

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Unesp

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – Posmat

Ricardo Magno Lopes da Silva

**Capacitores híbridos ultracompactos para análise da magnetocapacitância em filmes
finos de semicondutor orgânico**

**Sorocaba – SP
2018**

Ricardo Magno Lopes da Silva

**Capacitores híbridos ultracompactos para análise da magnetocapacitância em filmes
finos de semicondutor orgânico**

**Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de mestre em Ciência dos
Materiais pelo programa de Pós-graduação em
Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” (Unesp).**

Orientador: Dr. Carlos Cesar Bof Bufon.

**Sorocaba – SP
2018**

Silva, Ricardo Magno Lopes.

Capacitores híbridos ultracompactos para análise da magnetocapacitância em filmes finos de semicondutor orgânico / Ricardo Magno Lopes da Silva, 2018
94 f. : il.

Orientador: Carlos Cesar Bof Bufon

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018

1. Nanomembranas. 2. Roll-up. 3. Eletrônica orgânica. 4. Materiais híbridos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RICARDO MAGNO LOPES DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU

Aos 04 dias do mês de dezembro do ano de 2018, às 13:00 horas no(a) Auditório - UNESP/Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON - Orientador(a) do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS do(a) IGCE / UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RICARDO MAGNO LOPES DA SILVA, intitulada 'Capacitores híbridos ultracompostos para análise de magneto-capacitância em filmes finos de semicondutores orgânicos'. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON


Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS


Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

Agradecimentos

Aos meus pais, Ricardo e Maristela, e à minha irmã, Marcelly, pelo apoio e incentivo em todo o período de estudo necessário para elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Cesar Bof Bufon, pela oportunidade de desenvolver meu estudo e pesquisa em sua equipe, e pela orientação fornecida em todo o desenvolvimento deste projeto.

Aos professores doutores: Nilson da Cruz, Elidiane Rangel, José Bortoleto, Júlio Sambrano e Mateus Ferrer, pelos ensinamentos nesse período de mestrado.

Aos integrantes do Grupo de Dispositivos e Sistemas Funcionais (DSF), colegas de trabalho que sempre estiveram dispostos a discutir questões e dúvidas sobre meu projeto, agregando conhecimento diretamente ao conteúdo dessa dissertação.

À minha namorada, Luciana Rezende, pelo apoio moral e correções nos textos redigidos durante minha pesquisa.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) / Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pela infraestrutura disponibilizada.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida: o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

A técnica de autoenrolamento de nanomembrana foi utilizada neste trabalho para a fabricação de capacitores ultracompactos (UCCap), permitindo a caracterização de filmes finos de materiais orgânicos e híbridos. O método é conhecido como *roll-up*, e consiste na formação de uma nanomembrana tensionada, elaborada a fim de produzir estruturas autosustentadas, que promovem o enrolamento do sistema ao serem libertadas de um substrato, determinando uma arquitetura em 3D. Neste trabalho, a tecnologia de nanomembranas foi utilizada com o objetivo de determinar as propriedades elétricas e dielétricas, sob diferentes temperaturas, de camadas de moléculas semicondutoras (CoPc, CuPc e F₁₆CuPc) e de camadas de estruturas híbridas metal-orgânicas (HKUST-1). A caracterização desses materiais em nanoescala foi possível por meio de sua incorporação em UCCap. Os dispositivos foram caracterizados por medidas de espectroscopia de impedância e corrente elétrica. Em filmes finos das ftalocianinas (= 5 nm) na temperatura ambiente (≈ 296 K), foram encontrados valores de $2,1 \pm 0,5$ para a constante dielétrica da CoPc (k_{CoPc}), $3,1 \pm 0,6$ para a CuPc (k_{CuPc}) e $1,2 \pm 0,6$ para F₁₆CuPc (k_{F16CuPc}). As propriedades elétricas / dielétricas dos filmes das ftalocianinas foram analisadas sob diferentes temperaturas e filmes de CoPc foram explorados na presença de campos magnéticos aplicados com valores de magnitude entre - 500 e + 500 mT. As camadas de HKUST-1 incorporadas ao UCCap possibilitaram a determinação do valor de $3,2 \pm 1,6$ para sua constante dielétrica ($k_{\text{HKUST-1}}$) à ≈ 296 K. Os valores encontrados para os materiais estudados como camada dielétrica em capacitor no estado-sólido são condizentes com valores encontrados na literatura, determinados nas mesmas condições de temperatura a partir de outros métodos de caracterização. O alto valor de incerteza do cálculo se deve ao pequeno espaço amostral utilizado até então. Foi constatado que a estratégia relatada consiste em uma metodologia adequada para determinação de algumas propriedades de filmes finos orgânicos e híbridos, com potencial para aplicação no estudo de outros materiais em escalas nanométricas.

Palavras-chave: Nanomembranas. Filmes finos. Eletrônica orgânica. *Roll-up*. Materiais híbridos.

ABSTRACT

The rolled-up nanomembrane-based technique was used in this work to the manufacture of ultracompact capacitors (UCCap), allowing the characterization of thin films of organic and hybrid materials. The method, known as *roll-up*, consists in the formation of a strained nanomembrane, elaborated in order to produce self-supported structures that promote the winding of the system when released from a substrate, determining a 3D architecture. In this work, the nanomembrane technology was used to determine the electrical and dielectric properties, for different conditions of temperatures, in layers of semiconductor molecules (CoPc, CuPc and F₁₆CuPc) and layers of hybrid metal-organic structures (HKUST-1). The characterization of these materials at nanoscale was possible by their incorporation into UCCap. Current-voltage and impedance spectroscopy measurements were used to characterize the devices. For thin films of the phthalocyanines (= 5 nm) at room temperature (≈ 296 K), values of $2,1 \pm 0,5$ were found for CoPc dielectric constant (k_{CoPc}), $3,1 \pm 0,6$ for CuPc (k_{CoPc}) and $1,2 \pm 0,6$ for F₁₆CuPc (k_{F16CoPc}). The electrical / dielectric properties of the phthalocyanine films were analyzed under different temperatures and CoPc films were screened in the presence of applied magnetic fields with magnitude values between - 500 and + 500 mT. The HKUST-1 layers incorporated into the UCCap allowed the determination of a value of $3,2 \pm 1,6$ for its dielectric constant ($k_{\text{HKUST-1}}$) at ≈ 296 K. The values found for the materials studied as dielectric layer of a solid-state capacitor are consistent with values found in literature, determined in the same temperature conditions yet by other characterization methods. The high uncertainty value of the calculation is due to the small number of samples explored until then. It was verified that the reported strategy consists an adequate methodology for determination of some properties of organic and hybrid thin films, with potential for application in the study of other materials in nanometric scales

Keywords: Nanomembranes. Thin films. Organic electronic. *Roll-up*. Hybrid materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da estrutura molecular da ftalocianina de cobalto.	16
Figura 2: Ilustração das interações da interface molecular sobre superfície de metal de transição, representando duas camadas da molécula orgânica. A primeira camada apresenta adsorção química à superfície, formando fortes ligações com o substrato. Para a segunda camada, prevalece a adsorção física sobre a superfície, caracterizada por forças de van der Waals (fracas).	17
Figura 3: Ilustração de como o MOF pode ser ancorado sobre a SAM. O íon metálico do SURMOF se liga fortemente à extremidade funcionalizada da SAM, gerando o ordenamento da estrutura crescida posteriormente.	19
Figura 4: Ilustração da estrutura do HKUST-1. a) Célula unitária do material, com íons metálicos no núcleo e quatro ligantes orgânicos compondo a estrutura do HKUST-1; b) Ênfase na periodicidade do material, com os átomos de cobre em cor bege nos vértices dos ligantes orgânicos.	20
Figura 5: Autoenrolamento de uma bicamada tensionada ao ser libertada da camada de sacrifício.	22
Figura 6: Esboço de um capacitor baseado em nanomembrana tensionada na disposição de, respectivamente após o substrato, eletrodo metálico/óxido dielétrico/eletrodo metálico/óxido dielétrico a) antes do enrolamento (2D), b) após uma volta e c) após N voltas e completamente enrolado (3D).	23
Figura 7: Disposição final do UCCap híbrido. a) Ilustração da estrutura de capacitor com filme orgânico (ftalocianina) ou híbrido (HKUST-1) compondo a camada dielétrica do sistema; b) modelo de circuito com contribuição discriminada de cada componente na capacitância total do sistema, onde C_1 representa a contribuição referente a primeira camada de óxido dielétrico e C_2 a capacitância equivalente às contribuições da segunda camada de óxido com a camada molecular/híbrida.	25
Figura 8: Disposição final do UCCap inorgânico. a) Ilustração da estrutura do capacitor inorgânico, composto por duas camadas de óxido dielétrico com mesmo valor de espessura. A disposição do eletrodo inferior após o enrolamento é representada em tracejado. b) Modelo de circuito com contribuição discriminada de cada camada dielétrica na capacitância total do sistema, onde $C_{\text{óxido plan}}$ representa a contribuição referente a primeira camada de óxido dielétrico e $C_{\text{óxido enr}}$ a contribuição referente a segunda camada de óxido após o enrolamento	

do dispositivo, aproximada pelo valor da capacitância calculada no capacitor em configuração planar (C_{2D}).	26
Figura 9: Alternativa de circuito equivalente utilizado para medidas de espectroscopia de impedância em sistema de capacitor real.	29
Figura 10: <i>Plots</i> dos valores de a) permissividade e perda dielétrica em função da frequência e b) da $\tan\delta$, também denominado <i>plot</i> de Cole-Cole.....	30
Figura 11: Plot da constante dielétrica complexa com $(1-\nu) = 0,8$ e $\beta = 0,3$ à partir das Equações (15) e (18).	32
Figura 12: Ilustração do processo de espalhamento do fotoresiste por <i>spin-coating</i> . a) Aplicação do fotoresiste sobre a amostra fixada no <i>spinner</i> ; b) rotação do substrato; c) espalhamento do material, com formação de filme; d) filme homogêneo de fotoresiste formado sobre a amostra.....	35
Figura 13: Representação da exposição do fotoresiste à radiação UV. a) Ilustração da amostra recoberta com material fotoresiste posicionada sob a máscara litográfica; b) exposição da amostra, protegida com máscara, à radiação UV; c) exemplo de máscaras litográficas com padrão em cromo.....	36
Figura 14: Possíveis perfis de fotoresiste obtidos no processo de litografia.	37
Figura 15: Etapas de fotolitografia seguida de deposição de camada metálica. a) Deposição de fotoresiste na superfície da amostra; b) exposição a UV com proteção de máscara litográfica; c) região da resina sensibilizada na exposição; d) perfil formado após a revelação, no caso de litografia direta; e) perfil formado após a revelação no caso de litografia de imagem reversa; deposição de camada metálica em substrato com padrão de fotoresiste após litografia f) direta e g) de imagem reversa; lift-off da região do filme depositado sobre fotoresiste em h) litografia direta e i) litografia de imagem reversa.	38
Figura 16: Esquema do princípio de funcionamento de um <i>e-beam</i>	39
Figura 17: Ilustração de reator (ALD).	40
Figura 18: Representação do processo de deposição de Al_2O_3 por ALD. a) Pulso de TMA; b) fluxo do gás de arraste (argônio) para purga da câmara; c) pulso de H_2O ; d) fluxo do gás de arraste para nova purga da câmara.	42
Figura 19: Ilustração do processo de deposição LbL realizado neste trabalho, para crescimento do filme de HKUST-1.....	43
Figura 20: Representação do esquema de funcionamento de um AFM.	46

Figura 21: Demonstração da resolução de imagem por microscopia confocal a laser. a) Imagem de UCCap com filme de CoPc, em aumento de 50x. Detalhe para ranhuras nos <i>pads</i> de contato, produzidas pelas pontas para contato elétrico na <i>probe station</i> no processo de caracterização elétrica do dispositivo; b) recurso disponibilizado pelo software do equipamento (VK-Analyser) de imagem em 3D, proveniente da mesma imagem do dispositivo.....	46
Figura 22: Imagens por AFM do Al ₂ O ₃ depositado por ALD. a) <i>Step</i> de $39,4 \pm 1,9$ nm do óxido depositado em 250 ciclos da receita escolhida; b) medida da rugosidade do óxido depositado em 250 ciclos da receita.	50
Figura 23: Representação da nanomembrana tensionada sobre camada de sacrifício, em solução para o processo de <i>roll-up</i>	55
Figura 24: Passo-a-passo do processo de fabricação do h-Cap. a) Padrão de deposição do germânio (Ge), que será oxidado para formar GeOx; b) deposição da camada tensionada (1ª placa do capacitor), seguida do crescimento do óxido dielétrico; c) deposição da 2ª placa do capacitor, seguida do crescimento do óxido dielétrico; d) deposição dos terminais (<i>pads</i>) de contato; e) abertura do <i>trench</i> por corrosão seletiva, para contato da solução para enrolamento com a camada de sacrifício; f) deposição do filme a ser estudado; g) autoenrolamento do capacitor; h) dispositivo h-Cap formado.	56
Figura 25: Microscopia óptica de região da amostra contendo dispositivos em configuração planar e tubular.....	58
Figura 26: Ilustração da qualidade dos UCCap atingida no processo de enrolamento. a) Imagem por microscopia óptica, com aumento de 10x, de um grupo de capacitores autoenrolados apresentando boa compactação e número de voltas dos tubos; b) imagem por microscopia confocal, com aumento de 50 vezes, de um UCCap com morfologia do tubo em evidência.	59
Figura 27: Caracterização do filme de HKUST-1 por AFM. a) Imagem de <i>trench</i> em filme de 40 ciclos de crescimento; b) determinação do <i>step</i> formado, com tratamento da imagem no software <i>Gwyddion</i>	61
Figura 28: Comparação entre os valores médios obtidos na espectroscopia de impedância dos p-Cap e r-Cap. a) Comparação entre os valores de capacitância; b) respectivos ângulos de fase das duas configurações de capacitores apresentadas, demonstrando uma característica de acúmulo de carga dos sistemas medidos, principalmente no valor de frequência escolhido para os cálculos. Cada ponto de cada uma das curvas equivale à média aritmética entre os valores medidos de 5 dispositivos, e seus respectivos desvios padrão.....	65

Figura 29: Espectroscopia de impedância dos dispositivos p-Cap, r-Cap e h-Cap com CoPc.	
a) Comparação dos valores médios de impedância para dispositivos nas três configurações, com indicação em linha tracejada da faixa de frequência escolhida para extração das capacitâncias utilizadas nos cálculos; b) ângulos de fase medidos para as três categorias de dispositivos...	66
Figura 30: Espectroscopia de impedância das amostras na presença de MF aplicado.	
a) Superposição das capacitâncias dos p-Cap e h-Cap submetidos a campos H variando entre 0,000 a 0,500 T; b) superposição dos ângulos de fase dos p-Cap e h-Cap submetidos a campos H variando entre 0,000 a 0,500 T; c) microscopia óptica dos h-Cap com representação da direção do campo aplicado; d) ilustração do h-Cap com modelo de circuito do sistema formado, com representação da direção do campo H aplicado.....	67
Figura 31: Corrente para diferentes dispositivos h-Cap em função do tempo, com bias de 1V, quando submetidos a um campo H = 0.500T. Os dispositivos contêm a camada molecular e eletrodo inferior de níquel. a) Corrente no tempo em h-Cap a temperatura de 25K, submetido a 3 ciclos de H ; b) corrente no tempo em h-Cap a temperatura de 296K, submetido a 4 ciclos de H ; c) corrente no tempo em h-Cap diferente, a temperatura de 296K, submetido a 3 ciclos de H ; d) corrente no tempo em h-Cap a temperatura de 296K, submetido a um <i>step</i> de H	68
Figura 32: Comportamento da corrente em função da tensão no UCCap com MF aplicado.	
a) Corrente vs tensão no h-Cap para diferentes intensidades de MF na temperatura ambiente (296 K); b) corrente vs tensão no h-Cap para diferentes intensidades de MF na temperatura de 6K.....	70
Figura 33: Corrente de fuga em função do tempo, com <i>bias</i> aplicado de 0,05 V, quando submetidos a ciclos de MF externo com intensidade entre 0,000 T e 0,500 T, para a) dispositivo r-Cap 1 a temperatura de 6 K e b) 296 K; c) dispositivo r-Cap 2 a temperatura de 6 K e d) 296 K; e) dispositivo h-Cap 1 com eletrodo de ouro (não ferromagnético) a temperatura de 6 K e f) 296 K; g) dispositivo h-Cap 2 com eletrodo de ouro (não ferromagnético) a temperatura de 6 K e h) 296 K.....	70
Figura 34: Espectroscopia de impedância para h-Cap com filme de ≈ 32 nm de HKUST-1..	73
Figura 35: Imagem por microscopia óptica de amostra h-Cap com HKUST-1 a) antes e b) após exposição a atmosfera saturada de iodo.	74
Figura 36: Espectroscopia de impedância dos h-Cap com HKUST-1 antes e após processo de dopagem com I^{-3} . a) Capacitância x frequência e b) ângulo de fase x frequência para ambos os casos.	75

Figura 37: Microscopia do LAC, para análise dimensional do dispositivo. a) Microscopia óptica com aumento de 10 vezes do LAC em configuração planar, com dimensões de 200 x 650 μm^2 ; b) microscopia óptica confocal com aumento de 50 vezes do LAC em configuração tubular, com raio interno do tubo de aproximadamente 10,6 μm , raio externo de aproximadamente 14,8 μm , e por volta de 8 voltas de enrolamento do tubo; c) análise da imagem obtida por microscopia confocal para estimativa do número de voltas do tubo.	76
Figura 38: Análise da impedância dos LAC. a) Capacitância e b) ângulo de fase de dispositivos r-Cap e p-Cap na configuração de LAC.....	77
Figura 39: Capacitância x frequência para UCCap a 6K e 293K. a) Variação na capacitância para p-Cap e h-Cap; b) Espectroscopia da capacitância apenas para dispositivo h-Cap, para melhor visualização do efeito da temperatura em dispositivo com CoPc.....	78
Figura 40: Alteração no acúmulo de carga para pequenas variações da temperatura em h-Cap. a) Capacitância x tempo e b) Ângulo de fase x tempo com sinal aplicado de 1kHz e 100mV.	79
Figura 41: Valores obtidos para as constantes dielétricas dos filmes de Al_2O_3 (10 nm), CoPc (5 nm), CuPc (5 nm) e F_{16}CuPc (5 nm) medidos a $\sim 300\text{K}$	80
Figura 42: Resposta dielétrica para p-Cap. a) ϵ' e ϵ'' em função da frequência e b) Plot de Cole-Cole.	81
Figura 43: Resposta dielétrica para r-Cap. a) ϵ' e ϵ'' em função da frequência e b) Plot de Cole-Cole.	82
Figura 44: Resposta dielétrica para h-Cap a $\sim 300\text{K}$. a) ϵ' e ϵ'' em função da frequência e b) Plot de Cole-Cole.	83
Figura 45: Resposta dielétrica para h-Cap a $\sim 6\text{K}$. a) ϵ' e ϵ'' em função da frequência e b) Plot de Cole-Cole.	83
Figura 46: Plots de Cole-Cole para h-Cap à $\sim 6\text{K}$ e a $\sim 300\text{K}$	84
Figura 47: Efeito de magnetorresistência de filme de CoPc. a) Esquema do nanocontato de Co/CoPc/Co; b) curva I_xV de um nanocontato de Co/CoPc/Co a temperatura de 2K; c) resistência dos filmes do nanocontato em função da varredura de MF aplicado a um ângulo de 0° do campo de resfriamento; d) resistência dos filmes do nanocontato em função da varredura de MF aplicado a um ângulo de 180° do campo de resfriamento.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_{enr}	Área de contribuição do dielétrico superior na impedância medida do UCCap
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
C_p	Capacitância em paralelo
CoPc	<i>Cobalt Phthalocyanine</i>
$C_{\text{org/hib}}$	Capacitância do filme de material orgânico/híbrido
$C_{\text{óxido enr}}$	Capacitância do filme superior de óxido dielétrico em dispositivos enrolados
$C_{\text{óxido plan}}$	Capacitância do filme de óxido dielétrico em dispositivos planares (MIM)
CuPc	<i>Copper Phthalocyanine</i>
e-beam	<i>Electron beam</i>
$F_{16}\text{CuPc}$	Ftalocianina de cobre hexadecafluorada
h-Cap	<i>Hybrid Capacitor</i>
LbL	<i>Layer by Layer Deposition</i>
MF	<i>Magnetic Field</i>
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
p-Cap	<i>Planar Capacitor</i>
r-Cap	<i>Rolled Capacitor (inorganic)</i>
R_p	Resistência em paralelo
SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i>
SURMOF	<i>Surface Metal-Organic Frameworks</i>
UCCap	<i>Ultra-Compact Capacitor</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
Y	Admitância
Z	Impedância

