximação das moléculas de (a) etanol e (b) isopropanol. O átomo de Zn está posicionado no interior do tetraedro cinza, enquanto os átomos de C, N, O e H são representados pelas esferas nas cores cinza, azul, vermelha e branca, respectivamente. Imagem gerada pelo software VESTA a partir de cálculos de DFT do ZIF-8 [37].	70
Figura 43: Variação do módulo da impedância em função da atmosfera em junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au. A atmosfera foi obtida pela evaporação de moléculas de (a) água e (b) etanol. O intervalo de frequência utilizado foi de 1 MHz a 50 mHz.	71
Figura 44: Variação do ângulo de fase em função da atmosfera em junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au. A atmosfera foi obtida pela evaporação de moléculas de (a) água e (b) etanol. O intervalo de frequência utilizado foi de 1 MHz a 50 mHz.	71

Figura 45: Representação de Nyquist em função da atmosfera em junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au. A atmosfera foi obtida pela evaporação de moléculas de (a) água e (b) etanol. O intervalo de frequência utilizado foi de 1 MHz a 50 mHz.	72
Figura 46: Circuito equivalente para os dados de impedância das junções Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au.	73
Figura 47: Representação de Nyquist das junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au, nas atmosferas de (a) água e (b) etanol. Estão demonstrados os ajustes para os dois circuitos equivalentes...	73
Figura 48: (a) Medidas de corrente em função do tempo para as tensões de 2 V. (b) Ciclos de corrente em função da tensão para o mesmo dispositivo. Comparação entre dispositivos que mudaram sua performance após a modificação, numa umidade inferior a (c) 10% e superior a (d) 60%.	75
Figura 49: Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Au/ZnO(25,8 nm)/Au em função da temperatura (50 a 300 K).	76
Figura 50: Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Au/ZnO(25,8 nm)/Au em função da temperatura (50 a 300 K). A representação se encontra em escala (log-log).	77
Figura 51: Representação de Arrhenius para tensões (a) negativas e (b) positivas de junções Au/ZnO(25,8 nm)/Au. No canto superior direito se encontra os valores calculados de energia de ativação. Cada conjunto de ponto representa um campo elétrico diferente: Azul (19,4 kV/cm); verde escuro (38,8 kV/cm); verde claro (58,1 kV/cm); bege (77,5 kV/cm).	78
Figura 52: Variação da corrente em função do tempo de junções Au/ZnO(28,8 nm)/Au após o acionamento (a) único de um LED UV e após (b) ciclos de acionamento.....	79
Figura 53: Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Au/ZnO(107,8 nm)/Au em função da temperatura (50 a 300 K).	79
Figura 54: (a) Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Au/ZnO(107,8 nm)/Au em função da temperatura (50 a 300 K). A representação se encontra em escala (log-log). A tensão de transição (V_T) delimita intervalos de mecanismos de transporte diferentes. (b) Projeção dos valores de corrente das medidas em 50 e 300 K até a tensão de crossover (V_C).	80
Figura 55: Representação de Arrhenius para tensões (a) negativas e (b) positivas de junções Au/ZnO(107,8 nm)/Au. No canto superior direito se encontra os valores calculados de energia de ativação. Cada conjunto de ponto representa um campo elétrico diferente: Azul (23,2 kV/cm); verde escuro (46,3 kV/cm); verde claro (69,6 kV/cm); bege (92,8 kV/cm).	82
Figura 56: Variação da corrente em função da tensão de filmes de 107,8 nm de ZnO numa arquitetura de 4 contatos (van der Pauw). (a) Medidas entre os contatos (P2-P4 e P1-P4) com	

os eletrodos de Au (azul), Cr* (verde) e Ti* (bege). (b) Mesmo intervalo de corrente e tensão porém, a representação se encontra em escala (log-log).	82
Figura 57: Curvas de corrente em função do campo elétrico de filmes de 107,8 nm de ZnO com distância entre contatos que variam de 10 a 45 μm . No canto inferior direito se encontra a mobilidade calculada para cada dispositivo.	83
Figura 58: Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au em função da temperatura (30 a 300 K).	84
Figura 59: (a) Variação da corrente para campo elétricos (a) negativos e (b) positivos em junções Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au em função da temperatura (30 e 300 K). A representação se encontra em escala (log-log). As tensões de transição (V_T) delimitam intervalos de mecanismos de transporte diferentes.....	85
Figura 60: Variação da densidade de cargas livres (n_0), densidade de armadilhas (N_T) e densidade de estados na banda de condução (N_C) em função da temperatura da junção Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au.	86
Figura 61: Representação de Arrhenius para tensões (a) negativas e (b) positivas de junções Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au. No canto superior direito se encontra os valores calculados de energia de ativação.	87

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CPE	<i>Constant Phase Element</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
ISO	Isopropanol
JV	Junção Vertical
KPFM	<i>Kelvin Probe Force Microscopy</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MOF	<i>Metal Organic Framework</i>
PVD	<i>Physical vapor deposition</i>
RIE	<i>Reactive Ion Etching</i>
SAM	<i>Self Assemble Monolayer</i>
SCLC	<i>Space Charge Limited Current</i>
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
TFLC	<i>Trap Filling Limited Current</i>
UV	Ultravioleta
VOC	<i>Volatile Organic Compound</i>
ZIF-8	<i>Zeolitic Imidazolate Framework 8</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área efetiva	N_C	Densidade de estados na banda de condução
C_{16}	16-mercapto-hexadecanoico	N_T	Densidade de armadilhas
Cr^*	Eletrodo de Cr passivado	q	Carga elementar
E_a	Energia de ativação	Q	Magnitude do CPE
E_{BC}	Energia da Banda de Condução	t	Espessura do filme
E_{BV}	Energia da Banda de Valência	Ti^*	Eletrodo de Ti passivado
E_F	Energia de Fermi	V_{ac}	Tensão alternada
E_G	Energia da banda proibida	V_C	Tensão de <i>crossover</i>
E_V	Energia de vácuo	V_{dc}	Tensão contínua
E_A^V	Energia de vácuo da amostra	V_{CPD}	Tensão da diferença do potencial de contato
E_S^V	Energia de vácuo da sonda	V_T	Tensão de transição
F_{el}	Força eletrostática	$ Z $	Módulo da impedância
F_ω	Força eletrostática proporcional a frequência aplicada	Z'	Impedância real
$F_{2\omega}$	Força eletrostática proporcional ao segundo harmônico da frequência aplicada	Z''	Impedância imaginária
i_s	Corrente de saturação	β	Taxa de aumento da corrente
I_s	Energia de Ionização	$\Delta\phi$	Dipolo de superfície
j	Unidade imaginária	ε_0	Permissividade do vácuo
k_B	Constante de Boltzmann	ε_r	Constante Dielétrica
n_0	Densidade de cargas livres	θ	Ângulo de fase
		μ	Mobilidade dos portadores de carga

$\bar{\mu}$	Potencial químico do	Φ_S	Função trabalho da sonda
volume		$\phi(x)$	Potencial eletrostático em
$\rho (e)$	Densidade de carga	função da distância	
Φ	Função trabalho de um	ϕ^{in}	Energia potencial interna
material		ϕ^{out}	Energia potencial externa
Φ_A	Função trabalho da amostra	χ_S	Afinidade Eletrônica
$\Phi_{B,n}$	Barreira de Injeção de	ω	Frequência
elétrons			
$\Phi_{B,p}$	Barreira de Injeção de		
buracos			

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 CONDUTIVIDADE DOS MATERIAIS	20
2.2 INTERFACE	21
2.3 ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA.....	24
2.3.1 Estrutura zeolítica de imidazólio.....	26
2.4 ÓXIDO DE ZINCO	28
2.5 ARQUITETURA DO DISPOSITIVO.....	28
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 PADRONIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	30
3.1.1 Litografia.....	31
3.1.2 Corrosão por íons reativos.....	34
3.1.3 Deposição física por fase vapor	35
3.1.4 Crescimento da estrutura metal-orgânica.....	36
3.1.5 Enrolamento da nanomembrana.....	38
3.1.6 Arquitetura de múltipla caracterização	40
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	40
3.2.1 Microscopia de força atômica	40
3.2.2 Microscopia de potencial de superfície.....	42
3.2.3 Medidas elétricas.....	43
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DE SUPERFÍCIE	45
4.1.1 Estudo do ZIF-8	45
4.1.2 Estudo do ZnO	56
4.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	64
4.2.1 Estudo do ZIF-8	64

4.2.2 Estudo do ZnO	75
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS	90

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O avanço na fabricação e caracterização de filmes finos tem impulsionado o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes e compactos. Nesses sistemas, onde as dimensões são reduzidas, os efeitos de interface se tornam cruciais para o desempenho do dispositivo. Nesse contexto, a compreensão do alinhamento dos níveis de energia na interface é fundamental. Para isso, é essencial analisar como a função trabalho do eletrodo afeta o potencial do filme fino [1]. Além disso, é importante determinar a distância da interface em que as propriedades eletrônicas do filme são modificadas [2]. Essas informações são cruciais para entender o encurvamento das bandas de energia em semicondutores [3] e a distribuição de cargas na interface [3,4].

Com base em suas propriedades estruturais e versatilidade composicional, as Estruturas Metal-Orgânicas (MOF, do inglês *metal organic framework*) são candidatas promissoras para a aplicação em diversos dispositivos. A sua estrutura é composta por íons ou agregados (*clusters*) metálicos coordenados por ligantes orgânicos [5]. A flexibilidade na escolha desses ligantes — com diferentes dimensões e grupos funcionais — permite a criação de materiais com aplicações em: sensores ou biosensores [6], catalisadores [7], eletrodos para *water splitting* [8] e até sua utilização como transistores [9] e memristores [10]. As estruturas zeolíticas de imidazólio (ZIF, do inglês *zeolitic imidazolate framework*) são um tipo de MOF particularmente notável. Entre as diversas estruturas de ZIF, que variam em íons metálicos e ligantes orgânicos, o ZIF-8 se destaca por sua notável estabilidade estrutural e química, facilidade de síntese e versatilidade de aplicação [11-13]. Sua composição é caracterizada por íons de zinco (Zn^{2+}) coordenados por ligantes de 2-metilimidazol. Essa estrutura possui poros internos de 11,6 Å de diâmetro, conectados por canais de 3,4 Å, onde moléculas de tamanhos e geometrias específicas conseguem acessar os poros. Essas estruturas formam compostos cristalinos com elevada área superficial e notável estabilidade térmica, suportando temperaturas de até 600 °C. Acima dessa temperatura, o íon metálico de zinco inicia seu processo de oxidação [14]. A capacidade de oxidar o íon de zinco na estrutura pode ser explorada para a fabricação de dispositivos multifuncionais.

A fabricação de dispositivos que incorporam filmes ultrafinos de ZIF-8 (com espessura inferior a 50 nm) apresenta um alto grau de complexidade. A natureza porosa desses materiais dificulta a deposição de contatos metálicos de forma convencional. Uma solução para esse problema é a utilização de nanomembranas auto-enroladas, que permitem a criação de contatos

robustos sem danificar a superfície do filme. [2,10,15] Para analisar essas interfaces, é necessário utilizar técnicas com alta resolução espacial, como a microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) e a microscopia de potencial de superfície (KPFM, do inglês *Kelvin probe force microscopy*). A combinação dessas técnicas de caracterização permite avaliar a variação da função trabalho dos filmes finos em função da sua espessura [2].

Neste trabalho, foram criados padrões por meio de processos de litografia óptica para caracterizar filmes finos de ZIF-8 e óxido de zinco (ZnO) sobre eletrodos de ouro (Au), cromo (Cr) e titânio (Ti). Através da microscopia de força atômica e da microscopia de potencial de superfície, o potencial eletrostático de filmes finos foi avaliado conforme o aumento da espessura. Essa análise permitiu determinar a direção do encurvamento das bandas de energia na interface e estimar a espessura em que o filme deixa de ser influenciado pelo potencial do eletrodo e passa a ter comportamento de volume (*bulk*). Adicionalmente, foram realizadas medidas elétricas em filmes de mesma espessura com uma arquitetura de nanomembrana enrolada. Foi investigado a influência de moléculas de compostos orgânicos voláteis no interior dos poros sobre a condutividade do ZIF-8, um fator crucial para a aplicação do material em sensores e dispositivos eletrônicos. No caso do ZnO, o foco foi determinar como variações de temperatura e espessura afetam a sua condução, o que permite identificar os mecanismos de transporte de carga dominantes em diferentes faixas de temperatura e espessura. A combinação dessas técnicas de caracterização demonstrou ser uma metodologia eficiente na compreensão detalhada da interface de materiais.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONDUTIVIDADE DOS MATERIAIS

Existem diferentes maneiras de se classificarem os materiais, e essas classificações se baseiam nas propriedades que eles apresentam, como: mecânicas, óticas, magnéticas e elétricas. As propriedades elétricas sempre tiveram especial relevância em aplicações tecnológicas. Das revoluções mais recentes temos os semicondutores e atualmente os materiais quânticos.

Em um átomo isolado, os elétrons ocupam níveis de energia discretos em seus orbitais. No entanto, quando os átomos se unem para formar um sólido, os orbitais interagem, e os níveis discretos formam um grande número de níveis próximos. Com o aumento da quantidade de átomos, há o surgimento de bandas de energia [16,17]. A relação entre os estados eletrônicos preenchidos e disponíveis nas bandas de energia resulta em três comportamentos elétricos fundamentais para os materiais: condutores, semicondutores e isolantes [18]. Em materiais condutores, a banda de condução está parcialmente preenchida. Isso permite que os elétrons de valência, que estão fracamente ligados aos átomos, se tornem elétrons livres. Consequentemente, eles podem se mover facilmente quando uma diferença de potencial é aplicada, resultando na condução de corrente elétrica. A distribuição dos elétrons nessas bandas obedece ao Princípio de Exclusão de Pauli, sendo a energia de Fermi (E_F), o nível de energia do estado quântico mais alto ocupado por um elétron na temperatura de zero absoluto (0 K), conceito válido para os materiais metálicos. Materiais semicondutores e isolantes possuem uma banda de valência (BV) completamente preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Entre essas bandas existe uma região onde não há estados de energia disponíveis para os elétrons ocuparem, chamada de banda proibida. A principal diferença entre materiais semicondutores e isolantes é a energia dessa banda proibida (E_G , energia de *gap*). Para esses casos a probabilidade de um elétron ocupar um estado eletrônico de energia, $F(E)$, é dado pela distribuição de Fermi-Dirac [17], conforme demonstrado na Equação 1.

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} \quad (1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin. Na temperatura de 0 K, todos os elétrons se encontram preenchidos na banda de valência. Com o aumento da temperatura, a probabilidade de um elétron ocupar estados eletrônicos de maior energia aumenta. No caso de materiais intrínsecos a E_F se encontra no meio da banda proibida, porém

a energia se desloca dependendo do tipo de dopagem [17]. Um conceito fundamental para os materiais é a função trabalho (Φ_M), definida por Einstein em seu trabalho sobre o efeito fotoelétrico como a energia mínima necessária para remover um elétron do nível de Fermi do material para o vácuo.

O transporte dos portadores de carga em semicondutores e isolantes reais não segue meramente a linearidade clássica proposta pela Lei de Ohm em todas as faixas de operação. Interações entre os portadores com as interfaces e com defeitos, sob a influência do campo elétrico, fazem com que as curvas de corrente por tensão apresentem assinaturas características de mecanismo de transporte distintos. Em sistemas onde a concentração de portadores injetados a partir de contatos metálicos é desprezível em relação à concentração de portadores em equilíbrio térmico (intrínsecos), observa-se um comportamento ôhmico [17,19,20]. Quando a densidade de portadores injetados supera a densidade intrínseca, o dispositivo entra no regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC, do inglês *space charge limited current*) [17,20,21]. Este fenômeno ocorre porque os portadores injetados não atravessam o material instantaneamente, acumulando-se e criando um campo eletrostático próprio que se opõe à injeção de novas cargas. Na presença de armadilhas, estes estados agem como sumidouros, capturando portadores e impedindo sua contribuição para a condução até que sejam preenchidos, caracterizando o regime de corrente limitada por preenchimento de armadilhas (TFLC, do inglês *trap-filling limited current*) [21-23]. A transição entre os mecanismos ôhmico-SCLC-TFLC representa um mapa da jornada de um portador de carga através de um sólido real

2.2 INTERFACE

Os materiais individualmente nem sempre apresentam todas as propriedades desejadas, exigindo a junção de dois ou mais componentes para alcançar o comportamento de interesse. Nesse contexto, surgem as interfaces, que são zonas de transição críticas, sobretudo na nanotecnologia, e que exibem propriedades que se diferenciam significativamente das características do volume do material. Elas podem ser classificadas em três tipos principais: (i) sólido/sólido, (ii) sólido/fluido (líquidos ou gases) e (iii) fluido/fluido. Neste trabalho, o foco será nas interfaces sólido/sólido e sólido/fluido.

Em sólidos, os elétrons se encontram num potencial periódico, correspondente a rede cristalina do material. Nesse contexto a superfície de um sólido é uma descontinuidade tanto na estrutura do material quanto no seu potencial periódico. A presença de ligações incompletas na

superfície leva a um rearranjo das cargas, criando dipolos na superfície ($\Delta\phi$). O dipolo de superfície e o potencial químico do volume ($\bar{\mu}$) influenciam no valor da função trabalho (Φ_M), sua relação está descrita na Equação 2. [24,25] A Figura 1 ilustra sua variação com a distância da superfície.

$$\Phi_M = \Delta\phi - \bar{\mu} \quad (2)$$

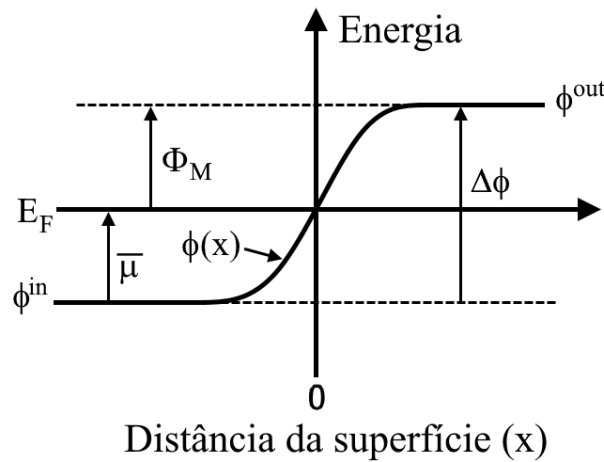


Figura 1: Representação da variação do potencial eletrostático ($\phi(x)$) em função da distância da superfície. O potencial químico do volume ($\bar{\mu}$), a função trabalho (Φ_M), o dipolo de superfície ($\Delta\phi$), a energia potencial interna (ϕ^{in}) e energia potencial externa (ϕ^{out}) também são representadas. O valor 0 representa a superfície, a variação do potencial a esquerda se encontra dentro do material, enquanto a direita para fora [25].

Em semicondutores, o conceito de dipolo de superfície é similar ao de metais. Para semicondutores orgânicos, o nível de Fermi está localizado entre o nível de energia ocupado mais alto (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) e o nível de energia desocupado mais baixo (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*), que equivalem, respectivamente, à banda de valência e à banda de condução quando tratamos dos semicondutores inorgânicos. A energia de ionização (I_S) é a energia necessária para remover um elétron do topo da banda de valência para o vácuo. Por outro lado, a afinidade eletrônica (χ_S), é a energia liberada quando um elétron é transferido do vácuo para a o fundo da banda de condução.

Quando um metal e um semicondutor entram em contato, formam-se estados eletrônicos de interface, com propriedades distintas das do volume de cada material (Figura 2a). No

equilíbrio térmico, os níveis de Fermi dos dois materiais se igualam. A equação de Poisson (Equação 3) é utilizada para descrever a variação do potencial elétrico no semiconductor em função da distância da interface, onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga, ϵ_r é a constante dielétrica e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Essa variação de potencial causa o encurvamento das bandas de energia e a formação de uma região de carga espacial próxima à interface (Figura 2b).

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] V(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3)$$

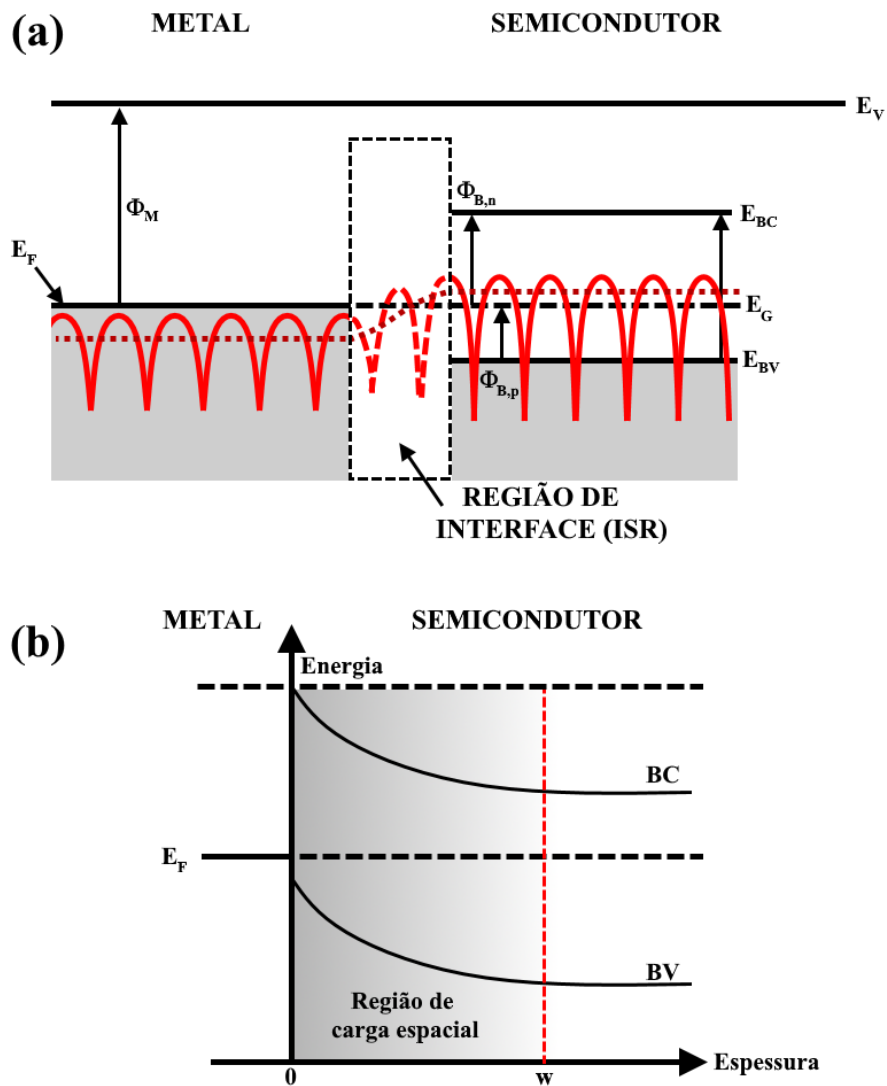


Figura 2: (a) Representação do comportamento de parâmetros energéticos dos materiais na região da interface formada entre um metal e um semiconductor. (b) Variação das bandas de energia na interface e a formação da região de carga espacial até a distância (w). Legenda: Φ_M – função trabalho do metal; $\Phi_{B,n}$ – barreira de injeção de elétrons; $\Phi_{B,p}$ – barreira de injeção de buracos, BC – a banda de condução; BV – a banda de valência. A linha vermelha contínua representa o potencial elétrico e a linha pontilhada representa a média do potencial [24].

A diferença entre as energias de Fermi do metal e do semiconductor, quando isolados, indica o sentido do encurvamento das bandas de energia ao serem colocados em contato. A barreira de potencial que um elétron precisa superar para ir do semiconductor para o metal é chamada de barreira de Schottky (Φ_B). O valor desta barreira é um parâmetro essencial na determinação do tipo de contato formado: Schottky ou ôhmico. O contato Schottky ocorre quando uma barreira de potencial elevada se forma na interface, dificultando a passagem de elétrons do semiconductor para o metal. Para um semiconductor do tipo-n, se a energia de Fermi do semiconductor for menor que a do metal, as bandas se curvarão para cima conforme se aproximam da interface, levando a um contato do tipo Schottky, conforme demonstrado na Figura 3b. Quando a energia de Fermi do semiconductor for maior que a do metal, as bandas se curvam para baixo, favorecendo a formação de um contato ôhmico (Figura 3d).

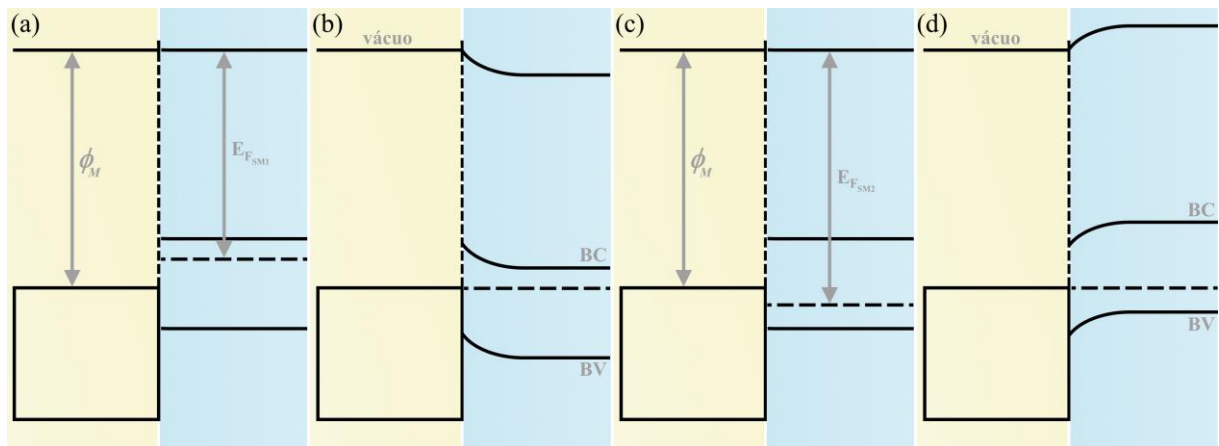


Figura 3: Representação do alinhamento dos níveis energéticos em sistemas onde: (a,b) a função trabalho do metal (Φ_M) é maior que a energia de Fermi do semiconductor 1 ($E_{F,SM1}$) e (c,d) Φ_M é menor que a energia de Fermi do semiconductor 2 ($E_{F,SM2}$). Legenda: BC – banda de condução e BV – banda de valência [26].

2.3 ESTRUTURA METAL-ORGÂNICA

O estudo de estruturas metal-orgânicas ganhou impulso após o trabalho de Yaghi e colaboradores em 1995, [27] expandindo o campo da química de coordenação para novas aplicações [28]. A partir da constatação da estabilidade estrutural da MOF-5, em 1999, [29] um número expressivo de 500 mil estruturas foi previsto computacionalmente, com cerca de 90 mil estruturas já sintetizadas e documentadas. Os MOFs têm se destacado devido à sua capacidade de ter as propriedades químicas e eletrônicas moduladas por meio da escolha de íons/agregados

metálicos e ligantes orgânicos. Essa versatilidade resulta em materiais com estabilidade estrutural e química em diversas condições. Suas características, como elevada área superficial (alta porosidade) e cristalinidade, viabilizam uma vasta gama de aplicações, incluindo: membranas para retenção de gases [6] ou poluentes [31], transistores [9], sensores ou biossensores [6], memristores [10], catalisadores [7], baterias [32], células solares [33], entre outros.

Existem inúmeras combinações de nós metálicos e ligantes orgânicos, resultando em uma ampla variedade de estruturas (Figura 4). O número de coordenação (NC) dos íons ou agregados metálicos determina o número de ligações e a geometria da estrutura. Os ligantes orgânicos, por sua vez, podem conectar múltiplos nós metálicos, abrigar grupos funcionais e possuir um ou mais blocos (NB) com comprimentos distintos, o que define o tamanho dos poros. No entanto, há uma correlação crítica entre o tamanho do poro e a estabilidade estrutural: à medida que a distância entre os nós aumenta, a estabilidade da estrutura pode ficar comprometida.[34,35]

O método solvotérmico é a principal rota de síntese de MOFs. Neste processo, os precursores (íon metálico e ligante orgânico) são misturados em um solvente e submetidos a altas temperaturas e pressões sob agitação em um recipiente fechado. O resultado é um MOF em suspensão ou precipitado, que requer etapas adicionais de extração e secagem. A deposição desses materiais em substratos para dispositivos, no entanto, frequentemente resulta em filmes com baixa uniformidade. Uma alternativa para obter filmes finos e uniformes é a deposição por imersão. Neste método, o substrato é imerso em uma solução reacional contendo o íon metálico e o ligante. Isso promove o crescimento da MOF na superfície do substrato. Simultaneamente, o crescimento em solução pode gerar deposição indesejada, prejudicando a uniformidade do filme. Para aumentar a espessura do filme, o substrato é transferido repetidamente para novas soluções, já que a solução mãe perde a atividade reacional com o tempo. Embora o método solvotérmico seja mais eficiente devido às condições de alta temperatura e pressão, o método de imersão oferece a vantagem de produzir filmes mais homogêneos e melhor integrados ao dispositivo. Por essa razão, a deposição por imersão foi a técnica escolhida para este projeto.

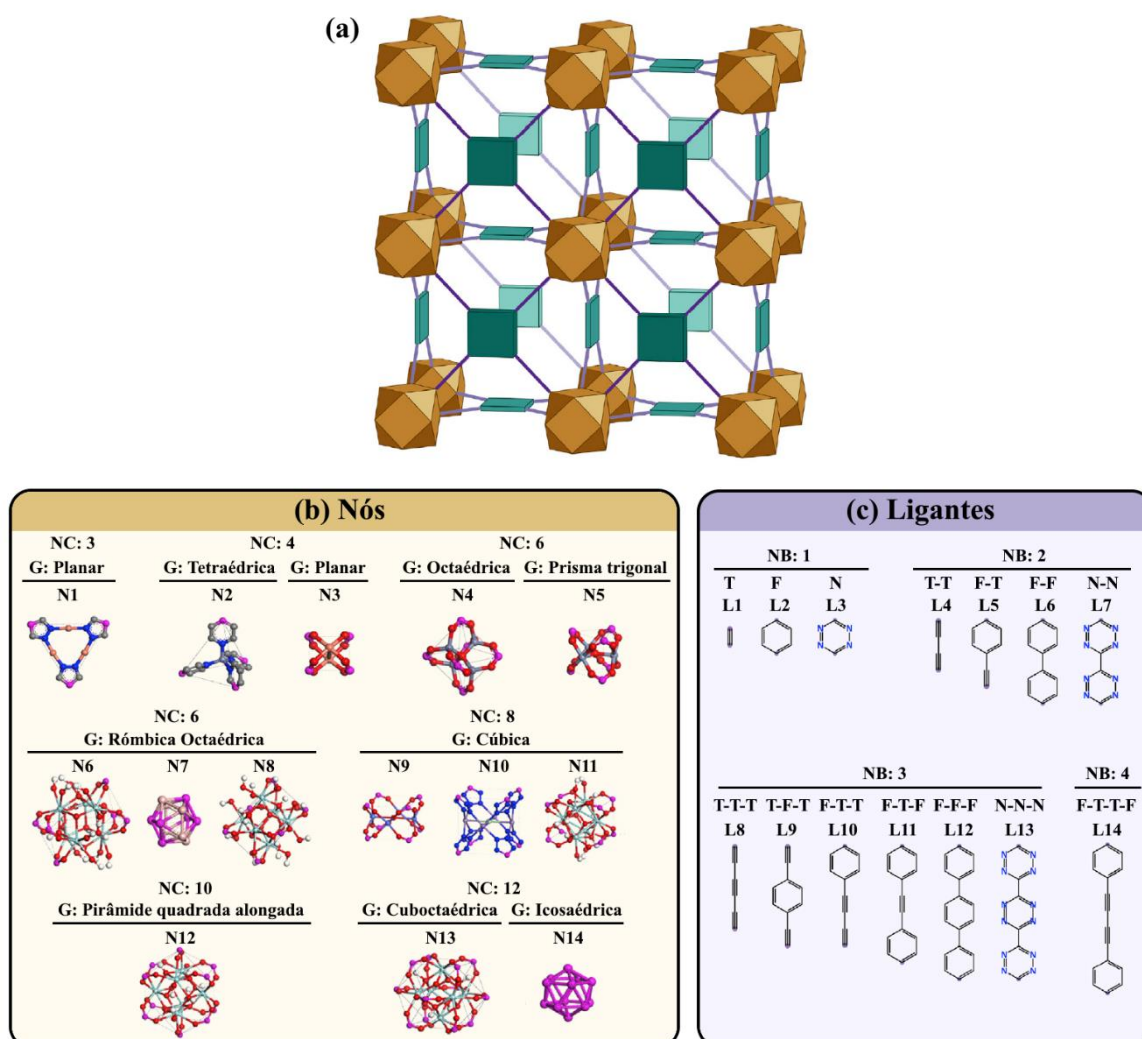


Figura 4: (a) Representação da estrutura convencional de MOFs, separados por (b) nós ou vértices, com diferentes números de coordenação (NC) e geometrias (G), e (c) ligantes orgânicos separados pelo número de blocos de ligação (NB) e tipo de ligações (T - ligações triplas; F - anéis fenílicos; N - anéis fenílicos nitrogenados) [34].