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1. Ftalocianinas.....	15
1.2. Metal-Organic Frameworks (MOF)	18
1.3. Capacitor baseado em nanomembrana	21
2. Fundamentos teóricos	24
2.1. O dispositivo formado.....	24
2.2. 1.3. Objetivos	33
3. Métodos utilizados.....	34
3.1. Litografia óptica	34
3.1.1. Aplicação de fotoresiste	34
3.1.2. Exposição à radiação UV	35
3.1.3. Revelação	37
3.2. Deposição térmica	38
3.3. Atomic Layer Deposition (ALD)	40
3.4. Layer by Layer deposition (LbL)	42
3.5. <i>Roll-up</i> de nanomembrana	43
3.6. Atomic force microscopy (AFM).....	45
3.7. Microscopia confocal – perfilometria a laser	46
3.8. Espectroscopia de impedância	47
3.9. Medidas de corrente elétrica	48
4. Procedimentos experimentais	49
4.1. Calibração de receita para deposição de Al ₂ O ₃ por ALD	49
4.2. Fabricação das amostras.....	51
4.2.1. Limpeza dos substratos	51
4.2.2. Camada de sacrifício	51

4.2.3. Camada tensionada.....	52
4.2.4. Óxido dielétrico.....	52
4.2.5. Segundo eletrodo e segunda camada dielétrica.....	52
4.2.6. Pads de contato, abertura do trench e ancoragem do sistema	53
4.2.7. Camada orgânica/híbrida	53
4.2.8. Roll-up.....	55
4.2.9. Otimização da arquitetura dos dispositivos.....	56
4.2.10. Detalhes da fabricação	56
4.3. Caracterização das amostras.....	60
4.3.1. Caracterização por microscopia	60
4.3.2. Caracterização elétrica dos dispositivos.....	61
5. Resultados	63
5.1. CoPc	64
5.2. HKUST-1	72
5.3. Large Area Capacitor (LAC).....	75
5.4. Capacitância em função da temperatura.....	77
5.5. Resposta dielétrica dos dispositivos.....	81
6. Discussões e conclusões	85
6.1. CoPc	85
6.2. Capacitância em função da temperatura.....	87
6.3. Próximas etapas.....	88
7. Referências Bibliográficas	89
8. Anexos.....	93

1. Introdução

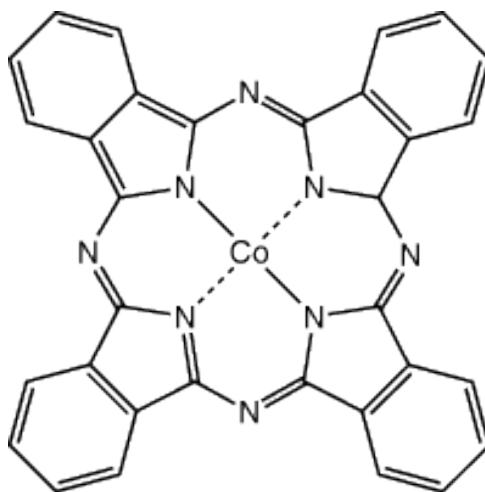
O ramo da eletrônica orgânica vem apresentando destaque como alternativa na composição de dispositivos e sistemas funcionais, propondo novos materiais com propriedades que apresentam amplas aplicações na eletrônica de maneira geral. A utilização de materiais orgânicos e híbridos (estruturas com componentes orgânicos e inorgânicos) proporcionam algumas vantagens em relação aos compostos inorgânicos utilizados na eletrônica convencional, tais como menores temperaturas de processamento e potencial compatibilidade com substratos flexíveis (MELVILLE; LESSARD; BENDER, 2015). Alguns desses materiais são foco de pesquisas recentes, e serão possivelmente incorporados à eletrônica convencional em um futuro próximo.

1.1.Ftalocianinas

Dentre os novos compostos em evidência na pesquisa para o desenvolvimento da eletrônica, a classe das ftalocianinas desperta bastante interesse por apresentarem estrutura molecular relativamente pequena, propriedades semicondutoras, grande estabilidade térmica, flexibilidade mecânica, alto controle de crescimento de filme e boa adsorção em superfícies de materiais ferromagnéticos (HOROWITZ; OTHERS, 1998; IACOVITA et al., 2008; STEPANOW et al., 2010; ZHOU et al., 2013).

Basicamente, a estrutura das ftalocianinas consiste em ligantes orgânicos organizados em um plano simetricamente ao redor de um núcleo, em geral composto por um átomo de metal de transição (TMPC, i.e., *Transition Metal-Phthalocyanine*). Um exemplo é a ftalocianina de cobalto (CoPc), com estrutura molecular ilustrada na **Figura 1**.

Figura 1: Ilustração da estrutura molecular da ftalocianina de cobalto.



Fonte: Alfa Aesar¹.

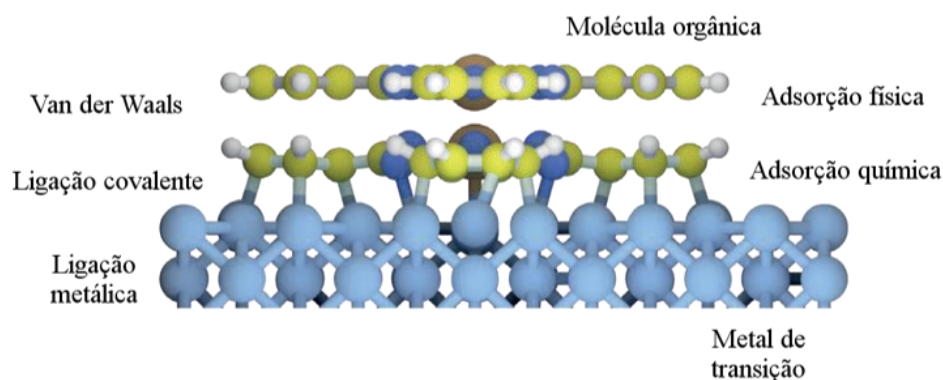
Além de desempenhar forte papel na exploração e desenvolvimento da eletrônica orgânica, algumas ftalocianinas apresentam interesse também na área da spintrônica molecular. O desenvolvimento da spintrônica é essencial para o desenvolvimento da eletrônica, uma vez que a contínua redução de escala e otimização de dispositivos e sistemas eletrônicos exige a criação de novas estruturas que utilizem essencialmente efeitos quânticos para seu funcionamento (IACOVITA et al., 2008). Nesse sentido, a spintrônica molecular visa a exploração das propriedades dos filmes finos de moléculas orgânicas que respondem a estímulos magnéticos. A principal vantagem desse ramo da spintrônica está no fato das moléculas orgânicas, por conterem átomos de baixo número atômico, apresentarem mecanismo de relaxação de spin intrinsecamente baixo (CINCHETTI; DEDIU; HUESO, 2017). Com uma estrutura molecular relativamente pequena, propriedades semicondutoras, grande estabilidade térmica, flexibilidade mecânica, controle de crescimento de filme e boa adsorção em superfícies de materiais ferromagnéticos, algumas moléculas da família das ftalocianinas se apresentam como fortes candidatas para o estudo da spintrônica (HOROWITZ; OTHERS, 1998; IACOVITA et al., 2008; STEPANOW et al., 2010; ZHOU et al., 2013), por desempenharem interessantes efeitos quânticos de interface ao serem adsorvidas em superfícies magnéticas (MANNINI et al., 2009), como a hibridização de algumas ligações da molécula.

Stepanow e colaboradores (2010) reportaram a formação de forte ligação química (quimissorção) na interface ftalocianina de cobre (CuPc)/átomos metálicos (Figura 2),

¹ Disponível em <<https://www.alfa.com/pt/catalog/041496/>>. Acesso em jul. 2017.

apresentando grande anisotropia do momento dipolo de spin e momento orbital devido a hibridização de orbitais moleculares da primeira e segunda camadas de CuPc com a superfície do metal, alterando as propriedades de spin na interface (IACOVITA et al., 2008; STEPANOW et al., 2010). Iacovita e colaboradores (2008) investigaram o transporte de spin através de uma única molécula de CoPc sobre nano-ilha de cobalto, demonstrando que há ressonância eletrônica por polarização de spin no centro da molécula. Em 2011, Schmaus e colaboradores encontraram magnetorresistência gigante em moléculas unitárias de ftalocianina de hidrogênio acopladas entre dois eletrodos magnéticos de cobalto (SCHMAUS et al., 2011). Em 2011, Shen e colaboradores estudaram o transporte de spin nas TMPc com eletrodos de nanotubos de carbono e descreveram o comportamento da ftalocianina de manganês e da ftalocianina de ferro, que agem como filtros de spin quase perfeitos (SHEN et al., 2010). Essas fortes respostas magnéticas são propriedades essenciais para uma boa performance de dispositivos na spintrônica.

Figura 2: Ilustração das interações da interface molecular sobre superfície de metal de transição, representando duas camadas da molécula orgânica. A primeira camada apresenta adsorção química à superfície, formando fortes ligações com o substrato. Para a segunda camada, prevalece a adsorção física sobre a superfície, caracterizada por forças de van der Waals (fracas).



Fonte: adaptado de (CINCHETTI; DEDIU; HUESO, 2017).

Uma das propriedades magnéticas das ftalocianinas a ser explorada é a magneto-capacitância, que consiste na alteração de sua permissividade elétrica do material na presença de um campo magnético (MF, i.e., *Magnetic Field*) externo. Neste trabalho foi realizada a investigação do comportamento elétrico e dielétrico da CoPc em função do MF aplicado. Essa propriedade permite possíveis aplicações dos efeitos de capacitância da molécula em novos dispositivos que utilizam fundamentalmente efeitos quânticos de spin em seu funcionamento.

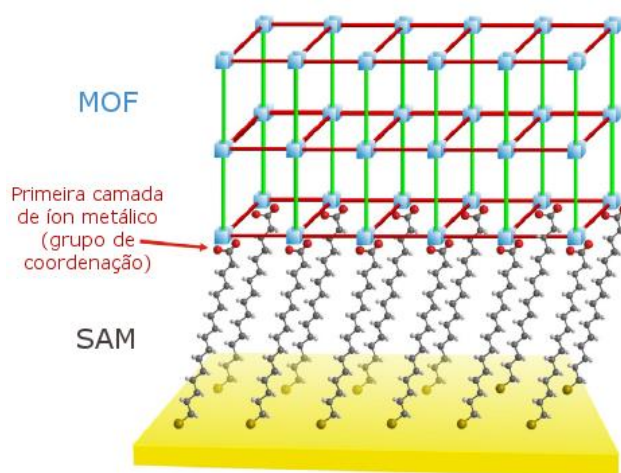
1.2.Metal-Organic Frameworks (MOF)

Outra categoria de material em evidência no estudo da eletrônica é a das estruturas híbridas metal-orgânicas (MOF, i.e., *Metal-Organic Frameworks*), que vêm sendo alvo de pesquisa em muitos trabalhos por oferecerem grande diversidade estrutural, química e funcional. Os MOFs são estruturas altamente orientadas, formadas pelo acoplamento de íons metálicos com ligantes orgânicos. Esses compostos apresentam alta estabilidade térmica e química, além de grande área superficial e poros de 1 até ~10 nm de diâmetro (alta porosidade). Suas propriedades têm revelado diversas aplicações, principalmente em dispositivos que realizam separação e retenção de gases (FURUKAWA et al., 2013; SUN; CAMPBELL; DINCĂ, 2016).

Em geral, a síntese de MOF é realizada com a mistura dos precursores do material (íons metálicos e ligantes orgânicos) em meio a um solvente. O aquecimento do sistema fechado a temperaturas superiores à de ebulição do solvente, proporciona a energia necessária para ativar as reações entre os precursores, promovendo a formação do MOF. O método resulta no material sintetizado em forma de pó. A submersão de um substrato em uma solução contendo as partículas do MOF permite o crescimento de filme do material em sua superfície. Porém, o filme fabricado é policristalino e apresenta baixa uniformidade, fracamente aderido ao substrato por interações eletrostáticas (CZAJA; TRUKHAN; MÜLLER, 2009).

Uma classe de MOF em destaque no estudo de nanomateriais é a dos *surface metal-organic frameworks* (SURMOF), que além de apresentarem a estrutura característica do MOF, podem ainda ser facilmente incorporados em dispositivos de escalas nanométricas. A deposição de uma monocamada auto-organizada (SAM, i.e., *self-assemble monolayer*) antecede o crescimento do SURMOF. A SAM permite uma forte adsorção (adsorção química) do filme à superfície do substrato, além de direcionar a deposição do MOF, proporcionando um crescimento epitaxial do material. Uma das técnicas utilizadas para a fabricação de filme de SURMOF é a deposição de camada-por-camada (LbL, i.e., *Layer-by-Layer deposition*) onde o substrato, já contendo uma SAM, é exposto alternadamente aos precursores, dispostos em soluções separadas. Nessa técnica, o crescimento do MOF acontece diretamente no substrato com a formação de uma camada do íon metálico seguida do crescimento de uma camada do ligante orgânico em cada ciclo do processo. Dessa forma, é possível obter um filme cristalino e homogêneo, com alto controle de espessura na fabricação.

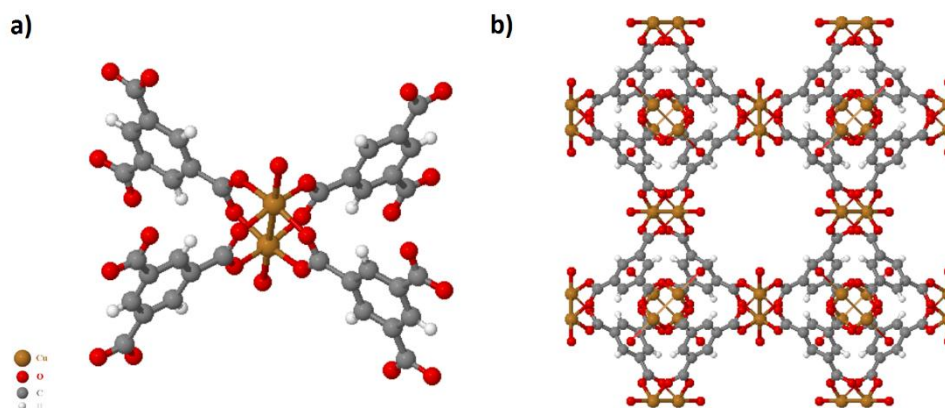
Figura 3: Ilustração de como o MOF pode ser ancorado sobre a SAM. O íon metálico do SURMOF se liga fortemente à extremidade funcionalizada da SAM, gerando o ordenamento da estrutura crescida posteriormente.



Fonte: adaptado de (ZHUANG; TERFORT; WÖLL, 2016).

Muitos SURMOF são criados e investigados na literatura. Combinações de precursores são exploradas para resultar em novos tipos de MOF com propriedades interessantes. Um exemplo de MOF amplamente investigado é o HKUST-1, que não necessita de aquecimento para o crescimento de filme. Estudos das suas propriedades de transporte de carga e armazenamento de gases são encontrados na literatura, apresentando características como comportamento isolante e baixa constante dielétrica (LIU et al., 2015; REDEL et al., 2013). Os precursores utilizados para a fabricação do HKUST-1 neste trabalho foram o acetato de cobre, $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_4]$, para o íon metálico e o ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico ou BTC, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3]$, para o ligante orgânico. O filme de HKUST-1 foi crescido aqui com a técnica de deposição LbL. A **Figura 4** ilustra sua estrutura e arranjo atômico.

Figura 4: Ilustração da estrutura do HKUST-1. **a)** Célula unitária do material, com íons metálicos no núcleo e quatro ligantes orgânicos compondo a estrutura do HKUST-1; **b)** Ênfase na periodicidade do material, com os átomos de cobre em cor bege nos vértices dos ligantes orgânicos.



Fonte: ChemTube3D – University of Liverpool.²

As características de acúmulo de carga do HKUST-1 foram bastante investigadas por elipsometria, em métodos que proporcionam um valor relativamente baixo de sua constante dielétrica (κ) com cálculos a partir do índice de refração do filme e utilização do modelo de Debye para os resultados (GUO et al., 2014, p.; REDEL et al., 2013).

Materiais isolantes com baixa constante dielétrica (*low- κ dielectrics*) têm grande importância para uso em dispositivos eletrônicos, na função de dielétrico do *gate* (porta) em transistores de efeito de campo (FET, i.e., *Field Effect Transistors*). Esses dispositivos compõem, principalmente, os *chips* de processadores e demais componentes de computadores, celulares e sistemas eletrônicos em geral. Para os dielétricos utilizados, os valores relativamente altos de κ acabam produzindo um atraso no processamento do sinal alternado gerado no sistema (*gate delay*). A utilização dos *low- κ* para este fim proporciona uma redução do *gate delay* e, subsequentemente, um processamento ainda mais rápido nos sistemas eletrônicos (VOLKSEN; MILLER; DUBOIS, 2010; ZAGORODNIY; SEIFERT; HERMANN, 2010).

Com o intuito de explorar as propriedades dielétricas do HKUST-1, como um material da classe dos *low- κ dielectrics*, a incorporação do material e sua caracterização realizada diretamente em um dispositivo elétrico, compondo a camada dielétrica no dispositivo, se torna uma necessidade coerente do processo de incorporação dos MOF na eletrônica atual.

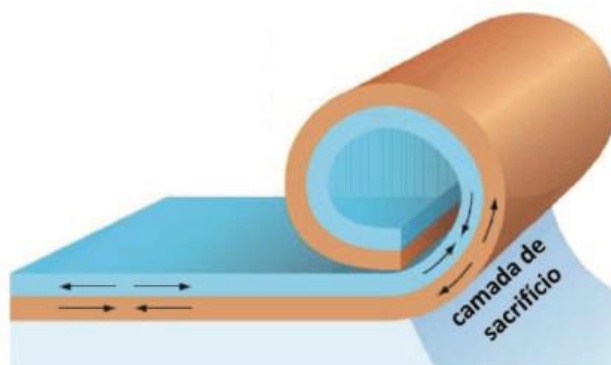
² Disponível em <<http://www.chemtube3d.com/solidstate/MOF-HKUST-1.html>>. Acesso em jul. 2018.

1.3.Capacitor baseado em nanomembrana

A caracterização das propriedades elétricas e dielétricas de camadas nanométricas de materiais orgânicos e híbridos é essencial para a incorporação destes em dispositivos e sistemas funcionais, promovendo o desenvolvimento da tecnologia na área da eletrônica orgânica. Entretanto, na nanoescala – por exemplo, para filmes finos e ultrafinos (espessuras menores que 50 nm) – o estabelecimento de contatos elétricos confiáveis não é trivial, especialmente quando se trata do estudo de compostos orgânicos, que apresentam maior fragilidade mecânica. Como alternativa ao tradicional método de deposição térmica de eletrodos, os dispositivos baseados em nanomembranas têm sido bastante utilizados por proporcionar a criação de contatos elétricos robustos, porém formados de maneira suave, sem danificar as camadas mais delicadas de nanomateriais (BOF BUFON et al., 2014). Nestes dispositivos, uma nanomembrana tensionada é elaborada a fim de produzir estruturas autossustentadas, que promovem o enrolamento do sistema ao serem libertadas de um substrato, determinando uma arquitetura em 3D. Esta técnica, denominada *roll-up*, tem sido utilizada na fabricação de resistores, capacitores, transistores de efeito de campo, componentes de detecção óptica, sensores magnéticos, etc (BOF BUFON et al., 2011; SMITH et al., 2012).

A técnica de *roll-up* consiste na formação de uma bicamada mecanicamente tensionada sobre uma camada de sacrifício como substrato. A bicamada tensionada é composta por dois filmes crescidos sequencialmente, depositados de maneira que o primeiro apresente tendência de expansão do volume ocupado por seu arranjo atômico para que sua estrutura se estabilize, enquanto a estrutura do segundo filme depositado apresente propensão para contrair. Dessa forma, a bicamada formada apresenta tensões opostas entre os filmes. Essa configuração na fabricação de dispositivos permite que após a remoção seletiva da camada de sacrifício, a tensão mecânica acumulada na estrutura seja liberada, promovendo um relaxamento do filme, levando a um processo contínuo de delaminação na forma de enrolamento. Uma vez liberado, este filme torna-se uma nanomembrana autossustentada em forma tubular. A Figura 5 ilustra o sistema de autoenrolamento de uma bicamada tensionada.

Figura 5: Autoenrolamento de uma bicamada tensionada ao ser libertada da camada de sacrifício.



Fonte: adaptado de (CENDULA et al., 2009).

A demonstração de que é possível controlar as tensões mecânicas em nanomembranas tornou viável a fabricação de diversos dispositivos ultracompactos como sensores ópticos, sensores magnéticos, junções semicondutor/metal, dispositivos termoeletrônicos, entre outros (SMITH et al., 2012). Uma das possibilidades viabilizadas pela técnica de autoenrolamento de nanomembranas é a criação de capacitores ultracompactos (UCCap, i.e., *UltraCompact Capacitors*) (BOF BUFON et al., 2010) que, além de permitir a redução na área ocupada por dispositivos acumuladores de energia eletrostática, possibilita também um novo método de explorar as propriedades de acúmulo de carga em filmes finos com espessuras nanométricas. A engenharia de dispositivos baseados em nanomembrana permite novos avanços na eletrônica, bem como proporciona um método versátil para caracterização de nanomateriais (BOF BUFON et al., 2014).

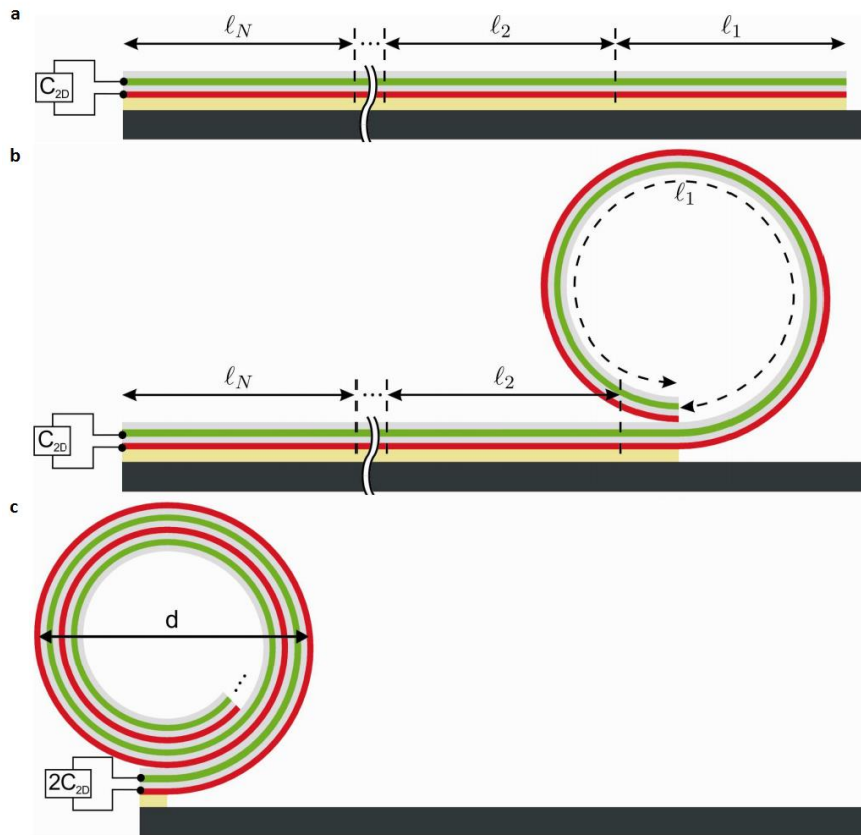
A fabricação de UCCap é realizada com a utilização da técnica de *roll-up* do dispositivo fabricado em configuração 2D. A formação do dispositivo tubular resulta em um sistema onde cada camada dielétrica tem contribuição particular na capacitância total do sistema, dependendo da sua posição na configuração final do tubo.

Neste trabalho, serão utilizadas algumas abreviaturas como referência às diferentes configurações de capacitores fabricados para análise. Para os dispositivos planares, em configuração 2D, será utilizada a abreviatura “p-Cap” (i.e., *planar capacitor*). Os dispositivos enrolados, em configuração 3D, serão denominados UCCap (conforme já apresentado) e se dividem em duas categorias: (i) capacitores enrolados sem a camada de estudo superior, apenas com uma camada de óxido isolante como segundo dielétrico encerrando o dispositivo, também chamados UCCap inorgânicos, denominados aqui por “r-Cap” (i.e., *rolled capacitor*);

(ii) capacitores enrolados com camada orgânica/híbrida (material de estudo) superior, depositada sobre a segunda camada de óxido dielétrico, também chamados UCCap híbridos, denominados aqui por “h-Cap” (i.e., *hybrid capacitor*).

A **Figura 6** ilustra o procedimento de autoenrolamento, bem como a composição das camadas que constituem um capacitor do tipo r-Cap.

Figura 6: Esboço de um capacitor baseado em nanomembrana tensionada na disposição de, respectivamente após o substrato, eletrodo metálico/óxido dielétrico/eletrodo metálico/óxido dielétrico **a)** antes do enrolamento (2D), **b)** após uma volta e **c)** após N voltas e completamente enrolado (3D).



Fonte: adaptado de (BOF BUFON et al., 2010).

Na **Figura 6**, o comprimento do capacitor planar (antes de ser enrolado) é $\ell_1 + \ell_2 + \dots \ell_N$, onde ℓ_i é o comprimento de uma volta. Após o enrolamento, tem-se:

$$\ell_i \approx \pi d \quad (1)$$

assumindo a aproximação de comprimento enrolado da forma que $\ell \approx \ell_1 \approx \ell_2 \approx \dots \ell_N$, válida quando ℓ é muito maior que a espessura das camadas (t). Dessa maneira, o cálculo das capacitâncias antes do enrolamento (C_{2D}) e após o enrolamento (C_{3D}), para um capacitor de

largura W e óxido com espessura t_{ox} e constante dielétrica k_{ox} , podem ser aproximados através das equações 2 e 3.

$$C_{2D} = \frac{k_{ox} \varepsilon_0 W (\ell_1 + \ell_2 + \dots \ell_N)}{t_{ox}} \approx \frac{k_{ox} \varepsilon_0 W (N \ell)}{t_{ox}} \quad (2)$$

$$C_{meas} = C_{3D} = C_{2D} + \frac{k_{ox} \varepsilon_0 W (N - 1) \ell}{t_{ox}} = C_{2D} \left(2 - \frac{1}{N} \right) \quad (3)$$

Dessa maneira, a capacitância medida (C_{meas}) de um capacitor enrolado com N voltas (C_{3D}), é igual ou maior que a capacitância medida de um capacitor 2D (não enrolado). No caso extremo, onde temos um UCCap com muitas voltas ($N \gg 1$), pode-se aproximar a capacitância medida por $C_{meas} \approx 2 C_{2D}$ (BOF BUFON et al., 2010). Em outras palavras, o UCCap pode acumular até o dobro da carga que um dispositivo planar, quando submetido a um mesmo potencial.

Ao utilizar esse método de fabricação é possível que, com o crescimento de uma camada orgânica sobre o capacitor 2D, o enrolamento do sistema resulte num capacitor onde filmes finos de conjuntos moleculares componham a camada dielétrica do sistema, permitindo a extração do componente responsável pelas propriedades de acúmulo de carga do material a partir da capacitância total medida do dispositivo.

2. Fundamentos teóricos

Para a análise do transporte e acúmulo de carga elétrica dos dispositivos com filmes de espessuras na escala nanométrica, foram utilizados alguns modelos teóricos que descrevem os efeitos que ocorrem no sistema formado. As propriedades dos materiais que compõem o dispositivo podem ser calculadas através dos dados fornecidos por espectroscopia de impedância, medidas de corrente-tensão, caracterização morfológica dos dispositivos e utilização de um modelo de circuito equivalente ao sistema formado pelo UCCap.

2.1.O dispositivo formado

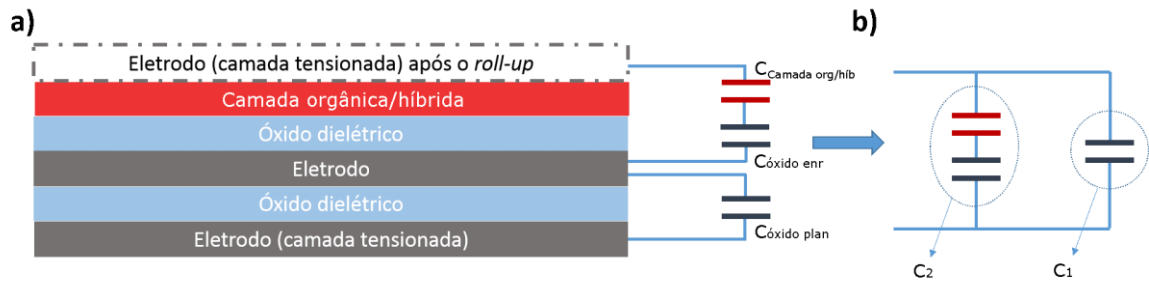
Em um sistema real, o fenômeno de polarização de um material homogêneo acontece através de diferentes mecanismos, que podem ser resumidos em: (i) orientação de momento de dipolo; (ii) polarização iônica; (iii) delocalização eletrônica; (iv) polarização interfacial (em

dispositivos capacitivos) (REZENDE, 2004). A polarização de uma camada dielétrica não é um fenômeno trivial, e requer a utilização de modelos e subterfúgios matemáticos para análise dos fenômenos que ocorrem ao se submeter um material a um campo elétrico na configuração do dispositivo proposto neste trabalho.

Para a análise das propriedades dos filmes finos investigados em uma configuração de UCCap, o primeiro passo é a determinação da contribuição individual de cada camada dielétrica do sistema na medida total do dispositivo.

O modelo utilizado para a extração das propriedades capacitivas dos filmes das ftalocianinas e do HKUST-1, a partir do UCCap híbrido – composto por dielétrico orgânico e inorgânico (h-Cap) – é ilustrado na **Figura 7**.

Figura 7: Disposição final do UCCap híbrido. **a)** Ilustração da estrutura de capacitor com filme orgânico (ftalocianina) ou híbrido (HKUST-1) compondo a camada dielétrica do sistema; **b)** modelo de circuito com contribuição discriminada de cada componente na capacitância total do sistema, onde C_1 representa a contribuição referente a primeira camada de óxido dielétrico e C_2 a capacitância equivalente às contribuições da segunda camada de óxido com a camada molecular/híbrida.



Fonte: adaptado de Petrini, P. A.

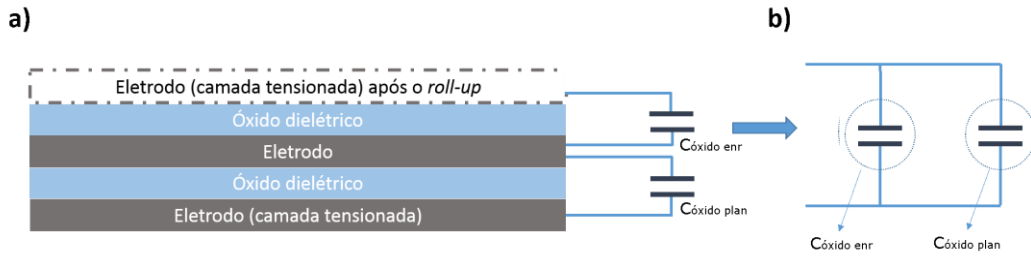
Para o cálculo das contribuições de cada componente à partir da capacitância medida do sistema, foram utilizadas as Equações 4 e 5.

$$C_{org/hib} = C_1 + C_2 = C_{óxido plan} + \frac{1}{\frac{1}{C_{óxido enr}} + \frac{1}{C_{org/hib}}} \quad (4)$$

$$C_{org/hib} = \frac{1}{\frac{1}{C_{medido} - C_{óxido plan}} - \frac{1}{C_{óxido enr}}} \quad (5)$$

A parcela da capacitância referente à camada do material de estudo pode ser calculada pela Equação 5, na qual a contribuição da primeira camada do óxido dielétrico é determinada a partir de medidas realizadas no dispositivo em configuração planar ($C_{\text{óxido plan}} = C_{2D}$). Com medidas de capacitância do UCCap composto por duas camadas idênticas de óxido dielétrico, sem o filme molecular/híbrido (r-Cap), com composição ilustrada na **Figura 6**, pode-se extrair a contribuição da segunda camada dielétrica ($C_{\text{óxido enr}}$) ao se comparar os valores obtidos com os resultados de capacitância do dispositivo 2D, de maneira análoga ao modelo representado na **Figura 7**, de acordo com a estrutura ilustrada na **Figura 8**.

Figura 8: Disposição final do UCCap inorgânico. **a)** Ilustração da estrutura do capacitor inorgânico, composto por duas camadas de óxido dielétrico com mesmo valor de espessura. A disposição do eletrodo inferior após o enrolamento é representada em tracejado. **b)** Modelo de circuito com contribuição discriminada de cada camada dielétrica na capacitância total do sistema, onde $C_{\text{óxido plan}}$ representa a contribuição referente a primeira camada de óxido dielétrico e $C_{\text{óxido enr}}$ a contribuição referente a segunda camada de óxido após o enrolamento do dispositivo, aproximada pelo valor da capacitância calculada no capacitor em configuração planar (C_{2D}).



Fonte: adaptado de Petrini, P. A.

Dessa forma determina-se $C_{\text{óxido enr}}$ com auxílio da Equação 7

$$C_{\text{medido}} = C_{\text{óxido plan}} + C_{\text{óxido enr}} \quad (6)$$

$$C_{\text{óxido enr}} = C_{\text{medido}} - C_{\text{óxido plan}} \quad (7)$$

O valor calculado da capacitância relativa à camada molecular no dispositivo é utilizado na Equação 8 para a determinação do valor da constante dielétrica do material em estudo.

$$C_{\text{org/hib}} = \frac{\epsilon_0 \kappa_{\text{org/hib}} A}{d} \quad (8)$$

onde $\kappa_{\text{org/hib}}$ é a constante dielétrica do material investigado, ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo, d a espessura do filme depositado e A a área de contribuição na capacitância adicional do capacitor no enrolamento.

2.2.Polarização e transporte de carga em dielétricos

Para o estudo dos fenômenos de transporte e acúmulo de carga em materiais submetidos a um campo elétrico variável, podemos partir da Equação de Maxwell que descreve a densidade de corrente elétrica gerada por um campo aplicado.

$$J_{(t)} = \sigma \cdot E_{(t)} + \frac{\partial D_{(t)}}{\partial t} \quad (9)$$

onde t é o tempo, J é a densidade de corrente elétrica, σ a condutividade elétrica do meio, $E_{(t)}$ o campo elétrico aplicado, variando no tempo, e D o deslocamento das cargas no meio.

Como o estudo experimental é realizado através de medidas de espectroscopias de impedância dos dispositivos (medidas de impedância com a variação da frequência do campo elétrico aplicado), é conveniente desenvolver as equações matemáticas no domínio da frequência, ao invés do tempo. Para isso, é realizada uma transformada de Fourier na Equação 10.

$$J_{(\omega)} = \sigma \cdot E_{(\omega)} + i \cdot \omega \cdot D_{\omega} \quad (10)$$

onde ω é a nova variável da equação e representa a frequência angular, ou $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$.

O deslocamento (D) é diretamente proporcional a polarização que o meio dielétrico sofre ao ser submetido a um campo elétrico externo.

$$D_{(t)} = \varepsilon_0 \cdot E_{(t)} + P_{(t)} \quad (11)$$

$$J_{(\omega)} = \sigma \cdot E_{(\omega)} + i \cdot \omega \cdot (\varepsilon_0 \cdot E_{(\omega)} + \varepsilon_0 \cdot \chi_{(\omega)} \cdot E_{(\omega)}) \quad (12)$$

onde $\chi_{(\omega)}$ é a susceptibilidade dielétrica do meio (ou material) submetido ao campo elétrico variável. A susceptibilidade do material é composta por uma parte real e uma parte imaginária, da forma $\chi_{(\omega)} = \chi'_{(\omega)} + i \cdot \chi''_{(\omega)}$, de maneira que a densidade de corrente fica:

$$J_{(\omega)} = \left\{ \frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon_0} + [\chi''_{(\omega)} + i(1 + \chi'_{(\omega)})] \right\} \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot E_{(\omega)} \quad (13)$$

Na Equação 13, podemos observar que o termo proporcional ao valor real da susceptibilidade elétrica está em quadratura com a densidade de corrente, enquanto o termo proporcional à parte imaginária da susceptibilidade está em fase com a corrente elétrica (proporcional à parte real da densidade de corrente). Em termos práticos, a explicação física para essa proporcionalidade se dá de tal maneira: a parte real da susceptibilidade (χ') está associada à capacidade de acumular carga do meio, em detrimento da capacidade de transportar carga através deste e, portanto, se encontra em quadratura com a densidade de corrente elétrica (J) (quantidade de carga elétrica transportada pelo meio); a parte imaginária da susceptibilidade (χ'') está em fase com a densidade de corrente elétrica (J) e, portanto, está associada ao transporte de carga através do meio, sendo atrelada a uma perda da capacidade de acumular carga em um meio físico conforme a frequência do campo elétrico aplicado é alterada.

Em geral, a capacidade de acumular carga de um meio não é analisada através da sua susceptibilidade elétrica, mas sim pela sua permissividade elétrica (ε). Este parâmetro também contém uma parte real (ε' – constante dielétrica do material) e uma parte imaginária (ε'' – perda dielétrica), e está associada com a susceptibilidade elétrica conforme a Equação 14.

$$\varepsilon_{(\omega)} = \varepsilon_0 \left(1 + \sum_l \chi'_{l(\omega)} - i \cdot \sum_l \chi''_{l(\omega)} \right) \quad (14)$$

A constante dielétrica de um material consiste na parte real da sua permissividade elétrica ($\kappa = \varepsilon'$) e é resultado direto da capacitância medida, uma vez que o analisador de impedância retorna a parte real da capacitância medida em equipamentos que realizam análise de impedância (KEYSIGHT TECHNOLOGIES, 2014).

$$\varepsilon' = \frac{C d}{\varepsilon_0 A} \quad (15)$$

Entretanto, a permissividade elétrica total de um material (resposta dielétrica do sistema) consiste em uma parte real (ε'), chamada “permissividade”, e uma parte imaginária (ε''), denominada “perda dielétrica”, que podem ser relacionadas conforme Equação 16.