2.3.1 Estrutura zeolítica de imidazólio

A escolha da estrutura metal-orgânica para este estudo foi baseada em sua capacidade de síntese, estabilidade estrutural e química, versatilidade de aplicação e potencial para modificações. As estruturas zeolíticas de imidazólio (ZIFs) atendem a esses critérios. Elas são formadas por ligantes orgânicos do tipo imidazol (Figura 5) e íons de metais de transição com coordenação tetraédrica, sendo o zinco (Zn) e o cobalto (Co) os mais estáveis. Nesse contexto, o ZIF-8 se tornou o foco deste trabalho, sua composição é composta por íons de Zn coordenados por quatro ligantes de 2-metilimidazol. Esta estrutura, do tipo sodalita, possui poros internos de 11,6 Å de diâmetro (Figura 6a) conectados por canais de 3,4 Å (Figura 6b).

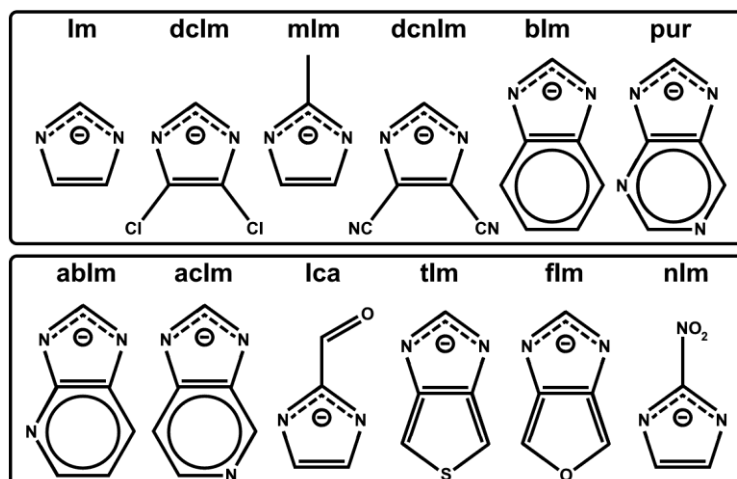


Figura 5: Variações de ligantes orgânicos baseados na molécula de imidazol como grupo principal [36]. A molécula utilizada como ligante neste estudo foi o 2-metilimidazol, representada pela sigla mIm.

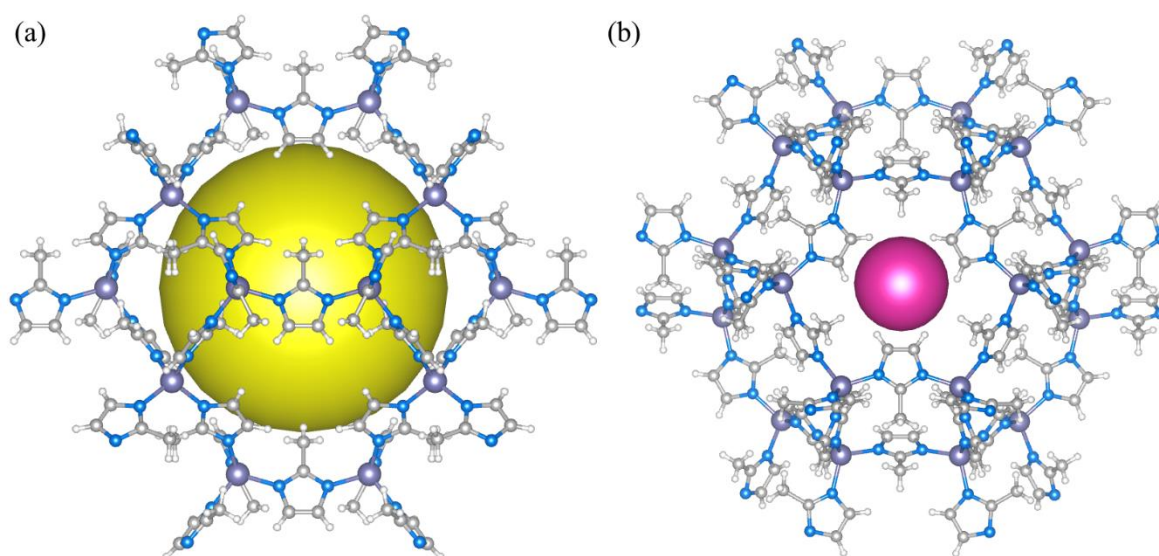


Figura 6: Representação da célula unitária do ZIF-8, com esferas de 11,6 Å (amarela) e 3,4 Å (rosa) de diâmetro que demonstram a dimensão do (a) poro interno e dos (b) canais. Os átomos de Zn, C, N e H estão representados, respectivamente, pelas esferas nas cores roxa, cinza, azul e branca. Imagem gerada pelo *software* VESTA a partir de cálculos de DFT do ZIF-8 [37].

A síntese do ZIF é fortemente influenciada pelo solvente, que controla a taxa de cristalização e a uniformidade dos cristais. Embora solventes como água deionizada (DI), etanol e DMSO possam ser usados, o metanol se destaca por produzir filmes com melhor cristalinidade [38]. Outro fator crítico é a razão molar entre os precursores. A proporção 1:8 entre o íon metálico e o ligante orgânico resulta em maior cristalinidade e área de superfície [39].

A estrutura de ZIF-8 mantém sua estabilidade até aproximadamente 350°C, quando o grupo metil começa a se dissociar. Acima de 600°C, o Zn inicia o processo de oxidação, se convertendo em óxido de zinco (ZnO) [14]. Apesar de ser um processo conhecido, a oxidação *in situ* de ZIF-8, quando integrado a dispositivos, ainda não foi sistematicamente investigada. A capacidade de oxidar o íon de zinco na estrutura pode ser explorada para a fabricação de dispositivos multifuncionais.

2.4 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco possui uma estrutura cristalina do tipo wurtzita, na qual os íons de zinco (Zn^{2+}) ocupam sítios tetraédricos, de forma similar aos do ZIF-8. Esse material é um semicondutor com um gap de energia de 3,36 eV [40,41]. Além de ser transparente, o ZnO possui propriedades piezoelétricas, o tornando relevante para diversas aplicações, tais como: sensores [42], biosensores [43], condutores transparentes [40], células solares [40] e fotocatalisadores [44].

As propriedades de filmes finos de ZnO são diretamente influenciadas pelos parâmetros de crescimento e deposição. A técnica de *sputtering* é frequentemente empregada na produção desses filmes, sendo que variáveis como o tipo de gás, a pressão de trabalho, a temperatura do substrato, a potência de descarga e a distância alvo-substrato causam variações na espessura, uniformidade, estrutura cristalina e propriedades elétricas do filme [45]. O ZnO apresenta quatro tipos principais de defeitos intrínsecos: vacâncias de oxigênio V_O e de zinco V_Zn ; interstícios de oxigênio O_i e zinco Zn_i . Dentre esses, as vacâncias de oxigênio possuem a menor energia de formação [46]. Tal defeito atuam como doadores de elétrons, alterando a energia de Fermi do filme e conferindo ao material seu comportamento característico de semicondutor tipo-n [47,48].

A possibilidade de oxidar os íons de Zn localmente na estrutura do ZIF-8, através da passagem de corrente, abre a possibilidade de criar de dispositivos multifuncionais. Esses dispositivos podem ter regiões com características semicondutoras e isolantes, ao mesmo tempo que preservam a porosidade inerente das MOFs.

2.5 ARQUITETURA DO DISPOSITIVO

A criação de contatos metálicos confiáveis em filmes finos e ultrafinos (com menos de 50 nm de espessura) é um desafio técnico. Em materiais mecanicamente frágeis, como filmes orgânicos finos, técnicas de deposição, como a evaporação térmica, podem danificar a amostra,

pois os átomos evaporados atingem a superfície com energia considerável. Os principais problemas decorrentes desse processo são: (i) degradação estrutural; (ii) encurtamento do canal de transporte (que pode causar curto-circuito); (iii) migração de átomos na estrutura. Esses desafios são particularmente acentuados em filmes finos de materiais porosos. Uma solução para esse problema é o uso de nanomembranas auto-enroladas. Elas são estruturas autossustentadas que, quando liberadas de um substrato, devido a sua tensão se enrolam espontaneamente, formando estruturas tubulares [49]. Essa técnica oferece uma alternativa para a fabricação de contatos robustos sem danificar a superfície do material.

Existem diversas maneiras de induzir tensão em filmes finos. Uma delas é através da deposição de filmes cristalinos com diferentes parâmetros de rede, o que gera tensão de compressão ou tração na interface. Em filmes policristalinos, a situação é mais complexa, pois a orientação variada dos cristais impede uma tensão uniforme. Nesses casos, uma alternativa eficaz para induzir tensão é manipular a taxa de deposição. Uma taxa de deposição mais alta, aumenta a densidade de átomos e reduz o tempo de relaxamento atômico, criando tensão intrínseca no filme (principalmente de compressão), entre as camadas. No final do processo de enrolamento, conhecido como técnica *roll-up*, a superfície externa do tubo forma um contato suave sobre o filme de interesse. Desde a década de 2010, essa técnica tem sido utilizada para fabricar diversos dispositivos, como retificadores [2], capacitores [50], diodos [51] e transistores [52,53].

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O processamento das amostras é realizado majoritariamente em ambiente de sala limpa, visando a minimização de defeitos e a otimização da reprodutibilidade. Os dispositivos foram fabricados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), que integra o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Como substrato, utilizou-se um *wafer* de silício tipo-p, adquirido da empresa Siegert, com uma camada de 2 μm de dióxido de silício (SiO_2) crescido termicamente. Para a fotolitografia, empregou-se a resina fotossensível AZ5214-E, adquirida da empresa MicroChemicals, a qual oferece flexibilidade de processamento em imagem direta ou reversa. Para a remoção do fotoresiste após a exposição, foi utilizada uma solução isenta de íons metálicos (MIF726) adquirida da empresa MicroChemicals. A deposição dos filmes metálicos do dispositivo ocorreu via deposição física por fase vapor, com controle de espessura e taxa de deposição. A camada ativa é formada por dois materiais distintos: o ZnO depositado por *sputtering* e o ZIF-8, obtido pelo método de imersão.

3.1 PADRONIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

O desenvolvimento deste trabalho foi conduzido em duas arquiteturas de fabricação distintas. A primeira, baseada em nanomembranas auto-enroladas, foi empregada para as caracterizações elétricas (Figura 7a,c). Para o estudo da interface, uma segunda arquitetura foi padronizada (Figura 7b), permitindo o acesso a diferentes superfícies durante a varredura por microscopia de força atômica, incluindo o (i) substrato, o (ii) eletrodo e os (iii) filmes finos crescidos sobre ambos. Esta abordagem possibilita a comparação direta do potencial de superfície entre as diferentes regiões, eliminando a necessidade de determinar a função trabalho da sonda. Esta segunda arquitetura também integra múltiplos elementos de teste: onze estruturas de dois contatos de Au (Figura 7d), com espaçamentos variando de 5 μm a 100 μm , quatro estruturas de van der Pauw (Figura 7e), dois interdigitados por eletrodo (Figura 7f) e dois padrões de sobreposição do filme de interesse sobre os diferentes eletrodos (Figura 7g). As etapas de processamento para a obtenção desses padrões serão detalhadas nessa seção.

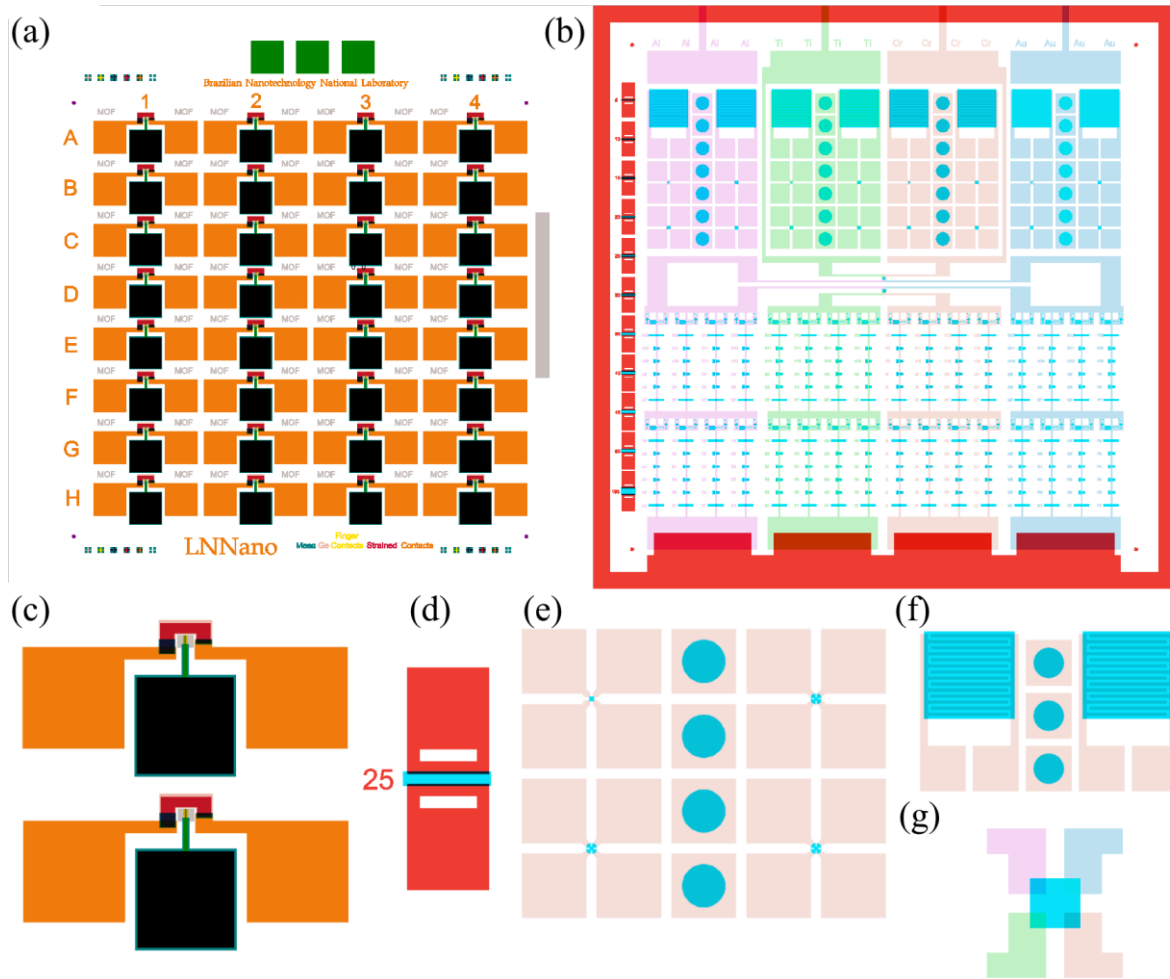


Figura 7: Padrões da máscara de projeção utilizada para (a) fabricação da nanomembrana e para a (b) arquitetura de múltiplas caracterizações. O painel (c) demonstra o projeto da estrutura da junção vertical em detalhe, onde a cor laranja e o preto representam os contatos, o vermelho a nanomembrana e o cinza o filme que se deseja caracterizar. Os painéis (d, e, f e g) mostram em detalhe as estruturas de: dois contatos, van der Pauw, interdigitado e o padrão para avaliar o potencial de superfície, respectivamente. Para essas estruturas a cor vermelha representa o filme de Cr/Au, o rosa e o azul escuro o filme de Au, em verde o filme de Ti, em bege o filme de Cr e em azul claro o filme que se deseja caracterizar.

3.1.1 Litografia

Após o corte dos *wafers* de SiO_2 nas dimensões de 9 x 9 mm e 10 x 10 mm, os substratos foram submetidos ao processo de limpeza para remoção de resíduos orgânicos. A sequência de limpeza consistiu em banhos de ultrassom de 40 minutos em acetona (PA), acetona (VLSI), isopropanol (VLSI) e, por fim, água deionizada (DI). As amostras foram então secas em fluxo de N_2 e aquecidas em uma chapa a 100°C por 1 minuto, para garantir a completa remoção da água adsorvida.

Para otimizar a adesão do fotoresiste, uma camada de hexametildisilazano (HMDS) é aplicada via *spin-coating* na superfície do SiO₂. O HMDS atua substituindo os grupos hidroxila (-OH), que são hidrofílicos por grupos silanos [-Si(H₃C)₃], que são hidrofóbicos. A aplicação é realizada a 3000 rpm por 30 segundos, formando uma monocamada uniforme. Em seguida, o filme é aquecido em chapa a 100°C por 3 minutos para a remoção do solvente excedente. O uso de HMDS é restrito ao primeiro ciclo de fotolitografia.

A litografia pode ser realizada em modo de imagem direta (positivo) ou imagem reversa (negativo). No processamento via imagem direta a radiação sensibiliza o fotoresiste, tornando-o solúvel e permitindo sua remoção em solução reveladora (Figura 8). Já no processamento de imagem reversa a região sensibilizada passa por um processo de ligações cruzadas, resultando no aumento da cadeia molecular e na redução de sua taxa de dissolução (Figura 9). Neste trabalho, o modo de imagem reversa foi o método predominante. Sua principal vantagem é a formação de paredes com ângulos inferiores a 90°, o que gera uma "região de sombra" sobre o substrato. Essa característica é particularmente útil, pois facilita a etapa de remoção do fotoresiste (*lift-off*) após as deposições.

A deposição do fotoresiste AZ5214-E é realizada via *spin-coating*. O processo consistiu na aceleração do *spinner* a 3000 rpm por 40 segundos, seguida por 5000 rpm por 3 segundos, o que resultou na formação de um filme de aproximadamente 1,6 µm de espessura. As etapas subsequentes de processamento variam conforme o modo de litografia utilizado (imagem direta ou reversa).

Para a padronização por imagem direta, o filme de fotoresiste é submetido ao aquecimento em chapa a 120°C por 5 minutos (*soft bake*). Em seguida, a amostra é exposta a radiação UV (com comprimento de onda entre 310 – 420 nm) com uma dose de 110 mJ/cm² através de uma máscara com o padrão desejado. A área exposta e sensibilizada é removida por imersão em solução reveladora de MIF 726 por aproximadamente 50 segundos. O processo é finalizado com enxágue em água DI e secagem em fluxo de N₂.

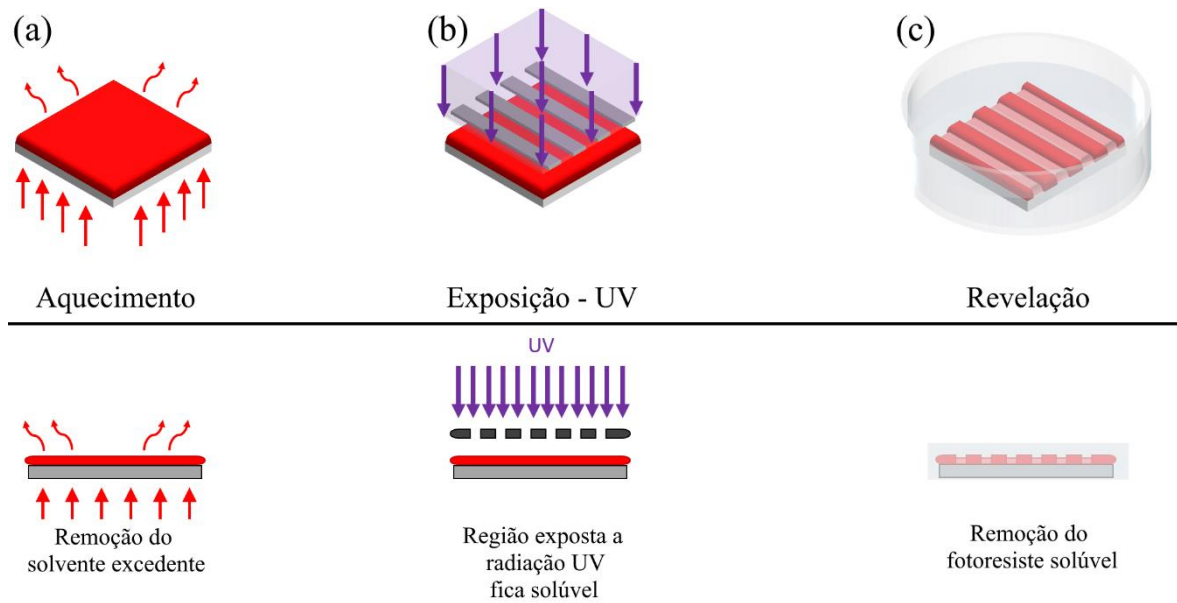


Figura 8: Etapas de (a) aquecimento, (b) exposição e (c) revelação do processo de litografia de imagem direta. As imagens abaixo representam a seção transversal.

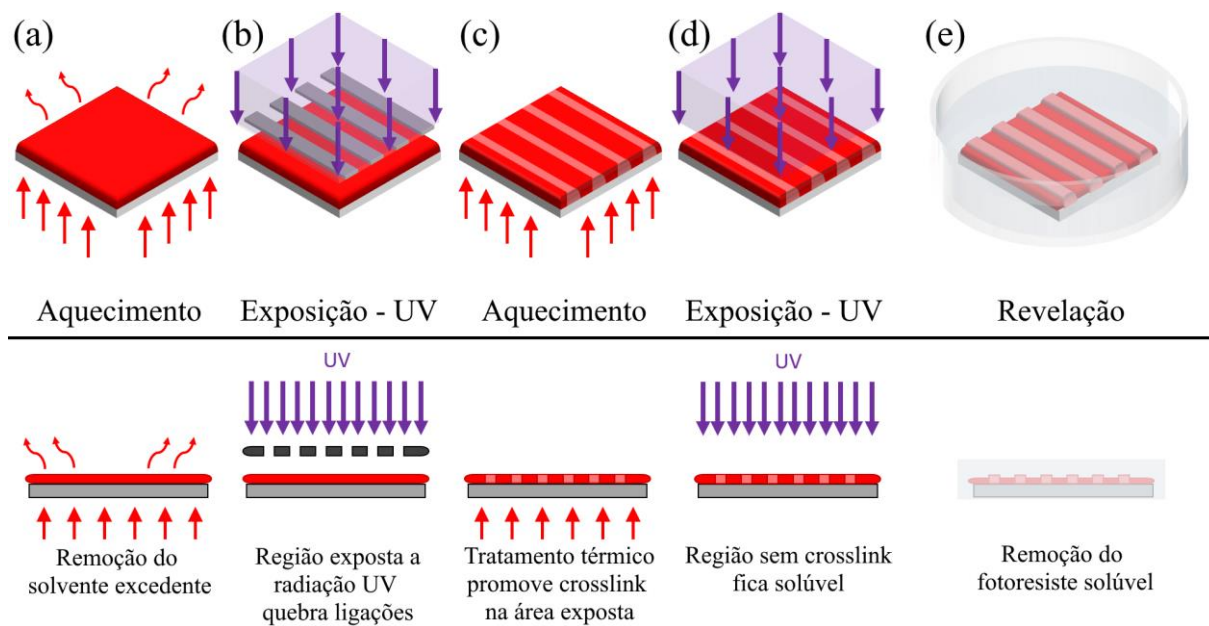


Figura 9: Etapas de (a,c) aquecimento, (b,d) exposição e (e) revelação do processo de litografia de imagem reversa. As imagens abaixo representam a seção transversal.

O processo de padronização por litografia de imagem reversa inicia-se com o aquecimento do filme em uma chapa a 100°C por 3 minutos. A amostra é então exposta à radiação UV (com dose de 35 mJ/cm²) através de uma máscara contendo o padrão desejado.

Um aquecimento subsequente a 120 °C por 2 minutos induz a formação de ligações cruzadas (*crosslink*) no fotoresiste, resultando na inversão do padrão exposto. Em seguida, uma segunda exposição UV com dose de 300 mJ/cm² é aplicada sobre toda a superfície, fragilizando a região não afetada pelas ligações cruzadas. De forma análoga à litografia de imagem direta, a amostra é imersa na solução MIF 726 para a remoção das áreas fragilizadas. O processo é finalizado com enxágue em água deionizada (DI) e secagem em fluxo de N₂.

Após cada etapa de processamento que envolva a aplicação do fotoresiste (etapas de corrosão ou deposição) a sua remoção completa é necessária para permitir novos ciclos de litografia. O processo de remoção do fotoresiste (*lift-off*) é realizado por sucessivas imersões em acetona (PA), acetona (VLSI) e, por fim, isopropanol (VLSI). A imersão em acetona (PA) é responsável pela remoção majoritária do fotoresiste em contato com o substrato. As imersões subsequentes ocorrem em solventes mais puros, garantindo a remoção completa do fotoresiste. Esse processo é finalizado com a secagem em fluxo de N₂.

3.1.2 Corrosão por íons reativos

A técnica de corrosão por íons reativos (RIE, do inglês *Reactive Ion Etching*) se baseia na geração de um plasma de gases reativos, responsáveis pela remoção química e física do material na superfície de interesse. A Figura 10 ilustra o processo de litografia para a corrosão do material. Diferentes parâmetros são responsáveis para um processo bem-sucedido. A escolha do gás reativo influencia na taxa de remoção, na seletividade e na anisotropia. O fluxo determina a concentração de espécies reativas dentro da câmara, onde fluxos baixos garantem um processo mais uniforme e estável, porém com uma taxa de corrosão menor. A pressão na câmara influencia na densidade do plasma, que está relacionada ao caminho livre médio das partículas. Baixas pressões resultam em plasmas mais densos, o que favorece a remoção anisotrópica. A potência do plasma influencia na densidade do plasma e na energia com que os íons são acelerados para a superfície da amostra. Potenciais elevados garantem processos mais anisotrópicos e maiores taxas de corrosão, porém podem danificar a superfície da amostra. Por fim, a temperatura influencia na reação química e na difusão das espécies reativas na amostra. Temperaturas elevadas podem favorecer a remoção química em relação à física, aumentando a taxa de corrosão e a seletividade.

Inicialmente, a amostra é posicionada sobre um dos eletrodos (cátodo) e mantida em 10°C. Para o caso da remoção do SiO₂, o gás tetrafluoreto de carbono (CF₄) é introduzido na câmara com fluxo de 15 sccm. A pressão de trabalho foi de 50 mTorr. A aplicação de um campo

elétrico de 200 W entre o ânodo e cátodo gera um plasma composto por espécies neutras e espécies carregadas. Devido à posição da amostra no cátodo, as espécies negativamente carregadas, como os íons de flúor, são aceleradas em direção a sua superfície. Esses íons reagem seletivamente com Si, formando o tetrafluoreto de silício (SiF_4), uma espécie volátil que se difunde para o plasma e é evacuada da câmara. O processo tem duração de 320 segundos e resulta na remoção de 190 nm de SiO_2 .

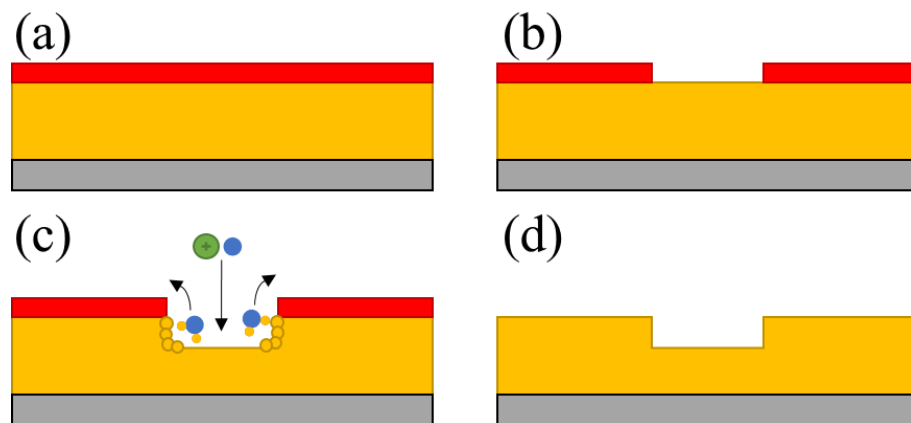


Figura 10: Etapas que fazem parte do processo de remoção de material: (a) Deposição do fotorepósito; (b) delimitação da área desejada; (c) remoção seletiva por íons reativos; (d) remoção do fotorepósito.

3.1.3 Deposição física por fase vapor

A deposição física por fase vapor (PVD, do inglês *physical vapor deposition*) é uma técnica que vaporiza ou sublima materiais de um cadinho para depositá-los sobre um substrato. O processo ocorre em câmara a vácuo onde a pressão é controlada para que o caminho livre médio das partículas seja maior que a distância entre a fonte e o substrato, garantindo uma deposição uniforme. A homogeneização da espessura é ainda aprimorada pela rotação contínua da amostra.

A vaporização do material pode ser realizada por diferentes métodos, dependendo de suas propriedades. Para materiais inorgânicos com altos pontos de ebulição (Cr, Ti, Au, Ag, Ge, Si), a deposição por feixe de elétrons é uma técnica adequada. O sistema utilizado (Figura 11a) é composto por um filamento de tungstênio que, ao ser aquecido, emite elétrons por efeito termiônico. Uma alta diferença de potencial é aplicada entre o cátodo (filamento) e um anodo, acelerando o feixe de elétrons, que é então colimado por um campo magnético e focado no material que se deseja depositar. A colisão contínua do feixe de elétrons aquece

localmente o material, mudando sua fase. O controle da espessura e da taxa de deposição é realizado por meio de uma microbalança de quartzo, calibrada para cada material. Quando a taxa de deposição desejada é estabilizada, a barreira (*shutter*) que controla o acesso do vapor à superfície do material é aberta, permitindo que o vapor atinja a superfície do substrato e inicie a deposição.

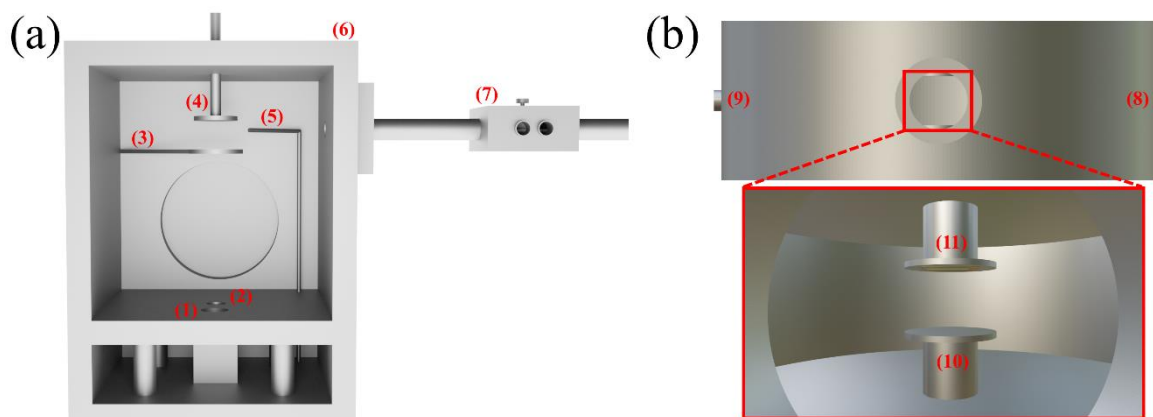


Figura 11: Representação das câmaras de deposição por (a) feixe de elétrons e (b) *sputtering*. Os números representam: (1) Local onde os elétrons são emitidos; (2) cadinho onde se encontram os materiais para serem evaporados; (3) *shutter* de proteção da amostra; (4) suporte das amostras; (5) microbalança de quartzo; (6) câmara principal, (7) câmara de carregamento; (8) entrada e (9) saída do fluxo de gás da câmara; (10) alvo do material a ser depositado; (11) suporte das amostras.

A deposição dos filmes finos de ZnO é realizada por pulverização catódica ou *sputtering*, conforme ilustrado na Figura 11b. O processo inicia com a evacuação da câmara, seguida pela introdução de gás argônio (Ar) a um fluxo de 4,5 sccm, estabelecendo uma pressão de trabalho de 3 mTorr. O plasma é acionado com uma potência de 100 W e uma radiofrequência de 13,56 MHz. Os íons de argônio (Ar^+), gerados no plasma, são acelerados pelo campo elétrico em direção ao alvo de ZnO. O bombardeamento com esses íons faz com que os átomos do alvo sejam ejetados e depositados sobre a superfície de interesse. A distância entre o alvo e o substrato foi de 40 mm, com tempos de deposição variando de 13 a 60 segundos.

3.1.4 Crescimento da estrutura metal-orgânica

Os filmes de ZIF-8 são crescidos pelo método de imersão em solução reacional. Optou-se por uma metodologia de múltiplas imersões em soluções recém-misturadas para favorecer a nucleação e limitar o crescimento dos cristais (Figura 12). Os precursores utilizados na síntese são o 2-metilimidazol e o nitrato de zinco hexahidratado $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para o crescimento,

pesam-se 5 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 40 mmol de 2-metilimidazol por litro de metanol. Cada precursor é diluído em 55 mL de metanol e reservado até a preparação do meio reacional.