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad (16)$$

A resposta dielétrica em um sistema de primeira ordem (ε), no domínio da frequência, é dado por:

$$\varepsilon_{(\omega)} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j \omega \tau} \quad (17)$$

onde ε_{∞} é a constante dielétrica medida em altas frequências, ε_s é o limite da constante dielétrica para baixas frequências, ω a frequência angular do campo elétrico aplicado, τ o tempo de relaxação (ou dispersão) dielétrica e σ a condutividade elétrica. A Equação 17 é denominada “Relaxação de Debye” ou “Modelo de Dispersão de Debye”.

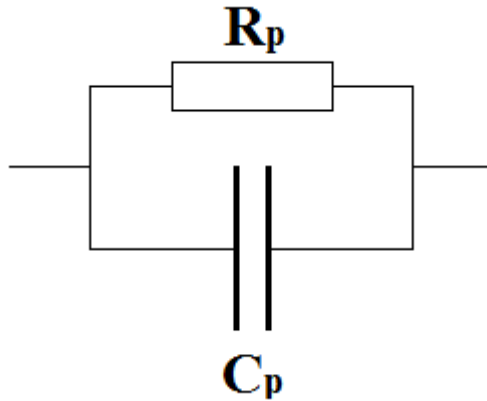
Portanto, as partes real e imaginária da permissividade elétrica são dadas, respectivamente, pelas Equações 18 e 19.

$$\varepsilon'_{(\omega)} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (18)$$

$$\varepsilon''_{(\omega)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (19)$$

As medidas de espectroscopia de impedância fornecem os valores de impedância, ângulo de fase, capacitância paralela e resistência paralela, considerando que cada dispositivo representa um capacitor perfeito em paralelo (com mesmo potencial aplicado) a um resistor perfeito, de maneira a representar a capacidade de acumular carga e de conduzir carga, respectivamente, do capacitor real, conforme ilustrado na **Figura 9**.

Figura 9: Alternativa de circuito equivalente utilizado para medidas de espectroscopia de impedância em sistema de capacitor real.



Fonte: Adaptado de (FRUBING, [s.d.]).

Dessa forma, podemos determinar alguns parâmetros do sistema a partir dos dados obtidos diretamente de uma medida de espectroscopia de impedância, conforme Equações abaixo (FRUBING, 2001, p. 6).

$$Y^* = 1/Z^* \quad (20)$$

$$Y'' = \omega C' \quad (21)$$

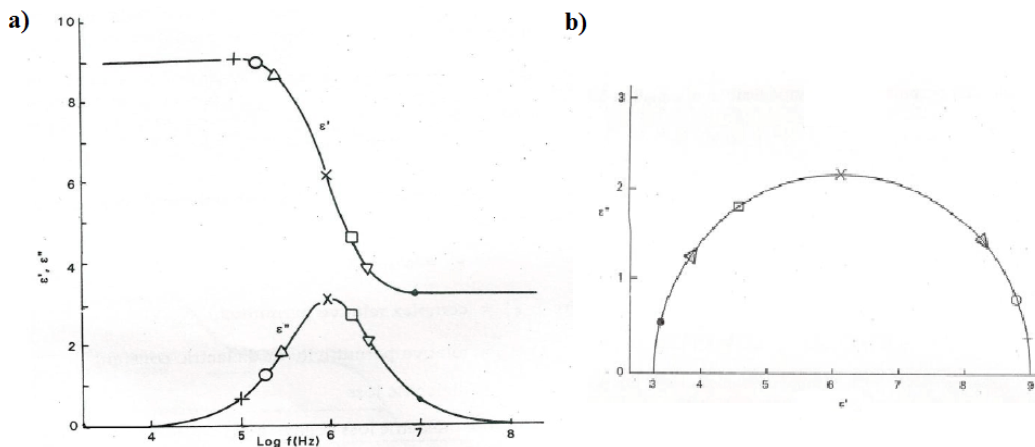
$$|Y'| = \sqrt{Y^{*2} - Y''^2} \quad (22)$$

$$\tan \delta = \frac{Y'}{Y''} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (23)$$

onde Z^* é o valor da impedância medido, Y a admitância do sistema e $\tan \delta$ é denominado “fator de perda” ou “fator de dispersão”. Como podemos obter o valor de ε' a partir da Equação 15, podemos extrair o valor de ε'' com a Equação 23.

A representação gráfica da $\tan \delta$ é demonstrada na **Figura 10**.

Figura 10: Plots dos valores de **a)** permissividade e perda dielétrica em função da frequência e **b)** $\tan \delta$, também denominado *plot* de Cole-Cole.



Fonte: Adaptado de (DE OLIVEIRA, 2017).

Em geral, o modelo de dispersão de Debye é uma boa aproximação apenas para sistemas dielétricos gasosos ou em soluções bastante diluídas. Para modelagem de materiais sólidos

complexos, como polímeros e materiais sólidos, o modelo de dispersão de Havriliak-Negami generaliza os modelos de Debye, Cole-Cole e Cole-Davidson (DE OLIVEIRA, 2017), onde parâmetros experimentais são inseridos para a resposta dielétrica do material, conforme Equação 24:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (j \omega \tau)^{1-v}]^{\beta}} \quad (24)$$

Por consequência, temos:

$$\varepsilon'_{(\omega)} = \varepsilon_{\infty} + p^{-\beta} (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cos(\beta\eta) \quad (25)$$

$$\varepsilon''_{(\omega)} = p^{-\beta} (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \sin(\beta\eta) \quad (26)$$

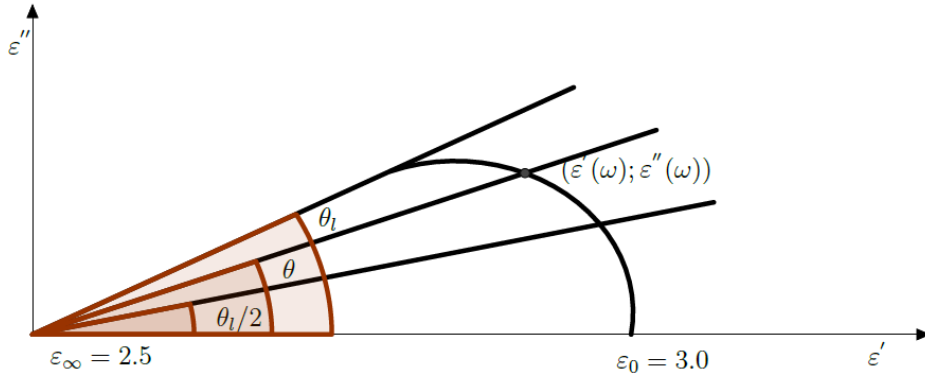
onde

$$p = \left[1 + (\omega \tau)^{(1-v)} \sin\left(\frac{v\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(\omega \tau)^{(1-v)} \cos\left(\frac{v\pi}{2}\right) \right]^2 \quad (27)$$

$$\tan(\eta) = \frac{(\omega \tau)^{(1-v)} \cos\left(\frac{v\pi}{2}\right)}{1 + (\omega \tau)^{(1-v)} \sin\left(\frac{v\pi}{2}\right)} \quad (28)$$

e v e β são parâmetros com valores entre $[0,1[$ sem significado físico. Os valores de v e β que melhor descrevem as propriedades do material devem ser extraídos a partir dos resultados das medidas de impedância realizadas dos dispositivos. Para isso, é utilizado o *plot* de $\varepsilon' \times \varepsilon''$, conforme **Figura 11**.

Figura 11: Plot da constante dielétrica complexa com $(1-\nu) = 0,8$ e $\beta = 0,3$ à partir das Equações 25 e 26.



Fonte: (DE OLIVEIRA, 2017).

O valor de β , utilizado nas equações, se relaciona com o ângulo θ_l a partir das Equações 25 e 26.

$$\tan \theta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty} \quad (29)$$

Portanto:

$$\theta = \eta \beta \quad (30)$$

$$\theta_l = \frac{(1-\nu)\beta \pi}{2} \quad (31)$$

A resposta dielétrica em função da temperatura pode ser modelada conforme Equação 32.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{\frac{2E_a}{kT}}} \quad (32)$$

Cada configuração de dispositivo fabricado neste trabalho se enquadra em um dos modelos. Porém, para alguns casos os modelos não convergiram.

2.3.1.3. Objetivos

- Fabricar e caracterizar filmes finos de CoPc utilizando estruturas capacitivas em configuração planar e em configuração tubular através do processo de auto-enrolamento de nanomembranas tensionadas;

- Utilizar novas arquiteturas de UCCap, possibilitando a realização de medidas em dispositivos com grande número de voltas, explorando ao máximo a área de contato do filme de material orgânico com o eletrodo do capacitor;

- Determinar os efeitos de campo magnético externo nas propriedades de acumulação de carga de filmes finos de CoPc em estruturas capacitivas na configuração tubular;

- Utilizar as estruturas de UCCap para determinar as propriedades elétricas e dielétricas de filmes finos de diferentes materiais orgânicos (CuPc, F₁₆CuPc, H₂Pc) e de materiais híbridos (HKUST-1), de maneira a demonstrar a reprodutibilidade do sistema para esse tipo de caracterização de materiais.

3. Métodos utilizados

Para a fabricação e caracterização das amostras de estudo neste projeto, foram utilizados métodos de elevado grau de precisão e complexidade, tais como litografias ópticas, deposições de filmes finos, corrosões, tratamentos de materiais, caracterização por microscopias, entre outros. As principais técnicas utilizadas são descritas sucintamente nesta seção.

3.1. Litografia óptica

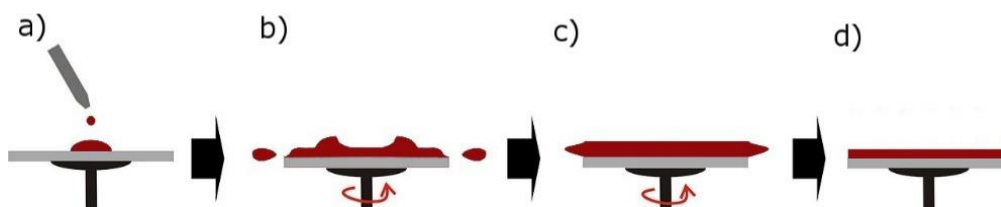
O processo de litografia se resume na transferência de um padrão de interesse a uma superfície. A litografia óptica ou fotolitografia consiste na deposição de uma resina fotossensível sobre um substrato de maneira que a sensibilização de regiões específicas da resina, por exposição à radiação ultravioleta (UV), permite sua remoção seletiva, resultando na formação de um padrão desejado no substrato. A litografia óptica é amplamente utilizada na indústria de dispositivos (FRANSSILA, 2010).

3.1.1. Aplicação de fotoresiste

A resina fotossensível (ou fotoresiste) utilizada para as etapas de litografia deste trabalho tem o nome comercial de *AZ 4214 E*. Este fotoresiste em específico permite o processo de litografia direta e a reversão de imagem.

A deposição do filme de material fotoresiste sobre as amostras foi realizada pelo método de *spin coating*. Primeiramente o substrato foi posicionado em um *spinner*. Sobre a amostra foi depositado o *AZ 5214 E*, o suficiente para recobrir sua superfície. A rotação da amostra em alta velocidade angular (3000 rpm) permite o escoamento do excesso de resina de forma que, devido a viscosidade do material, o resultado seja a formação de um filme de aproximadamente 1,4 μm de espessura sobre a superfície do substrato (MICROCHEMICALS GMBH, 2012). Uma aceleração na velocidade de rotação ao final desta etapa, proporciona maior uniformidade do espalhamento nas bordas da amostra (**Figura 12**).

Figura 12: Ilustração do processo de espalhamento do fotoresiste por *spin-coating*. **a)** Aplicação do fotoresiste sobre a amostra fixada no *spinner*; **b)** rotação do substrato; **c)** espalhamento do material, com formação de filme; **d)** filme homogêneo de fotoresiste formado sobre a amostra.



Fonte: adaptado de imagem disponível em <<http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>>. Acesso em jun. 2018.

Quanto mais hidrofóbica a superfície do substrato, melhor a aderência do fotoresiste sobre amostra. Por este motivo, antes de realizar as litografias desempenhadas neste trabalho, as amostras foram submetidas a uma etapa de aquecimento em chapa térmica de 100°C por 5 min (*pré-bake*), visando a remoção de qualquer possível umidade superficial. Essa etapa foi suficiente para garantir boa aderência no espalhamento da resina nas litografias realizadas aqui. Em casos onde há dificuldade de aderência da resina apesar do *pré-bake* descrito, um composto orgânico denominado hexametildisilazano (HMDS) é depositado por *spin-coating* no substrato, antes do espalhamento do fotoresiste, substituindo os radicais hidroxila (OH) da superfície e diminuindo sua condição hidrofílica. O HMDS funciona como promotor de aderência formando uma monocamada ligada a amostra que permite a aderência do fotoresiste depositado em seguida.

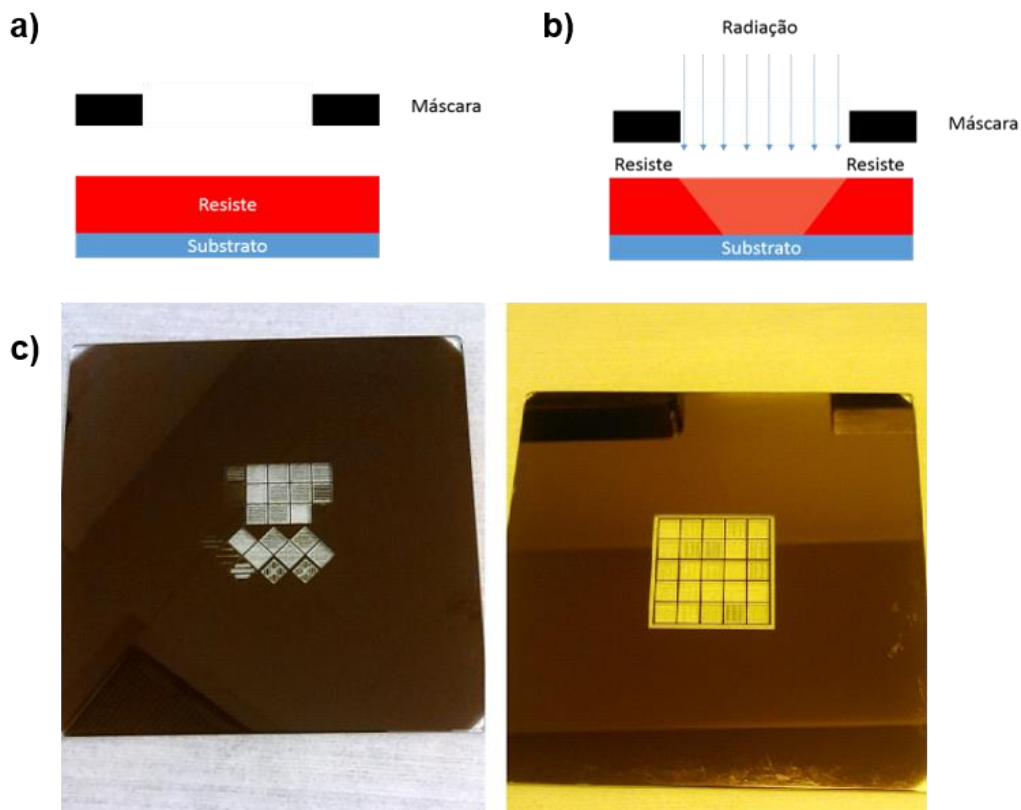
Após o processo de *spin coating* para espalhamento do AZ 5214 E, as amostras foram aquecidas em chapa térmica, para a evaporação do excesso de solvente do material.

3.1.2. Exposição à radiação UV

As amostras recobertas com o filme de AZ 5214 E foram protegidas com uma máscara litográfica, que contém um padrão a ser transferido para sua superfície, e expostas à radiação UV. Esse processo é desempenhado em equipamento que permite a manipulação do estágio que contém a amostra, sob a máscara óptica, em três graus de liberdade – rotação no plano xy e nos

eixos x e y . O equipamento utilizado para alinhamento e exposição das amostras neste trabalho foi a Alinhadora de Máscaras *EVG 620*. A máscara litográfica permite a passagem seletiva da radiação nos locais onde a sensibilização do filme é desejada para a formação do padrão. Após o devido alinhamento da máscara com o substrato, o sistema é exposto a dose desejada de radiação UV, sensibilizando parte do fotoresiste (**Figura 13**).

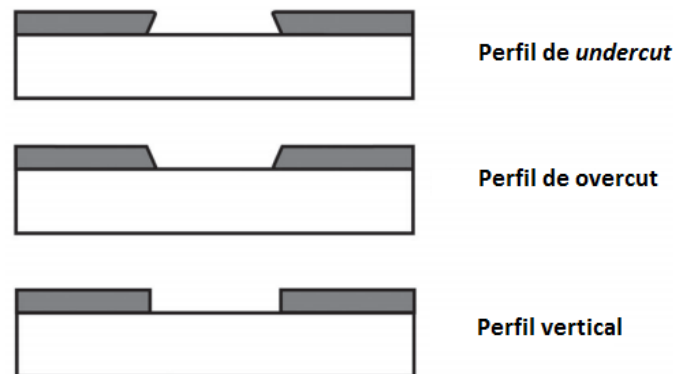
Figura 13: Representação da exposição do fotoresiste à radiação UV. **a)** Ilustração da amostra recoberta com material fotoresiste posicionada sob a máscara litográfica; **b)** exposição da amostra, protegida com máscara, à radiação UV; **c)** exemplo de máscaras litográficas com padrão em cromo.



Fonte: o autor.

O comprimento de onda e a dose de radiação necessárias para sensibilização da resina variam com o material fotossensível utilizado. A dose de UV a qual a resina é submetida nesta etapa é determinante para a formação do perfil de parede desejado (**Figura 14**) no fotoresiste que permanece sobre a amostra ao final do processo de fotolitografia, após a etapa de revelação.

Figura 14: Possíveis perfis de fotoresiste obtidos no processo de litografia.



Fonte: adaptado de (FRANSSILA, 2010).