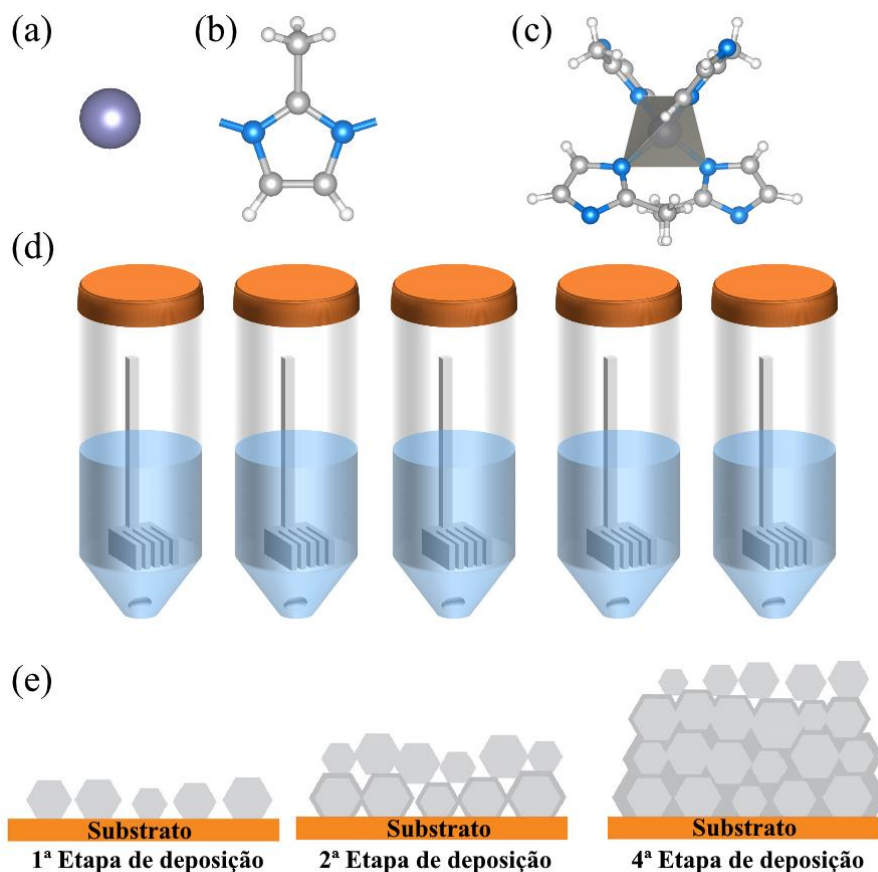


Figura 12: Representação (a) do átomo de Zn, (b) da molécula de 2-metilimidazol, (c) do tetraedro de coordenação do 2-metilimidazol com o Zn. (d) Os dispositivos ficam nas barcas, dentro dos tubos Falcon, onde permanecem imersos no meio reacional sob agitação. (e) Representação da seção transversal do filme após diferentes etapas de deposição [54].

As amostras são posicionadas numa barca, paralelas à parede do tubo Falcon (Figura 12d). Inicialmente, 10 mL da solução contendo o íon metálico são adicionados a um tubo Falcon e mantidos sob agitação por 3 minutos. Em seguida, adiciona-se 10 mL da solução do ligante orgânico, completando o meio reacional. As amostras permanecem na solução sob agitação por até 1 hora. No total foram realizados até cinco ciclos de crescimento de 1 hora. Ao final do processo, as amostras foram lavadas em metanol e secas em fluxo de N_2 .

3.1.5 Enrolamento da nanomembrana

A fabricação da nanomembrana envolve múltiplas etapas de fotolitografia. O processo se inicia com a limpeza dos substratos de SiO_2 (Figura 13a), seguida pela aplicação de HMDS e fotoresiste, conforme descrito anteriormente. A primeira litografia, realizada em modo de imagem direta, é responsável pela padronização da mesa (Figura 13b), através da corrosão de 190 nm de SiO_2 . Este procedimento é necessário para garantir que após o enrolamento do tubo, a estrutura repouse sobre a superfície da camada ativa. Nas etapas subsequentes, o fotoresiste é empregado em modo de imagem reversa, abordagem mais apropriada para a deposição de filmes finos. A segunda litografia envolve a deposição de 5 nm de Cr e 10 nm de Au, a uma taxa de 0,5 Å/s, para a formação do eletrodo inferior (Figura 13c). Em seguida, a terceira litografia padroniza a camada de sacrifício (Figura 13d). Para isso um filme de 20 nm de Ge é depositado a 0,2 Å/s. O Ge é exposto a uma atmosfera com aproximadamente 90% de umidade relativa por um período superior a 72 horas. Essa exposição oxida o filme e o torna solúvel em solução de $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$. Na quarta etapa, a nanomembrana é padronizada sobre a camada de sacrifício (Figura 13e) com a deposição sequencial de 5 nm de Au (0,5 Å/s), 15 nm de Ti (1,0 Å/s) e 20 nm de Cr (5 - 6 Å/s). O Au atua como camada de contato com a superfície do filme fino, enquanto o Ti e o Cr formam a bicamada tensionada. A quinta etapa de litografia é responsável pela deposição de 20 nm de Cr e 60 nm de Au à uma taxa de 1 Å/s, para a formação dos *pads* de contato (Figura 13f). Concluídas essas cinco etapas, a arquitetura da nanomembrana está finalizada, restando a incorporação do filme fino de interesse e o enrolamento.

Certas etapas de deposição e crescimento de materiais não são compatíveis com a fotolitografia. Por exemplo, a síntese de estruturas metal-orgânicas, como o ZIF-8, frequentemente utiliza solventes que removem o fotoresiste. Nesses casos, os filmes são crescidos em toda a superfície do substrato e então padronizados. Neste trabalho, uma sexta litografia de imagem direta é realizada sobre o filme de ZIF-8 para proteger a região de interesse, enquanto o restante da área é removido por RIE. Em contrapartida, os filmes de ZnO são incorporados por uma sexta litografia de imagem reversa, seguindo o mesmo procedimento das deposições metálicas (Figura 13g).

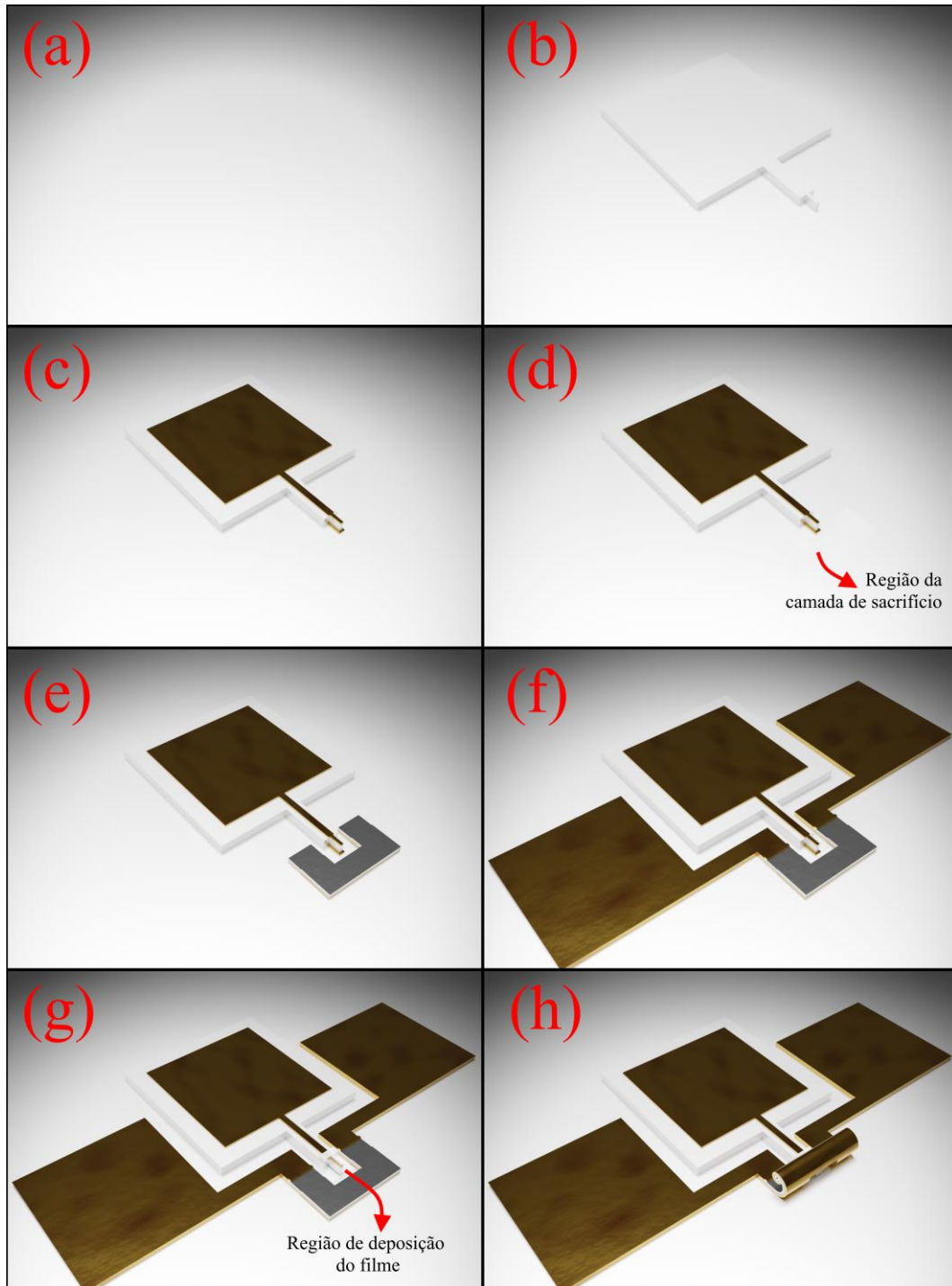


Figura 13: Etapas da fabricação da nanomembrana: (a) Substrato de SiO_2 ; (b) padronização da mesa; (c) deposição do eletrodo inferior; (d) deposição da camada de sacrifício; (e) deposição da nanomembrana; (f) deposição do pads de contato; (g) deposição do filme de interesse sobre o eletrodo inferior; (h) enrolamento da nanomembrana.

Uma sétima litografia, em modo de imagem direta, é realizada para controlar o sentido de enrolamento. Nesta etapa, a parte superior da nanomembrana fica exposta, enquanto o restante do dispositivo permanece protegido. Em seguida, as amostras são imersas em solução

de 0,25% de H_2O_2 em água DI, aquecida a 60°C por 10 minutos. Essa solução ataca o óxido de germânio pela região exposta, corroendo a camada de sacrifício e liberando a nanomembrana. A tensão intrínseca da bicamada metálica é responsável por enrolar a estrutura em formato tubular. Por fim, as amostras são imersas em acetona para remover o fotoresiste remanescente, finalizando o processo de enrolamento. As amostras são então lavadas em água DI e secas com a luz de um microscópio óptico.

3.1.6 Arquitetura de múltipla caracterização

A arquitetura desenvolvida para avaliar o potencial de superfície visa permitir a comparação das propriedades do filme sobre diferentes substratos. Combinada com o crescimento de filmes finos em diversas espessuras, essa metodologia possibilita analisar a variação da função trabalho com o aumento da espessura e prever o sentido do encurvamento das bandas de valência e condução.

A padronização desta arquitetura é realizada por meio de fotolitografia de imagem reversa. O número de etapas de litografia necessárias é determinado pela quantidade de interfaces a serem avaliadas. A primeira litografia definiu os *pads* de contato, região onde será aplicada tinta de prata para o aterramento dos eletrodos durante a caracterização por AFM/KPFM. Nesta etapa, são depositados 20 nm de Cr e 50 nm de Au a uma taxa de 1 Å/s. Os metais são depositados em ordem decrescente de afinidade com o substrato de SiO_2 : (i) Cr, (ii) Ti e (iii) Au. Cada filme possui aproximadamente 20 nm de espessura, e são depositados a 1 Å/s. Uma litografia final é realizada para a deposição dos filmes finos de ZnO ou para o crescimento das estruturas de ZIF-8.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Neste trabalho, a caracterização dos filmes finos foi realizada por meio de diversas técnicas. A topografia e o potencial de superfície dos filmes foram avaliados por microscopia de força atômica e microscopia de potencial de superfície, respectivamente. Para a análise das propriedades elétricas, foram conduzidas medições de impedância, bem como curvas de corrente em função da tensão (I-V) e corrente em função do tempo (I-t).

3.2.1 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM), pertence à família de microscopia de varredura por sonda (SPM, do inglês *scanning probe microscopy*), emergiu como uma alternativa à

microscopia de varredura por tunelamento (STM, do inglês *scanning tunneling microscopy*), superando suas limitações em avaliar materiais isolantes. A técnica baseia-se na medição das forças interatômicas entre a sonda e a superfície da amostra. Essa interação pode ser descrita, de forma simplificada, pelo potencial de Lennard-Jones, que descreve a relação de forças atrativas (de longo alcance) e repulsivas (de curto alcance) que surgem à medida que a sonda se aproxima da superfície [18].

A sonda é posicionada na extremidade de uma haste flexível chamada cantilever, enquanto a outra extremidade se encontra engastada. A deflexão desta haste, por forças interatômicas, é monitorada por um fotodetector de quatro quadrantes. Para isso, um feixe de laser é focalizado na parte superior do cantilever e refletido para o centro do fotodetector. À medida que a sonda percorre a superfície, as variações topográficas causam a deflexão do cantilever, que, por sua vez, desloca o feixe de laser no fotodetector (Figura 14). Um sistema de *feedback* ajusta a posição vertical do *scanner* piezoelétrico para manter o feixe de laser centralizado no fotodetector, permitindo a correlação entre os deslocamentos verticais e a topografia da superfície. Os dados de cada ponto de varredura são usados para reconstrução tridimensional da superfície da amostra.

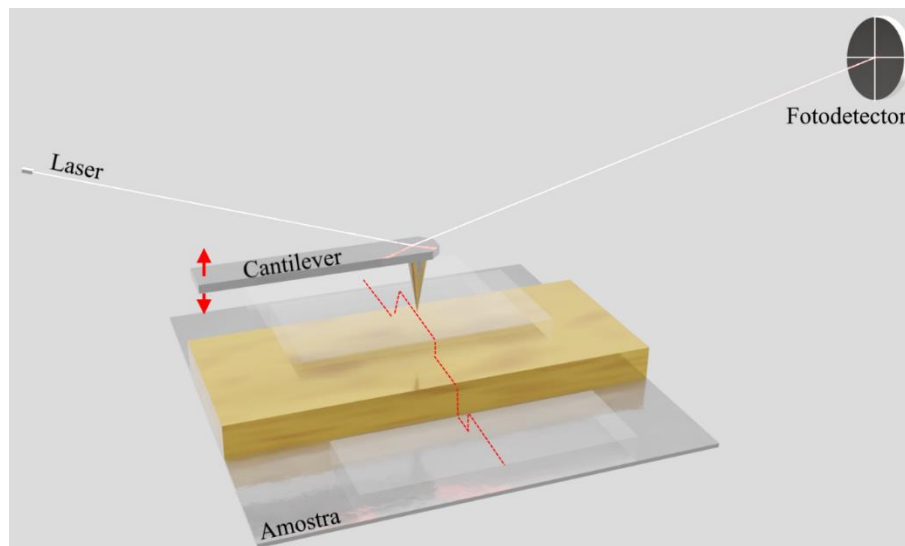


Figura 14: Representação do processo de aquisição da topografia pela microscopia de força atômica.

O AFM pode operar em três modos principais: contato (forças repulsivas), não contato (forças atrativas) e contato intermitente (ambos regimes). Neste estudo, as medições foram

realizadas no modo de contato intermitente, utilizando uma sonda de silício revestida com platina e irídio. Neste modo, o cantilever oscila em sua frequência de ressonância (75 kHz) com uma amplitude de aproximadamente 30 nm, o que permite que a sonda sinta tanto as forças repulsivas (durante a aproximação da superfície) quanto as forças atrativas (durante o afastamento). A topografia da superfície foi adquirida monitorando a amplitude de oscilação do cantilever.

3.2.2 Microscopia de potencial de superfície

A microscopia de potencial de superfície (KPFM) é uma técnica que utiliza a sonda de AFM para mapear parâmetros eletrônicos com alta resolução espacial (Figura 15a), sendo particularmente útil para explorar interfaces em dispositivos eletrônicos. A interação entre a sonda e a superfície da amostra ocorre em duas etapas: (i) quando a sonda está afastada da superfície, a força eletrostática é desprezível, e, através da aproximação de Schottky-Mott, as energias de vácuo estão alinhadas (Figura 15b.1); (ii) à medida que a sonda se aproxima da superfície, as energias de Fermi se equalizam, gerando a diferença de potencial de contato (V_{CPD}), que é igual à diferença entre as funções trabalho da sonda e da amostra (Figura 15b.2). A força eletrostática resultante pode ser anulada pela aplicação de uma tensão de mesma magnitude, porém com polaridade oposta, na sonda ou no substrato.

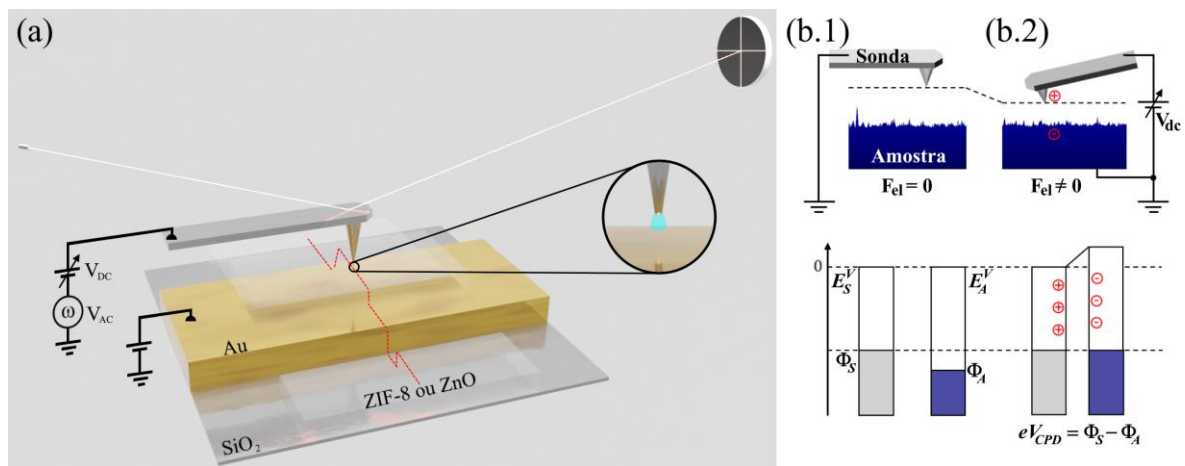


Figura 15: (a) Representação do processo de aquisição da topografia e do potencial de superfície. Força eletrostática e função trabalho da ponteira e da superfície quando a ponteira se encontra (b.1) distante e (b.2) próxima a superfície.

No modo de varredura intermitente, o sistema pode ser modelado como um capacitor (Figura 15a) de placas paralelas, onde a força eletrostática é determinada pela variação de potencial (ΔV) e pelo gradiente da capacitância $\left(\frac{\partial C_z}{\partial z}\right)$, conforme demonstrado na Equação 4.

$$F_{el} = -\frac{1}{2}\Delta V^2 \frac{\partial C_z}{\partial z} \quad (4)$$

Para diferenciar as forças eletrostáticas das forças mecânicas, uma tensão alternada (V_{ac}) de frequência (ω) é aplicada. Isso permite decompor a força eletrostática em um componente estático (F_{dc}) e dois componentes dinâmicos (F_ω e $F_{2\omega}$), conforme as Equações 5-8. A componente F_ω é avaliada na frequência aplicada, sendo proporcional a V_{CPD} . Por outro lado, $F_{2\omega}$ é proporcional apenas ao gradiente da capacitância, sendo avaliado no segundo harmônico. Utilizando um circuito de *feedback* para adquirir os dados na frequência da tensão alternada (ω), é possível obter o valor de V_{CPD} aplicando um potencial V_{dc} de maneira a anular o componente F_ω . Neste trabalho foi aplicada uma tensão alternada de 5 V na frequência 17 kHz, permitindo a aquisição simultânea da topografia e do potencial de superfície.

$$\Delta V = V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac}\sin(\omega t) \quad (5)$$

$$F_{dc} = -\frac{1}{2}\frac{\partial C_z}{\partial z} \left[\frac{1}{2}(V_{dc} - V_{CPD})^2 \right] \quad (6)$$

$$F_\omega = -\frac{\partial C_z}{\partial z} [(V_{dc} - V_{CPD})V_{ac}\sin(\omega t)] \quad (7)$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4}\frac{\partial C_z}{\partial z} V_{ac}^2 [\cos(2\omega t) - 1] \quad (8)$$

3.2.3 Medidas elétricas

As medidas de corrente em função da tensão (I - V) e corrente em função do tempo (I - t) foram realizadas utilizando um analisador de parâmetros *Keithley 4200-SCS*. O valor máximo da diferença de potencial utilizado nas caracterizações foi de ± 20 V, com passos de tensão de 1% a 10% do valor máximo aplicado.

Para investigar o comportamento dos dispositivos em diferentes atmosferas, foi utilizada uma câmara acoplada a estação de medição (Figura 16). O controle da atmosfera foi obtido por dois métodos: (i) fluxo de nitrogênio sobre um reservatório contendo o líquido de interesse e (ii) evaporação do líquido a partir de placas Petri no interior da câmara.

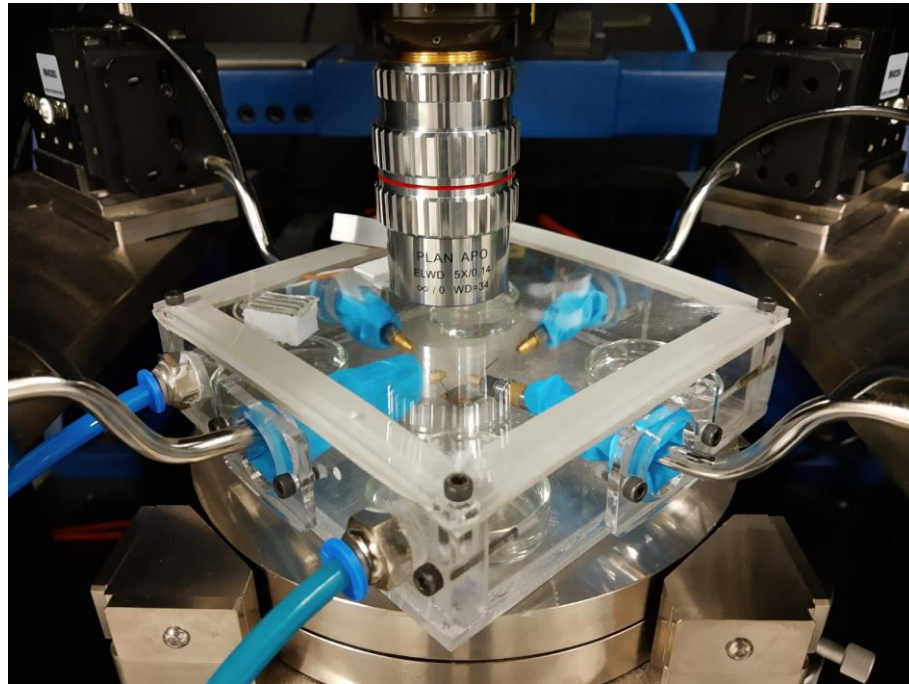


Figura 16: Câmara de controle de atmosfera instalada na estação de medidas.

As medições de impedância foram conduzidas com um analisador *1260A Impedance Analyzer*, avaliando o intervalo de frequência de 10 MHz a 50 mHz, com aquisição de 10 pontos por década. Para a caracterização dos filmes em diferentes temperaturas, foi empregado um criostato *Lake Shore Model CRX-EM-HFI*, permitindo medições no intervalo de 30 K a 300 K.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção de resultados e discussão está estruturada de acordo com as técnicas de caracterização empregadas. Inicialmente, serão apresentadas e discutidas as características estruturais e de superfície dos filmes de ZIF-8 e ZnO, seguidas pela análise de suas propriedades elétricas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DE SUPERFÍCIE

4.1.1 Estudo do ZIF-8

A primeira análise do filme de ZIF-8 envolveu o estudo através da difração de raios-X. Para isso, a solução do meio reacional foi coletada ao final do processo de crescimento e depositada em uma lâmina de vidro para a medição. A Figura 17 apresenta o difratograma obtido, que foi comparado com os planos cristalográficos simulados para a estrutura do ZIF-8 [37]. É possível observar a presença dos principais picos de difração, embora os ângulos de alguns planos apresentem um pequeno deslocamento em relação aos valores simulados. O pico em 9° está relacionado a presença de uma fase espúria, que pode estar relacionado a precursores que não reagiram completamente.

Além da difração de raios-X, foram realizados estudos para avaliar a espessura, rugosidade e potencial de superfície de filmes de ZIF-8 crescidos sobre diferentes eletrodos. Inicialmente, investigou-se a influência de uma monocamada auto-organizada (SAM, do inglês *self assemble monolayer*) de ácido 16-mercapto-hexadecanoico (C_{16}). Essa molécula, conta com 16 unidades de carbono e possui o grupo tiol (-SH) em uma extremidade, que possui alta afinidade com a superfície do Au, permitindo a formação da monocamada. O estudo do crescimento de ZIF-8 em outros tipos de SAM, foram realizados em trabalhos anteriores [55].

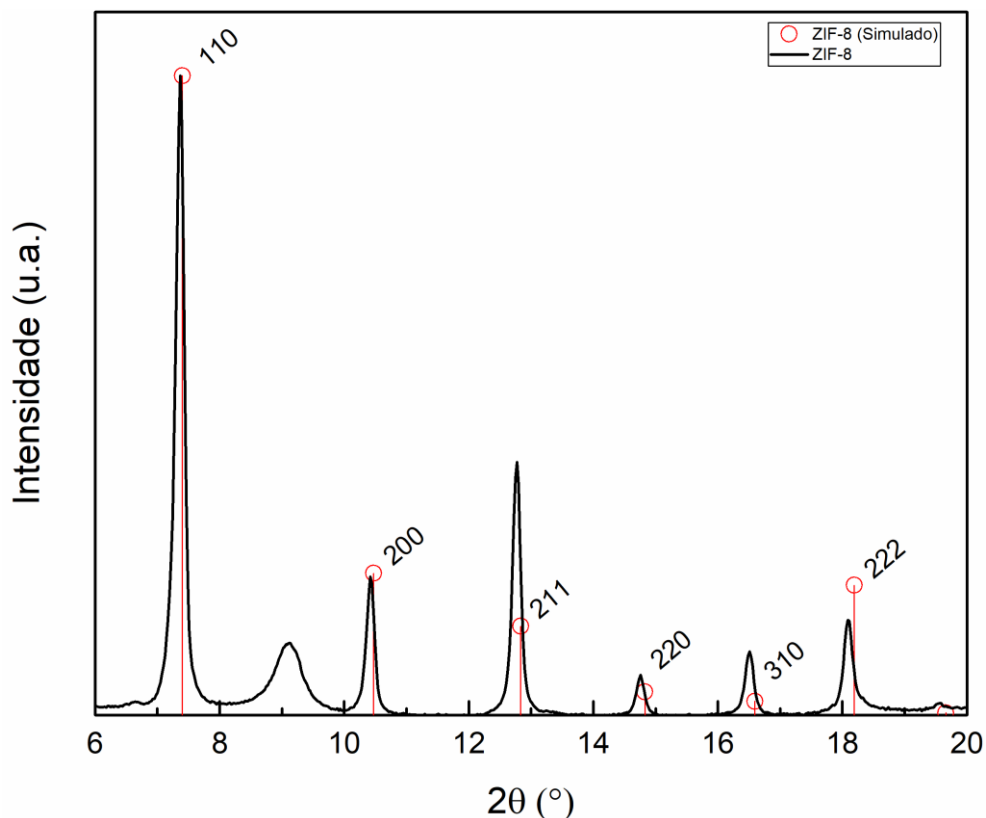


Figura 17: Difração de raios-X do filme de ZIF-8.

Os filmes de ZIF-8 para esta análise foram obtidos após quatro ciclos de crescimento de 30 minutos. A Figura 18 apresenta as imagens de potencial de superfície e topografia dos filmes crescidos diretamente sobre a superfície de Au (Figuras 18b, e) e com a camada de SAM (Figuras 18c, f). A diferença de potencial entre a sonda e a superfície de Au (Figura 18a) foi de $V_{CPD(Sonda-Au)} = -135$ mV. O filme de ZIF-8 crescido diretamente sobre o ouro (Figura 18b) apresentou um $V_{CPD(Sonda-Au/ZIF - 8)} = -10$ mV, o que representa um aumento de 125 mV em relação ao Au puro. Por outro lado, o filme de ZIF-8 crescido sobre a camada de SAM exibiu um potencial de superfície significativamente maior, sendo igual a $V_{CPD(Sonda-Au/SAM/ZIF - 8)} = 310$ mV (Figura 18c). Esse potencial se aproxima do valor obtido para a superfície de SiO_2 $V_{CPD(Sonda-SiO_2)} = 475$ mV. Este resultado sugere que a monocamada de SAM atua como barreira isolante, separando eletronicamente o filme de ZIF-8 do substrato de Au, dificultando a injeção de cargas elétricas do metal para o ZIF-8.

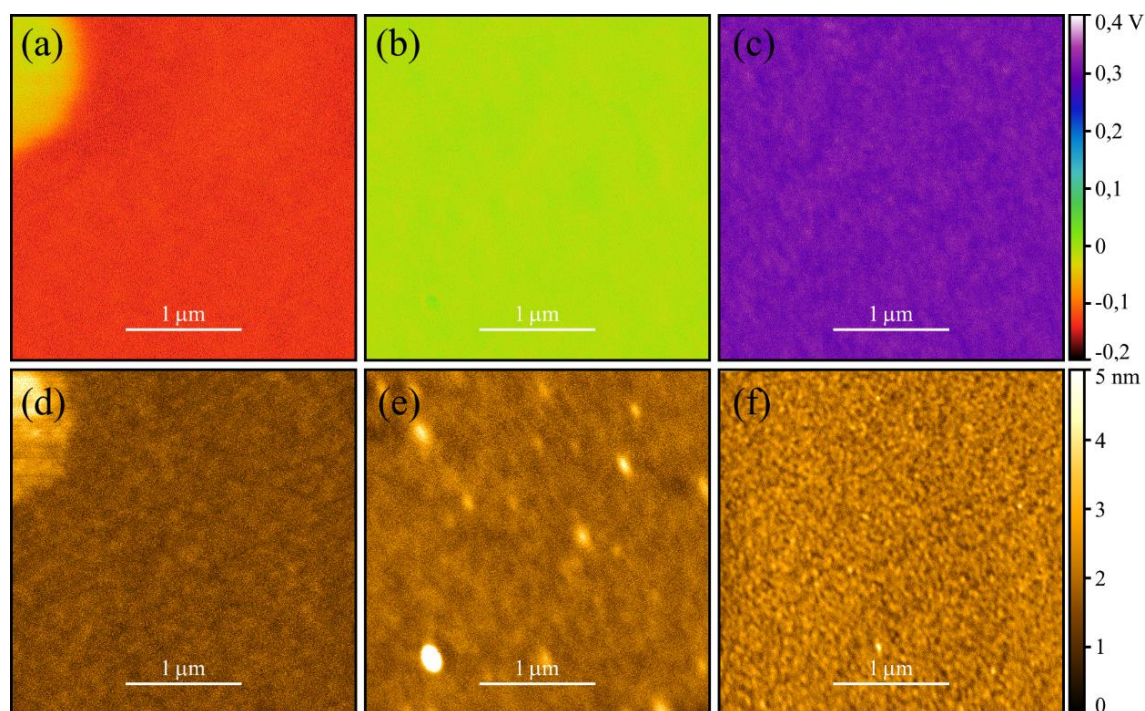


Figura 18: Potencial de superfície e topografia dos filmes de (a,d) Au, (b,e) Au/ZIF-8 e (c,f) Au/SAM/ZIF-8.

A rugosidade quadrática média (RMS, do inglês *root mean square roughness*) dos filmes crescidos sobre o Au (Figura 18e) e sobre a camada de SAM (Figura 18f) foi inferior a 0,4 nm, valor próximo a rugosidade da superfície do Au, ($\sim 0,3$ nm). Contudo, as topografias revelam diferenças notáveis. No filme de Au/ZIF-8, observam-se regiões de maior espessura (áreas claras), indicando a formação de aglomerados. Em contraste, a amostra de Au/SAM/ZIF-8 exibe uma topografia onde é possível visualizar cristais e seus contornos. Uma vez que os substratos são inicialmente imersos apenas na solução contendo o íon metálico, a SAM pode atuar como um sítio de ancoragem preferencial para o crescimento da MOF. Na ausência da SAM, a adsorção dos íons de Zn pode ocorrer aleatoriamente na superfície do ouro, ou os íons permanecem em solução até a coordenação com o ligante orgânico, para então adsorver.

Para determinar a espessura dos filmes de ZIF-8 após quatro ciclos de crescimento, foi realizado um risco sobre a superfície, expondo o substrato de Au (Figura 19). A espessura foi calculada a partir da diferença de altura entre os perfis sobre o Au (1 e 2) e sobre o filme de ZIF-8 (3 e 4), conforme ilustrado nas Figuras 20a-b. A espessura média do filme crescido diretamente sobre o Au foi de $16,5 \pm 0,7$ nm, enquanto a do filme sobre a SAM foi de $18,5 \pm 1,0$ nm. Isto nos leva a uma espessura média de $2,0 \pm 1,0$ nm para a camada de SAM, o

que está em acordo com os valores médios reportados para o comprimento da cadeia de C₁₆ [56,57].

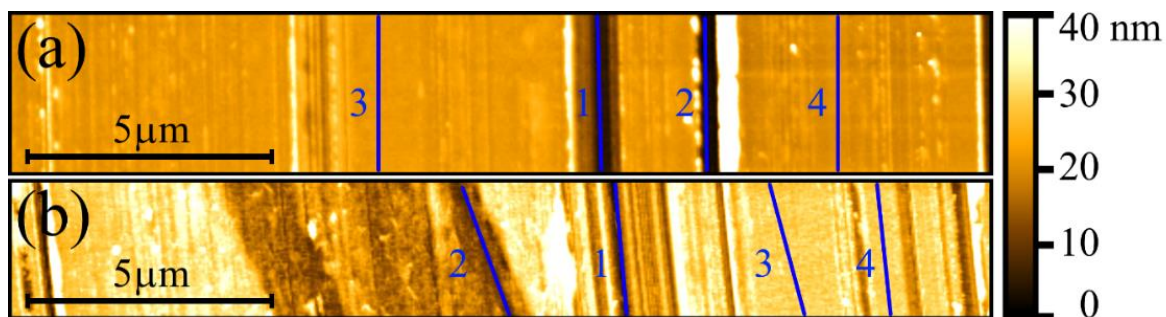


Figura 19: Topografia dos filmes nos sistemas: (a) Au/ZIF-8 e (b) Au/SAM/ZIF-8. Os números de 1 a 4 representam perfis da topografia, utilizados para extrair a espessura.