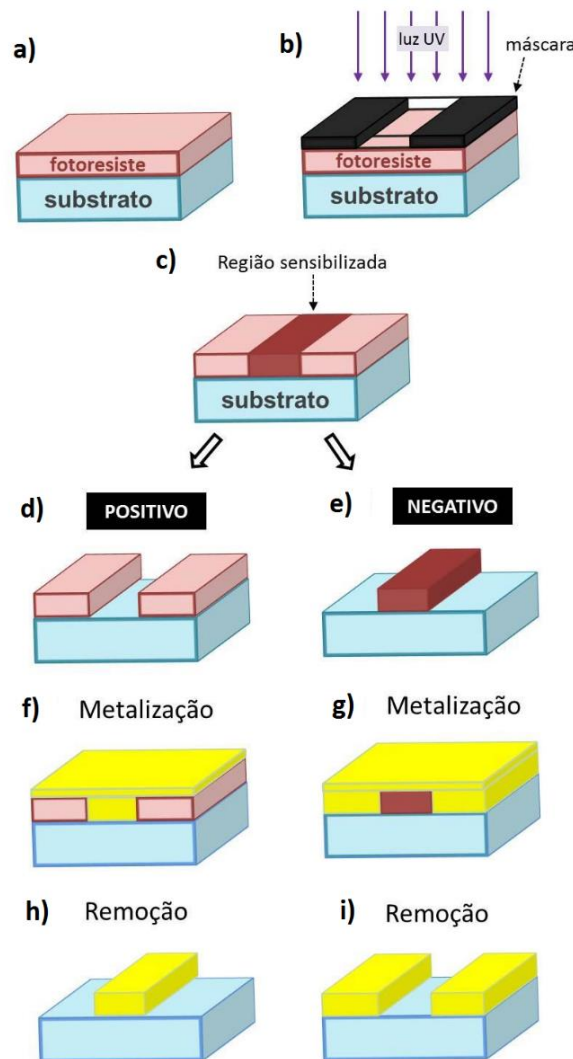
O AZ 5214 E permite a reversão de imagem. Isso significa que algumas alterações nas etapas do processo de litografia possibilitam a obtenção de um padrão inverso na amostra, onde a área exposta ao UV, na etapa de exposição com máscara litográfica, permaneça aderida ao substrato, sendo retirada na revelação a área do fotoresiste que não sofreu exposição. Já no processo direto, a revelação remove a área exposta à radiação na etapa de exposição com máscara. Este processo que permite a remoção da região exposta, no caso do AZ 5214 E, é chamado de litografia direta e proporciona um perfil positivo na parede do fotoresiste (denominado *overcut*). A litografia direta é bastante utilizada para corrosões seletivas do substrato. O processo de reversão de imagem é chamado litografia reversa e permite que a parte da resina exposta ao UV sob a máscara permaneça na amostra. Este processo determina um perfil negativo na parede do fotoresiste (*undercut*) e é bastante utilizado para deposições anisotrópicas de materiais, pois facilita o processo de *lift-off* após a deposição de filme fino.

3.1.3. Revelação

Para finalizar o processo de litografia, é realizada a revelação da resina preparada no substrato. Na revelação, a amostra é imersa em uma solução que promove a dissolução da região sensibilizada do fotoresiste, formando o perfil de acordo com as etapas desempenhadas (**Figura 14**). O revelador do AZ 5214 E, utilizado neste trabalho, foi o MIF 726, que promove a remoção da região sensibilizada da resina, no caso da litografia direta, ou a retirada da região que não sofreu exposição sob a máscara óptica, no caso da litografia reversa. A revelação da amostra resulta na permanência das demais regiões do material, menos solúveis no revelador, aderidas à superfície do substrato. Dessa forma, o padrão da máscara litográfica é transferido para a

amostra, “desenhado” em material fotoresiste. A **Figura 15** ilustra as etapas da litografia direta e de imagem reversa, com o resultado final do padrão formado na amostra após deposição e *lift-off* de filme metálico.

Figura 15: Etapas de fotolitografia seguida de deposição de camada metálica. **a)** Deposição de fotoresiste na superfície da amostra; **b)** exposição a UV com proteção de máscara litográfica; **c)** região da resina sensibilizada na exposição; **d)** perfil formado após a revelação, no caso de litografia direta; **e)** perfil formado após a revelação no caso de litografia de imagem reversa; deposição de camada metálica em substrato com padrão de fotoresiste após litografia **f)** direta e **g)** de imagem reversa; lift-off da região do filme depositado sobre fotoresiste em **h)** litografia direta e **i)** litografia de imagem reversa.



Fonte: adaptado de (BARCELOS, [s.d.]).

3.2. Deposição térmica

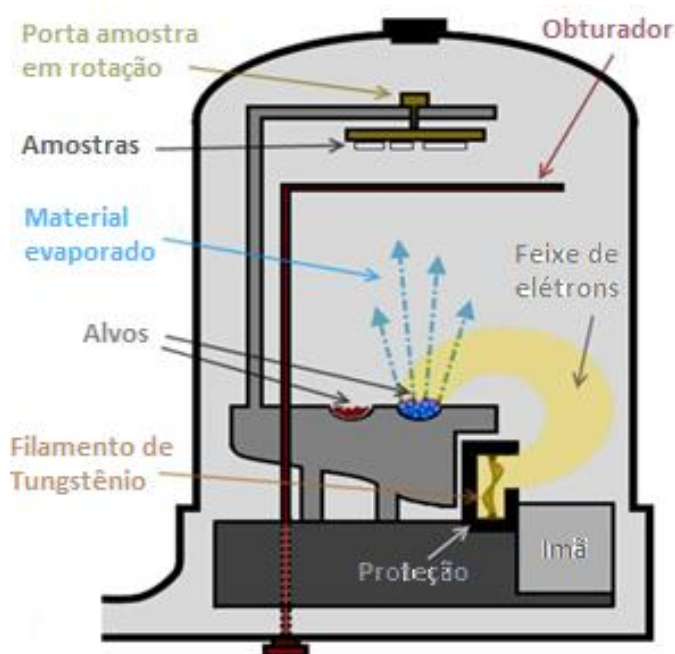
A vaporização ou sublimação de materiais para deposição de filmes finos pode ser realizada por diversas técnicas, como deposição por filamento resistivo, por feixe de elétrons

(*electron beam*, i.e., *e-beam*), por aquecimento indutivo, etc. A grosso modo, a diferença entre os métodos de deposição térmica é a forma utilizada para o aquecimento do material a ser depositado. Neste projeto, foram utilizadas a evaporação térmica por filamento resistivo para deposição de material orgânico, e por *e-beam* para deposição de metais.

Na deposição térmica de filme fino o material a ser depositado, geralmente posicionado em um cadinho, é aquecido até sua temperatura de vaporização ou sublimação. Ao ganhar energia térmica, os átomos (ou moléculas) do material são ejetados com alta energia, percorrendo a distância até o topo da câmara (em vácuo), onde se encontra a amostra. Ao entrar em contato com a amostra, o material perde energia ao ser aderido, se ligando aos átomos na superfície do substrato.

Para o aquecimento, no caso da deposição por *e-beam*, um feixe de elétrons é direcionado de forma a colidir com o material, transferindo calor ao alvo até promover a ejeção de seus componentes.

Figura 16: Esquema do princípio de funcionamento de um *e-beam*.



Fonte: adaptado de (LEANDRO DAS MERCÊS SILVA, 2014).

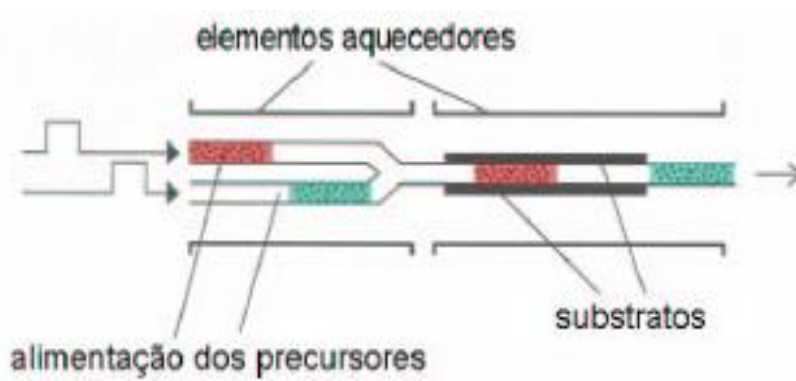
No caso da deposição por filamento resistivo, o aquecimento do material é promovido por um filamento condutor sob alta corrente elétrica. O calor produzido por Efeito Joule é transmitido ao cadinho para aquecimento do material.

3.3. Atomic Layer Deposition (ALD)

A deposição por camada atômica (*Atomic Layer Deposition*, i.e., ALD) ALD é uma técnica que oferece alto controle no crescimento de filmes finos. Com base em reações sequenciais, a técnica proporciona conformidade, controle de espessura em nível de Angstroms (Å) e composição ajustável na deposição. Com essas vantagens, ALD é considerado uma ferramenta para inúmeras aplicações, muito utilizado nas indústrias de semicondutores (GRONER et al., 2004; JOHNSON; HULTQVIST; BENT, 2014).

O método consiste em um reator que é alimentado alternadamente com os diferentes precursores – moléculas na fase gasosa – que preenchem a câmara de deposição, separados por períodos de limpeza da câmara por evacuação. Cada etapa de exposição ao precursor é realizada de maneira a proporcionar a saturação da atmosfera da câmara e, conseqüentemente, da superfície do substrato, de modo a promover a reação química onde os componentes do material injetado na câmara se ligam à superfície da amostra resultando na formação, idealmente, de uma monocamada do precursor (ROSA, 2003).

Figura 17: Ilustração de reator (ALD).



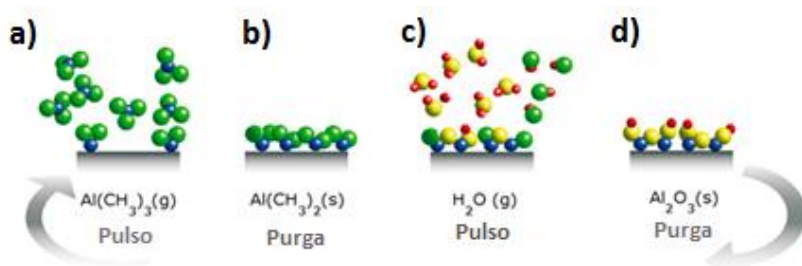
Fonte: (ROSA, 2003).

Esta técnica promove o crescimento de filmes de forma cíclica. Na maneira mais básica de deposição, as etapas que formam cada ciclo são: (i) exposição do substrato ao primeiro precursor, (ii) purga ou evacuação da câmara de deposição, (iii) exposição do segundo precursor e (iv) purga ou evacuação da câmara de deposição. Esse ciclo é repetido quantas vezes forem necessárias para se atingir a espessura pretendida do filme (ROSA, 2003).

Neste projeto, o equipamento utilizado para conduzir o método de deposição por ALD foi o *OpAL – Oxford Instruments*, onde foram realizadas deposições de camadas de óxido de

alumínio (Al_2O_3), desempenhando o papel de dielétrico nos dispositivos fabricados. Os procedimentos realizados pelo equipamento para a deposição do Al_2O_3 compreendem a execução de uma receita desenvolvida como parte deste trabalho (**Figura 18**). Essa receita consiste, primeiramente, na exposição da amostra a um pulso de trimetilalumínio (TMA). Em contato com a superfície da amostra o TMA – muito reativo nas condições proporcionadas – sofre uma reação química, formando ligações entre as moléculas do gás e os átomos da superfície do substrato. Uma vez que todos os possíveis postos de reação do substrato são ocupados, as reações cessam. Para remover o excesso de TMA e os subprodutos – em maior parte, CH_4 – formados na câmara pelas reações químicas do processo, um fluxo de argônio (Ar) é utilizado como gás de purga, estabelecendo a condução das partículas para um exaustor. Esse processo de limpeza da atmosfera da câmara é chamado de purga. Após a purga, um pulso de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})}$ é injetado. Esse novo precursor, em contato com o filme já depositado, forma uma monocamada de óxido de alumínio. As moléculas remanescentes dessa etapa são removidas por uma nova purga. A monocamada de Al_2O_3 formada indica o fim de um ciclo de deposição (FRANSSILA, 2010). Durante toda a deposição, um fluxo constante de Ar é mantido nas linhas que vão dos recipientes que contém os precursores até a câmara de deposição. Nesse caso, o Ar exerce o papel de gás de arraste, que auxilia na condução dos precursores até a câmara sem reagir quimicamente com nenhum material no processo (gás inerte). O substrato é mantido a uma temperatura de 150°C durante toda a deposição para a receita utilizada. O aquecimento da amostra concede a energia térmica necessária para promover a reação de ligação dos precursores à superfície da amostra. A espessura do filme de Al_2O_3 a ser depositada vai depender do número de vezes que esse ciclo é repetido na receita. Uma vez que a taxa de crescimento do filme foi determinada neste trabalho pelo processo de calibração do equipamento, foi possível obter um controle de espessura do filme de Al_2O_3 .

Figura 18: Representação do processo de deposição de Al_2O_3 por ALD. **a)** Pulso de TMA; **b)** fluxo do gás de arraste (argônio) para purga da câmara; **c)** pulso de H_2O ; **d)** fluxo do gás de arraste para nova purga da câmara.



Fonte: adaptado de (BENEQ SERVICES, [s.d.]).

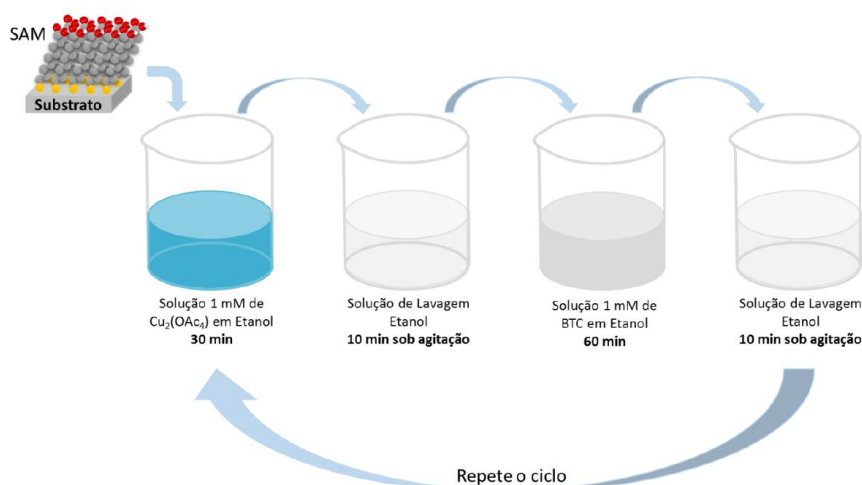
As etapas desse processo devem ser muito bem calibradas, uma vez que cada equipamento tem suas características de desempenho singular, exigindo uma determinação dos parâmetros de deposição própria para cada equipamento.

3.4. Layer by Layer deposition (LbL)

A deposição de camada por camada, ou LbL, é uma técnica de crescimento de filme onde o substrato é exposto alternadamente a precursores, geralmente compostos de materiais de cargas opostas, com uma etapa de lavagem entre esses passos da deposição, de maneira que cada ciclo promova o crescimento da monocamada do filme pretendido. O método pode ser realizado por imersão, *spin*, *spray*, eletromagnetismo ou fluídica para a exposição do substrato aos precursores (RICHARDSON; BJORNMALM; CARUSO, 2015).

Neste trabalho, o LbL é realizado com a imersão das amostras em soluções que contém acetato de cobre, como precursor do íon metálico, e BTC como precursor dos ligantes orgânicos. É realizada uma etapa de lavagem após cada passo de exposição aos precursores, com a imersão da amostra em *beckers* com etanol em agitação. Os passos de deposição LbL realizados neste trabalho são ilustrados na **Figura 19**.

Figura 19: Ilustração do processo de deposição LbL realizado neste trabalho, para crescimento do filme de HKUST-1.



Fonte: Vello, T. P.

A caracterização por perfilometria do filme depositado por LbL permitiu a estipulação da taxa de crescimento do filme, de maneira a oferecer controle de espessura do material depositado em nm/ciclo. Outras formas de caracterização do HKUST-1 crescido aqui, como difração de raio-X (*X-ray diffraction*, i.e., XRD), permitiram a análise do tipo de material crescido, e assim a constatação de que o crescimento por LbL era de fato epitaxial, resultando no material de interesse.

3.5. *Roll-up* de nanomembrana

O enrolamento de nanomembranas tensionadas consiste na deposição de uma camada tensionada sobre uma camada de sacrifício, conforme detalhado na Introdução deste trabalho e ilustrado na **Figura 5**.

A técnica utilizada aqui para promover o *roll-up* utiliza o óxido de germânio (GeO_x) como camada de sacrifício. Para isso, foi depositado um filme de germânio (Ge) e realizado um tratamento para oxidação de sua superfície. Sobre o GeO_x é depositada a bicamada tensionada e sobre esta, os demais componentes do dispositivo. A retirada seletiva do GeO_x é realizada ao se submergir a amostra em solução de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$), ou solução de etanol em água, no caso do HKUST-1. O Ge não é solúvel em H_2O , mas seu óxido, sim. Conforme o GeO_x é solubilizado e seletivamente retirado da amostra, a nanomembrana

tensionada é libertada do substrato e induzida ao relaxamento, promovendo o enrolamento do sistema (VERVACKE et al., 2014; YU et al., 2015).

Há diversas maneiras de promover a oxidação do Ge com o objetivo de se construir uma camada de sacrifício. Alguns métodos causam grandes danos à superfície oxidada, prejudicando a continuação do processo de fabricação de um dispositivo elétrico funcional que, em geral, necessita de camadas conformacionais de filmes-finos. Ainda assim, pode-se utilizar um plasma de oxigênio para realizar esse tipo de oxidação, uma vez que os devidos parâmetros sejam minuciosamente calibrados, pois a oxidação por plasma altamente energético pode danificar a superfície da amostra (SVARNAS et al., 2016). O tratamento térmico da camada de Ge é outra alternativa para a formação de GeO_x . Como o óxido é higroscópico, existe a possibilidade de expô-lo a uma atmosfera com umidade elevada, após o GeO_x já ter sido formado, facilitando sua solubilização em solução aquosa (OGAWA et al., 2011). Os diferentes métodos para tratamento do Ge geram diferentes espessuras da camada oxidada, com propriedades que podem facilitar ou dificultar sua remoção no processo de enrolamento da nanomembrana.

O *roll-up* consiste na formação de uma bicamada tensionada sobre a camada de sacrifício. A bicamada é composta por dois filmes depositados sob condições que proporcionam uma formação mecanicamente tensionada dos materiais. A nanomembrana tensionada é composta, primeiramente, por um filme de material cujo arranjo estrutural mais estável implique no aumento do volume ocupado por seus átomos na sua formação. O filme irá manter a estrutura formada no momento de sua deposição, devido a maneira que foi aderido ao substrato, mas apresentará uma tendência a se rearranjar numa configuração de menor energia livre, que implica no aumento do espaço ocupado. A segunda parte da bicamada é composta de um material com tensão de compressão após ser depositado, com tendência a se estabilizar formando uma estrutura mais compacta. A bicamada formada permanece aderida à camada de sacrifício, até o momento que esta é removida. A retirada da camada de sacrifício liberta a bicamada tensionada, permitindo que seu relaxamento promova uma deformação da nanomembrana. A remoção seletiva e controlada da camada de sacrifício pode proporcionar um movimento ordenado da nanomembrana de forma a gerar uma configuração tubular do sistema, conforme ilustrado na **Figura 6**.

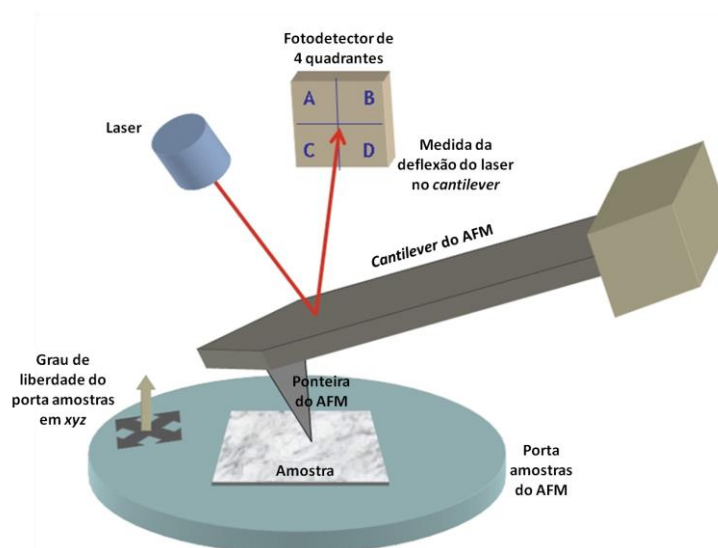
O *roll-up* da nanomembrana pode ocorrer em diversas direções e com diferentes taxas de enrolamento. Muitos fatores influenciam na formação tubular pretendida com o processo, como por exemplo os parâmetros de deposição da bicamada – a taxa de deposição dos materiais,

a espessura depositada de cada filme, etc. – e a arquitetura do dispositivo a ser enrolado, a quantidade de material depositado sobre a camada tensionada, a concentração e condições da solução para a retirada da camada de sacrifício, entre outras. O processo inteiro é bastante complexo. Por esses motivos, um estudo extenso da técnica foi realizado até a obtenção dos parâmetros ideais que enfim proporcionaram os resultados necessários à realização deste estudo.

3.6. Atomic force microscopy (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*, i.e., AFM), é bastante utilizado para a realização de medidas de topografia e determinação da rugosidade superficial de filmes finos. Este método utiliza uma ponteira que faz a varredura de uma área da amostra. A ponteira fica na extremidade de uma alavanca apoiada em um só ponto, uma espécie de braço com grau de liberdade no eixo z, que responde à Lei de Hooke (essa peça é chamada, no inglês, “*cantilever*”). Na outra extremidade fixa, o *cantilever* fica em contato com um material piezelétrico que será responsável por sua vibração. Na varredura, os átomos da ponta do AFM interagem com os átomos da superfície da amostra. Essa interação ocorre através de forças repulsivas, onde os orbitais eletrônicos dos átomos da amostra e da ponta do AFM se repelem quando estão muito próximos, e forças atrativas, de Van der Waals, quando os átomos da ponteira e da superfície da amostra estão mais distantes (outros tipos de interação podem ser utilizados para diferentes métodos de medidas). Dessa forma, a ponteira faz seus movimentos conforme corre a superfície, obrigando o *cantilever* a acompanhá-los. Um laser é posicionado para incidir e refletir no *cantilever* até um detector. O detector mede a variação da intensidade e posição do laser refletido. Com esses dados, é possível calcular a variação do *cantilever* e assim descobrir a topografia da amostra (**Figura 20**).

Figura 20: Representação do esquema de funcionamento de um AFM.



Fonte: adaptado de (“Hong Wang Single Molecule Team”, [s.d.]).

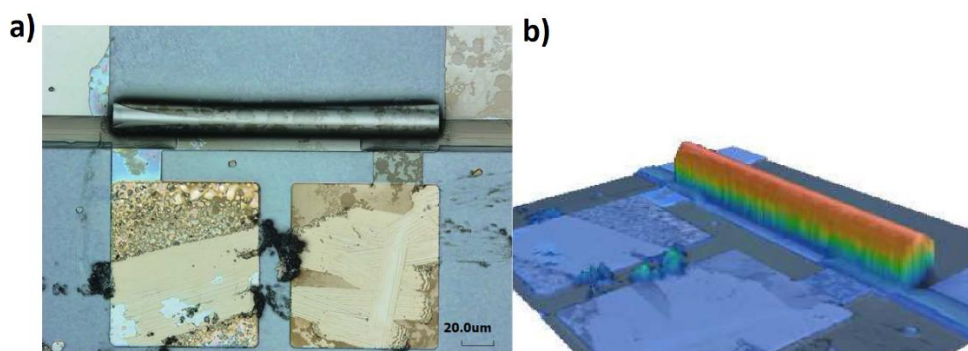
Neste trabalho, a principal aplicação desse tipo de microscopia foi na determinação de espessura dos filmes depositados, em geral para realizar calibração dos equipamentos e receitas utilizadas. Ao operar um equipamento ainda não calibrado, a espessura do material depositado é indeterminada. Um dos procedimentos para determiná-la é a realização de um AFM, que proverá a informação óptica da topografia tridimensional da amostra, dentre outras medidas de superfície. Dessa forma, medidas de *step* de filmes depositados revelam as taxas de crescimento dos materiais nos parâmetros de deposição utilizados.

3.7. Microscopia confocal – perfilometria a laser

A microscopia confocal possibilita a criação de imagens ópticas que, sobrepostas, formam imagens em 3D. A fonte de luz do microscópio é movida no eixo z, garantindo que diversos planos xy da amostra sejam focalizados. Cada plano focalizado pelo laser é escaneado, disponibilizando diversas imagens de planos que são, então, sobrepostas. Esse tipo de imagem garante alta resolução das amostras analisadas.

Figura 21: Demonstração da resolução de imagem por microscopia confocal a laser. **a)** Imagem de UCCap com filme de CoPc, em aumento de 50x. Detalhe para ranhuras nos *pads* de contato, produzidas pelas pontas para

contato elétrico na *probe station* no processo de caracterização elétrica do dispositivo; **b)** recurso disponibilizado pelo software do equipamento (*VK-Analyser*) de imagem em 3D, proveniente da mesma imagem do dispositivo.



Fonte: o autor.

Neste trabalho, foi utilizado o *3D Laser Scanning Confocal Microscopy – model VK-X200 – Keyence* (LSCM), possibilitando alto nível de imagem óptica para estudo e análise das amostras.

3.8. Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância consiste na medida da capacidade de resistir a um fluxo de corrente elétrica em um dispositivo (sua impedância), quando submetido a diferentes frequências de potencial. O dispositivo é submetido a uma tensão variada (*Alternating current*, i.e., AC), e o módulo da impedância, assim como o ângulo de defasagem na resposta elétrica do sistema, são extraídos para cada frequência de tensão aplicada.

Neste projeto, o analisador de impedância utilizado foi o *Keysight E4980A*. O equipamento tem capacidade de gerar sinais num espectro de 20 a 10^7 Hz, possibilitando uma caracterização de espectroscopia bastante ampla na investigação das propriedades elétricas e dielétricas dos materiais na configuração de dispositivos capacitivos.

Uma análise das condições para otimização das medidas das amostras fabricadas, com suas características particulares, foi necessária. Dispositivos com dimensões de micro e nano escala apresentam limitações de tensão suportada e de resistência ao *stress* elétrico sob o qual podem ser submetidos. A amplitude do sinal AC determinada para a investigação dos dispositivos, de forma a resultar em valores de impedância e ângulo de fase bastante precisos, com a minimização dos valores de interferências ou contribuições não desejadas (provenientes

do *set up* utilizado) nas medidas, e sem causar danos por stress elétrico ou rompimento do dielétrico nas amostras, foi de 100mV pico-a-pico.

O circuito considerado para análise dos resultados foi modelado de forma a compor uma contribuição capacitiva, em paralelo com uma parte resistiva do dispositivo. O capacitor aqui fabricado, assim como qualquer dispositivo real, contém uma capacidade de armazenamento de carga elétrica, mas também apresenta uma corrente de fuga através das camadas dielétricas que o compõem. Essa corrente de fuga é tratada como uma resistência elétrica do sistema, em paralelo com a parte capacitiva, uma vez que ambas as contribuições ocorrem sempre submetidas à mesma diferença de potencial. As amostras consideradas para compor os resultados deste trabalho apresentam ângulo de fase de -90° , representando componentes com características predominantemente capacitivas.

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas para as amostras submetidas a diversas condições, como diferentes temperaturas e MF aplicados.

3.9. Medidas de corrente elétrica

As medidas de corrente elétrica em função do potencial *DC* aplicado, permite a análise da resistência elétrica dos materiais de estudo. A análise da corrente sob diferentes tensões nas amostras possibilita o estudo dos processos de transporte de carga que ocorrem nos componentes do dispositivo.

Neste trabalho, foi utilizado o *source-measure unit* (SMU) *Keithley* modelo 2636A para medidas de corrente-tensão e corrente-tempo. A análise dos efeitos do MF na resistência elétrica dos filmes de CoPc foi realizada através de medidas da corrente elétrica nos dispositivos sob um potencial constante aplicado. Os valores de corrente sob tensão constante foram extraídos para determinado tempo. Em certo momento, um MF foi aplicado no sistema, com os valores de corrente sob o mesmo potencial elétrico ainda sendo extraídos. Esse tipo de medida possibilitou a detecção de uma variação na resistência elétrica do filme do semiconductor orgânico, quando submetido a um MF. As medidas de corrente também foram realizadas para as amostras submetidas a diferentes temperaturas.

Para aplicação de MF e variação na temperatura das medidas em diferentes condições, foi utilizado o criostato *Lake Shore Model CRX-EM-HFI*, com capacidade de resfriamento a até 6K e de gerar campos magnéticos com valores entre -0.5 a 0.5T.

4. Procedimentos experimentais

As etapas desenvolvidas para o estudo das propriedades elétricas dos filmes finos de materiais orgânicos e híbrido, vão desde a fabricação das amostras até sua caracterização morfológica e elétrica.

A fabricação do UCCap consistiu na formação de uma nanomembrana sobre um substrato de óxido de silício (SiO_2), responsável por promover o enrolamento do sistema, no final da fabricação. Esse sistema formado para o enrolamento consistiu de uma camada de sacrifício (diretamente sobre o substrato), e uma camada tensionada sobre esta, condutora, que cumpriu o papel no enrolamento, mas também funcionou como um dos eletrodos do dispositivo. Sobre essa camada condutora (primeira placa do capacitor), é formada a primeira camada dielétrica do sistema, composta de um filme de óxido isolante (Al_2O_3). Sobre o dielétrico, foi depositado um filme condutor como segunda placa do dispositivo, completando a formação de um capacitor planar. Sobre o segundo eletrodo, foi formada uma camada de óxido isolante idêntica a primeira camada dielétrica, seguida da deposição de um filme do material de estudo. Estas duas últimas camadas compuseram a segunda camada dielétrica do sistema que, na configuração tubular do sistema (após o enrolamento), ficou disposta entre o primeiro eletrodo – onde a nanomembrana tocou a superfície do sistema, promovendo um contato parcial e suave com o filme superior) e o segundo eletrodo do capacitor. Foram realizadas corrosões de óxido isolante nas regiões de contato elétrico e de acesso da solução de enrolamento. Para facilitar as medidas elétricas, foram depositados filmes de cromo (Cr) e ouro (Au) nas regiões de acesso aos eletrodos.

Os procedimentos utilizados neste trabalho estão detalhados a seguir.

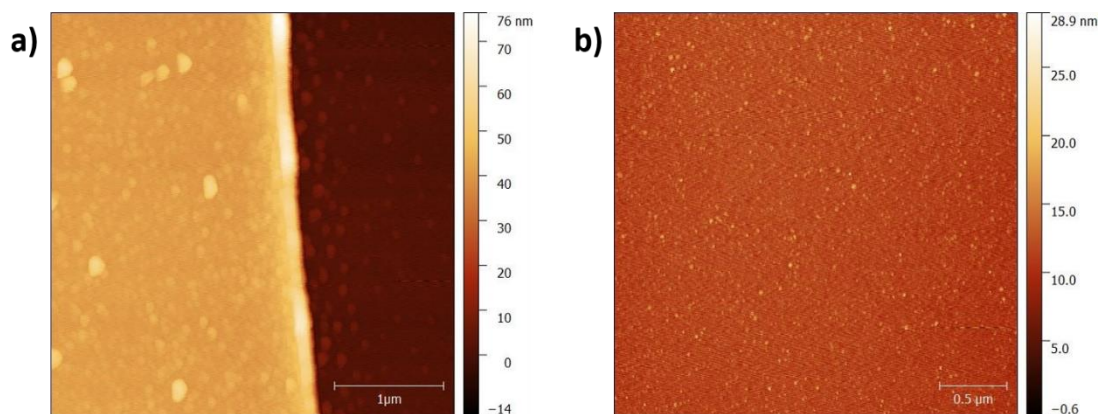
4.1. Calibração de receita para deposição de Al_2O_3 por ALD

Descrições de parâmetros para crescimento de filmes finos de Al_2O_3 por ALD podem ser encontradas na literatura, e garantem uma boa noção de como começar a calibração de uma receita de deposição (OXFORD INSTRUMENTS, 2013). Entretanto, cada equipamento tem suas peculiaridades e desempenha os comandos de maneira única, de forma que uma receita conduzida eficientemente para deposição em determinado equipamento não demonstra resultado quando executada por outro.

Neste trabalho foram realizadas uma série de tentativas até a determinação dos parâmetros necessários para uma receita que realizasse o crescimento de Al_2O_3 de maneira satisfatória no *OpAl – Oxford Instruments*, de forma que a receita determinada promovesse deposição com alta precisão de taxa de crescimento e conformacionalidade do filme, resultando numa camada de óxido com rugosidade praticamente igual à do substrato.

A determinação da taxa de crescimento do Al_2O_3 foi realizada com a execução de 250 ciclos da receita determinada para crescimento do filme sobre uma amostra com um padrão em fotoreviste. Após a deposição, foi realizado o *lift-off* do óxido depositado sobre o fotoreviste, expondo o substrato em seu lugar, de maneira que algumas regiões da amostra permaneceram com o óxido. As deposições foram realizadas sob temperatura de 150°C na amostra. A medida por AFM das interfaces entre o filme depositado e o substrato permitiram a determinação da espessura do filme de Al_2O_3 formado em 250 ciclos da receita desempenhada pelo equipamento.

Figura 22: Imagens por AFM do Al_2O_3 depositado por ALD. **a)** *Step* de $39,4 \pm 1,9$ nm do óxido depositado em 250 ciclos da receita escolhida; **b)** medida da rugosidade do óxido depositado em 250 ciclos da receita.



Fonte: o autor.

A espessura de filme depositado (medida por AFM) dividido pelo número de ciclos efetuados, resulta na taxa de crescimento de óxido a cada ciclo da receita. A taxa de crescimento permite o controle da espessura de deposição do material desejada. Medidas elétricas do material depositado como dielétrico de capacitores demonstraram que o filme de Al_2O_3 formado apresenta constante dielétrica característica do óxido, assim como alta resistividade elétrica, conforme esperado.

4.2. Fabricação das amostras

O primeiro passo no desenvolvimento do projeto foi a fabricação dos UCCap, que são os dispositivos analisados aqui. Para a fabricação das amostras, uma série de litografias, deposições de filmes finos, corrosões e tratamentos de materiais foram realizadas.

As amostras foram fabricadas em substratos de SiO_2 com dimensões de 9x9 mm, previamente submetidas a um processo de limpeza, essencial para a obtenção de dispositivos reprodutíveis. Para delimitar a posição pretendida de cada filme depositado ou corrosão seletiva, foi realizado um processo de litografia. O processo de fabricação das amostras abrange diversas etapas que exigem bastante precisão e domínio das técnicas de microfabricação.

4.2.1. Limpeza dos substratos

Antes de iniciar a confecção das amostras, um procedimento de limpeza dos substratos foi realizado em cada série produzida. Esse processo de limpeza tem grande importância para a qualidade final das amostras fabricadas. Há diversos processos que podem ser utilizados para a limpeza de substratos desse tipo. Neste trabalho, todas as amostras fabricadas foram submetidas a alguns processos de limpeza orgânica.

Primeiramente, os substratos foram completamente imersos em acetona *Pro-Analysis* (PA – 99,5% do solvente) e colocados em ultrassom (40 kHz) por 55 minutos. O mesmo procedimento foi feito para as amostras imersas em acetona *Very Large Scale Integration* (VLSI – >99,95% puro). Mais 30 minutos no ultrassom mergulhadas em álcool isopropílico VLSI, e uma limpeza em H_2O água deionizada (DI) corrente finalizaram a primeira parte do processo de limpeza. A acetona retirou a maioria das substâncias orgânicas aderidas na superfície do substrato. Esta foi removida pelo álcool, que por sua vez é retirado pela água. Depois desse processo, a amostra passou por uma limpeza orgânica mais refinada, que consistiu em plasma de oxigênio. O plasma removeu o que restou de material orgânico sobre o substrato, amenizou sua rugosidade e tornou a superfície da amostra mais hidrofílica (EVERAERT et al., 1997).

4.2.2. Camada de sacrifício

O próximo passo no processo de fabricação foi a litografia seguida da deposição de uma camada de sacrifício, composta de óxido de germânio (GeO_x), obtido através do tratamento térmico para oxidação da superfície de um filme de germânio (Ge), depositado por *e-beam*. A

camada de sacrifício foi delimitada em áreas retangulares, ocupando as regiões sobre as quais os dispositivos são formados. A área ativa dos capacitores foi formada sobre a camada de sacrifício.

4.2.3. Camada tensionada

Sobre a camada de sacrifício, utilizando-se a mesma técnica de deposição, foi criada uma camada tensionada, responsável por promover o autoenrolamento do sistema. Em um UCCap, a camada tensionada também faz o papel da primeira placa de carregamento (eletrodo) do dispositivo. Esta nanomembrana tensionada é composta respectivamente de um filme de Au, seguida por um filme de titânio (Ti) e um de Cr, que são responsáveis por promover a tensão mecânica no UCCap. Para o estudo das propriedades magnéticas da CoPc, a primeira camada de Au foi substituída por uma de níquel (Ni), utilizado por suas propriedades magnéticas, essenciais para o estudo da interface molécula/metal magnético no dispositivo. Com isso, alterando a espessura e taxa de deposição dos metais Ti e Cr, após vários testes foi possível ajustar a tensão mecânica entre a bicamada, de modo a promover o enrolamento controlado dos dispositivos, gerando estruturas tubulares compactas.

4.2.4. Óxido dielétrico

Sobre o eletrodo inferior foi depositada a primeira camada dielétrica, feita por ALD. Como dielétrico do capacitor, foi utilizado o Al_2O_3 depositado em espessura de 100 Å, possibilitando a análise das propriedades capacitivas da camada orgânica ou híbrida, de maneira a permitir uma contribuição considerável desses materiais de estudo manifestada nas medidas elétricas.

4.2.5. Segundo eletrodo e segunda camada dielétrica

Sobre a primeira camada de óxido dielétrico, foi evaporado por *e-beam* o segundo eletrodo do capacitor, composto por Cr. Essa estrutura forma um capacitor de placas paralelas, micrométrico em dimensões superficiais e nanométrico na dimensão da espessura.

Outra camada de Al_2O_3 foi crescida por ALD, idêntica a primeira, sobre a segunda placa do capacitor, de forma a compor a estrutura capacitiva adicional do sistema após o enrolamento. A segunda camada do óxido dielétrico também teve o papel de manter o sistema, após enrolado, com características capacitivas, uma vez que em sua ausência o filme dielétrico seria composto

apenas de material semicondutor orgânico, no caso das ftalocianinas, reduzindo a capacidade de acumular carga elétrica do sistema formado, descaracterizando o dispositivo.

4.2.6. *Pads de contato, abertura do trench e ancoragem do sistema*

Uma litografia determinou a área para os *pads* de contato, e uma corrosão úmida por submersão em solução de ácido fluorídrico (HF) retirou o óxido da região onde foi necessário o acesso aos eletrodos para contato elétrico. Cr e Au foram depositados por *e-beam*, para compor os *pads* de contato elétrico.

Novamente por litografia e corrosão (para remoção seletiva do óxido), um *trench* estabeleceu a região em que a camada de sacrifício foi seletivamente exposta, determinando o local onde o enrolamento iniciou. A determinação da área de abertura do *trench* foi determinante para o sucesso do enrolamento dos dispositivos. O alinhamento da máscara óptica para a litografia do *trench*, de forma a expor a interface entre o fim da camada tensionada com a camada de sacrifício sob a mesma, determinou o sucesso no enrolamento do sistema. A exposição de uma pequena região das laterais da nanomembrana tensionada induz um enrolamento em “V”, resultando no fracasso ao formar a estrutura tubular e na inutilização da amostra fabricada.