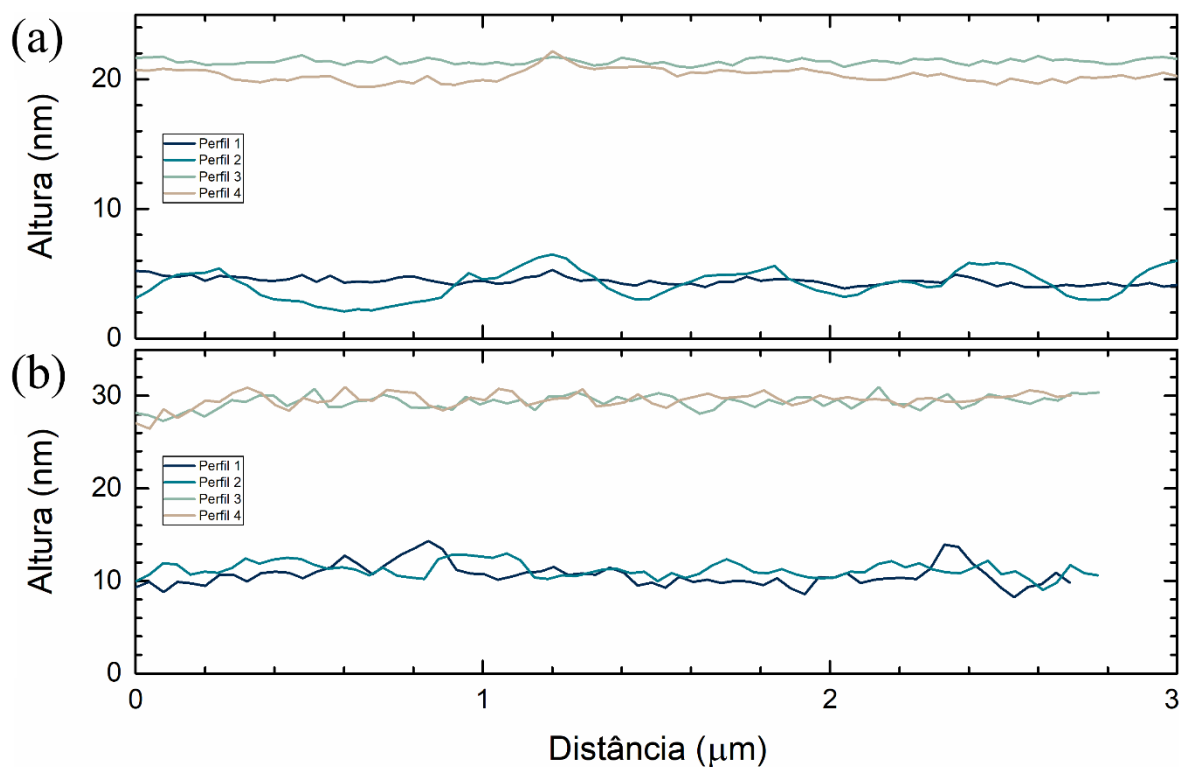


Figura 20: Altura dos perfis de 1 a 4 obtidos da topografia dos filmes: (a) Au/ZIF-8 e (b) Au/SAM/ZIF - 8.

Uma vez que o potencial de uma superfície de referência é estabelecido, é possível correlacionar sua função trabalho com as de outras superfícies. Neste trabalho, a superfície do Au foi utilizada como referência, com uma função trabalho de $\phi_{\text{Au}} = 5,10$ eV (Figura 21a). A

partir da medição da diferença de potencial, foi obtido os seguintes valores de função trabalho: 4,49 eV para a superfície do SiO₂ (Figura 21b), 4,98 eV para o filme de ZIF-8 crescido diretamente sobre o Au (Figura 21c), e 4,66 eV para o filme de ZIF-8 com a presença da monocamada (Figura 21d). A Figura 22 ilustra a distribuição desses valores para cada superfície analisada.

Baseando-se nos valores de energia das banda de condução (0,4 eV) e banda de valência (5,7 eV) calculados por Butler e colaboradores [58], a injeção de portadores de carga é mais eficiente na interface Au/ZIF-8 do que na Au/SAM/ZIF-8. Essa conclusão é suportada pelos valores de função trabalho obtidos, que indicam uma barreira de injeção mais favorável na ausência da SAM. Portanto, como objetivamos a investigação da injeção e transporte de cargas através dos filmes de ZIF-8, optou-se pelo crescimento do mesmo sem a presença da SAM.

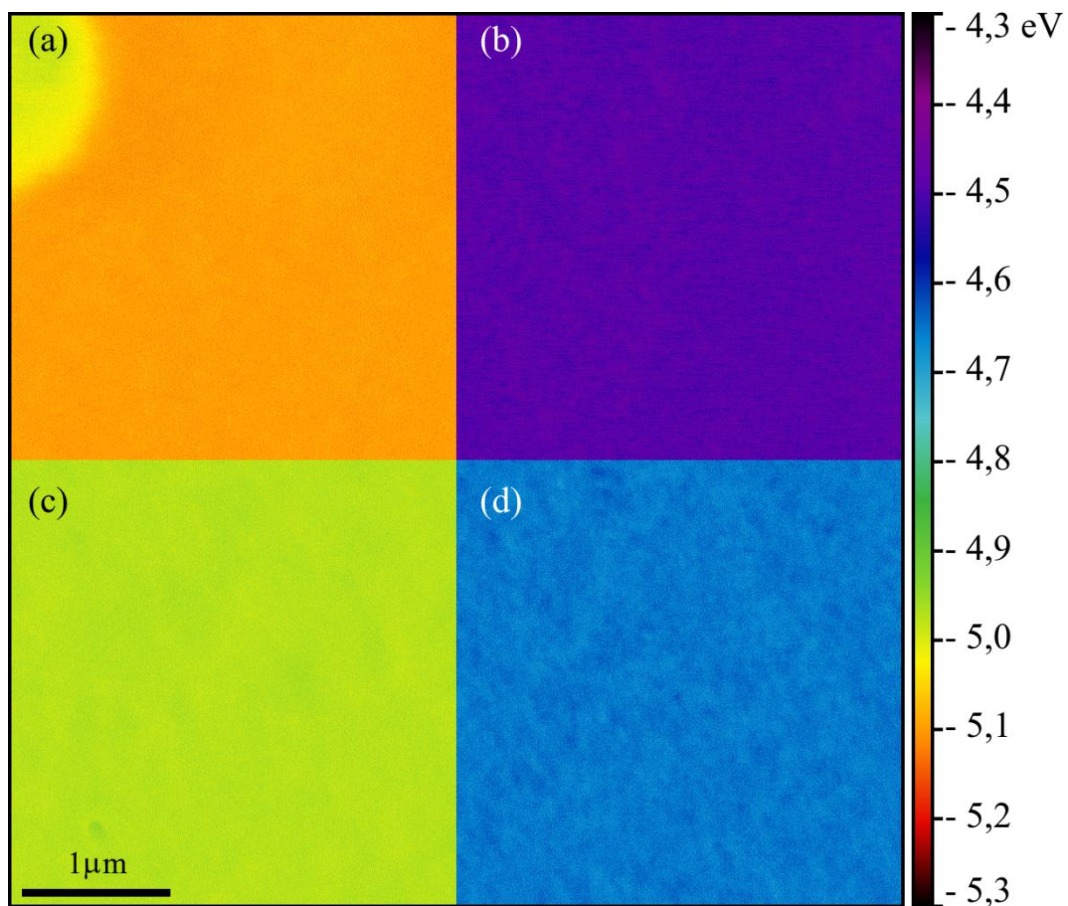


Figura 21: Valores da função trabalho para os filmes de: (a) Au, (b) SiO₂, (c) Au/ZIF-8 e (d) Au/SAM/ZIF-8.

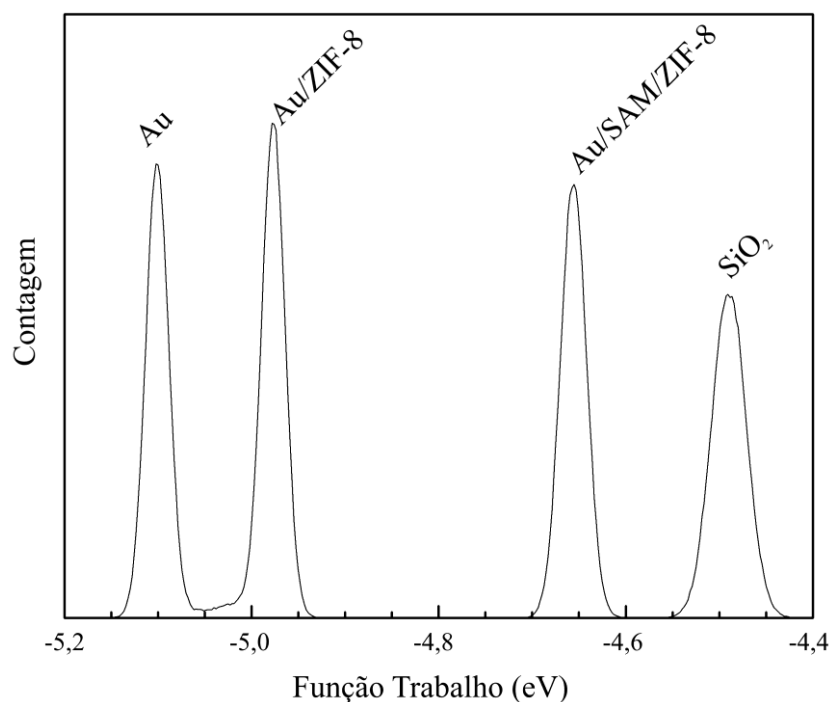


Figura 22: Distribuição da função trabalho sobre os filmes de Au, Au/ZIF-8, Au/SAM/ZIF-8 e SiO₂.

Além do crescimento sobre a superfície do Au, os filmes de ZIF-8 também foram crescidos sobre eletrodos de Cr e Ti. É importante notar que as superfícies de Cr e Ti tendem a sofrer um processo de oxidação contínuo [2]. Na literatura são relatados valores de função trabalho de $4,0 \pm 0,3$ eV para o Cr, e de $3,7 \pm 0,2$ eV para o Ti [59]. Para a interface M/ZIF-8 (onde M = Au, Cr* e Ti*), foram obtidos valores de função trabalho de $4,78 \pm 0,02$ eV para a superfície do Cr*, e $5,27 \pm 0,02$ eV para superfície do Ti*. As Figuras 23a,c demonstram a sobreposição de um filme de Au (faixa horizontal) sobre um filme de Cr* (faixa vertical). Já as Figuras 23b,d permitem observar a variação da função trabalho do filme de Cr* após longo tempo exposto a atmosfera. Na Tabela 1 estão sumarizados os valores obtidos de função trabalhos para as superfícies oxidadas em função do tempo. A nomenclatura para valores de função trabalho do cromo e titânio oxidado serão Cr* e Ti*, respectivamente.

Tabela 1: Variação da função trabalho das superfícies metálicas e após o processo de oxidação natural através da exposição a atmosfera com o passar do tempo.

Material	Função Trabalho (Metal)	Função Trabalho (Óxidos)
Cr	4,0 eV	4,78 eV e 5,27 eV
Ti	3,7 eV	5,37 eV
Au	5,1 eV	

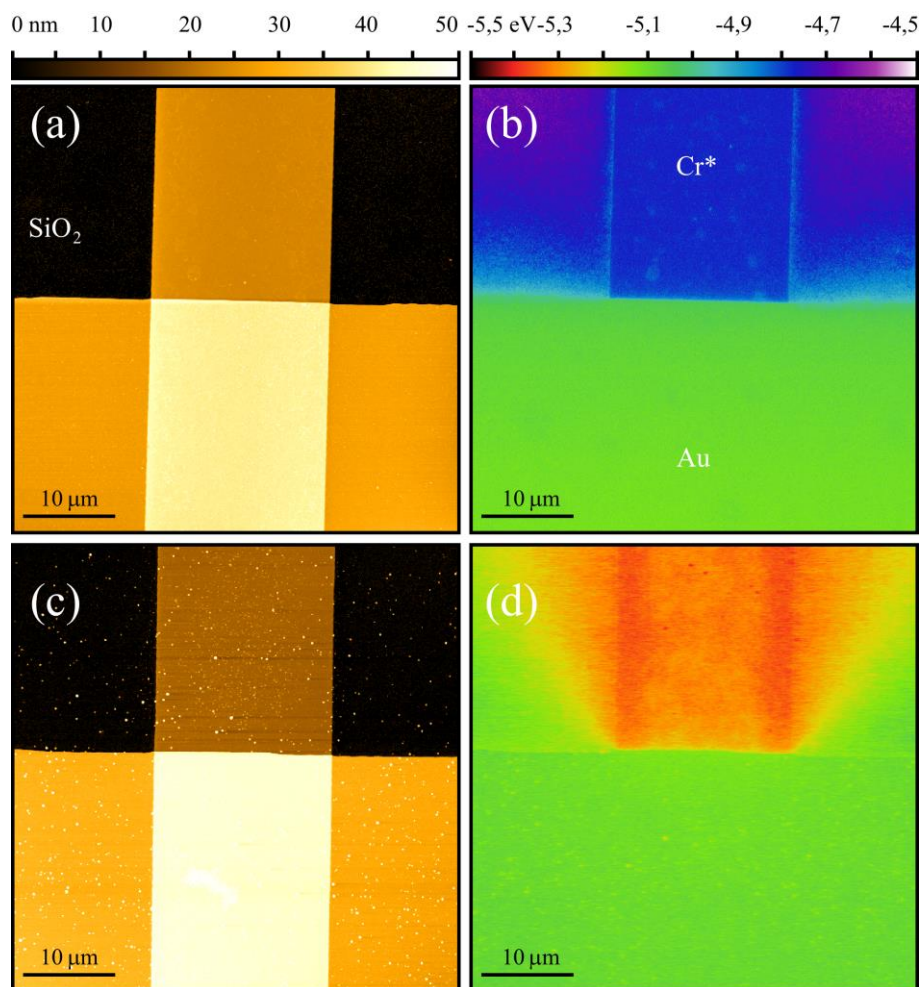


Figura 23: (a,c) Topografia e (b,d) função trabalho de uma arquitetura composta por um substrato de SiO₂, sobre o qual foi depositado um filme de Cr na horizontal e um filme de Au na vertical.

Após cinco ciclos de crescimento de uma hora, os filmes de ZIF-8 apresentaram as seguintes espessuras: $20,1 \pm 0,4$ nm sobre a superfície de Au (Figura 24a), $15,5 \pm 1,7$ nm sobre a superfície de Cr* (Figura 24c) e $19,4 \pm 0,6$ nm sobre a superfície de Ti* (Figura 24e). Os valores de função trabalho correspondentes a essas espessuras foram de $5,09 \pm 0,03$ eV para a superfície sobre Au (Figura 24b), $5,20 \pm 0,03$ eV sobre Cr* (Figura 24d) e $5,35 \pm 0,03$ eV sobre Ti* (Figura 24f). O valor de função trabalho obtido para o ZIF-8 sobre o eletrodo de Au nesta análise está em concordância com os resultados do estudo de crescimento sem a camada de SAM.

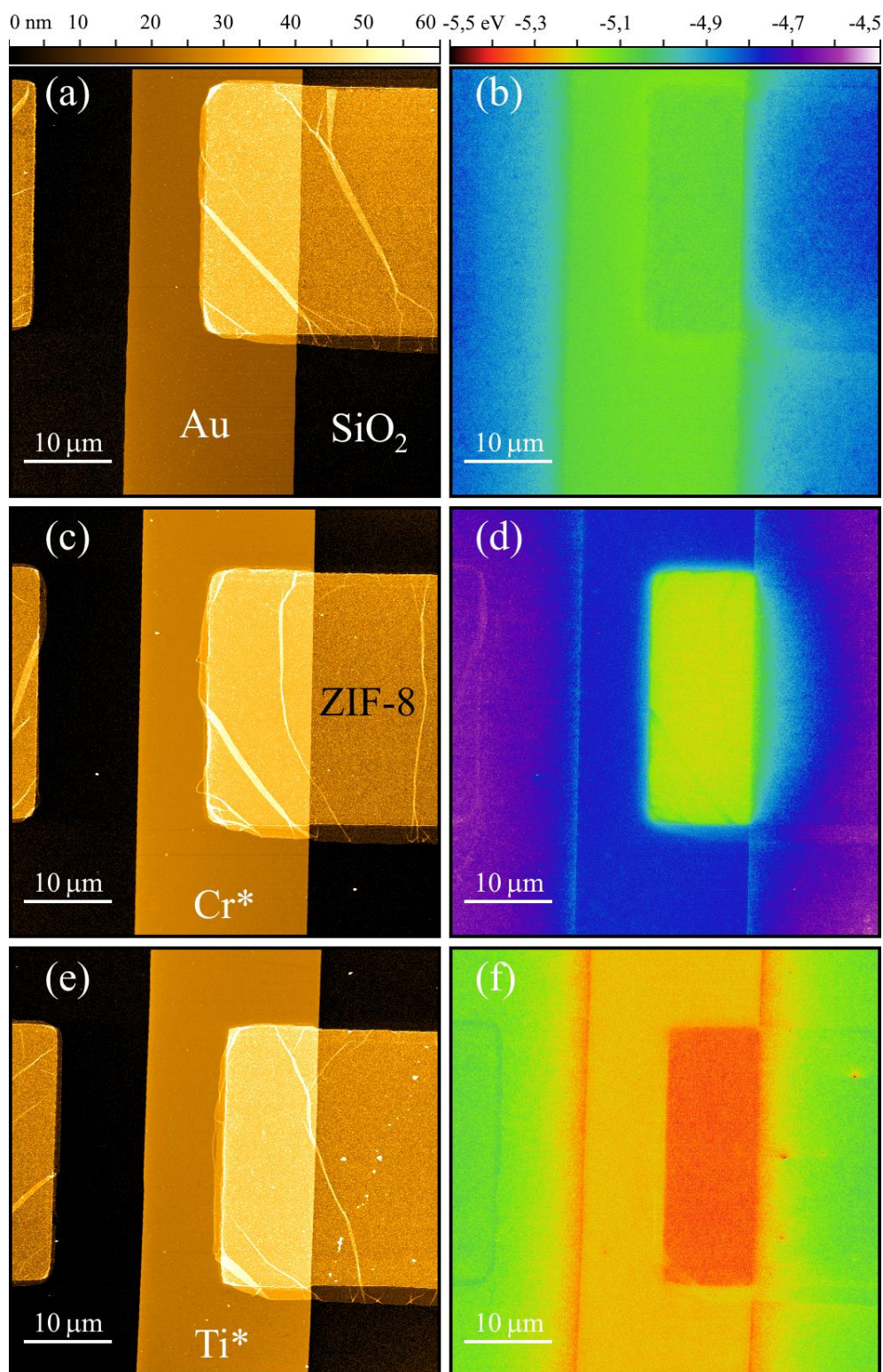


Figura 24: (a, c, e) Topografia e (b, d, f) função trabalho de filmes de ZIF-8 (padrão horizontal) sobre os eletrodos de Au, Cr* e Ti* (padrão vertical), respectivamente.

A arquitetura de teste empregada permite a avaliação de superfícies distintas. Os valores de função trabalho dos filmes de ZIF-8 sobre SiO₂ diferiram daqueles obtidos sobre os eletrodos

metálicos (M/ZIF-8). Três fatores principais contribuem para essa diferença: (i) Efeito de substrato. Em filmes ultrafinos, o potencial do substrato influencia significativamente nas propriedades do material, ao contrário dos filmes mais espessos que tendem a apresentar um comportamento de volume; (ii) Resistividade do filme. Filmes altamente resistivos, mesmo em contato lateral com um eletrodo, tendem a ter seu potencial dominado pelo substrato; (iii) Carregamento de superfície. Filmes depositados sobre substratos isolantes podem sofrer efeitos de carregamento induzido pela sonda (por contato ou tunelamento de cargas), enquanto sobre substratos metálicos, essas cargas são drenadas de forma eficiente. Devido a esses efeitos, a análise do trabalho se restringe na avaliação da função trabalho dos filmes depositados sobre os eletrodos.

A técnica KPFM, em essência, mede o potencial de uma superfície em relação à sonda. Isso resulta em um alinhamento da energia de vácuo, como mostrado na representação da Figura 25a. Para se compreender o alinhamento de banda real na interface entre os dois materiais (M/ZIF-8), é necessário igualar as energias de Fermi, o que permite visualizar o sentido do encurvamento das bandas de valência e condução (Figura 25b).

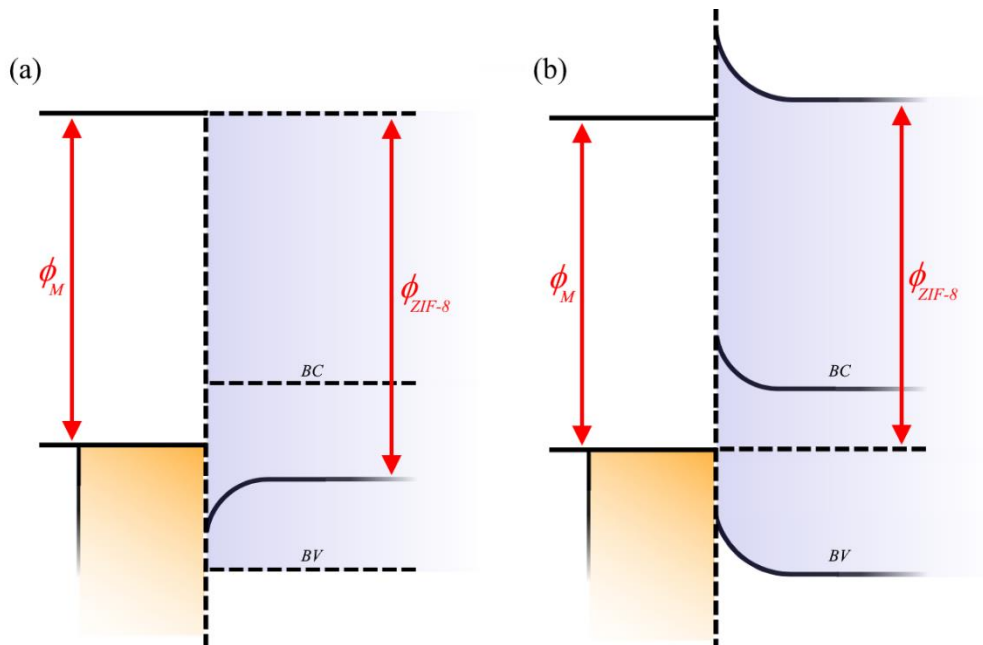


Figura 25: Representação do alinhamento dos níveis energéticos na interface com em relação a (a) sonda e (b) entre os materiais da amostra.

Para que os níveis de Fermi de dois materiais se igualem, em equilíbrio térmico, uma diferença de potencial se estabelece na interface. O alinhamento dos níveis de Fermi impulsiona o fluxo de elétrons na interface, levando ao encurvamento das bandas de energia [24,26]. Considerando o sistema demonstrado na Figura 25, a energia de vácuo e das bandas (condução e valência) são deslocados para cima. Ao reconstruir os alinhamentos de banda na interface, observa-se que em Au/ZIF-8 (Figura 26a), o encurvamento das bandas de valência e condução possui um sentido diferente do observado nas interfaces Cr*/ZIF-8 e Ti*/ZIF-8 (Figuras 26b,c). Enquanto a interface Au/ZIF-8 exibe um contato ôhmico para buracos, as interfaces Cr*/ZIF-8 e Ti*/ZIF-8 apresentam um contato do tipo Schottky.

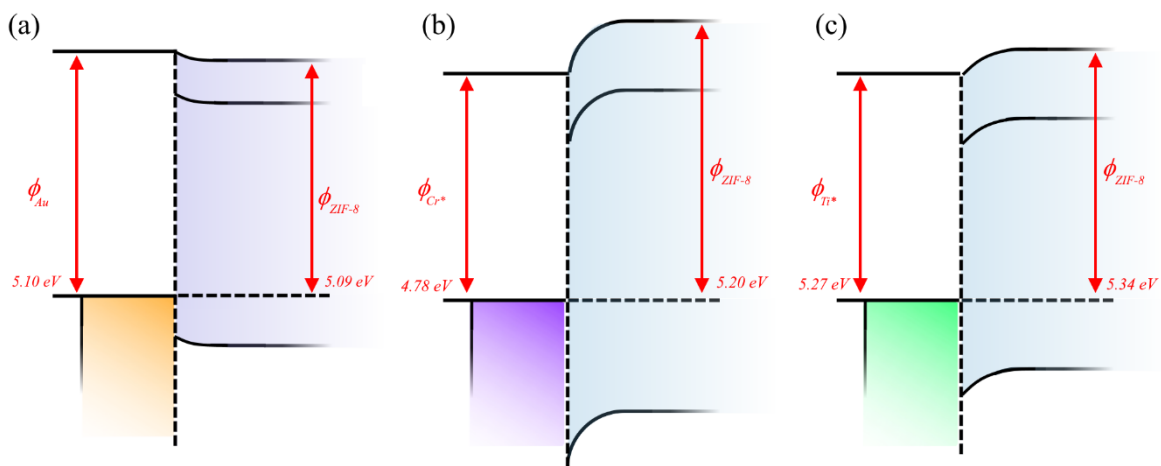


Figura 26: Alinhamento dos níveis energéticos das interfaces (a) Au/ZIF-8, (b) Cr*/ZIF-8 e (c) Ti*/ZIF-8.

Para investigar a variação do potencial de superfície como função da espessura, filmes de ZIF-8 foram crescidos com 2, 4 e 5 ciclos de uma hora sobre uma arquitetura contendo o substrato de SiO₂ e eletrodos de Au (parte superior), Ti* (inferior esquerda) e Cr* (inferior direita), conforme está demonstrado nas Figuras 27a-c. Observou-se que, na interface com o Au, o potencial do ZIF-8 variou cerca de 0,09 V entre os filmes de 2 e 4 ciclos, estabilizando entre o quarto e o quinto ciclos (Figura 28). Em contrapartida, as interfaces com Cr* e Ti* não apresentaram variações significativas nos potenciais para as espessuras analisadas (Figuras 27d-f), mantendo uma diferença de 96 meV entre elas. O que demonstra a dependência do potencial do filme com os respectivos eletrodos. A diferença de potencial entre o ZIF-8 sobre os eletrodos de Cr* e Ti* foi consistente com a diferença do potencial entre a superfície dos

mesmos eletrodos (5,27 eV e 5,37 eV, respectivamente). Esse comportamento demonstra que o filme não se comporta como volume para as espessuras estudadas. Filmes com comportamento de volume apresentam um único valor de potencial de superfície, independente do material na qual foi depositado.

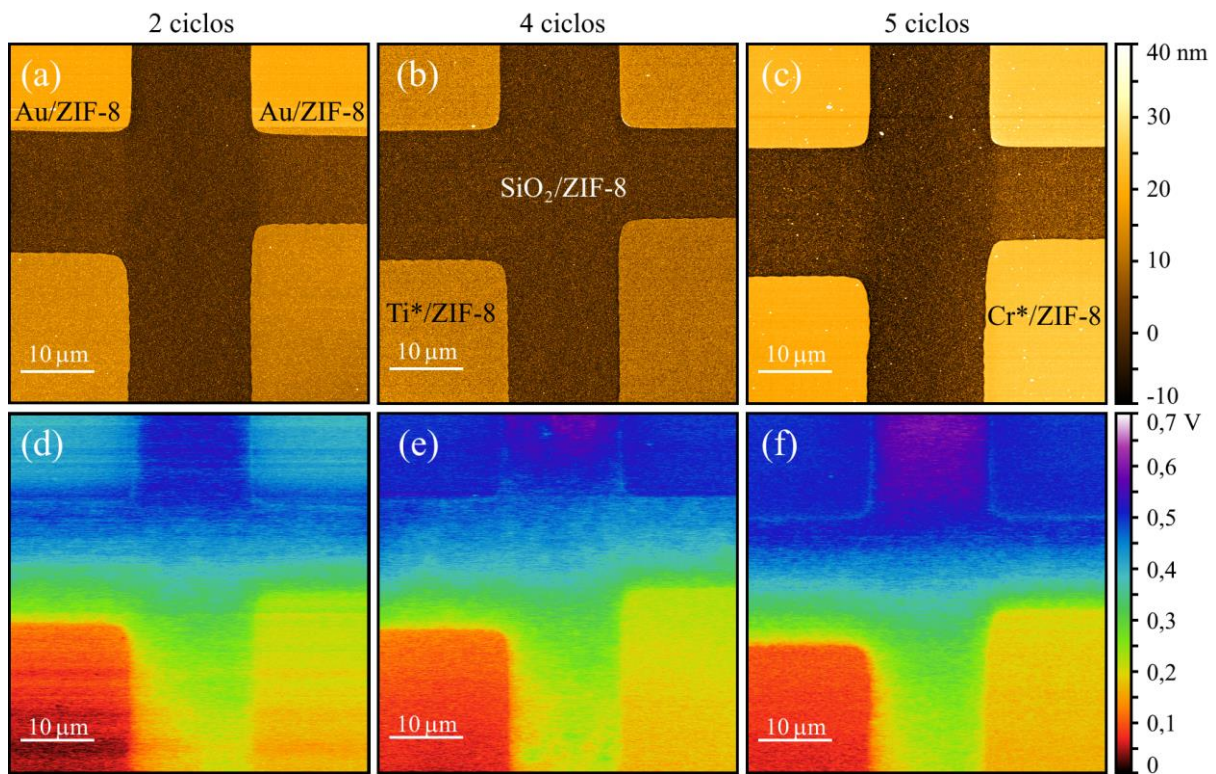


Figura 27: Topografia e potencial de superfície após (a,d) 2, (b,e) 4 e (c,f) 5 ciclos de crescimento do ZIF-8 sobre uma arquitetura composta por um substrato de SiO_2 , eletrodos de Au (diagonais superiores), Ti^* (diagonal inferior esquerda) e Cr^* (diagonal inferior direita).

Considerando-se que a variação da função trabalho do ZIF-8 em relação ao Au é menor do que em outras interfaces e que o encurvamento de bandas nesta junção sugere um contato ôhmico para a injeção de buracos, o eletrodo de Au foi selecionado para a fabricação de junções verticais (Au/ZIF-8/Au) na plataforma de nanomembranas auto-enroladas. Devido à natureza porosa do ZIF-8, as medições elétricas subsequentes foram realizadas sob diferentes atmosferas.

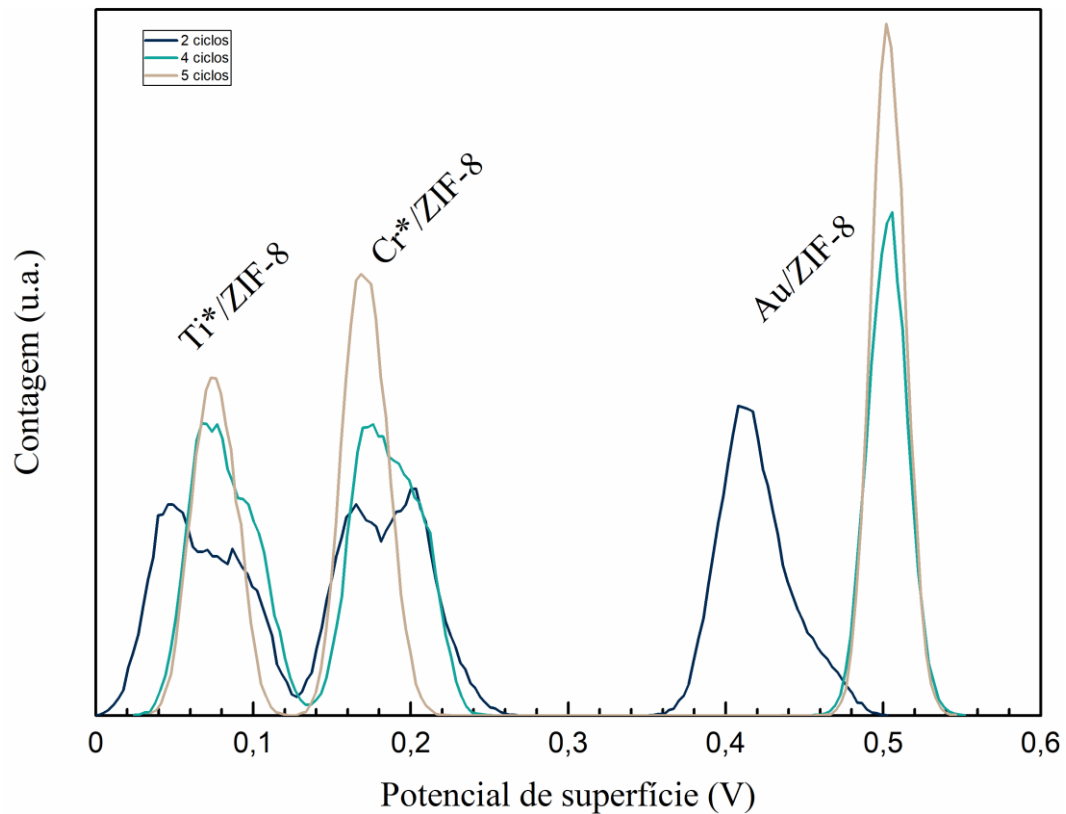


Figura 28: Distribuição do potencial de superfície dos filmes de 2, 4 e 5 ciclos de crescimento, sobre os eletrodos de Ti*, Cr* e Au.