Depois da abertura do *trench*, uma nova litografia foi realizada para a formação da ancoragem do sistema. O enrolamento dos dispositivos pode promover a ruptura dos filmes que formam os eletrodos no ponto de ligação destes aos *pads* de contato. Essas áreas onde ocorre a injeção de carga nos eletrodos tem dimensões menores, e são mais sensíveis a deformação mecânica que acontece no enrolamento. Por esse motivo, foi realizada uma ancoragem dos dispositivos nesses pontos de sensibilidade do sistema, composta por uma estrutura de fotoresiste. Após a determinação dessas estruturas foi realizado um *hard bake*, que promoveu a evaporação total do solvente da resina, tornando o material mais robusto, com o papel de conter o tubo e evitar o rompimento do filme.

4.2.7. *Camada orgânica/híbrida*

O material de estudo deste trabalho foi depositado sobre os dispositivos já formados, sendo a última camada depositada sobre a amostra. O método utilizado para deposição do material orgânico difere da técnica usada para o híbrido. No caso das ftalocianinas, a deposição

foi feita por evaporação por filamento resistivo. Já o filme de HKUST-1 foi formado pela técnica de LbL.

No caso do filme de material orgânico, uma litografia determinou a região do filme na amostra, delimitando a área da camada molecular sobre a superfície do eletrodo do capacitor, que entra em contato com a camada tensionada após o enrolamento. O filme foi evaporado pela técnica de deposição térmica por filamento resistivo. O equipamento utilizado (*Leybold*) permitiu um crescimento bastante conformacional da camada orgânica, com controle de crescimento em escala de Å (taxa de deposição de 0.5 Å/s), possibilitando uma formação bastante homogênea do filme. Por fim, o processo necessitou de uma etapa de *lift-off*, uma vez que a camada orgânica foi depositada sobre um padrão de fotoresiste. O *lift-off* foi realizado imediatamente antes da submersão da amostra na solução para o enrolamento.

No caso do HKUST-1, a deposição foi realizada sobre toda a superfície da amostra, sem litografia para delimitação da área do filme formado. Para um crescimento epitaxial bem orientado do material híbrido, primeiramente foi crescida uma monocamada auto-organizada (*self-assembled monolayer* ou SAM), responsável por proporcionar uma boa ancoragem do MOF ao substrato. A SAM utilizada para a ancoragem do HKUST-1 foi o ácido fosfônico hexadecanóico (FHDA-SAM), uma molécula composta por uma cadeia de 16 átomos de carbono com grupo funcional ácido fosfônico na extremidade, responsável por promover a ligação covalente com a primeira camada de íon metálico do filme de MOF. A deposição da SAM é realizada com a submersão da amostra em solução de 0.5 mM do ácido fosfônico diluído em solução de 5% de ácido acético (v/v) em isopropanol, por 1 hora a 50°C seguido de mais 19 horas à temperatura ambiente.

O MOF foi depositado a partir da submersão da amostra em soluções com os componentes precursores do filme. A solução que fornece o íon metálico na formação do filme é composta por 1mM de acetato de cobre [Cu₂(OAc)₄] em etanol, onde a amostra foi imersa no primeiro passo da deposição. A seguir, a amostra passa por um processo de lavagem do excesso de material em etanol sob agitação. O próximo passo é a imersão em solução de 1 mM de ácido 1,3,5-benzeno tricarboxílico (BTC), onde os ligantes orgânicos se ligam aos íons metálicos, compondo a estrutura do MOF. Novamente a amostra passou pela limpeza em etanol sob agitação. Esse ciclo foi repetido até se atingir a espessura de filme pretendida.

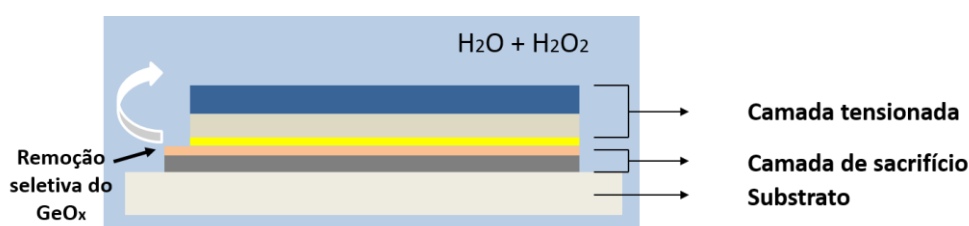
Após o crescimento do filme de HKUST-1, a amostra foi submetida a solução de 60% de etanol com 40% de H₂O DI para o *roll-up* dos dispositivos. A composição da solução de

enrolamento para as amostras com HKUST-1 contém etanol em maior concentração pelo fato da camada híbrida ser atacada quando submetida a altas concentrações de água.

4.2.8. Roll-up

A camada tensionada utilizada foi composta de Ti e Cr, respectivamente, e desempenhou o papel de eletrodo inferior nos dispositivos fabricados.

Figura 23: Representação da nanomembrana tensionada sobre camada de sacrifício, em solução para o processo de roll-up.



Fonte: o autor.

Para os r-Cap os h-Cap com filme de ftalocianina, que contém Au na composição da camada tensionada, uma solução de H_2O_2 (1%) em H_2O DI a $60^\circ C$ foi utilizada para o processo de enrolamento. Os r-Cap e h-Cap com Ni compondo o eletrodo inferior foram enrolados em solução idêntica, mas sob temperaturas de 95 a $98^\circ C$. Maior temperatura da solução de enrolamento resultou em aumento na taxa de remoção da camada de sacrifício. Temperaturas mais baixas foram utilizadas nesse processo para as amostras com eletrodo de Ni, mas resultaram em dispositivos soltos do substrato, sem tensão o suficiente para formar a estrutura tubular. Possíveis fatores responsáveis por esses resultados são discutidos posteriormente neste trabalho. Para o enrolamento das amostras contendo o filme de HKUST-1 foi utilizado solução de álcool etílico (60%) e H_2O DI (40%) a $70^\circ C$, uma vez que o material sofre degradação na presença de água em grandes concentrações, e temperaturas mais altas promoveram modificação da composição da solução etanol-água (equilíbrio líquido-vapor).

O tempo das amostras em solução para o enrolamento variou entre 20 minutos e 1 hora, sendo que as amostras com ftalocianina completaram o processo nos menores tempos, conforme esperado, uma vez que sua solução de enrolamento, com maior concentração de água, apresenta maior capacidade de solubilizar o GeO_x , aumentando a taxa de remoção da camada de sacrifício.

Após o enrolamento, a fase de fabricação das amostras foi concluída, com os dispositivos formados prontos para caracterização.

4.2.9. Otimização da arquitetura dos dispositivos

A contribuição dos materiais de interesse na capacitância total do sistema formado no UCCap é proporcional a área de contato do filme superior com o eletrodo inferior após o *roll-up*. Quanto maior a área de contato, mais evidente os efeitos elétricos e dielétricos do material orgânico/híbrido nas medidas do sistema. Dessa forma, o aumento da área de enrolamento do dispositivo é de grande interesse neste estudo.

Uma máscara litográfica com alteração na arquitetura dos capacitores foi desenvolvida, de maneira que as amostras fabricadas apresentaram maior área de contato entre a superfície de capacitores com a camada tensionada após o enrolamento. O aumento do comprimento da nanomembrana enrolada atribuiu complicações na formação tubular desejada, uma vez que as chances de falha no direcionamento do *roll-up* foram ampliadas. Por essa razão, um estudo experimental foi necessário para a determinação da nova arquitetura. A nova estrutura criada foi denominada *Large Area Capacitor* (LAC), e apresentou o dobro do comprimento dos dispositivos usuais em configuração 2D. Por fim, novas máscaras litográficas foram desenhadas e implementadas na *MicroWriter ML*^{®3}, que utiliza máscaras digitais para exposição seletiva à radiação UV, para a transferência dos padrões desenhados às amostras no processo de fotolitografia.

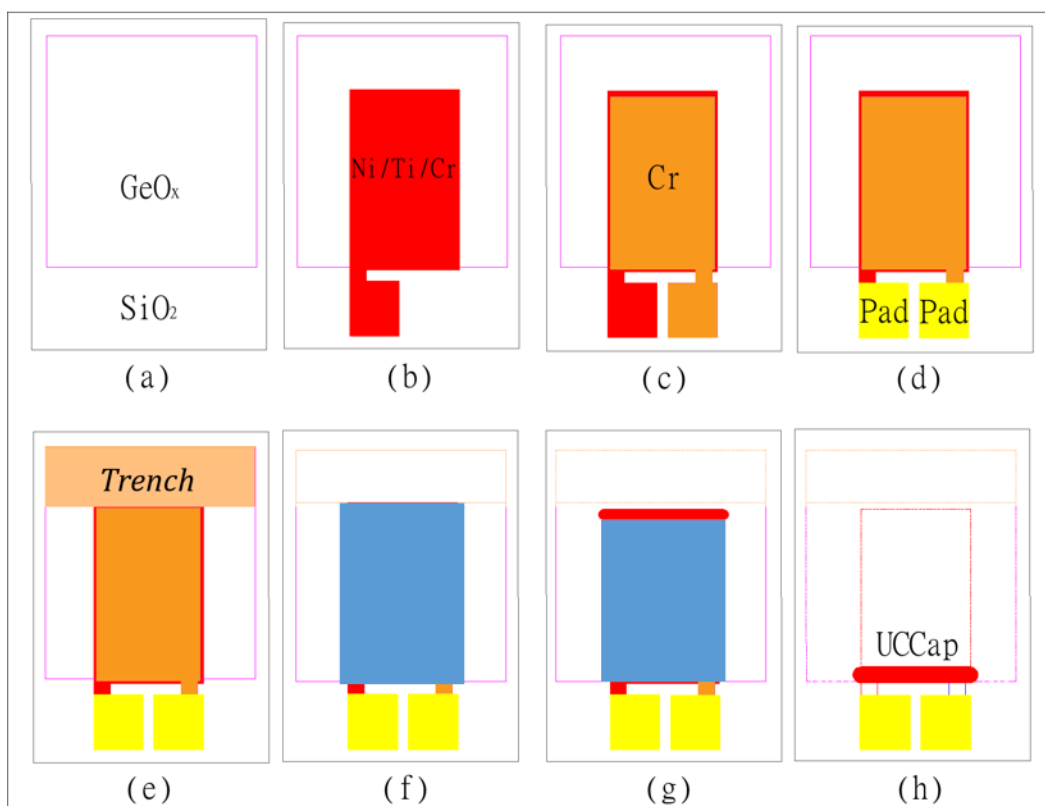
Os procedimentos de fabricação utilizados para a nova arquitetura divergiram do caso convencional apenas nos parâmetros de enrolamento (tempo em solução e concentração de H₂O₂).

4.2.10. Detalhes da fabricação

A formação de uma estrutura tubular dos capacitores permitiu a análise das propriedades de acúmulo de carga sob diferentes temperaturas para os filmes de HKUST-1, CuPc e CoPc sob MF ($\vec{H}$) aplicados. A **Figura 24** mostra o processo (passo-a-passo) de fabricação dos h-Cap.

Figura 24: Passo-a-passo do processo de fabricação do h-Cap. **a)** Padrão de deposição do germânio (Ge), que será oxidado para formar GeO_x; **b)** deposição da camada tensionada (1ª placa do capacitor), seguida do crescimento do óxido dielétrico; **c)** deposição da 2ª placa do capacitor, seguida do crescimento do óxido dielétrico; **d)** deposição dos terminais (*pads*) de contato; **e)** abertura do *trench* por corrosão seletiva, para contato

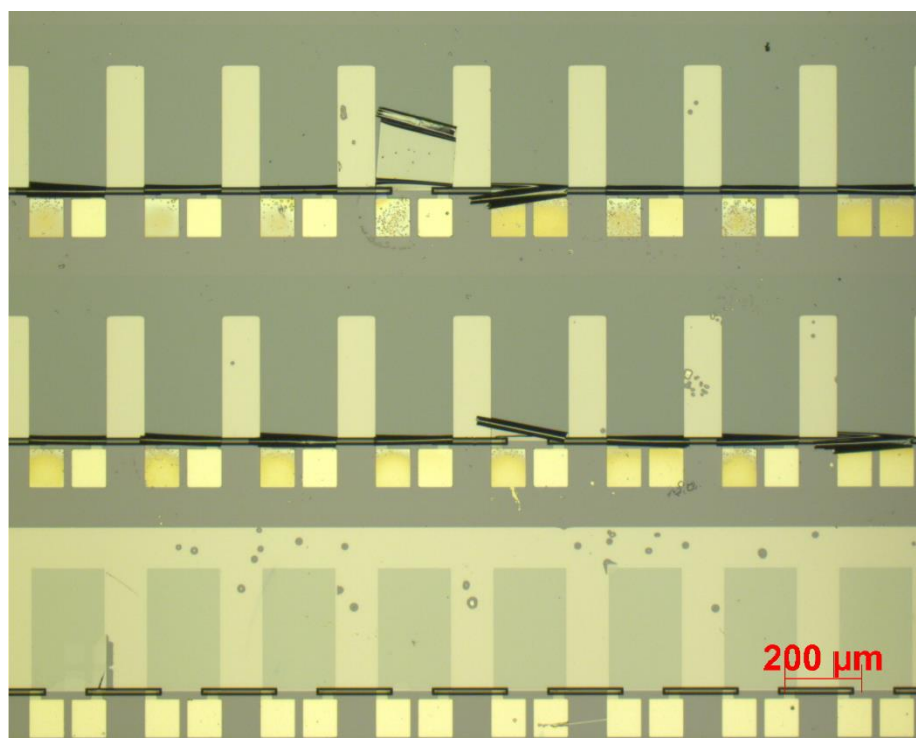
da solução para enrolamento com a camada de sacrifício; **f)** deposição do filme a ser estudado; **g)** autoenrolamento do capacitor; **h)** dispositivo h-Cap formado.



Fonte: adaptado de Petrini, P. A.

No processo de fabricação, foi realizado um deslocamento na abertura do *trench* para obtenção de dispositivos planares, inaptos ao enrolamento, e dispositivos autoenrolados na mesma amostra, conforme observado na **Figura 25**. Isso possibilitou o estudo e comparação dessas duas arquiteturas de capacitores com a garantia de que ambos foram submetidos a processos idênticos de fabricação.

Figura 25: Microscopia óptica de região da amostra contendo dispositivos em configuração planar e tubular.



Fonte: o autor.

A determinação das propriedades dielétricas dos materiais de estudo exigiu a fabricação dos mesmos dispositivos sem o filme orgânico ou híbrido (r-Cap), dos quais foi extraída a contribuição da segunda camada de Al_2O_3 na capacitância do sistema formado nos h-Cap, assim como uma aproximação da área de contato entre o eletrodo inferior e a camada superior na formação do tubo. Por este motivo, foram repetidos os procedimentos experimentais com exceção da deposição da camada orgânica/híbrida. Dessa forma, a fabricação e caracterização dos r-Cap proveram os dados necessários para extração das propriedades dos filmes aqui estudados.

Além disso, para o estudo da CoPc, foram fabricados h-Cap com uma modificação da camada tensionada, onde Au foi depositado sobre a camada de sacrifício para compor a primeira parte do eletrodo inferior, ao invés da utilização do filme de Ni para tal. Dessa forma, a influência de uma interface CoPc/eletrodo ferromagnético foi analisada ao se comparar os dados de impedância dos h-Cap com eletrodo de Ni e de Au.

Para as amostras com HKUST-1, foi necessário uma calibração da receita de deposição do filme. Os tempos e modos de limpeza da amostra em etanol, alternados com a imersão em solução dos precursores, demonstraram a importância da etapa de lavagem para uma deposição

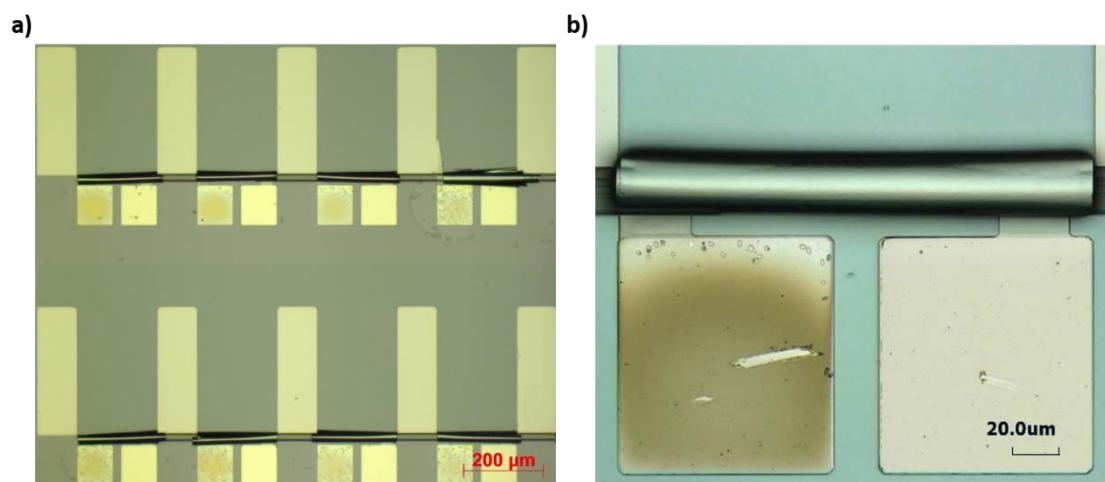
homogênea. Os primeiros filmes crescidos apresentavam grandes núcleos de crescimento do material cristalino, resultando em grande rugosidade superficial. Após a calibração, as camadas crescidas foram devidamente caracterizadas, por XRD e AFM, respectivamente, confirmando um crescimento epitaxial do HKUST-1 e possibilitando a determinação da taxa de deposição, assim como a homogeneidade do filme.

Como a técnica de *roll-up* consiste no controle da direção da deformação devido ao relaxamento do *stress* mecânico acumulado em uma bicamada tensionada, a reprodutibilidade do processo fica limitada ao quão bem calibrada a técnica está para cada tipo de composição do capacitor. Conforme foram desempenhadas diversas tentativas de formação dos dispositivos em forma tubular, foi atingido um nível de calibração onde a maioria dos capacitores fabricados na amostra apresentaram tubos com boa arquitetura de enrolamento. Porém, inúmeros fatores podem comprometer a performance ideal esperada de um dispositivo enrolado: (i) alguns tubos podem conter rompimento no eletrodo, resultando num dispositivo de circuito aberto; (ii) o capacitor pode sofrer qualquer tipo de rompimento no enrolamento; (iii) o tubo formado pode se colapsar no processo de secagem da amostra; (iv) rachaduras e rupturas no filme de Al_2O_3 pode gerar maior densidade de estados no dielétrico, resultando num dispositivo com características predominantemente resistivas; (v) qualquer tipo de impureza durante a fabricação pode resultar num dispositivo em curto-circuito.

Devido aos inúmeros obstáculos na fabricação de dispositivos ideais, uma parcela dos capacitores fabricados não representou bons candidatos para a tomada de dados desejada. Por essa razão, a confecção de diversas séries de amostras, com modificações nos parâmetros de fabricação, proporcionou a calibração do processo para gerar resultados cada vez mais satisfatório. Após muitas análises experimentais, foi possível alcançar um nível de reprodutibilidade relativamente grande, com parcelas de até 70% de capacitores aptos a caracterização elétrica por amostra fabricada, ampliando o espaço amostral para maior confiabilidade nos resultados apresentados.

Figura 26: Ilustração da qualidade dos UCCap atingida no processo de enrolamento. **a)** Imagem por microscopia óptica, com aumento de 10x, de um grupo de capacitores autoenrolados apresentando boa

compactação e número de voltas dos tubos; **b)** imagem por microscopia confocal, com aumento de 50 vezes, de um UCCap com morfologia do tubo em evidência.