4.1.2 Estudo do ZnO

A mesma metodologia foi utilizada para analisar a interface dos filmes de ZnO depositados sobre eletrodos de Au, Cr* e Ti*. A primeira interface analisada foi a Ti*/ZnO, cujas imagens de topografia são apresentadas nas Figuras 29a,c,e e Figura 30a. Os valores de função trabalho correspondentes, mostrados nas Figuras 29b,d,f e Figura 30b estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de espessura e função trabalho dos filmes de ZnO depositados sobre o eletrodo de Ti*.

Espessura (nm)	Função Trabalho (eV)
12,1 ± 1,5	5,71 ± 0,09
17,8 ± 0,8	5,52 ± 0,02
29,4 ± 1,5	5,46 ± 0,02
111,7 ± 1,4	5,41 ± 0,01

A diferença de potencial dos filmes de ZnO foram ajustadas em relação à função trabalho do Ti* (5,37 eV). Esse processo consiste em avaliar a distribuição do potencial da superfície do Ti* e deslocar a média para 5,37 eV. Com o aumento da espessura (de 12,1 nm para 111,7 nm), os valores de função trabalho mostraram uma tendência de se aproximar da função trabalho do Ti*, resultando numa diferença de 0,04 eV.

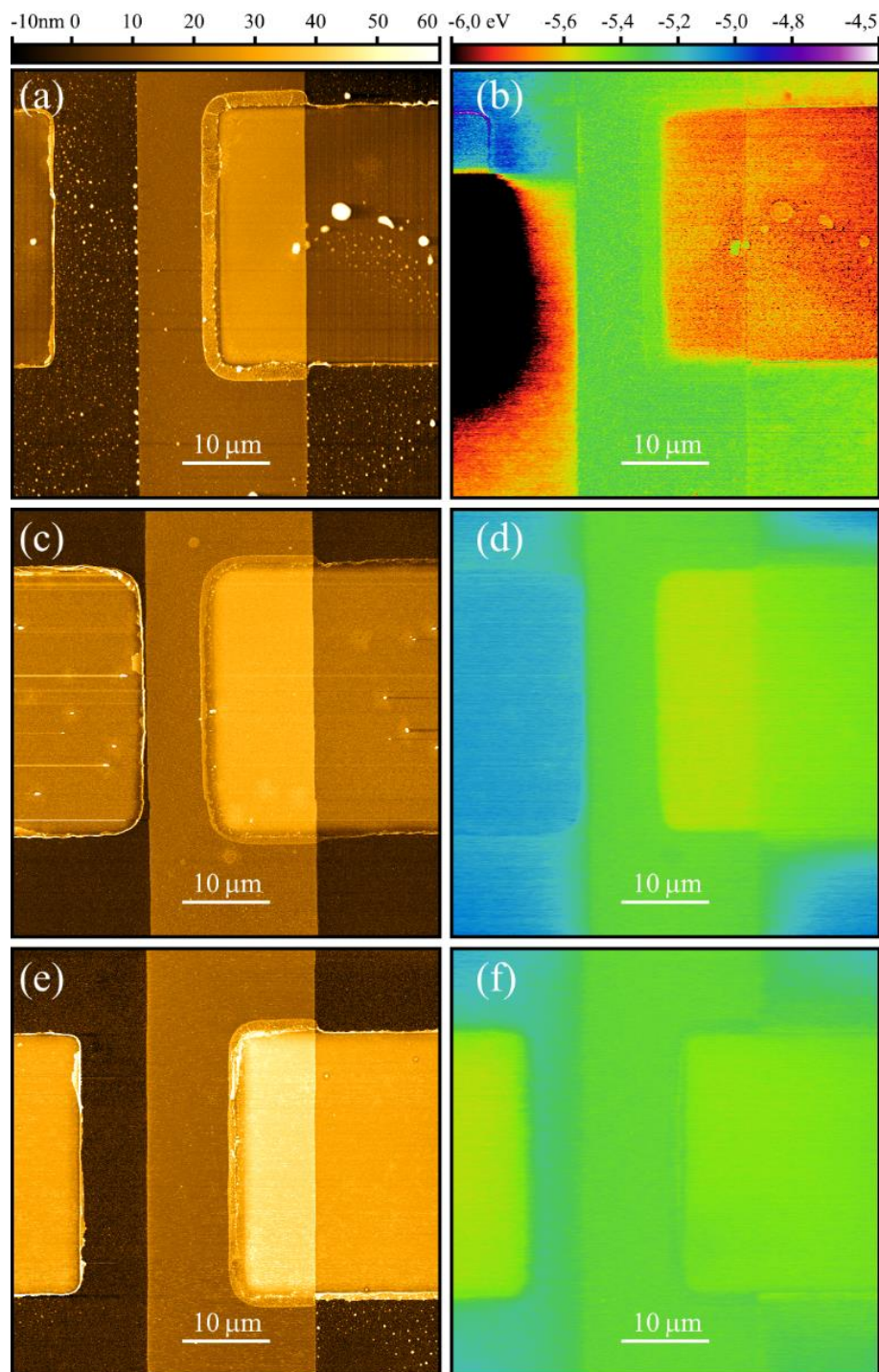


Figura 29: Topografia dos filmes de (a) 12,1 nm, (c) 17,8 nm e (e) 29,4 nm de ZnO (horizontal) sobre o eletrodo de Ti* (vertical), com os respectivos valores de função trabalho (b, d, f).

Uma diferença crucial entre os filmes de ZIF-8 e ZnO reside no comportamento das regiões em contato lateral. Devido à maior condutividade do ZnO, o valor da sua função trabalho sobre o SiO₂ é similar ao valor sobre o Ti*. Um fator adicional, já mencionado, foi a evidência do descarregamento do filme de ZnO sobre o SiO₂ (região à esquerda da Figura 29b), observada no filme de 12,1 nm e marcada pela variação da função trabalho.

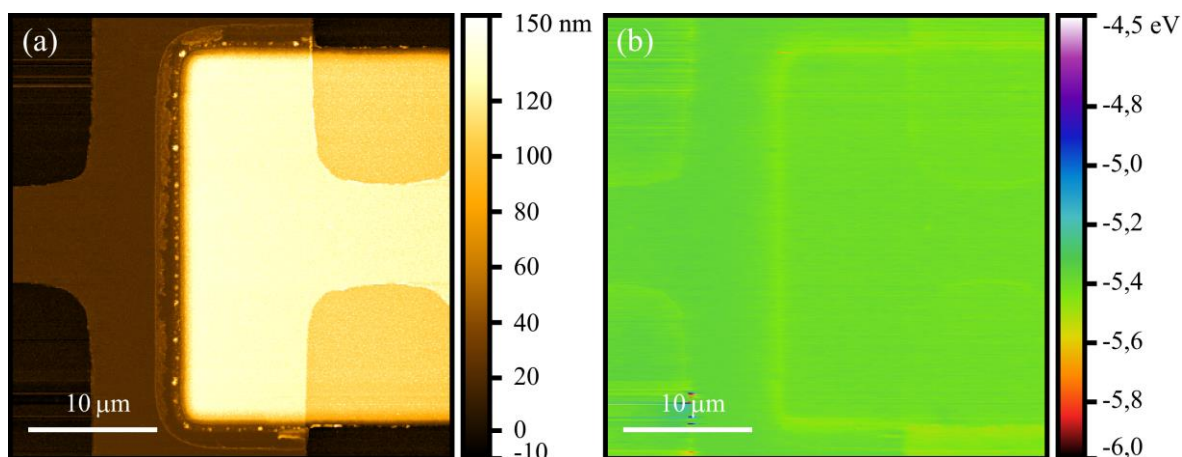


Figura 30: (a) Topografia do filme de 111,7 nm de ZnO sobre o eletrodo de Ti* e seu respectivo valor de (b) função trabalho.

A segunda interface analisada foi a de Cr* com ZnO. As imagens de topografia dos filmes são apresentadas nas Figuras 31a,c,e e Figura 32a. Os valores de função trabalho correspondentes, mostrados nas Figuras 31b,d,f e Figura 32b estão sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de espessura e função trabalho dos filmes de ZnO depositados sobre o eletrodo de Cr*.

Espessura (nm)	Função Trabalho (eV)
$13,0 \pm 3,1$	$5,50 \pm 0,07$
$20,8 \pm 0,6$	$5,44 \pm 0,03$
$30,0 \pm 0,8$	$5,40 \pm 0,02$
$111,0 \pm 1,6$	$5,36 \pm 0,02$

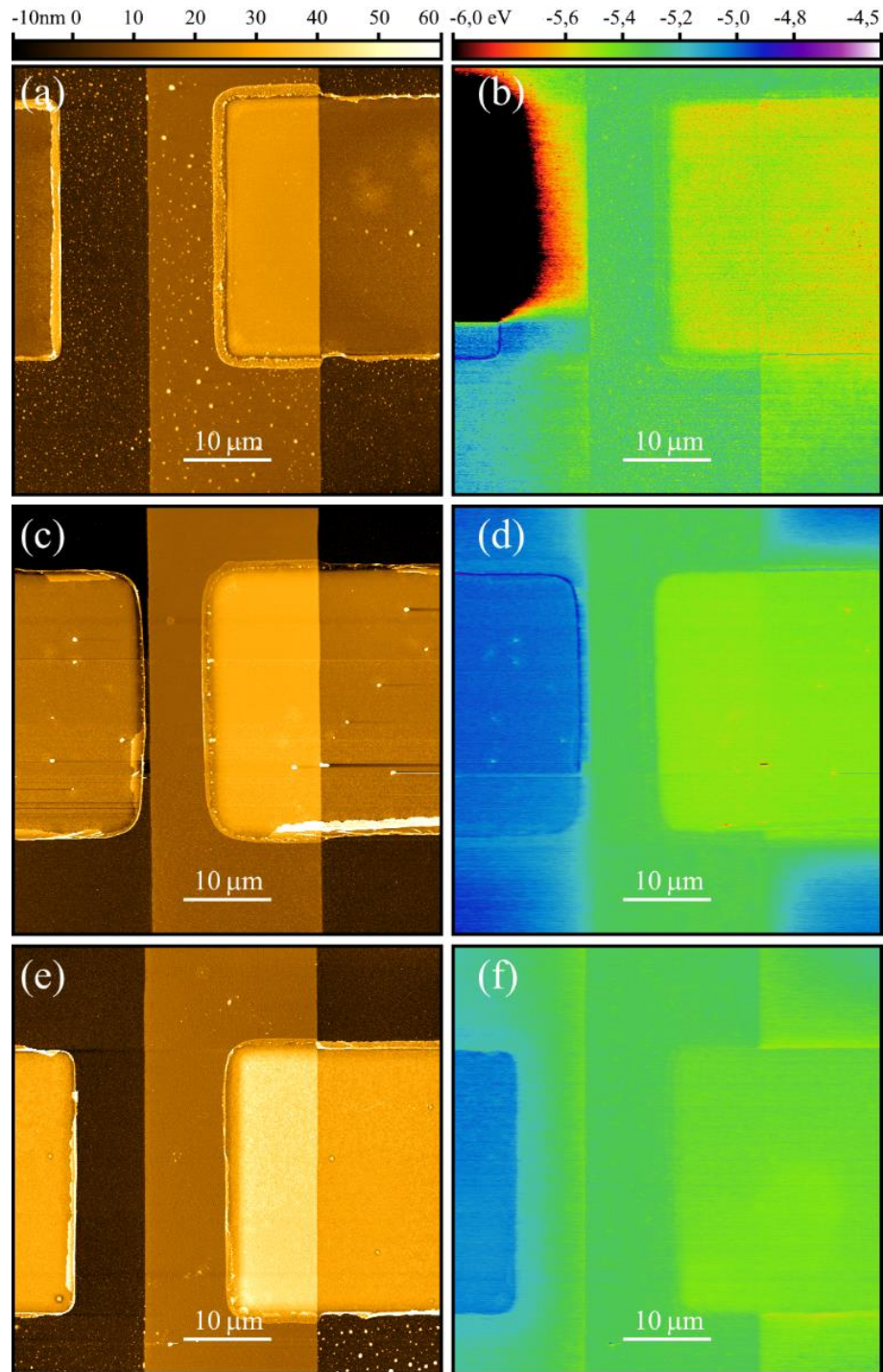


Figura 31: Topografia dos filmes de (a) 13,0 nm, (c) 20,8 nm e (e) 30,0 nm de ZnO (horizontal) sobre o eletrodo de Cr* (vertical), com os respectivos valores de função trabalho (b, d, f).

Devido ao intervalo de tempo entre a deposição do cromo e a medição por KPFM, a função trabalho da superfície Cr* variou para o valor de $5,32 \pm 0,02$ eV. Com base neste resultado, as funções trabalho para os filmes de ZnO variaram de $5,50 \pm 0,07$ eV (13,0 nm), para $5,36 \pm 0,02$ eV (111,0 nm). Similarmente ao observado na interface Ti*/ZnO, a variação

da função trabalho com a espessura mostrou a tendência de estabilização, aproximando-se do valor da função trabalho do Cr*.

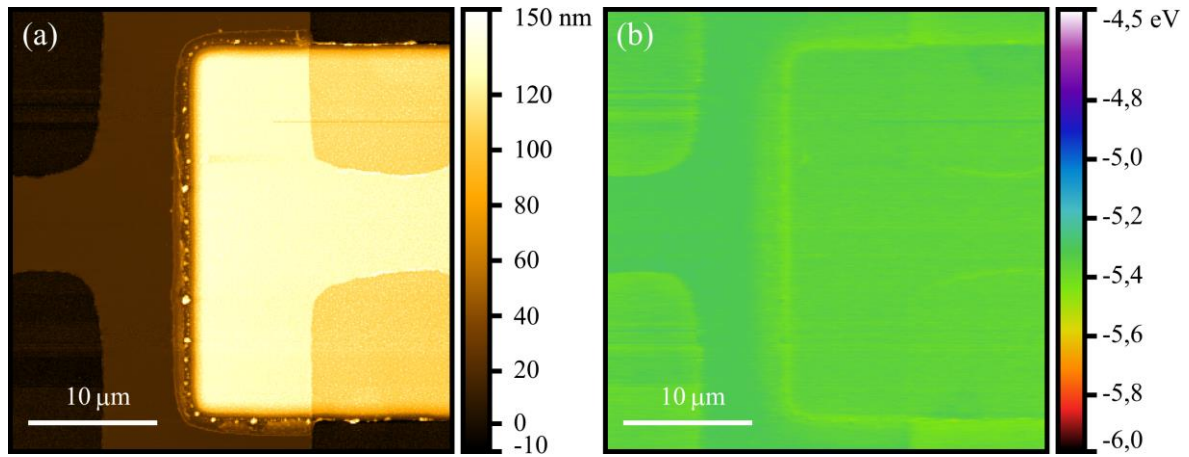


Figura 32: (a) Topografia do filme de 111,0 nm de ZnO sobre o eletrodo de Cr* e seu respectivo valor de (b) função trabalho.

A última interface analisada foi a de ZnO sobre a superfície do Au. As imagens de topografia são apresentadas nas Figuras 33a,c,e e Figura 34a. Os valores de função trabalho correspondentes, mostrados nas Figuras 33b,d,f e Figura 34b estão sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de espessura e função trabalho dos filmes de ZnO depositados sobre o eletrodo de Au.

Espessura (nm)	Função Trabalho (eV)
$14,6 \pm 1,2$	$5,43 \pm 0,07$
$24,2 \pm 2,7$	$5,39 \pm 0,02$
$28,2 \pm 1,1$	$5,34 \pm 0,02$
$107,8 \pm 2,1$	$5,33 \pm 0,02$

Para essa interface, os valores de função trabalho foram ajustados para que a superfície do Au fosse de 5,1 eV. Observou-se uma redução de aproximadamente 0,1 eV na função trabalho do ZnO com o aumento da espessura. Diferentemente das outras interfaces, a função trabalho de Au/ZnO se estabilizou com uma diferença de aproximadamente 0,23 eV em relação ao eletrodo de Au.

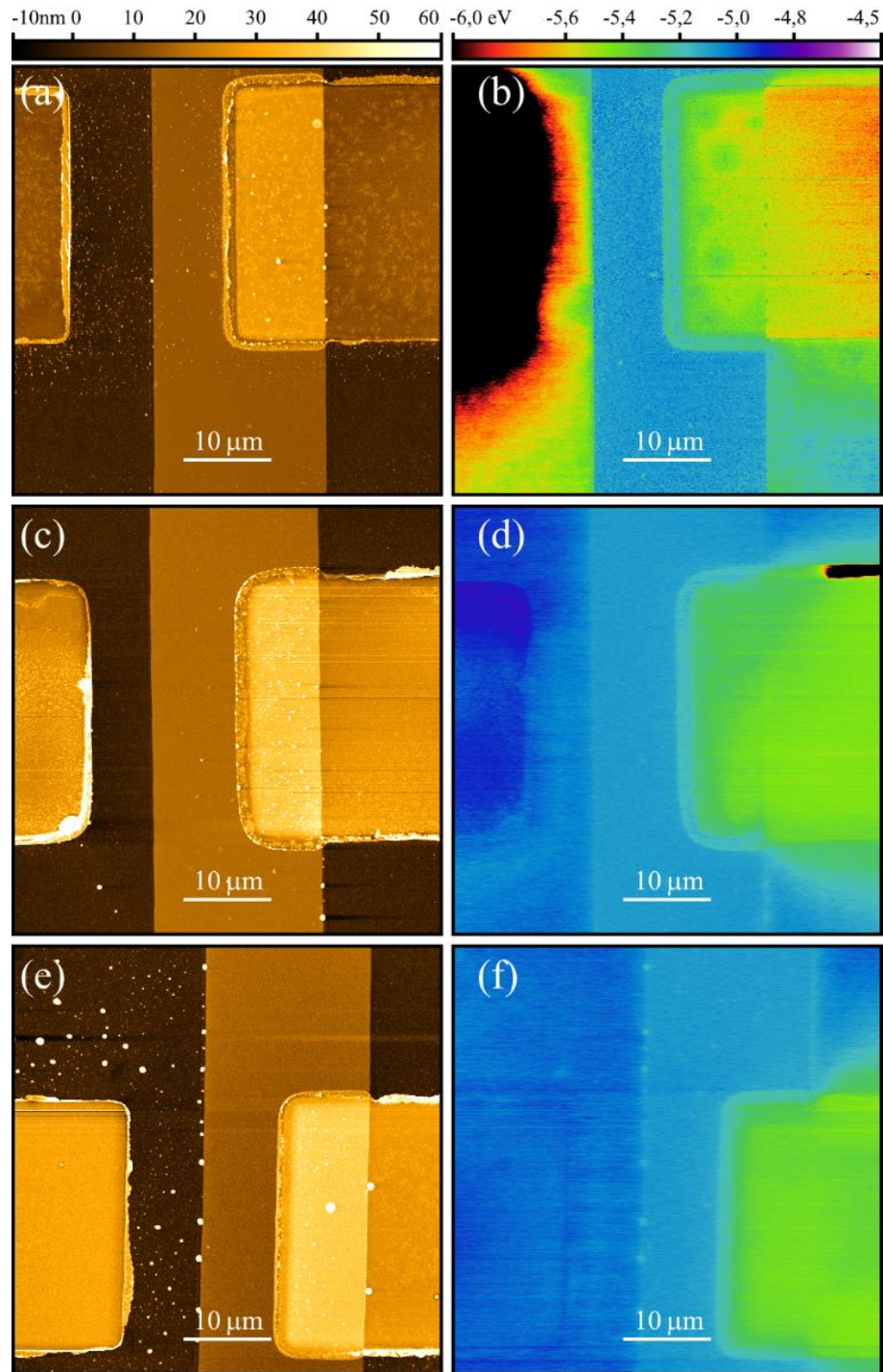


Figura 33: Topografia dos filmes de (a) 14,6 nm, (c) 24,2 nm e (e) 28,2 nm de ZnO (horizontal) sobre o eletrodo de Au (vertical), com os respectivos valores de função trabalho (b, d, f).

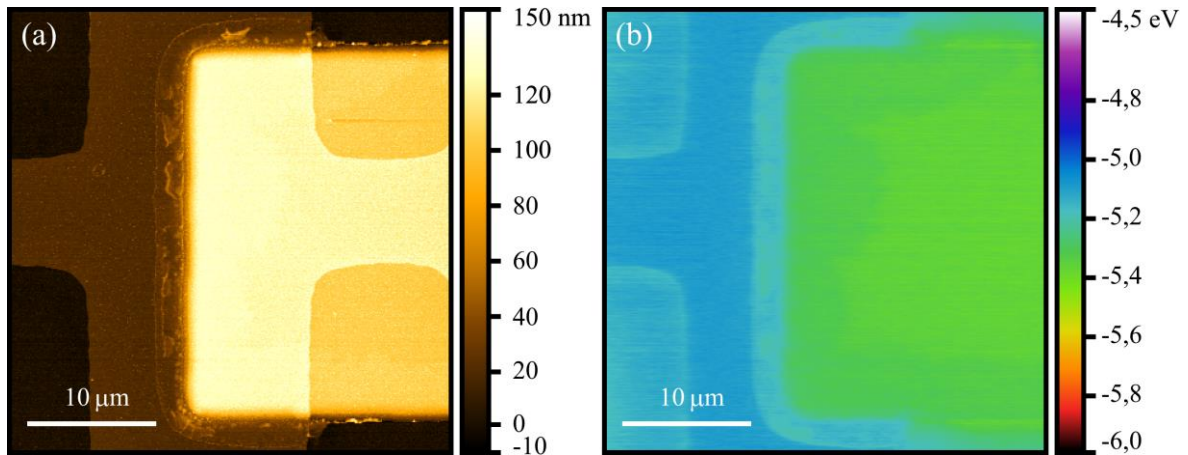


Figura 34: (a) Topografia do filme de 107,8 nm de ZnO sobre o eletrodo de Au. e seu respectivo valor de (b) função trabalho.

Para analisar a variação da função trabalho com a espessura, foi estabelecida uma metodologia que correlaciona, ponto a ponto (*pixel a pixel*), os valores de potencial de superfície e espessura para cada interface. A distribuição de potencial resultante é ilustrada na Figura 35. O gradiente de cor está relacionado com o aumento da espessura e facilita a visualização das variações. Observa-se que a dispersão dos valores de potencial é maior em espessuras menores, e diminui progressivamente com o aumento da espessura do filme.

A partir dessas distribuições, é possível estimar a espessura na qual o potencial se estabiliza. Esse parâmetro é importante para o desenvolvimento de dispositivos, pois delimita a região de carga espacial. Na interface Ti^*/ZnO , o potencial varia 0,05 V entre as espessuras de 29,4 e 111,7 nm. Dado que a resolução do equipamento é de 10 mV, conclui-se que uma espessura superior a 30 nm é necessária para que o potencial se estabilize nessa interface. O mesmo padrão é observado na interface Cr^*/ZnO . No entanto, para a interface Au/ZnO , filmes com aproximadamente 20 nm de espessura já demonstram a estabilização do potencial.

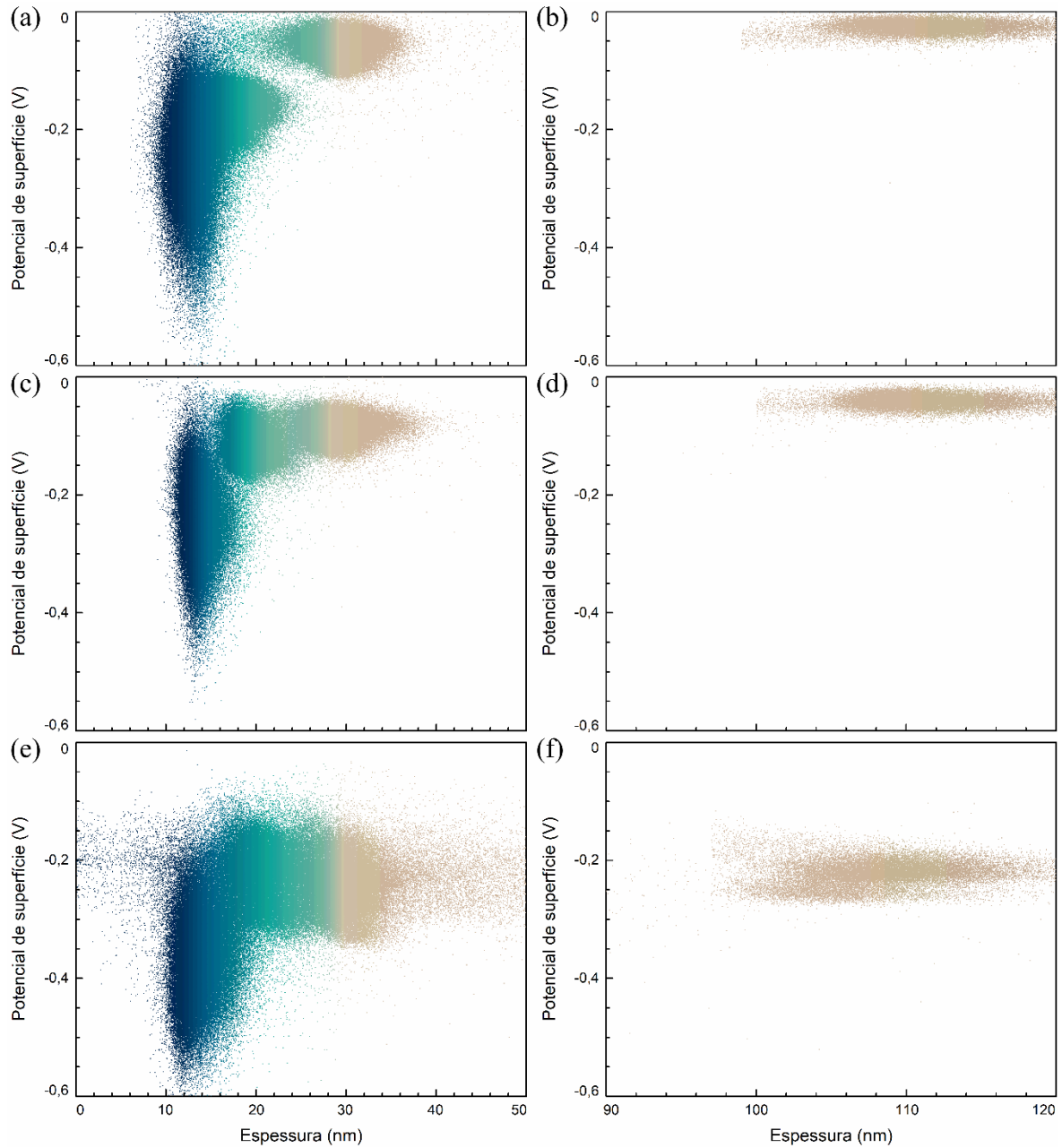


Figura 35: Distribuição do potencial de superfície dos filmes de ZnO em função da espessura sobre os eletrodos de: (a-b) Ti^* , (c-d) Cr^* e (e-f) Au.

Com base nas informações obtidas sobre nas diferentes interfaces, foram fabricados dispositivos de junção vertical Au/ZnO/Au utilizando nanomembranas auto-enroladas com duas espessuras distintas de ZnO. Isso possibilita avaliar o transporte de carga quando o filme se encontra no regime de depleção e no regime de volume. Adicionalmente, foi explorada uma configuração com a substituição do eletrodo inferior de Au por Cr^* . A diferença nas funções trabalho entre os eletrodos de Au e Cr^* cria uma assimetria na barreira de injeção de portadores de carga, que resulta em comportamento retificador.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.2.1 Estudo do ZIF-8

Considerando a alta porosidade das estruturas metal-orgânicas, como o ZIF-8, foram fabricadas junções verticais de Au/ZIF-8 (16,5 nm)/Au para avaliar a afinidade do material com moléculas de diferentes tamanhos e polaridades. Para isso, os poros da estrutura foram preenchidos utilizando duas metodologias: fluxo de gás e evaporação. Inicialmente, o fluxo de nitrogênio (N_2) foi introduzido em uma câmara enquanto medições de corrente-tensão eram realizadas (Figura 36). A corrente medida foi similar à obtida em vácuo, com ruído na ordem de grandeza da resolução do equipamento (0,03 pA), resultado que mostra que o ZIF-8 é bastante isolante. Este resultado está em concordância com estudos anteriores do grupo [10,15] que demonstram que o N_2 não provoca aumento significativo na corrente.

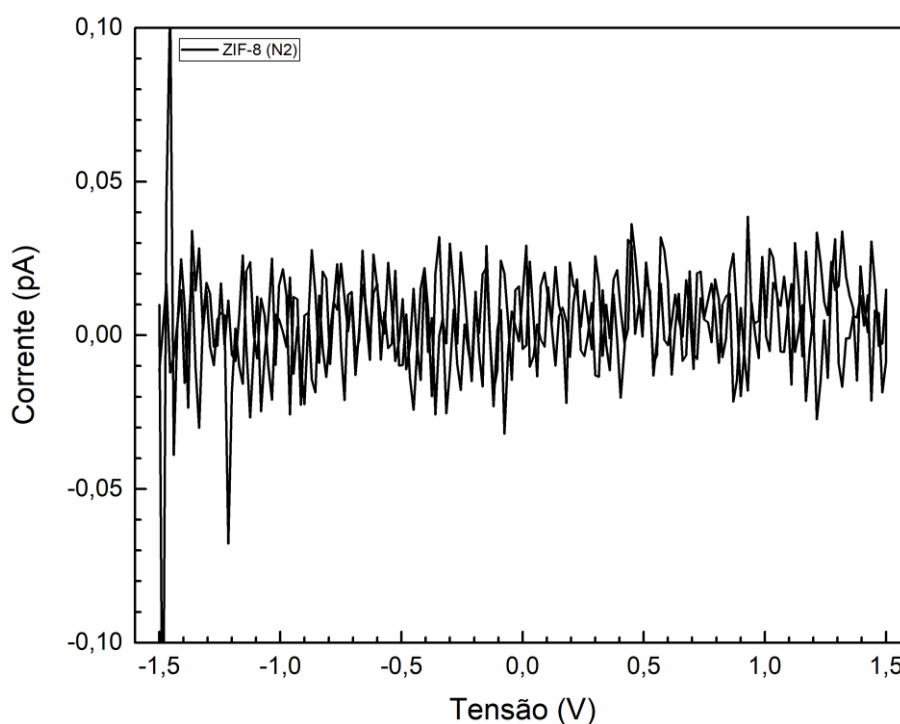


Figura 36: Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosfera de N_2 .

Uma vez que o N_2 não afeta a condutividade do filme, ele foi utilizado como gás de arraste para transportar moléculas de interesse para o interior dos poros. Essa metodologia permite estabilizar a concentração de moléculas na câmara ao longo do tempo. A primeira

molécula polar escolhida foi a água, cuja dimensão é inferior ao diâmetro dos canais do ZIF - 8 (aproximadamente 3,4 Å), possibilitando a livre difusão pelos poros. O método de preenchimento envolveu a passagem de um fluxo de N₂ por um reservatório de água DI, gerando bolhas que, ao se romperem na superfície, carregam moléculas de água para o interior dos poros.

A Figura 37 mostra a variação da corrente em função da tensão em atmosferas com umidade relativa superior a 72%. As curvas exibiram um comportamento de histerese, com a corrente sendo maior durante a varredura crescente de tensão (0 V → 1,5 V) do que na decrescente (1,5 V → 0 V). A taxa de variação da tensão para essa medida foi de 0,015 V/s. Também foram realizadas medidas com tensão máxima de 1 V e 2 V, com taxas de variação da tensão de 0,010 V/s e 0,020 V/s, respectivamente. Em ambos os casos foi observada a histerese. O aumento da umidade relativa resultou em um acréscimo na corrente, atingindo cerca de 3,0 pA a 1,5 V em uma atmosfera com 92% de umidade. É válido informar que as medidas aconteceram enquanto a umidade estava em equilíbrio. Esse resultado demonstra que moléculas polares podem interagir com a estrutura do ZIF-8, aumentando a corrente que passa pela junção.

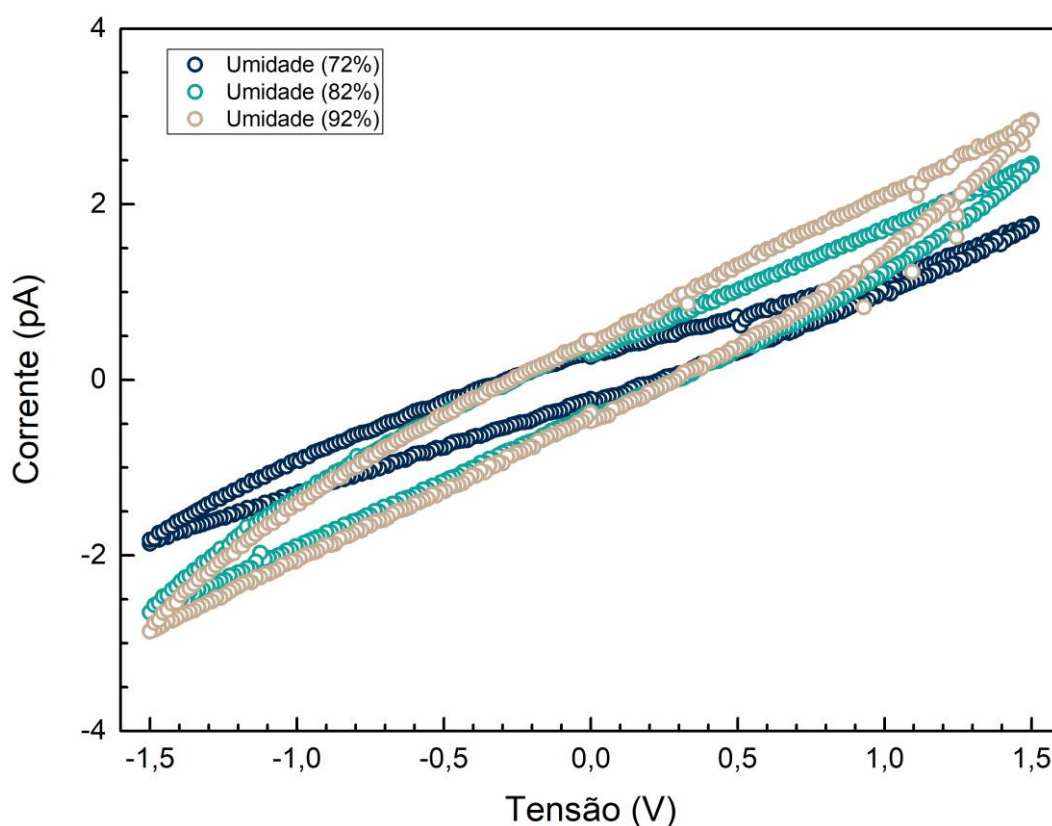


Figura 37: Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosferas de diferentes humidades relativas. As atmosferas foram obtidas pelo arrasto de moléculas de água por um fluxo de N₂.

Para estudar a influência de outras atmosferas, um fluxo de N_2 foi inicialmente aplicado até que a umidade relativa da câmara fosse inferior a 1%, eliminando a interferência da umidade residual nas medições. Em seguida, o fluxo de N_2 com a molécula de interesse foi liberado, e ciclos de medição de corrente-tensão (I-V) foram realizados (Figura 38a). Embora se esperasse que a corrente se estabilizasse com o tempo, essa metodologia revelou uma limitação. Em sistemas onde as moléculas penetram nos poros sem resistência significativa, como é o caso da água, a corrente varia em função da concentração até atingir a estabilidade. Contudo, quando uma dimensão da molécula é maior que o diâmetro dos canais de acesso aos poros, a entrada ocorre com orientação preferencial, limitando o número de moléculas que acessam o poro simultaneamente. Esse comportamento é interessante uma vez que traz a seletividade a algumas moléculas. Porém causa alguns desvios, como a da concentração de moléculas no interior do poro divergir da concentração na atmosfera externa, dificultando a estabilização da corrente elétrica.

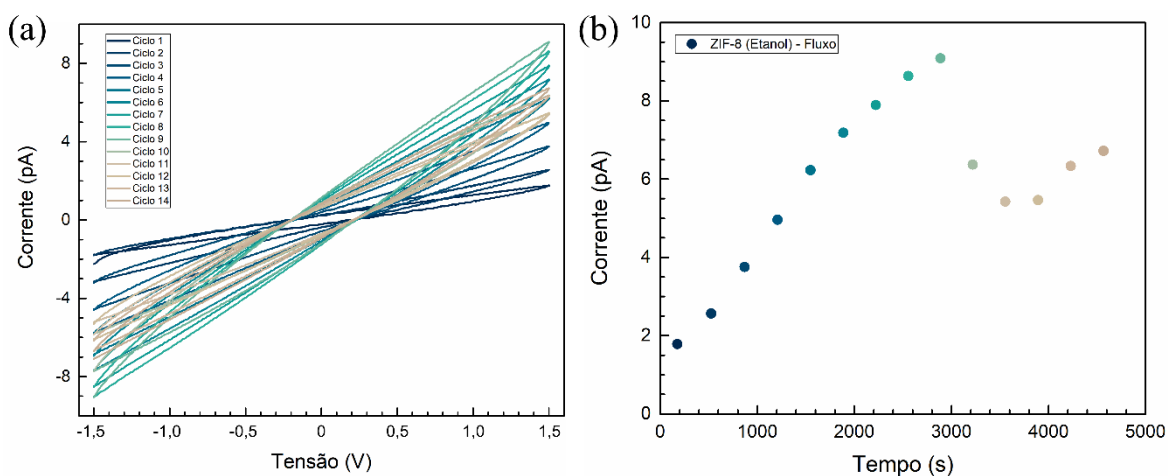


Figura 38: (a) Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosferas de etanol. As atmosferas foram obtidas pelo arrasto de moléculas de etanol por um fluxo de N_2 . (b) Variação da corrente ($V = 1,5$ V) em função do tempo.

Durante a exposição ao fluxo de etanol, a corrente atingiu o pico no 9º ciclo (Figura 38a), seguido por uma queda e, posteriormente, novo aumento. Para a melhor visualização, os ciclos de medição foram convertidos para uma escala temporal, uma vez que o equipamento de medidas utilizado (Keithley 4200-SCS) registra a duração de cada ciclo. A análise da corrente em função do tempo sob 1,5 V (Figura 38b) indica que a queda possivelmente resultou de uma diferença de concentração momentaneamente em determinados poros. Essa variação de

corrente também se demonstrou presente para tempos maiores. Além disso, verificou-se que o aumento do fluxo de N_2 nem sempre leva a um preenchimento mais eficiente dos poros, uma vez que o tempo de residência das moléculas no interior da estrutura influencia significativamente esse processo.

Para contornar a dinâmica de fluxo observada, uma segunda abordagem foi adotada. Placas de Petri contendo o líquido de interesse foram posicionadas na câmara e deixadas evaporar até próxima a saturação da atmosfera. Antes das medições, o fluxo de N_2 era acionado até que a umidade relativa caísse abaixo de 1%, garantindo condições iniciais consistentes. A justificativa de se utilizar ciclos de tensão, vem do fato de oscilar o campo elétrico, fazendo com que o dipolo e consequentemente as moléculas oscilem com o passar do tempo. A utilização de uma tensão fixa resultaria em uma orientação preferencial para as moléculas se difundirem.

A Figura 39a apresenta 45 ciclos de corrente-tensão para a evaporação do etanol. Os valores de corrente em função do tempo, extraídos sob a tensão de 1,5 V, estão na Figura 39b. O intervalo nos dados presente na Figura 39b está relacionado ao término de uma medida e ao início da subsequente. Com esta metodologia, a corrente máxima obtida foi de 46 pA, valor significativamente superior aos 9,1 pA registrados com o método de fluxo. Essa diferença sugere que a avaliação do preenchimento dos poros é mais precisa em ambientes com baixo fluxo de gás, onde o tempo de residência das moléculas nos poros aumenta levando a estabilização das curvas I-V.

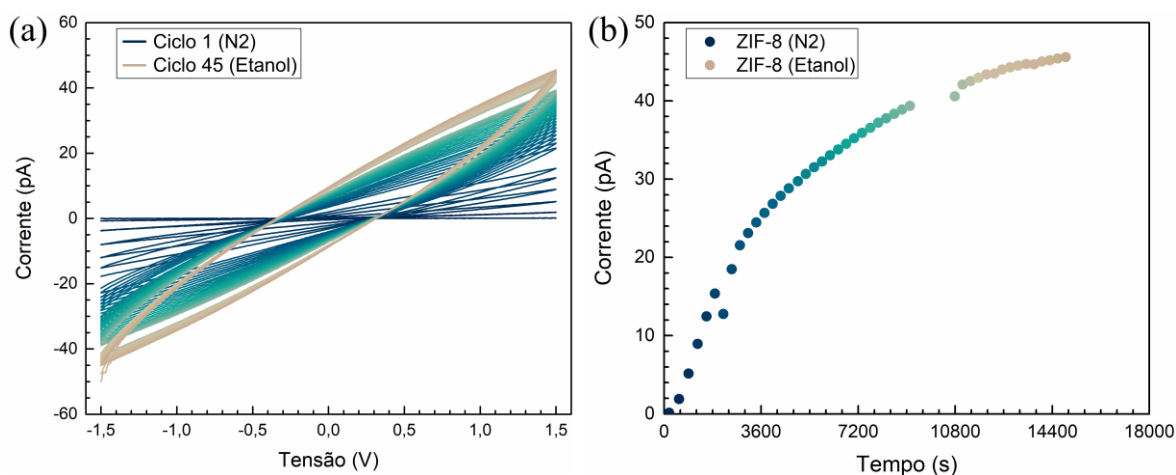


Figura 39: (a) Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosferas de etanol. As atmosferas foram obtidas pela evaporação de moléculas de etanol em reservatórios dentro da câmara experimental. (b) Variação da corrente ($V = 1,5$ V) em função do tempo.

O mesmo estudo foi conduzido para a molécula de isopropanol (Figura 40a), na qual a corrente máxima obtida foi de 22 pA sob 1,5 V (Figura 40b). Os intervalos nos dados presente na Figura 40b estão relacionados ao término de uma medida e ao início da subsequente. É importante lembrar que a corrente em função do tempo é obtida de forma indireta nesses dispositivos, a partir dos ciclos de corrente-tensão. Os principais fatores que influenciam o aumento e a saturação da corrente são a taxa de evaporação das moléculas, suas dimensões, o grau de preenchimento dos poros e a polaridade da molécula. Para estimar a corrente de saturação (i_s) e a taxa de aumento da corrente (β) em condições normais de temperatura e pressão, foi empregada uma equação diferencial ordinária (Equação 9) que se assemelha ao comportamento de carregamento de capacitores.

$$i = i_s[1 - e^{(-\beta x)}] \quad (9)$$

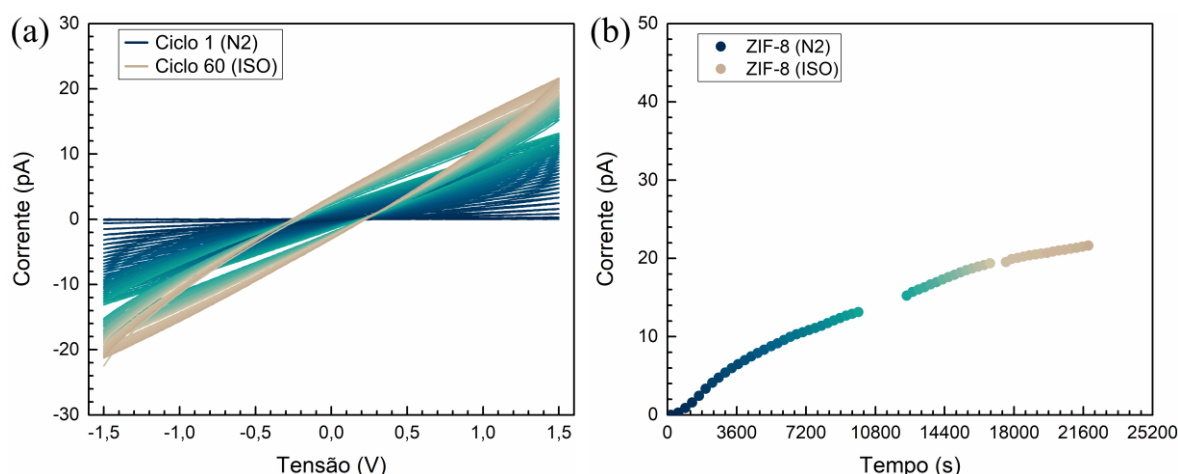


Figura 40: (a) Variação da corrente em função da tensão de junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au sob atmosferas de isopropanol. As atmosferas foram obtidas pela evaporação de moléculas de isopropanol em reservatórios dentro da câmara experimental. (b) Variação da corrente ($V = 1,5$ V) em função do tempo.

O valor de β está relacionado a parâmetros como a taxa de evaporação das molécula e o preenchimento dos poros, para os quais ensaios adicionais seriam necessários. Essa fórmula foi utilizada para descrever a evaporação tanto do etanol quanto do isopropanol. Para o etanol, foram obtidos valores de $48,14 \pm 0,52$ pA para a corrente de saturação e $(19,1 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para a taxa de aumento da corrente. Para o isopropanol, os valores foram de $28,78 \pm 0,42$ pA e $(6,5 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Comparando a geometria do canal com as moléculas, o etanol possui geometria que favorece sua penetração nos poros em comparação com o

isopropanol (Figuras 41a,b). Embora os momentos de dipolo do etanol (1,68 D) e do isopropanol (1,58 D) sejam semelhantes, a ramificação da cadeia do isopropanol resulta em maior impedimento estérico, o que diminui a eficácia da interação molecular (Figura 42a,b). É importante ressaltar que as estruturas do ZIF-8 e das moléculas, apresentadas nas Figuras 41 e 42, foram obtidas da literatura e posicionadas para fins comparativos [37].

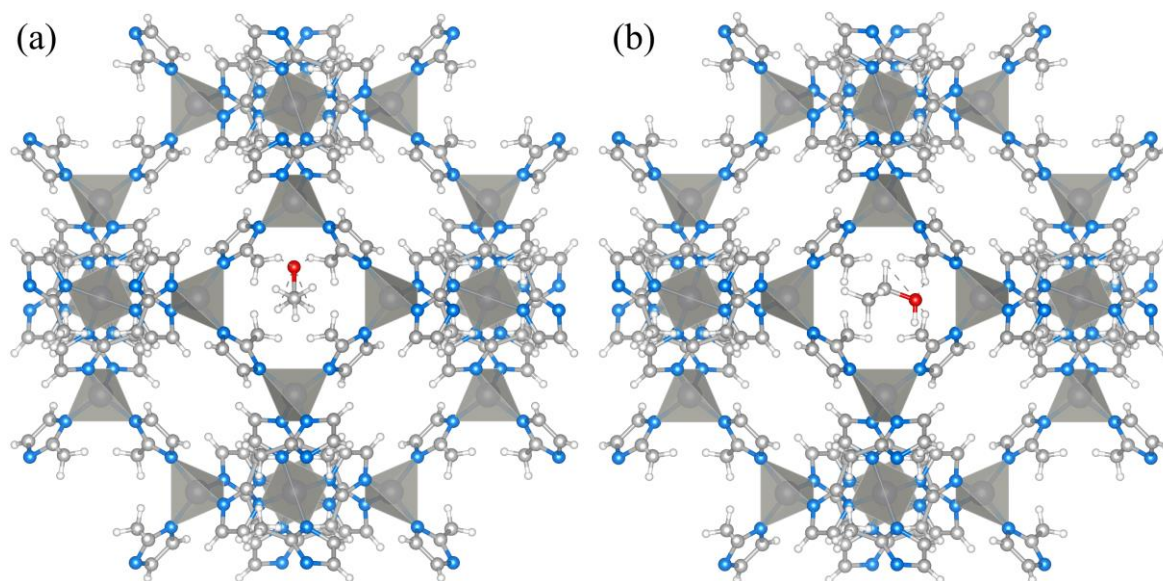


Figura 41: Representação da célula unitária do ZIF-8, com a molécula de (a) etanol e (b) isopropanol em relação a dimensão do canal. O átomo de Zn está posicionado no interior do tetraedro cinza, enquanto os átomos de C, N, O e H são representados pelas esferas nas cores cinza, azul, vermelha e branca, respectivamente. Imagem gerada pelo *software* VESTA a partir de cálculos de DFT do ZIF-8 [37].

Embora as medições de corrente em função do tempo tenham revelado variações nas concentrações moleculares, a magnitude da corrente para ambas as moléculas é pequena, o que dificulta sua aplicação para sensoriamento.

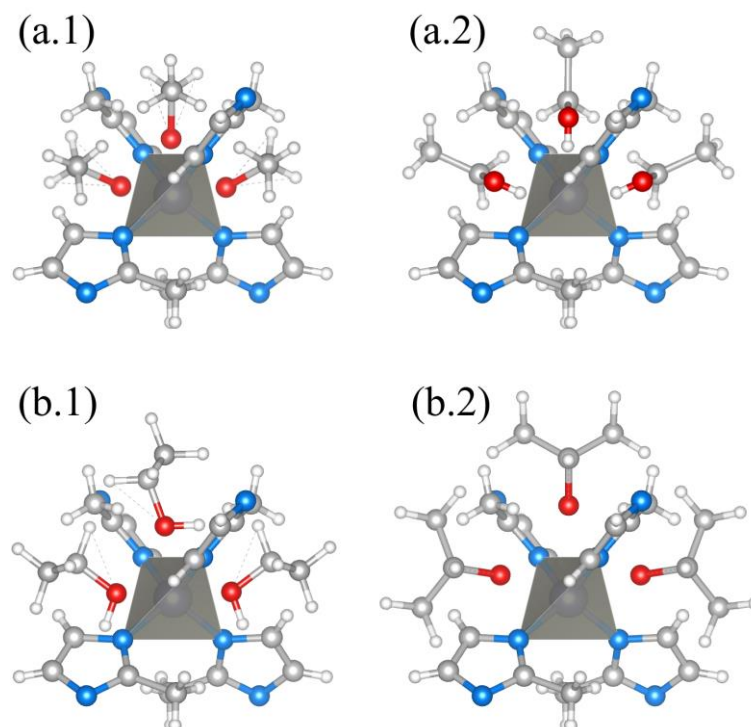


Figura 42: Representação do tetraedro formado pela coordenação do átomo de Zn com o 2-metilimidazol, frente a aproximação das moléculas de (a) etanol e (b) isopropanol. O átomo de Zn está posicionado no interior do tetraedro cinza, enquanto os átomos de C, N, O e H são representados pelas esferas nas cores cinza, azul, vermelha e branca, respectivamente. Imagem gerada pelo *software* VESTA a partir de cálculos de DFT do ZIF-8 [37].

Além das medições de corrente-tensão, foram realizadas análises de espectroscopia de impedância em atmosferas de água e etanol. Os ciclos de medição foram executados durante a evaporação dos líquidos, o que resultou na variação da atmosfera entre o início e o fim de cada ciclo de aquisição. O tempo total de evaporação foi de aproximadamente 70 minutos para a água e 100 minutos para o etanol. Na Figura 43a, é possível observar que, com o aumento da umidade relativa, o módulo da impedância ($|Z|$) diminui em frequências inferiores a 1 Hz. A variação da impedância é mais acentuada em frequências menores. O mesmo comportamento foi observado durante a evaporação do etanol, conforme mostrado na Figura 43b.

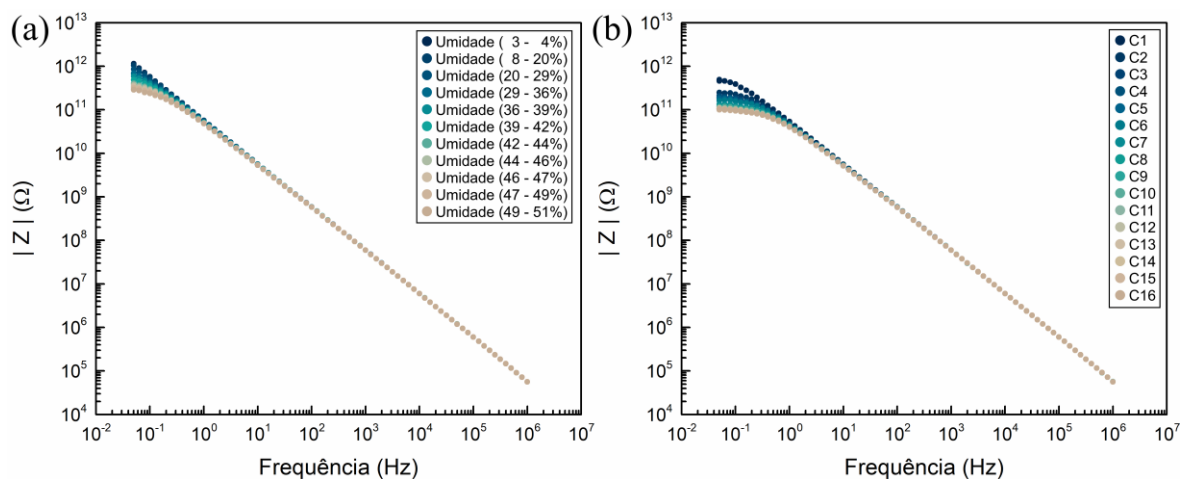


Figura 43: Variação do módulo da impedância em função da atmosfera em junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au. A atmosfera foi obtida pela evaporação de moléculas de (a) água e (b) etanol. O intervalo de frequência utilizado foi de 1 MHz a 50 mHz.

Em sistemas dielétricos, diferentes modos de polarização ocorrem em função da frequência. Para este trabalho, a variação mais significativa do módulo da impedância ($|Z|$) e do ângulo de fase foi observada em frequências inferiores a 10 Hz, faixa associada a fenômenos de polarização de carga espacial [60,61]. A Figura 44a,b demonstra que, para frequências acima de 10^2 Hz, o ângulo de fase se mantém entre 80° e 90° , indicando um comportamento majoritariamente capacitivo do sistema para ambas as moléculas, o que também é observado em baixos níveis de umidade.

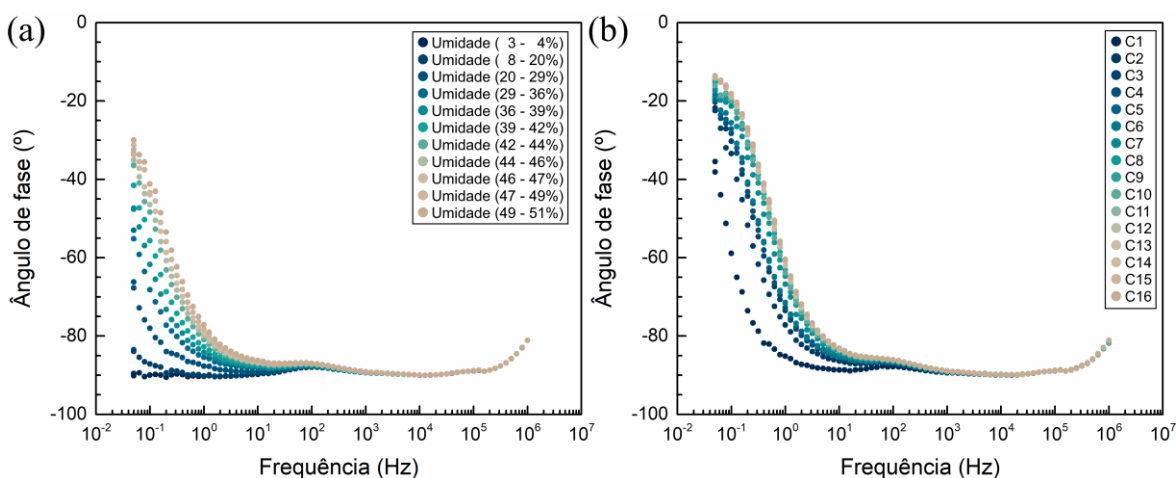


Figura 44: Variação do ângulo de fase em função da atmosfera em junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au. A atmosfera foi obtida pela evaporação de moléculas de (a) água e (b) etanol. O intervalo de frequência utilizado foi de 1 MHz a 50 mHz.

Com o avanço do tempo, o preenchimento dos poros aumenta, o que é evidenciado pela diminuição da impedância real (Z') e da impedância imaginária (Z''), embora em diferentes magnitudes, resultando na variação do ângulo de fase. A Figura 45 apresenta a representação de Nyquist, que correlaciona a impedância real (Z') e impedância imaginária (Z'') em cada frequência avaliada. A análise inclui os dados obtidos em diferentes ciclos para as atmosferas de água (Figura 45a) e etanol (Figura 45b).

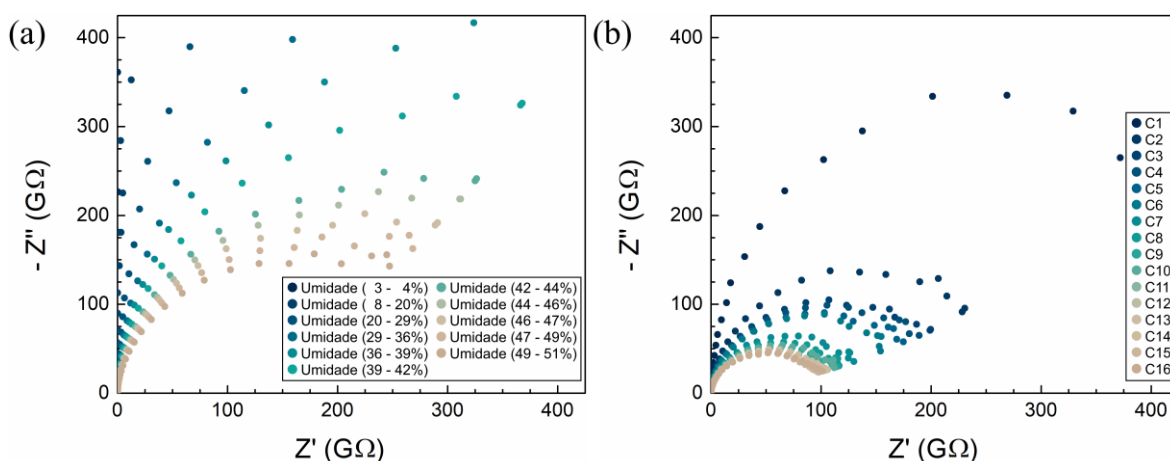


Figura 45: Representação de Nyquist em função da atmosfera em junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au. A atmosfera foi obtida pela evaporação de moléculas de (a) água e (b) etanol. O intervalo de frequência utilizado foi de 1 MHz a 50 mHz.

As medições foram analisadas com base em dois circuitos equivalentes (Figura 46). A Figura 47 apresenta a representação de Nyquist para o último ciclo de cada molécula, correspondente ao regime de máxima ocupação dos poros obtidos. O primeiro circuito é composto pela associação de resistores e capacitores. Já o segundo inclui um elemento de fase constante (CPE, do inglês *constant phase element*), que é utilizado para modelar desvios do comportamento capacitivo ideal. O CPE normalmente é utilizado quando a interface eletrodo/eletrólito não é perfeitamente lisa ou uniforme, isso inclui por exemplo, a rugosidade superficial e a diferenças na acessibilidade do eletrólito aos poros. A inclusão do CPE nesse trabalho se justifica pela variação na concentração de moléculas no interior dos poros, decorrente do processo contínuo de evaporação.

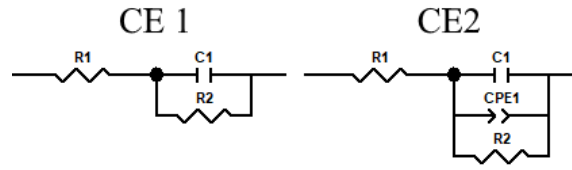


Figura 46: Circuito equivalente para os dados de impedância das junções Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au.

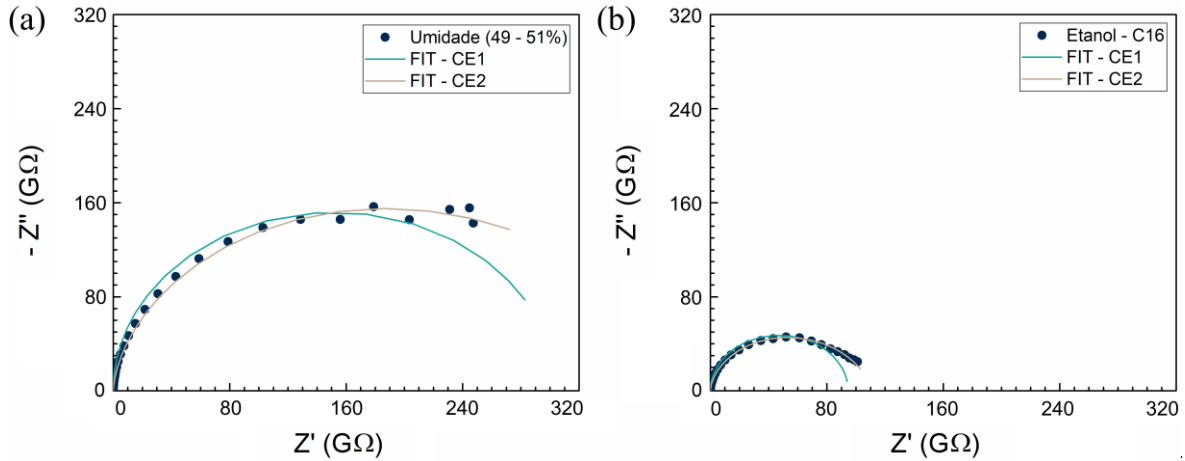


Figura 47: Representação de Nyquist das junções de Au/ZIF-8(16,5 nm)/Au, nas atmosferas de (a) água e (b) etanol. Estão demonstrados os ajustes para os dois circuitos equivalentes.

Foi realizada a modelagem utilizando um CPE com e sem a capacitância C1, sendo que o melhor ajuste aos dados experimentais exigiu a inclusão de C1. A comparação entre os dois circuitos da Figura 46 demonstra que a configuração com o CPE em paralelo a R2 e C1 é a mais adequada para descrever o sistema. A impedância do CPE é definida pela Equação 10, onde Q representa a magnitude, j a unidade imaginária, ω a frequência angular e n o expoente de fase constante.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (10)$$

Os parâmetros extraídos estão detalhados na Tabela 5. A resistência R1 está associada ao contato, enquanto R2 e C1 representam a resistência e a capacitância do filme, respectivamente. Para o ZIF-8, observou-se maior resistência na presença de água, com capacitância (C1) praticamente inalterada. Em contrapartida, o valor de Q do CPE foi superior para o etanol, indicando uma menor impedância associada a este componente em comparação à água. Esse comportamento sugere uma maior capacidade de adsorção do etanol pelo ZIF-8,

resultando em alterações na constante dielétrica local ou na criação de novos estados de carga, fato observado para o MOF HKUST-1 na presença de água [10]. Por fim, os valores de n próximos a 0,5 indicam um comportamento de impedância de Warburg, característico de processos limitados por difusão.

Tabela 5: Valores da resistência (R), da capacitância (C) e do elemento de fase constante (CPE) para as atmosferas de água e etanol.

	R1 (Ω)	R2 (Ω)	C1 (F)	Q ($S.s^n.cm^{-2}$)	n
Água	8530	$4,09 \times 10^{11}$	$2,68 \times 10^{-12}$	$1,59 \times 10^{-12}$	0,58624
Etanol	8422	$1,14 \times 10^{11}$	$2,65 \times 10^{-12}$	$2,14 \times 10^{-12}$	0,61208

Neste estudo, foram exploradas rotas para a conversão seletiva de ZIF-8 em ZnO. Um dos métodos aplicados consistiu em submeter a junção a um campo elétrico elevado, com o objetivo de oxidar o zinco do ZIF-8 em ZnO via efeito Joule e, consequentemente, modificar suas propriedades. O efeito Joule é um fenômeno físico no qual a passagem de corrente elétrica por um material provoca um aquecimento local. Isso acontece devido as colisões dos elétrons com os átomos da rede cristalina, transferindo energia cinética [62]. Estes testes foram conduzidos em diferentes atmosferas: ambiente, fluxo de N_2 e fluxo com alta umidade. A Figura 48a ilustra a variação da corrente em função do tempo sob um campo elétrico de aproximadamente 1 MV/cm (2 V) em atmosfera ambiente. Após o processo, ciclos de corrente-tensão subsequentes revelaram um aumento na corrente, atingindo até 1 μA (Figura 48b). As Figuras 48c-d demonstram o comportamento dos dispositivos em atmosferas com umidade inferior a 10% e superior a 60%. A nova resposta elétrica difere do padrão das estruturas de ZIF-8, tanto na intensidade da corrente quanto na capacidade de modular essa resposta em diferentes atmosferas. Um processo mais provável para explicar o aumento da corrente é a difusão do material do eletrodo para o filme, o que resultaria na diminuição do comprimento do canal. Este comportamento de difusão já foi reportado em trabalhos com junção vertical, baseada em nanomembrana auto-enrolada, de filmes de ftalocianina de cobre [63] e dispositivos de memória de resistência (memristor) baseados em ZIF-8 [64]. Apesar da alteração observada, esta abordagem de conversão não se mostrou reproduzível no conjunto total de amostras.

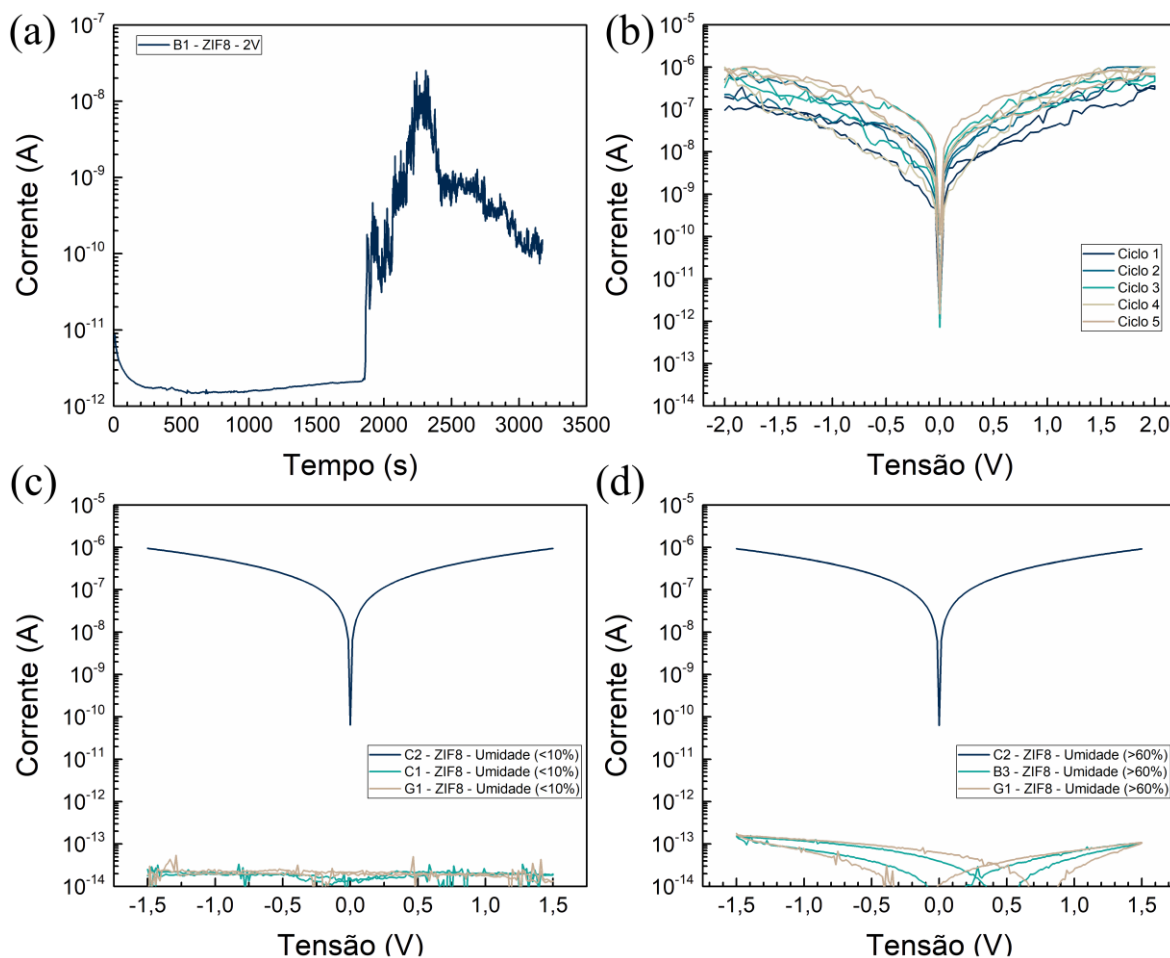


Figura 48: (a) Medidas de corrente em função do tempo para as tensões de 2 V. (b) Ciclos de corrente em função da tensão para o mesmo dispositivo. Comparação entre dispositivos que mudaram sua performance após a modificação, numa umidade inferior a (c) 10% e superior a (d) 60%.

Outra rota de conversão avaliada consistiu em submeter as junções a um tratamento hidrotérmico em água deionizada (DI) a 80 °C por 24 horas, seguido por 24 horas de secagem em dessecadora. Embora tenha sido observado um aumento na corrente, as propriedades sensoriais do ZIF-8 foram mantidas. Consequentemente, essa metodologia não produziu alterações significativas na resposta dos filmes.

4.2.2 Estudo do ZnO

Conforme mencionado anteriormente, filmes de ZnO com espessuras de $25,8 \pm 3,9$ nm e $107,8 \pm 2,5$ nm foram incorporados em junções verticais. Nessas estruturas, foram realizadas medições de corrente em função do campo elétrico para temperaturas entre 50 K e 300 K. A

Figura 49 demonstra que a corrente através do filme de 25,8 nm aumenta à medida que a temperatura diminui, comportamento inesperado para materiais semicondutores.

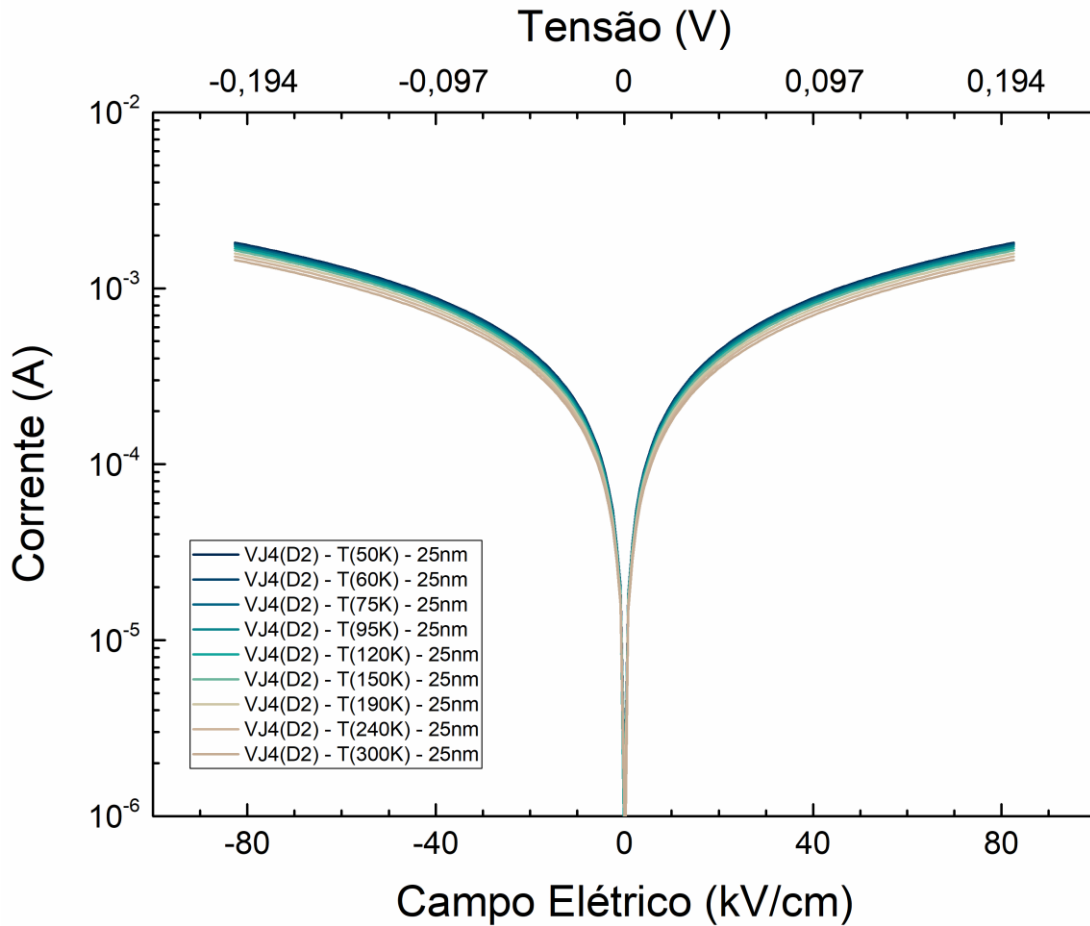


Figura 49: Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Au/ZnO(25,8 nm)/Au em função da temperatura (50 a 300 K).

Para avaliar os mecanismos de transporte de carga no filme, as curvas de corrente-tensão foram ajustadas por uma lei de potência ($I \propto V^m$). O filme de 25,8 nm apresentou expoente $m \sim 1$ em todo o intervalo de temperaturas (Figura 50), o que é indicativo de comportamento do tipo ôhmico. A corrente pode, então, ser descrita pela Equação 11, [17,20] onde A é a área efetiva, μ a mobilidade dos portadores de carga, q a carga elementar, n_0 a densidade de cargas livres em equilíbrio térmico e t a espessura do filme.

$$I_{Ohm} = A\mu q n_0 \frac{V}{t} \quad (11)$$

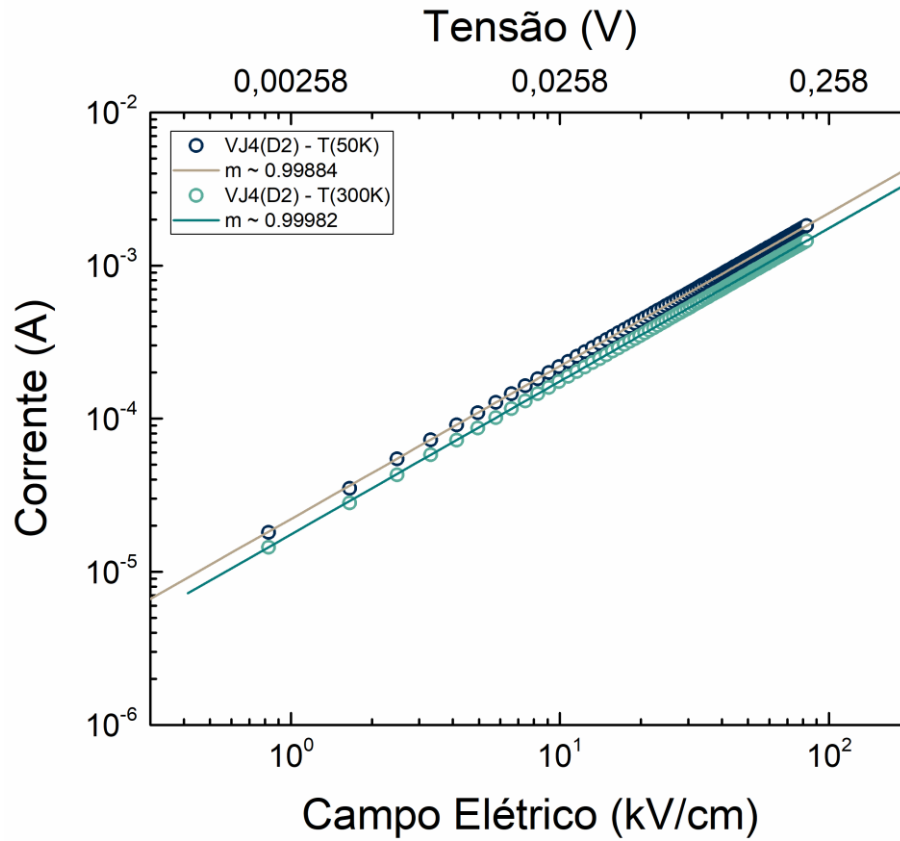


Figura 50: Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Au/ZnO(25,8 nm)/Au em função da temperatura (50 a 300 K). A representação se encontra em escala (log-log).

Para investigar a relação entre a corrente e a temperatura, foi construído um gráfico de Arrhenius para tensões negativas (Figura 51a) e positivas (Figura 51b). Os resultados indicam que a corrente é praticamente independente da temperatura, com uma pequena inclinação observada apenas em temperaturas acima de 190 K. A inclinação observada no gráfico de Arrhenius sugere um mecanismo de transporte que não é ativado termicamente. Para a junção Au/ZnO(25,8 nm)/Au, a energia de ativação calculada teve uma magnitude que não excedeu 3,8 meV. Cada conjunto de pontos no gráfico representa valores diferentes de campo elétrico.

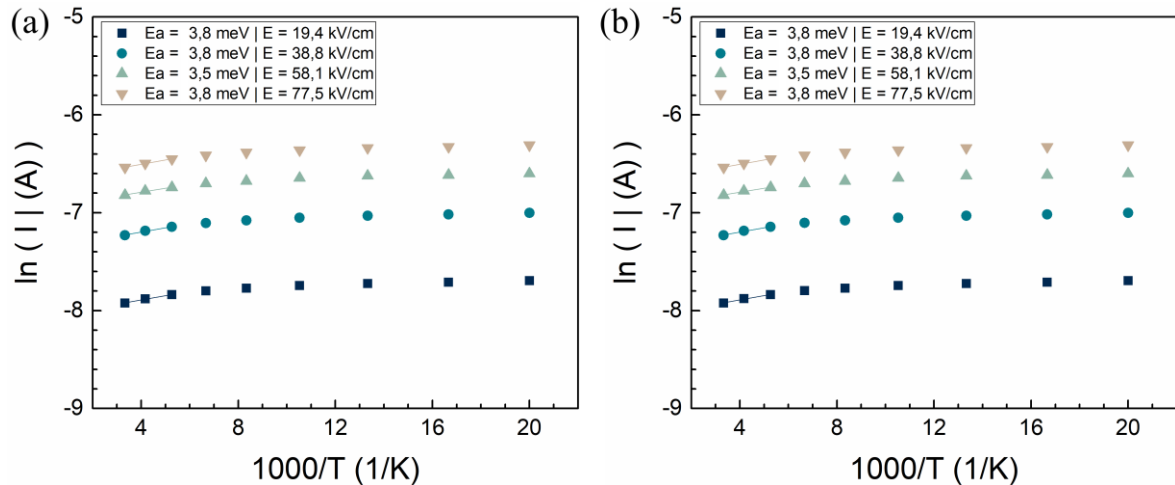


Figura 51: Representação de Arrhenius para tensões (a) negativas e (b) positivas de junções Au/ZnO(25,8 nm)/Au. No canto superior direito se encontra os valores calculados de energia de ativação. Cada conjunto de ponto representa um campo elétrico diferente: Azul (19,4 kV/cm); verde escuro (38,8 kV/cm); verde claro (58,1 kV/cm); bege (77,5 kV/cm).

Para avaliar a capacidade do filme em absorver radiação ultravioleta (UV), comportamento típico de filmes de ZnO, um diodo emissor de luz (LED) UV foi incorporado ao criostato. A arquitetura de junção vertical apresenta dificuldades para este tipo de análise experimental, pois a forma tubular cria uma sombra sobre a área ativa do filme. Para contornar essa limitação, foi utilizada a arquitetura de van der Pauw, com um canal de 100 μm de comprimento e 200 μm de largura. A Figura 52a demonstra a variação da corrente em função do tempo sob a diferença de potencial de 1 V. Após 200 segundos, o LED foi acionado, provocando o aumento imediato na corrente, o que confirma comportamento típico de ZnO na região do UV. A Figura 52b mostra uma sequência de pulsos de 200 segundos. O aumento de 2,7 μA na corrente, resultante do período de irradiação, leva aproximadamente 1200 segundos para retornar ao estado inicial após o desligamento da fonte de luz. É importante ressaltar que este experimento utilizou um LED UV comercial, com comprimento de onda de aproximadamente 405 nm. Um aumento de corrente mais significativo é esperado com uma fonte de luz de maior intensidade e com comprimento de onda de aproximadamente 370 nm, energia proporcional a E_G do material.

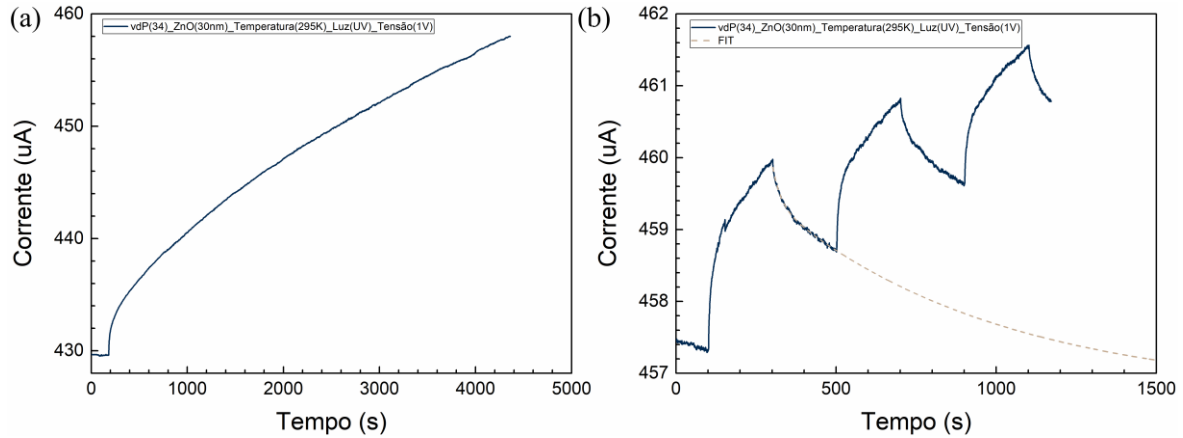


Figura 52: Variação da corrente em função do tempo de junções Au/ZnO(28,8 nm)/Au após o acionamento (a) único de um LED UV e após (b) ciclos de acionamento.

A junção Au/ZnO(107,8 nm)/Au demonstrou um aumento da corrente com a variação da temperatura de 50 K a 300 K, conforme ilustrado na Figura 53. Para analisar os mecanismos de transporte, as curvas de corrente-tensão foram ajustadas por potências, seguindo a mesma metodologia do filme de 25,8 nm.

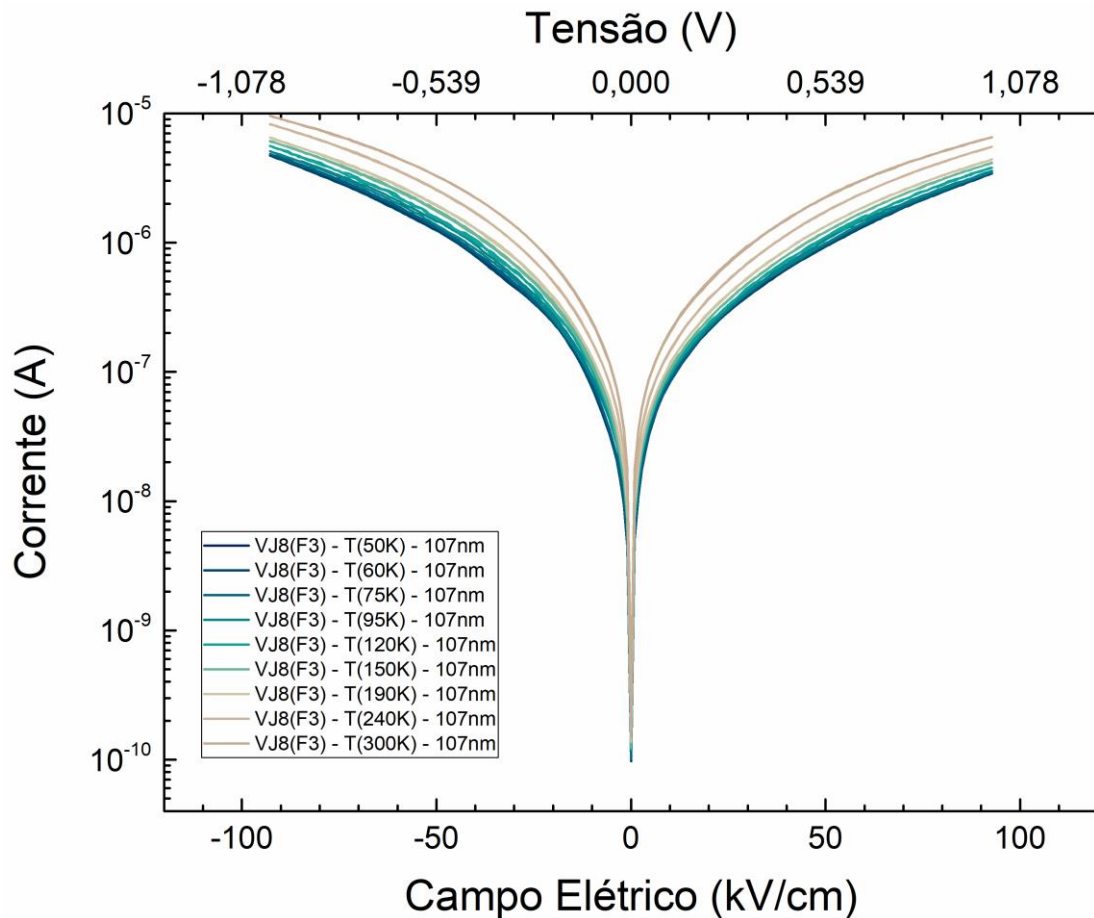


Figura 53: Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Au/ZnO(107,8 nm)/Au em função da temperatura (50 a 300 K).

A Figura 54a mostra a variação da corrente em função do campo elétrico para as temperaturas de 50 K e 300 K. É notável que o comportamento do filme muda no intervalo de campo elétrico entre 16,7 e 33,4 kV/cm (0,18 V e 0,36 V, respectivamente), pontos que representam a tensão de transição (V_T), onde ocorre a mudança do mecanismo de transporte. Para tensões inferiores a V_T , o transporte segue o regime ôhmico, descrito pela Equação 11. Para tensões superiores, a relação entre corrente e tensão segue $I \propto V^2$, comportamento explicado pelo modelo de corrente limitada pela carga espacial, detalhado na Equação 12 [17,20,21],

$$I_{SCLC} = \frac{9}{8} A \mu \epsilon_r \epsilon_0 \frac{V^2}{t^3} \quad (12)$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica relativa do material e ϵ_0 a permissividade do vácuo. Com o aumento da temperatura, a potência diminuiu de 2,06 (a 50 K) para 1,72 (a 300 K). Essa variação resulta em um ponto de cruzamento das curvas de corrente-tensão ($V_C = 6,81$ V), conforme ilustrado na Figura 54b. De acordo com o modelo SCLC, V_C é um parâmetro independente da temperatura que indica a tensão na qual o preenchimento das armadilhas é alcançado. A partir desse valor de tensão, é possível estimar a densidade de armadilhas (N_T) do filme utilizando a Equação 13.

$$N_T = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 V_C}{q t^2} \quad (13)$$

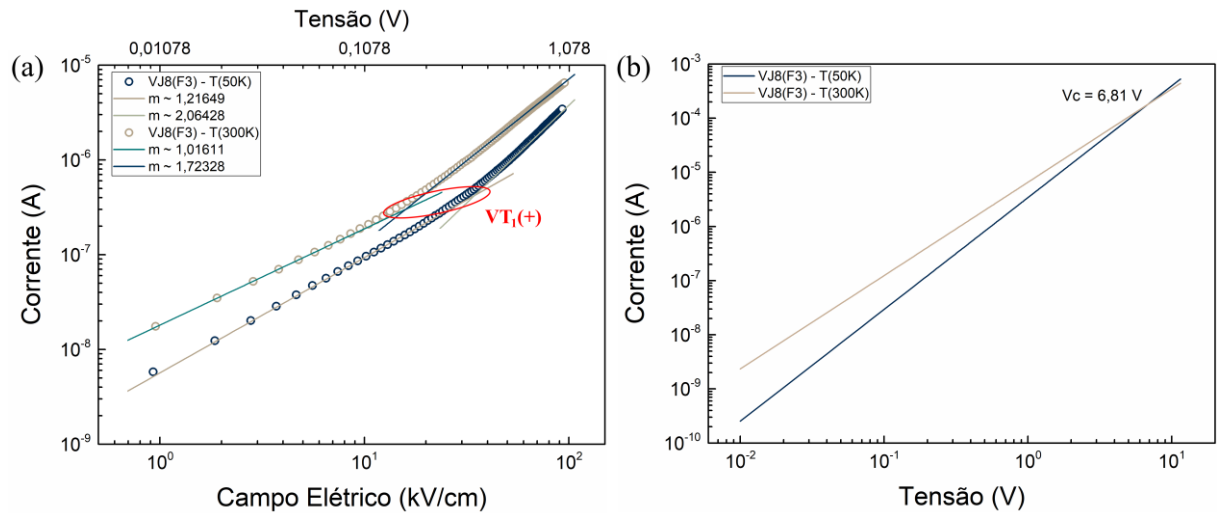


Figura 54: (a) Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Au/ZnO(107,8 nm)/Au em função da temperatura (50 a 300 K). A representação se encontra em escala (log-log). A tensão de transição (V_T) delimita intervalos de mecanismos de transporte diferentes. (b) Projeção dos valores de corrente das medidas em 50 e 300 K até a tensão de crossover (V_C).

Para a junção Au/ZnO(107,8 nm)/Au a densidade de armadilhas foi calculada em aproximadamente $5,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. A partir dos coeficientes angulares das retas, que descrevem cada mecanismo (α_{Ohm} e α_{SCLC}), conforme demonstrado nas Equações 14-15, foi possível deduzir a Equação 16 e determinar o valor da densidade cargas livres em equilíbrio térmico ($n_0 = 1,3 \pm 0,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

$$\alpha_{Ohm} = \frac{A\mu q n_0}{t} \quad (14)$$

$$\alpha_{SCLC} = \frac{9}{8} \frac{A\mu \epsilon_r \epsilon_0}{t^3} \quad (15)$$

$$n_0 = \frac{9}{8} \frac{\alpha_{Ohm}}{\alpha_{SCLC}} \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{q t^2} \quad (16)$$

A análise de KPFM da interface sugeriu que os filmes de 25,8 nm e 107,8 nm teriam comportamentos distintos. Na junção Au/ZnO(25,8 nm)/Au, a distância máxima da interface é de 12,9 nm, espessura onde o potencial ainda é influenciado pelo eletrodo (Figura 35e,f). Essa diferença de espessura se manifesta na variação dos mecanismos de transporte em função do campo elétrico. Enquanto os filmes de 25,8 nm exibem apenas comportamento ôhmico, as junções Au/ZnO(107,8 nm)/Au apresentam transporte de carga limitado por carga espacial para campos elétricos superiores a 35 kV/cm.

Semelhante ao filme de 25,8 nm, a relação entre a corrente e a temperatura foi investigada no filme mais espesso. Os gráficos de Arrhenius para tensões negativas (Figura 55a) e positivas (Figura 55b) demonstraram uma variação significativa da corrente para temperaturas acima de 190 K. Com o aumento do campo elétrico de 23,2 kV/cm para 92,8 kV/cm, observou-se uma diminuição na energia de ativação de 25,7 meV para 17,2 meV.

Os filmes de 107,8 nm também foram caracterizados em outras arquiteturas, como a de quatro contatos (van der Pauw), com o objetivo de investigar a dependência dos contatos feitos a partir de Au, Cr* e Ti*. A Figura 56a apresenta a variação da corrente em função da tensão para os diferentes eletrodos. Os resultados demonstram que a junção horizontal Au/ZnO/Au registrou corrente uma ordem de grandeza maior que a da junção Ti*/ZnO/Ti* e duas ordens de grandeza maior que a da junção Cr*/ZnO/Cr*. Esse comportamento está em acordo com a variação da curvatura das bandas na interface (Figura 35) e com a diferença de função trabalho entre os eletrodos. Demonstrando que a interface Au/ZnO proporciona uma injeção de portadores de carga mais eficiente em comparação com as interfaces de titânio e cromo.

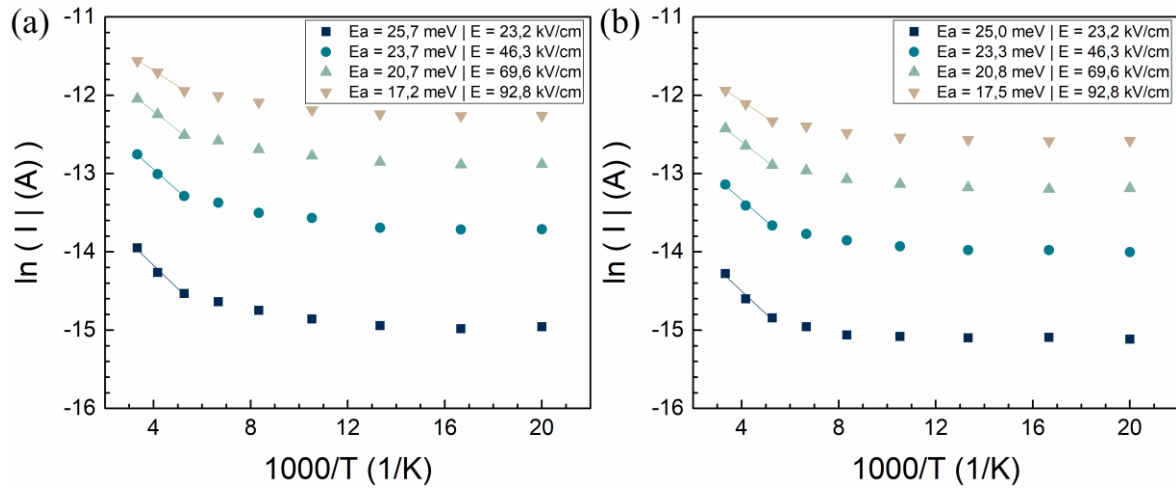


Figura 55: Representação de Arrhenius para tensões (a) negativas e (b) positivas de junções Au/ZnO(107,8 nm)/Au. No canto superior direito se encontra os valores calculados de energia de ativação. Cada conjunto de ponto representa um campo elétrico diferente: Azul (23,2 kV/cm); verde escuro (46,3 kV/cm); verde claro (69,6 kV/cm); bege (92,8 kV/cm).

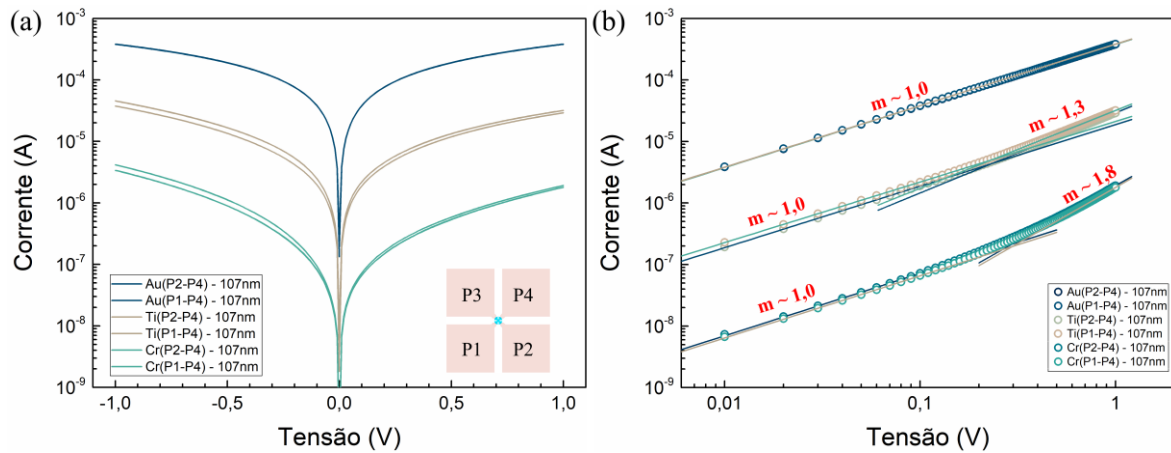


Figura 56: Variação da corrente em função da tensão de filmes de 107,8 nm de ZnO numa arquitetura de 4 contatos (van der Pauw). (a) Medidas entre os contatos (P2-P4 e P1-P4) com os eletrodos de Au (azul), Cr* (verde) e Ti* (bege). (b) Mesmo intervalo de corrente e tensão porém, a representação se encontra em escala (log-log).

A Figura 56b apresenta a variação da corrente em função da tensão em escala logarítmica, onde os dados foram ajustados por lei de potência ($I \propto V^m$). A junção horizontal Au/ZnO/Au exibiu um valor de $m = 1$ em todo o intervalo de tensões, indicando comportamento ôhmico. A distância entre os contatos de 28,6 μm corresponde a um campo elétrico de 0,35 kV/cm, valor duas ordens de grandeza inferior ao ponto de transição de mecanismo de transporte (33,4 kV/cm) observado na junção vertical Au/ZnO(107,8 nm)/Au a 300 K. A junção horizontal Ti*/ZnO/Ti* apresentou uma corrente intermediária entre os sistemas, com uma

transição de potência de $m = 1,0$ para $m = 1,3$ a partir de 0,23 V (0,08 kV/cm). Já para a junção $\text{Cr}^*/\text{ZnO}/\text{Cr}^*$, a tensão de transição ocorreu a 0,30 V (0,10 kV/cm), com a potência variando de $m = 1,0$ para $m = 1,8$.

Um estudo final com os filmes de 107,8 nm envolveu o cálculo da mobilidade. Para esta análise, foram utilizados eletrodos com diferentes distâncias entre contatos (de 10 a 45 μm). As curvas de corrente em função do campo elétrico para esta arquitetura estão representadas na Figura 57. Como os campos elétricos aplicados são inferiores a 33,4 kV/cm, o transporte de carga segue o regime ôhmico. Na literatura são reportados valores de mobilidade de 1 a 300 cm^2/Vs , a depender do método de deposição [65,66]. Utilizando a área do contato lateral (60 nm x 200 μm) e a densidade de cargas livres calculada ($n_0 = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), foi estimado o valor de mobilidade $55 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, valor elevado quando comparado com a literatura, porém com ordem de grandeza já reportada [67]. Porém esse valor elevado de mobilidade pode ser indício que o modelo utilizado para o cálculo não seja o mais apropriado.

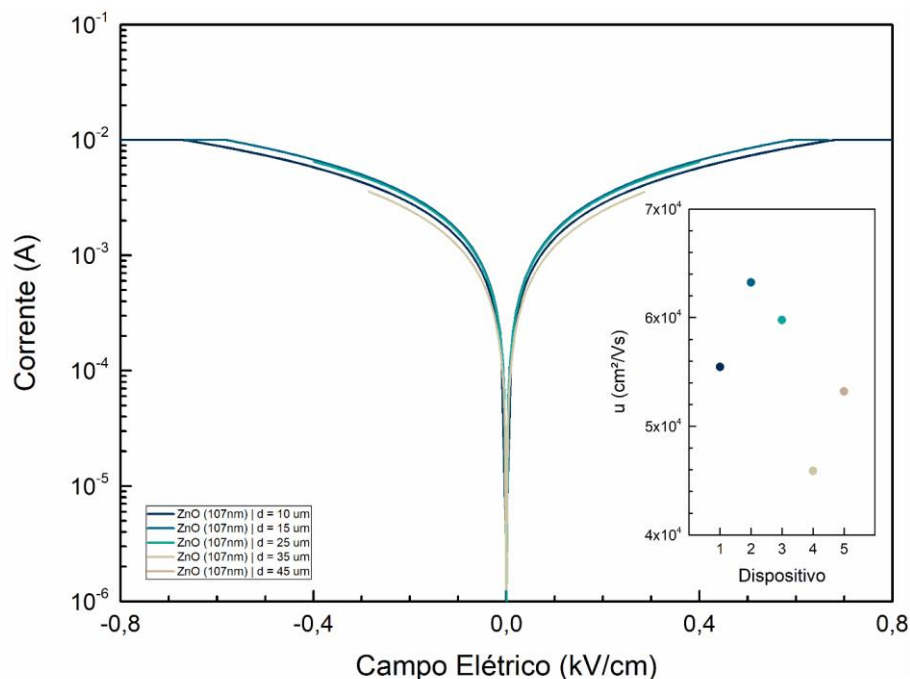


Figura 57: Curvas de corrente em função do campo elétrico de filmes de 107,8 nm de ZnO com distância entre contatos que variam de 10 a 45 μm . No canto inferior direito se encontra a mobilidade calculada para cada dispositivo.

Com base nos estudos de interface e nas medições realizadas na arquitetura de van der Pauw (Figura 56), um filme de Cr* foi depositado sobre o eletrodo inferior da nanomembrana, resultando na fabricação de junções Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au. A Figura 58 demonstra a variação da corrente em função do campo elétrico para temperaturas entre 30 K e 300 K. Os filmes exibiram um aumento da corrente com a elevação da temperatura. A característica mais proeminente dessa junção é seu comportamento retificador, onde a magnitude da corrente para tensões positivas é superior à obtida para tensões negativas, resposta comum em dispositivos com eletrodos de funções trabalho distintas. A maior diferença de corrente observada nas junções foi de aproximadamente 100 vezes.

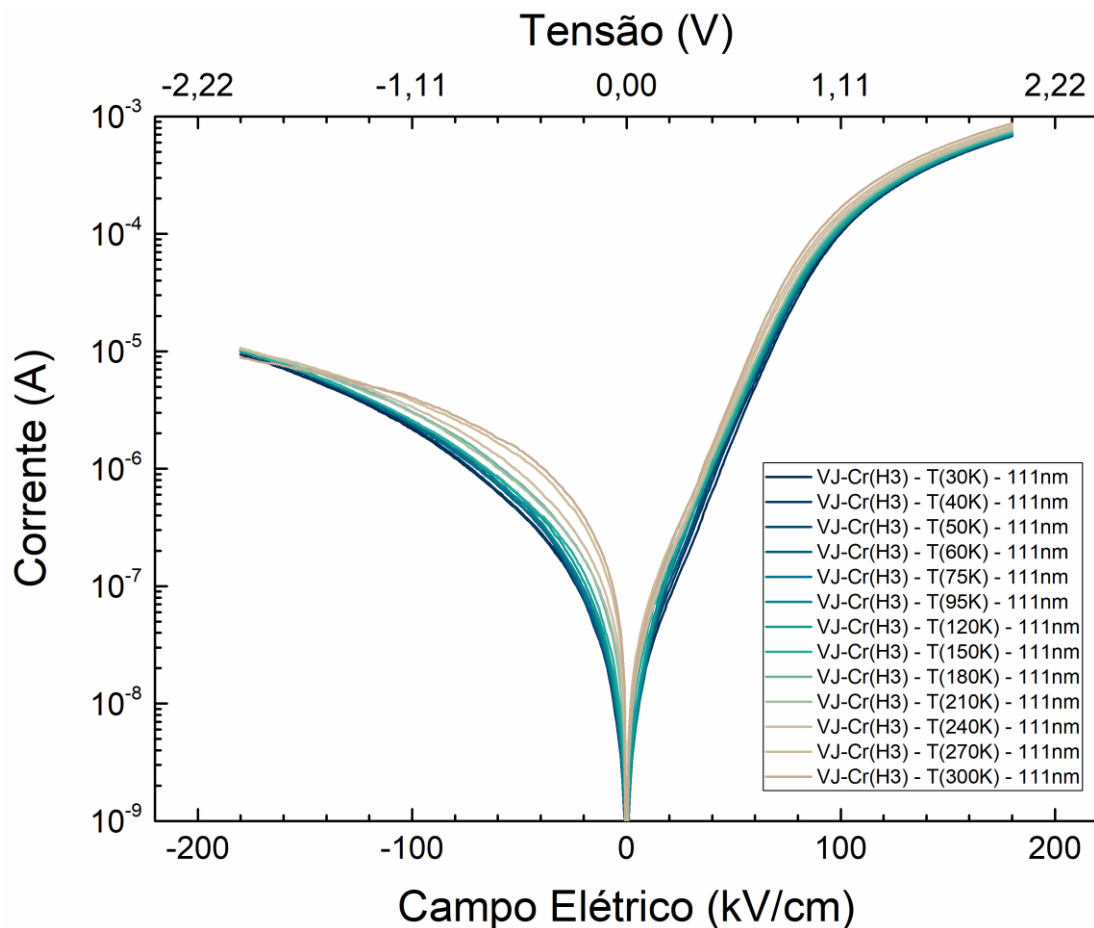


Figura 58: Variação da corrente pelo campo elétrico de junções Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au em função da temperatura (30 a 300 K).

Os mecanismos de transporte das junções Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au também foram avaliados. Diferentemente das outras junções, esta arquitetura demonstrou uma modificação

dos mecanismos em função da polaridade da tensão e da temperatura. Para campos elétricos negativos (Figura 59a), os portadores de carga são injetados pelo contato de Au e fluem para o eletrodo de Cr*. À temperatura de 30 K, o dispositivo exibiu a transição do regime ôhmico para o de corrente limitada pela carga espacial (SCLC) em campo elétrico de 9,9 kV/cm (0,11 V). A partir de 57,7 kV/cm (0,64 V), a potência variou para $m = 2,5$. Já a 300 K, a potência mudou de $m = 1,0$ para $m = 1,4$ a 8,1 kV/cm (0,09 V).

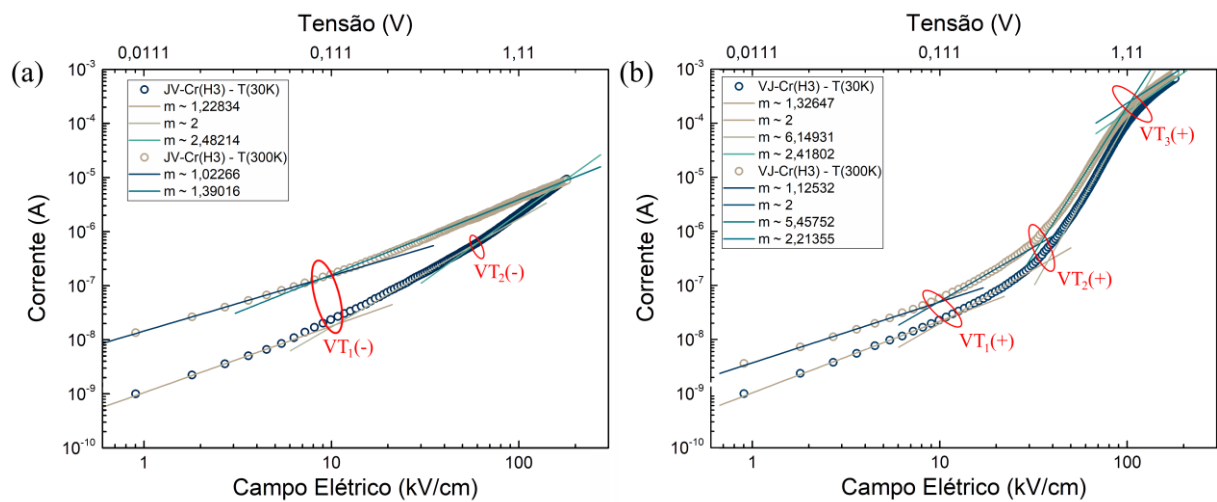


Figura 59: (a) Variação da corrente para campo elétricos (a) negativos e (b) positivos em junções Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au em função da temperatura (30 e 300 K). A representação se encontra em escala (log-log). As tensões de transição (V_T) delimitam intervalos de mecanismos de transporte diferentes.

Para valores de campo elétrico positivo (Figura 59b), a injeção de portadores de carga ocorre na interface Cr*/ZnO. A temperatura não alterou os mecanismos de transporte, mas sim os valores de campo elétrico nos quais as transições ocorrem. A transição do regime ôhmico para SCLC ocorre em 10,8 kV/cm (0,12 V) a 30 K e em 9,0 kV/cm (0,10 V) a 300 K. Para campos elétricos superiores a 36,0 kV/cm (0,40 V) a 30 K e 32,4 kV/cm (0,36 V) a 300 K, o formalismo SCLC não é mais aplicável. A relação $I \propto V^m$ passa a ter um valor de $m > 3$, o que é tipicamente atribuído ao regime de corrente limitada por preenchimento de armadilhas (TFLC). Assumindo que a densidade de estados armadilhados é uniforme e que as armadilhas seguem uma distribuição exponencial, a variação da corrente com a tensão é descrita pela equação de Mark-Helfrich, conforme a Equação 17 [21,22,68]:

$$I_{EDT} = \frac{A\mu N_C}{q^{m-2}} \left(\frac{2m-1}{m} \right)^m \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 (m-1)}{N_T m} \right)^{m-1} \frac{V^m}{t^{2m-1}} \quad (17)$$

N_T é a densidade de armadilhas e N_C a densidade de estados na banda de condução. Este regime foi observado nas junções $\text{Cr}^*/\text{ZnO}(111,0 \text{ nm})/\text{Au}$ até campos elétricos de $100,0 \text{ kV/cm}$ ($1,11 \text{ V}$) a 30 K e $105,4 \text{ kV/cm}$ ($1,17 \text{ V}$) a 300 K . Para essas tensões, todas as armadilhas foram preenchidas, permitindo o cálculo da densidade de armadilhas usando a Equação 13. Com o valor de N_T , foi possível calcular a densidade de estados na banda de condução (N_C) a partir da Equação 17. Os valores de n_0 , N_T e N_C foram calculados para todas as temperaturas avaliadas, e os resultados estão apresentados na Figura 60. Para campos elétricos superiores a esses valores, o transporte de carga retorna ao regime SCLC.

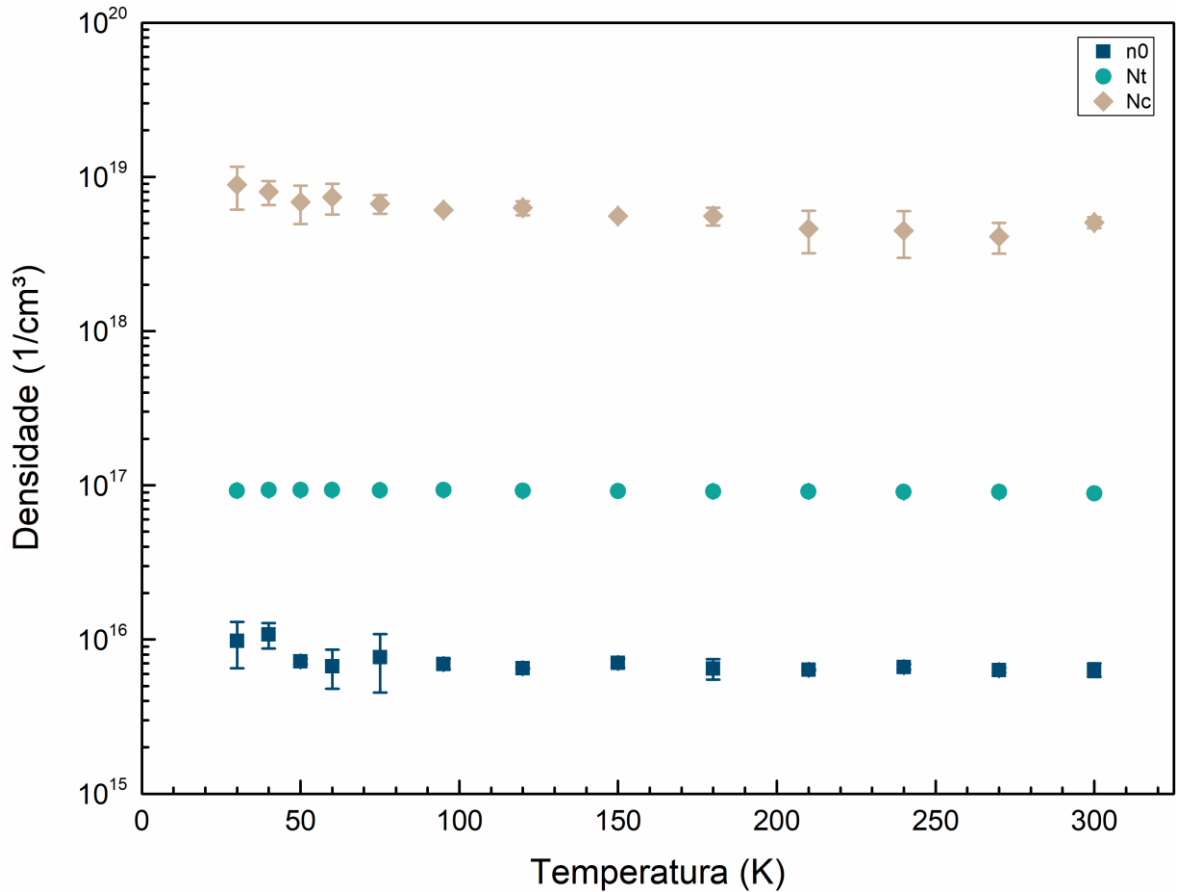


Figura 60: Variação da densidade de cargas livres (n_0), densidade de armadilhas (N_T) e densidade de estados na banda de condução (N_C) em função da temperatura da junção $\text{Cr}^*/\text{ZnO}(111,0 \text{ nm})/\text{Au}$.

A densidade de carga livre a 30 K foi de $(8,1 \pm 2,7) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, diminuindo para $(5,3 \pm 0,5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a 300 K . Essa variação, dentro do desvio padrão, é consistente com o

valor de $(1,3 \pm 0,3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ obtido na junção Au/ZnO(107,8 nm)/Au e com a literatura ($4,02 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) [69,70]. A densidade de armadilhas variou de $(9,2 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (30 K) para $(8,9 \pm 0,1) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (300 K). Esse valor está na mesma ordem de grandeza do relatado na literatura $(2,0 \pm 0,1) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, [68] mas difere da estimativa ($5,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) obtida pela tensão de *crossover* na junção Au/ZnO(107,8 nm)/Au. A densidade de estados na banda de condução variou de $(7,3 \pm 2,3) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (30 K) para $(4,2 \pm 0,4) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (300 K), valores que se aproximam dos reportados na literatura ($3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). [69-71]

De forma similar às outras junções, a relação entre a corrente e a temperatura foi avaliada. Os gráficos de Arrhenius para tensões positivas e negativas são apresentados nas Figuras 61a,b. A junção Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au demonstrou uma variação da corrente para temperaturas acima de 210 K. Observou-se que a energia de ativação é inversamente proporcional à intensidade do campo elétrico, com valores de 20 meV para um campo de 45,0 kV/cm e 48 meV para um campo de -45,0 kV/cm.

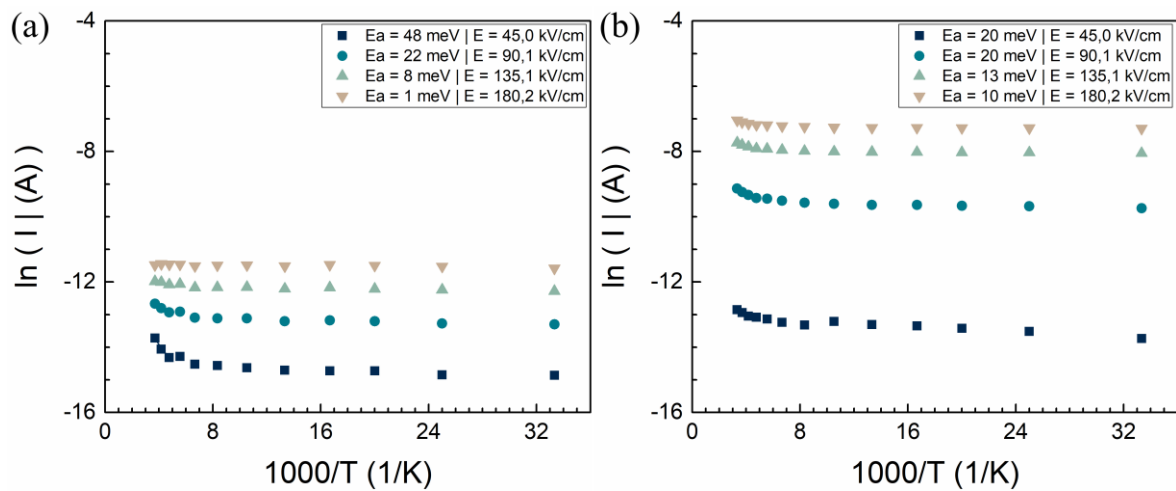


Figura 61: Representação de Arrhenius para tensões (a) negativas e (b) positivas de junções Cr*/ZnO(111,0 nm)/Au. No canto superior direito se encontra os valores calculados de energia de ativação.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Estruturas à base de zinco podem apresentar propriedades distintas em função dos átomos ou moléculas coordenadas. Enquanto o ZnO possui uma estrutura mais densa e comporta-se como um semicondutor, devido à sua distribuição eletrônica, o ZIF-8 é tipicamente um isolante.

A análise de interface, obtida pela combinação de AFM e KPFM, demonstrou ser eficaz para compreender a influência dos eletrodos no desempenho de filmes finos com propriedades diversas, como ZIF-8 e ZnO. A utilização de monocamadas auto-organizadas sobre eletrodos, uma prática comum para o crescimento ou integração de MOFs em dispositivos, pode gerar um comportamento isolante, dificultando a injeção de portadores de carga no filme. A interface Au/SAM/ZIF-8 apresentou uma diferença de potencial de superfície de 0,44 eV, significativamente maior que a observada na interface Au/ZIF-8 (0,12 eV). Ainda sobre a interface M/ZIF-8 (M = Au, Cr, Ti), apenas o eletrodo de Au demonstrou um contato ôhmico. Na interface M/ZnO, a variação do potencial em função da espessura revelou que as bandas de valência e condução se encurvam para cima em direção à interface, indicando a formação de um contato Schottky. A estabilização do potencial do filme de ZnO ocorreu a 20 nm sobre o eletrodo de Au, enquanto para as interfaces com Cr* e Ti* são necessárias espessuras superiores a 30 nm.

A integração dos filmes de ZIF-8 na arquitetura de nanomembrana auto-enrolada foi bem sucedida, mantendo uma rugosidade inferior a 3 nm mesmo após o processo de litografia. Os dispositivos não apresentaram condução em atmosfera de N₂, mas a presença de moléculas polares (água, etanol e isopropanol) nos poros induziu um aumento da corrente. O sistema foi modelado de forma mais precisa por um circuito equivalente quando incluiu um elemento de fase constante. Embora tentativas de oxidação dos átomos de Zn na estrutura do ZIF-8 para induzir a conversão em ZnO tenham gerado um aumento significativo da corrente, os métodos empregados não se mostraram reproduzíveis.

As junções Au/ZnO/Au exibiram comportamentos distintos em função da espessura do filme de ZnO e do campo elétrico. Filmes de 25,8 nm apresentaram exclusivamente transporte ôhmico, com a corrente aumentando à medida que a temperatura diminuía. Nesta espessura, a distância máxima da interface é de 12,9 nm, indicando que o filme se encontra em regime de depleção, conforme a análise por KPFM. Por outro lado, filmes de 107,8 nm mostraram um regime ôhmico para campos elétricos inferiores a 34,7 kV/cm (a 300 K), com o transporte

passando a ser dominado pelo regime de corrente limitada pela carga espacial (SCLC) em campos elétricos mais elevados. A substituição do eletrodo inferior por um filme de Cr^* introduziu um efeito retificador e o regime de corrente limitada por preenchimento de armadilhas (TFLC), observado para campos elétricos entre 34,8 kV/cm e 111,1 kV/cm. Para campos elétricos superiores a este intervalo, o sistema retornou ao regime SCLC.

Em síntese, a compreensão dos mecanismos de transporte em função da espessura e a avaliação do papel dos eletrodos no comportamento das bandas de energia são cruciais para a escolha ideal da espessura do filme e para o design de contatos mais eficientes em dispositivos eletrônicos.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Oehzelt, K. Akaike, N. Koch, and G. Heimel, “Energy-level alignment at organic heterointerfaces,” *Sci. Adv.*, vol. 1, no. 10, p. e1501127, Nov. 2015, doi: 10.1126/sciadv.1501127.
- [2] C. V. S. Batista, L. Mercés, C. A. R. Costa, D. H. S. de Camargo, and C. C. B. Bufon, “High-Performance Ultrathin Molecular Rectifying Diodes Based on Organic/Inorganic Interface Engineering,” *Advanced Functional Materials*, vol. 32, no. 6, p. 2108478, 2022.
- [3] C. Maragliano, S. Lilliu, M. S. Dahlem, M. Chiesa, T. Souier, and M. Stefancich, “Quantifying charge carrier concentration in ZnO thin films by Scanning Kelvin Probe Microscopy,” *Sci Rep*, vol. 4, no. 1, p. 4203, May 2015, doi: 10.1038/srep04203.
- [4] E. J. Spadafora, R. Demadrille, B. Ratier, and B. Grévin, “Imaging the Carrier Photogeneration in Nanoscale Phase Segregated Organic Heterojunctions by Kelvin Probe Force Microscopy,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 3337–3342, Sep. 2010, doi: 10.1021/nl101001d.
- [5] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks,” *Science*, vol. 341, no. 6149, p. 1230444, Aug. 2013, doi: 10.1126/science.1230444.
- [6] L. D. Trino *et al.*, “ZIF-8 Metal–Organic Framework Electrochemical Biosensor for the Detection of Protein–Protein Interaction,” *Chem. Mater.*, vol. 33, no. 4, pp. 1293–1306, Feb. 2021, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c04201.
- [7] T. A. Goetjen *et al.*, “Metal–organic framework (MOF) materials as polymerization catalysts: a review and recent advances,” *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 72, pp. 10409–10418, 2020, doi: 10.1039/D0CC03790G.
- [8] M. Ali, E. Pervaiz, T. Noor, O. Rabi, R. Zahra, and M. Yang, “Recent advancements in MOF-based catalysts for applications in electrochemical and photoelectrochemical water splitting: A review,” *International Journal of Energy Research*, vol. 45, no. 2, pp. 1190–1226, 2021.
- [9] B. Wang, Y. Luo, B. Liu, and G. Duan, “Field-Effect Transistor Based on an in Situ Grown Metal–Organic Framework Film as a Liquid-Gated Sensing Device,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 11, no. 39, pp. 35935–35940, 2019.

- [10] L. G. S. Albano *et al.*, “Ambipolar Resistive Switching in an Ultrathin Surface-Supported Metal–Organic Framework Vertical Heterojunction,” *Nano Lett.*, vol. 20, no. 2, pp. 1080–1088, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b04355.
- [11] D. Behera, P. Priyadarshini, and K. Parida, “ZIF-8 metal–organic frameworks and their hybrid materials: emerging photocatalysts for energy and environmental applications,” *Dalton Trans.*, vol. 54, no. 7, pp. 2681–2708, 2025, doi: 10.1039/D4DT02662D.
- [12] A. Paul, I. K. Banga, S. Muthukumar, and S. Prasad, “Engineering the ZIF-8 Pore for Electrochemical Sensor Applications—A Mini Review,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 31, pp. 26993–27003, Aug. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c00737.
- [13] M. Bergaoui, M. Khalfaoui, A. Awadallah-F, and S. Al-Muhtaseb, “A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for separating CO₂ and isomers of C₃- and C₄- hydrocarbons,” *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 96, p. 104289, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jngse.2021.104289.
- [14] S. Gadipelli and Z. X. Guo, “Tuning of ZIF-derived carbon with high activity, nitrogen functionality, and yield—a case for superior CO₂ capture,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 12, pp. 2123–2132, 2015.
- [15] R. M. da Silva *et al.*, “Surface-Supported Metal-Organic Framework as Low-Dielectric-Constant Thin Films for Novel Hybrid Electronics,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 8, no. 9, p. 2200175, 2022.
- [16] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [17] S. M. Sze, Y. Li, and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2021.
- [18] W. D. Callister Jr and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. John wiley & sons, 2020.
- [19] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Física do estado sólido*. Cengage Learning, 2011.
- [20] F.-C. Chiu, “A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, pp. 1–18, 2014, doi: 10.1155/2014/578168.
- [21] J. A. Röhr, D. Moia, S. A. Haque, T. Kirchartz, and J. Nelson, “Exploring the validity and limitations of the Mott–Gurney law for charge-carrier mobility determination of semiconducting thin-films,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, no. 10, p. 105901, 2018.

- [22] P. Mark and W. Helfrich, "Space-charge-limited currents in organic crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 1, pp. 205–215, 1962.
- [23] J. Dacuña and A. Salleo, "Modeling space-charge-limited currents in organic semiconductors: Extracting trap density and mobility," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 84, no. 19, p. 195209, 2011.
- [24] R. T. Tung, "Recent advances in Schottky barrier concepts," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 35, no. 1–3, pp. 1–138, 2001.
- [25] S. Braun, W. R. Salaneck, and M. Fahlman, "Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 14–15, pp. 1450–1472, Apr. 2009, doi: 10.1002/adma.200802893.
- [26] M. Grundmann, *The physics of semiconductors: an introduction including devices and nanophysics*. Springer, 2006.
- [27] O. M. Yaghi and H. Li, "Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 41, pp. 10401–10402, 1995.
- [28] Y. A. Mezenov, A. A. Krasilin, V. P. Dzyuba, A. Nominé, and V. A. Milichko, "Metal–organic frameworks in modern physics: Highlights and perspectives," *Advanced Science*, vol. 6, no. 17, p. 1900506, 2019.
- [29] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework," *nature*, vol. 402, no. 6759, pp. 276–279, 1999.
- [30] E. P. Valadez Sánchez, H. Gliemann, K. Haas-Santo, C. Wöll, and R. Dittmeyer, "ZIF-8 SURMOF Membranes Synthesized by Au-Assisted Liquid Phase Epitaxy for Application in Gas Separation," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 88, no. 11, pp. 1798–1805, Nov. 2016, doi: 10.1002/cite.201600061.
- [31] L. Rani, J. Kaushal, A. L. Srivastav, and P. Mahajan, "A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals from aqueous solutions," *Environ Sci Pollut Res*, vol. 27, no. 36, pp. 44771–44796, Dec. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-10738-8.
- [32] M. Tian *et al.*, "Ultrathin MOF nanosheet assembled highly oriented microporous membrane as an interlayer for lithium-sulfur batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 21, pp. 14–21, 2019.

- [33] S. Ahmad, J. Liu, W. Ji, and L. Sun, "Metal–organic framework thin film-based dye sensitized solar cells with enhanced photocurrent," *Materials*, vol. 11, no. 10, p. 1868, 2018.
- [34] P. Z. Moghadam *et al.*, "Structure-mechanical stability relations of metal-organic frameworks via machine learning," *Matter*, vol. 1, no. 1, pp. 219–234, 2019.
- [35] S. Yuan *et al.*, "Stable metal–organic frameworks: design, synthesis, and applications," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 37, p. 1704303, 2018.
- [36] R. Grau-Crespo *et al.*, "Modelling a linker mix-and-match approach for controlling the optical excitation gaps and band alignment of zeolitic imidazolate frameworks," *Angewandte Chemie*, vol. 128, no. 52, pp. 16246–16250, 2016.
- [37] H. T. Kwon, H.-K. Jeong, A. S. Lee, H. S. An, and J. S. Lee, "Heteroepitaxially grown zeolitic imidazolate framework membranes with unprecedented propylene/propane separation performances," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 38, pp. 12304–12311, 2015.
- [38] S. Feng, X. Zhang, D. Shi, and Z. Wang, "Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for drug delivery: A critical review," *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 15, pp. 221–237, 2021.
- [39] Y. Zhang, Y. Jia, M. Li, and L. Hou, "Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, p. 9597, 2018.
- [40] H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons, 2008.
- [41] M. A. Borysiewicz, "ZnO as a Functional Material, a Review," *Crystals*, vol. 9, no. 10, p. 505, Sep. 2019, doi: 10.3390/cryst9100505.
- [42] L. Zhu and W. Zeng, "Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 267, pp. 242–261, 2017.
- [43] S. K. Arya, S. Saha, J. E. Ramirez-Vick, V. Gupta, S. Bhansali, and S. P. Singh, "Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications," *Analytica chimica acta*, vol. 737, pp. 1–21, 2012.
- [44] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 536–551, 2018.
- [45] W. Gao and Z. Li, "ZnO thin films produced by magnetron sputtering," *Ceramics International*, vol. 30, no. 7, pp. 1155–1159, 2004.

- [46] B. Sanches de Lima *et al.*, “Experimental and theoretical insights into the structural disorder and gas sensing properties of ZnO,” *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 1447–1457, 2021.
- [47] S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. Jafelicci Jr, and M. R. Davolos, “Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide,” *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, no. 7, pp. 749–754, 2001.
- [48] C. Hu *et al.*, “The effect of oxygen vacancy on switching mechanism of ZnO resistive switching memory,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 7, p. 073501, Feb. 2017, doi: 10.1063/1.4976512.
- [49] C. C. Bof Bufon *et al.*, “Determination of the Charge Transport Mechanisms in Ultrathin Copper Phthalocyanine Vertical Heterojunctions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 14, pp. 7272–7279, Apr. 2014, doi: 10.1021/jp409617r.
- [50] R. M. L. Silva, L. Mercês, and C. C. B. Bufon, “Temperature-Independent Polarization of Ultrathin Phthalocyanine-Based Hybrid Organic/Inorganic Heterojunctions,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.0c02067, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c02067.
- [51] C. Sergi Lopes, L. Mercês, R. F. de Oliveira, D. H. S. de Camargo, and C. C. Bof Bufon, “Rectification ratio and direction controlled by temperature in copper phthalocyanine ensemble molecular diodes,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 18, pp. 10001–10009, 2020, doi: 10.1039/C9NR10601D.
- [52] A. Nawaz, L. Mercês, D. M. de Andrade, D. H. S. de Camargo, and C. C. Bof Bufon, “Edge-driven nanomembrane-based vertical organic transistors showing a multi-sensing capability,” *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, p. 841, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14661-x.
- [53] K. Torikai, R. Furlan de Oliveira, D. H. Starnini de Camargo, and C. C. Bof Bufon, “Low-Voltage, Flexible, and Self-Encapsulated Ultracompact Organic Thin-Film Transistors Based on Nanomembranes,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 9, pp. 5552–5561, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b01958.
- [54] Z. Öztürk, M. Filez, and B. M. Weckhuysen, “Decoding nucleation and growth of zeolitic imidazolate framework thin films with atomic force microscopy and vibrational spectroscopy,” *Chemistry–A European Journal*, vol. 23, no. 45, pp. 10915–10924, 2017.
- [55] Fingolo, Ana Cláudia and C. C. B. Bufon, “Dispositivos funcionais de ZIF-8 e ZnO derivado de ZIF-8,” Dissertação, Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2022. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/11449/217547>

- [56] S. D. Techane, L. J. Gamble, and D. G. Castner, "Multitechnique characterization of self-assembled carboxylic acid-terminated alkanethiol monolayers on nanoparticle and flat gold surfaces," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 19, pp. 9432–9441, 2011.
- [57] A. R. Alharbi, T. Roman, A. S. Alotabi, I. Koper, and G. G. Andersson, "Probing the structure and orientation of carboxylic acid-terminated self-assembled monolayers," *Langmuir*, vol. 40, no. 36, pp. 18925–18941, 2024.
- [58] K. T. Butler, C. H. Hendon, and A. Walsh, "Designing porous electronic thin-film devices: band offsets and heteroepitaxy," *Faraday discussions*, vol. 201, pp. 207–219, 2017.
- [59] M. T. Greiner, L. Chai, M. G. Helander, W.-M. Tang, and Z.-H. Lu, "Transition Metal Oxide Work Functions: The Influence of Cation Oxidation State and Oxygen Vacancies," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 21, pp. 4557–4568, Nov. 2012, doi: 10.1002/adfm.201200615.
- [60] R. Ahmed *et al.*, "Phonon confinement in TiO₂ sandwiched MOF particles for high temperature dielectric energy storage," *Chemical Engineering Journal*, vol. 502, p. 158076, 2024.
- [61] J. Chen *et al.*, "Engineering the dielectric constants of polymers: from molecular to mesoscopic scales," *Advanced Materials*, vol. 36, no. 52, p. 2308670, 2024.
- [62] B. Cetin and D. Li, "Effect of Joule heating on electrokinetic transport," *Electrophoresis*, vol. 29, no. 5, pp. 994–1005, 2008.
- [63] R. F. De Oliveira, L. Mercês, F. Marques, E. Teixeira-Neto, D. H. S. De Camargo, and C. C. B. Bufon, "Single-electron charging effects in hybrid organic/inorganic nanomembrane-based junctions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 23, pp. 12131–12139, 2018.
- [64] Y. Liu *et al.*, "Alcohol-Mediated Resistance-Switching Behavior in Metal–Organic Framework-Based Electronic Devices," *Angew Chem Int Ed*, vol. 55, no. 31, pp. 8884–8888, Jul. 2016, doi: 10.1002/anie.201602499.
- [65] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, Aug. 2005, doi: 10.1063/1.1992666.
- [66] Z. Remeš, Z. Hubička, and P. Hubík, "Optical and Transport Properties of ZnO Thin Films Prepared by Reactive Pulsed Mid-Frequency Sputtering Combined with RF ECWR Plasma," *Nanomaterials*, vol. 15, no. 8, p. 590, 2025.

- [67] A. Dey *et al.*, “Investigation of charge transport properties in less defective nanostructured ZnO based Schottky diode,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 46, pp. 36560–36567, 2015, doi: 10.1039/C4RA16828C.
- [68] D. H. Vieira, G. L. Nogueira, L. Mercês, C. C. B. Bufon, and N. Alves, “Electrolyte-Gated Vertical Transistor Charge Transport Enables Photo-Switching,” *Adv Elect Materials*, vol. 10, no. 6, p. 2300562, Jun. 2024, doi: 10.1002/aelm.202300562.
- [69] S. Sharma, B. C. Bayer, V. Skakalova, G. Singh, and C. Periasamy, “Structural, Electrical, and UV Detection Properties of ZnO/Si Heterojunction Diodes,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 63, no. 5, pp. 1949–1956, May 2016, doi: 10.1109/TED.2016.2540721.
- [70] R. N. Gayen and S. R. Bhattacharyya, “Electrical characteristics and rectification performance of wet chemically synthesized vertically aligned n-ZnO nanowire/p-Si heterojunction,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, no. 11, p. 115102, Mar. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/11/115102.
- [71] S. M. Faraz, W. Shah, N. U. H. Alvi, O. Nur, and Q. U. Wahab, “Electrical Characterization of Si/ZnO Nanorod PN Heterojunction Diode,” *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2020, pp. 1–9, Apr. 2020, doi: 10.1155/2020/6410573.