Fonte: o autor.

4.3. Caracterização das amostras

Diversos tipos de medidas foram necessárias para possibilitar a análise das propriedades dos materiais investigados neste trabalho, desde a determinação das dimensões físicas dos dispositivos e características topográficas dos filmes depositados, até as respostas elétricas sob diferentes condições impostas.

4.3.1. Caracterização por microscopia

Durante a fabricação, as amostras foram frequentemente inspecionadas por microscopia óptica, para análise da qualidade das litografias, dos filmes depositados e das corrosões realizadas no processo.

Após o enrolamento, a primeira técnica de caracterização utilizada foi a microscopia confocal, que forneceu imagens de alta resolução das amostras possibilitando a determinação do diâmetro dos tubos formados. Os dispositivos considerados na determinação da contribuição do material de estudo na capacitância total do h-Cap, apresentaram valores muito próximos de diâmetro dos tubos formados e, conseqüentemente, de número de voltas dos tubos formados nos r-Cap [Equação 33], de maneira a possibilitar uma aproximação da área de contato do eletrodo inferior com o dielétrico superior do h-Cap à área de contato calculada para o r-Cap.

$$n = \frac{C}{2 \cdot \pi \cdot r} \quad (33)$$

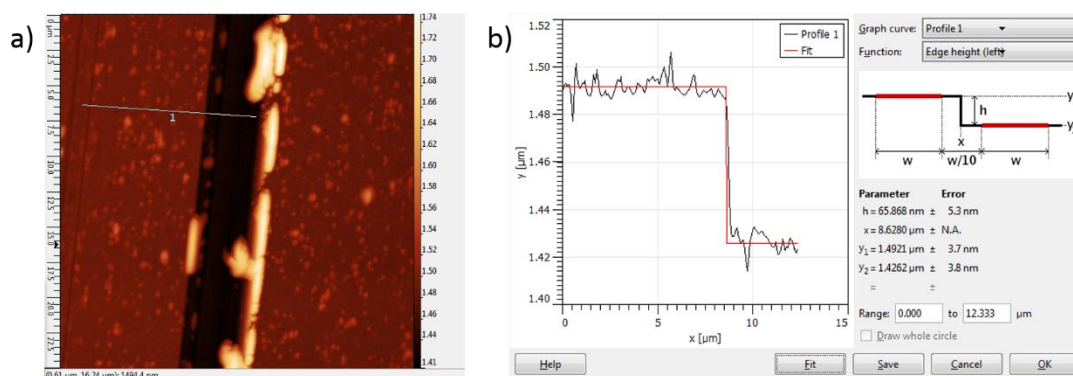
Na Equação 33, C representa o comprimento do capacitor, r o raio do tubo formado e n o número de voltas realizadas pelo dispositivo no enrolamento.

A caracterização dimensional das amostras por microscopia confocal demonstrou que os UCCap medidos apresentaram diâmetro de, em geral, $10,07 \pm 0,15 \mu\text{m}$. Com o raio do tubo determinado, foi calculado um valor de, em média, 5 revoluções dos dispositivos na configuração tubular.

Para os dispositivos com a nova arquitetura (LAC), os tubos formados apresentaram raios de 10 a $14 \mu\text{m}$, resultando numa média 9 revoluções.

As medidas de AFM foram utilizadas para determinação da taxa de crescimento dos filmes depositados (Al_2O_3 , ftalocianinas e HKUST-1), a partir de medidas de *step* de grandes espessuras depositadas dos materiais. As análises de rugosidade dos filmes também foram realizadas por AFM.

Figura 27: Caracterização do filme de HKUST-1 por AFM. **a)** Imagem de *trench* em filme de 40 ciclos de crescimento; **b)** determinação do *step* formado, com tratamento da imagem no software *Gwyddion*.



Fonte: adaptado de Vello, T. P.

4.3.2. Caracterização elétrica dos dispositivos

Parte da caracterização elétrica das amostras deste trabalho provem principalmente da análise da espectroscopia de impedância, onde foram extraídos o módulo da impedância e o ângulo de fase do circuito analisado, de acordo com a tensão aplicada pelo equipamento e a defasagem na corrente de resposta medida. A partir dessas informações, o equipamento foi

capaz de fornecer a resistência e capacitância do sistema em função da frequência do sinal aplicado. Portanto, a análise do ângulo de fase expressou as características predominantes do circuito. Uma defasagem de -90° caracteriza um sistema capacitivo, predominando o acúmulo de carga elétrica. Um ângulo de fase próximo de zero é determinado por circuitos resistivos, onde predomina o transporte de carga. Para estudar propriedades dielétricas em capacitores, estes devem apresentar valores de defasagem na resposta elétrica próximos a -90° . Isso nem sempre é observado nos UCCap fabricados. Quando a etapa de enrolamento não proporcionou condições ideais, a formação dos tubos gerou rachaduras e rupturas nas camadas do dielétrico, favorecendo a passagem de corrente de fuga entre os eletrodos. Este é mais um fator determinante na fabricação de amostras.

Uma primeira análise da impedância de cada capacitor com a utilização do analisador de impedância *Keysight E4980A*, possibilitou uma seleção dos dispositivos mais adequados para a análise pretendida. Com o mapeamento das amostras, foram selecionados exemplares em configuração planar e tubular, inorgânicos, com filme de MOF e com filmes orgânicos, com e sem eletrodo ferromagnético.

Medidas de corrente elétrica e impedância dos dispositivos em configuração planar e tubular foram realizadas a fim de possibilitar a determinação das propriedades de transporte e acúmulo de carga das camadas que os compõem, em diferentes condições de temperatura e sob MF aplicados.

Os parâmetros de cada ciclo medida foram previamente determinados. Para a espectroscopia de impedância, um sinal senoidal de 100 mV de amplitude foi utilizado, com 200 pontos de frequência variando em escala logarítmica entre 20 e 10^7 Hz. Para as medidas de corrente elétrica, foram aplicadas tensões de no máximo 5 V com passo de 0,025 V. A tensão constante para determinação da corrente no tempo foi de 1 V.

A primeira etapa do procedimento utilizado para a caracterização elétrica dos h-Cap com CoPc foi a execução de um ciclo de medida à temperatura de 296 K, sem presença de MF. O próximo passo consistiu na aplicação um campo, com um valor de incremento determinado (por exemplo 0,005 T), para a realização de um novo ciclo idêntico de medida. O mesmo ciclo foi realizado para novos valores de MF, variando conforme o passo estipulado, até a medida com limite superior do campo aplicado (0,500 T). As mesmas etapas foram executadas com o incremento de sinal oposto até o limite inferior de -0,500 T. O próximo passo foi a execução dos mesmos procedimentos, agora realizadas em temperatura de ~ 15 K.

Esse procedimento foi realizado para medidas de corrente elétrica em função de tensão DC e da corrente sob potencial constante em função do tempo em um SMU *Keithley 2636A*. O mesmo procedimento foi executado para as medidas de impedância e ângulo de fase no analisador de impedância *Keysight E4980A*.

As condições de temperatura e MF aplicados foram proporcionadas por um criostato *Lake Shore Model CRX-EM-HF*.

Para caracterização dos h-Cap com HKUST-1 foram utilizados os mesmos equipamentos e procedimentos, com exceção da aplicação do MF.

Foram utilizados os valores de capacitância a 1 kHz de frequência nos cálculos para determinação das propriedades dielétricas dos materiais. As medidas de impedância e ângulo de fase a esse valor de frequência são predominantemente utilizadas para cálculos com dados extraídos a partir de espectroscopia de impedância em dispositivos eletrônicos (SIMMONS, 1971), principalmente pelo fato de que analisadores de impedância em geral apresentam estabilidade nas medidas a 1 kHz. Frequências que distam muito desse valor para mais ou para menos, na extração de capacitância de sistemas em paralelo, costumam apresentar “fatores parasitas” atribuídos à medida (KEYSIGHT TECHNOLOGIES, 2016). Além disso, a frequência de 1 kHz consiste na variação do campo elétrico aplicado com período que permite tempo suficiente para o alinhamento de dipolos elétricos, além da contribuição proveniente somente da polarização das “nuvens eletrônicas”, para a maioria dos materiais.

5. Resultados

Os estudos das propriedades dos materiais investigados neste trabalho foram realizados de maneira similar – a partir da caracterização de filmes finos como camada dielétrica em dispositivos UCCap. Porém, a ênfase na investigação de cada um deles foi diferente. Por exemplo, os efeitos de campo magnético nas propriedades dielétricas foi uma análise direcionada aos filmes de CoPc, enquanto o objetivo da investigação do HKUST-1 foi a determinação da constante dielétrica.

Uma análise das propriedades dielétricas dos filmes foi realizada e os resultados são apresentados a seguir.

5.1.CoPc

A caracterização morfológica dos h-Cap com CoPc forneceu informações essenciais para a análise e determinação das propriedades do filme investigado. Imagens adquiridas por AFM revelaram um valor de desvio médio quadrático (*root mean square*, i.e., R_q ou RMS) de 1,7 nm para a rugosidade na superfície do filme de 20 nm de CoPc depositado. Esse valor indica que o filme apresenta uniformidade relativamente boa e permite a determinação da incerteza dos resultados obtidos nos cálculos, por propagação de erro. A microscopia por LSCM forneceu principalmente os valores de raio e número de voltas dos tubos formados para os r-Cap e h-Cap. Para determinar a constante dielétrica da CoPc, a área de contato do filme superior com o eletrodo inferior no h-Cap é aproximada à área de contato no r-Cap. O primeiro indício que permitiu a aproximação das áreas de contato para os cálculos foi a constatação de que os raios dos tubos para os dois tipos de dispositivo é praticamente a mesma ($\sim 10,0 \mu\text{m}$).

Com os resultados da caracterização elétrica dos p-Cap, foi possível determinar a contribuição da primeira camada de óxido dielétrico na capacitância do circuito proposto de acordo com a Equação 34.

$$k_{Al_2O_3} = \frac{C_{p-cap} \cdot t_{Al_2O_3}}{\epsilon_0 \cdot A_{p-cap}} \quad (34)$$

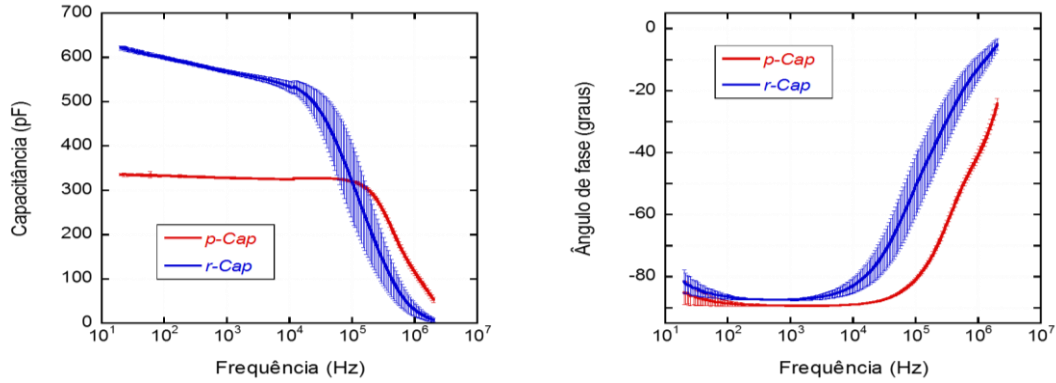
$$k_{Al_2O_3} = \frac{348.6 \times 10^{-12} \times 10 \times 10^{-9}}{8.85 \times 10^{-12} \times (315 \times 10^{-6} \times 190 \times 10^{-6})}$$

$$k_{Al_2O_3} = 6.58 \pm 0.32$$

A análise das propriedades elétricas dos r-Cap forneceram a contribuição do segundo filme do óxido, com auxílio da Equação 7. As contribuições particulares de cada camada dielétrica do sistema são necessárias para os cálculos da capacitância atribuída ao filme de CoPc, de acordo com a Equação 5.

Figura 28: Comparação entre os valores médios obtidos na espectroscopia de impedância dos p-Cap e r-Cap.

a) Comparação entre os valores de capacitância; **b)** respectivos ângulos de fase das duas configurações de capacitores apresentadas, demonstrando uma característica de acúmulo de carga dos sistemas medidos, principalmente no valor de frequência escolhido para os cálculos. Cada ponto de cada uma das curvas equivale à média aritmética entre os valores medidos de 5 dispositivos, e seus respectivos desvios padrão.



Fonte: o autor.

Uma boa calibração do processo de enrolamento dos capacitores permite a formação de UCCap com camada dielétrica onde o filme de Al_2O_3 apresente integridade suficiente na formação de dispositivos com características capacitivas para uma longa faixa das frequências analisadas aqui (de 20 Hz a 10 MHz). Com esse propósito, as amostras utilizadas para análise foram filtradas de maneira que foram utilizados apenas candidatos que apresentassem ângulo de fase igual ou muito próximo a -90° .

A determinação da área de contato entre o eletrodo inferior e o dielétrico superior no enrolamento foi calculada a partir da Equação 35.

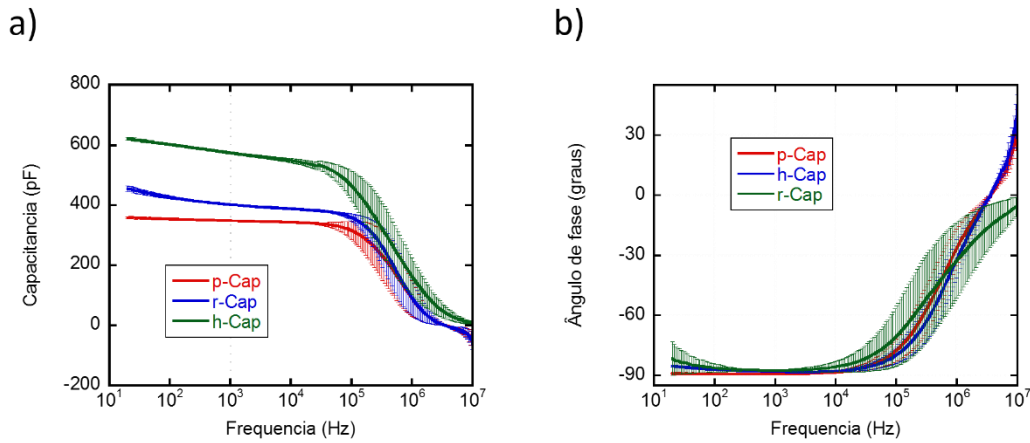
$$A_{enr} = \frac{C_{r-cap} \cdot t_{Al_2O_3}}{\epsilon_0 \cdot k_{Al_2O_3}} \quad (35)$$

$$A_{enr} = \frac{258.2 \times 10^{-12} \times 10 \times 10^{-9}}{8.85 \times 10^{-12} \times 6.58}$$

$$A_{enr} = 44.34 \times 10^{-9} m^2$$

Finalmente, a resposta de capacitância e ângulo de fase dos h-Cap foi investigada, onde foi observada a contribuição das duas camadas de Al_2O_3 e da CoPc combinadas, determinando a capacidade de armazenamento de carga dos capacitores.

Figura 29: Espectroscopia de impedância dos dispositivos p-Cap, r-Cap e h-Cap com CoPc. **a)** Comparação das médias das impedâncias para cada configuração de dispositivo, com indicação em linha tracejada da faixa de frequência escolhida para extração das capacitâncias utilizadas nos cálculos; **b)** ângulos de fase medidos para as três categorias de dispositivos.



Fonte: o autor.

O valor de capacitância utilizado neste trabalho considera uma frequência onde todos os dispositivos medidos apresentaram ângulo de fase próximo de -90° , conforme é desejado para capacitores.

A partir desses resultados, a contribuição da camada de CoPc no h-Cap pode ser calculada a partir da Equação 5.

$$C_{CoPc} = \frac{1}{\frac{1}{(402.1 - 348.6) \times 10^{-12}} - \frac{1}{258.2 \times 10^{-12}}}$$

$$C_{CoPc} = 67.6 \pm 4.2 \text{ pF}$$

Finalmente, a constante dielétrica da camada de CoPc depositada foi calculada com auxílio da Equação 36 (resultado direto da Equação 15).

$$k_{CoPc} = \frac{C_{CoPc} \times t_{CoPc}}{\epsilon_0 \times A_{enr}} \quad (36)$$

$$k_{CoPc} = \frac{67.6 \times 10^{-12} \times 20 \times 10^{-9}}{8.85 \times 10^{-12} \times 44.34 \times 10^{-9}}$$

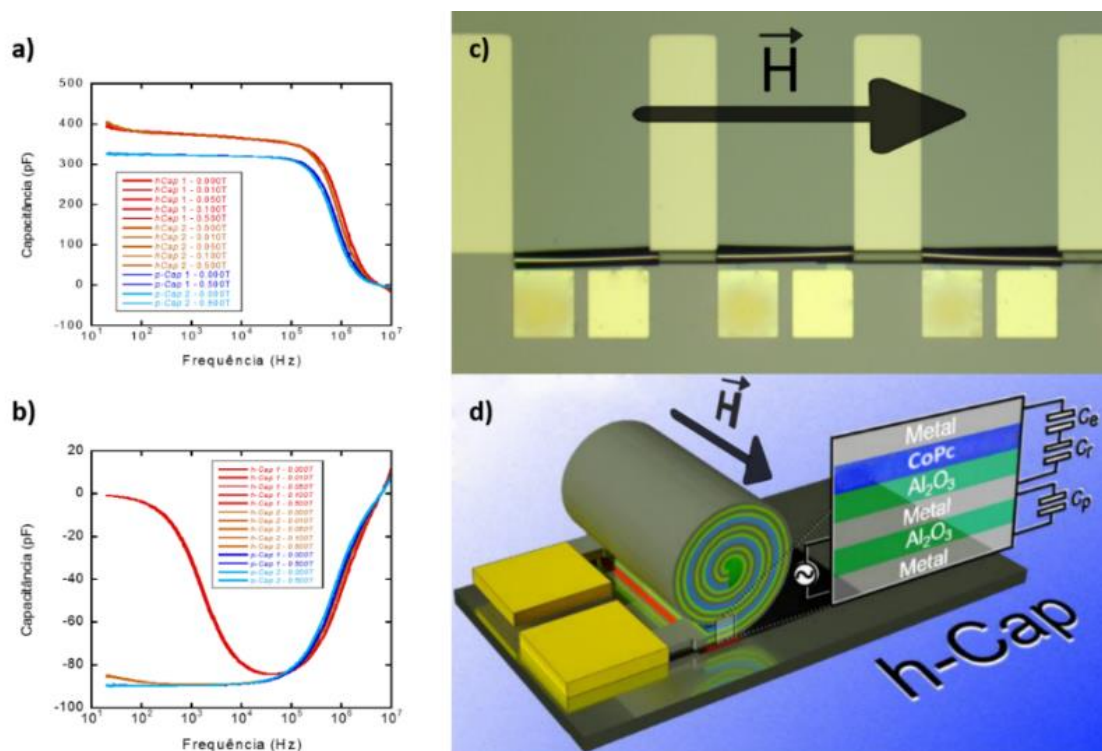
$$k_{CoPc} = 3.44 \pm 0,42$$

O valor encontrado se aproxima da permissividade relatada na literatura, de $\epsilon_{CoPc} = 3.60$ (EL-NAHASS; EL-GOHARY; SOLIMAN, 2003).

Com o valor da constante dielétrica da CoPc determinado, foram realizadas as medidas de impedância para as diferentes configurações de capacitores fabricados sob MF variados. Os resultados obtidos estão ilustrados na **Figura 30**.

Figura 30: Espectroscopia de impedância das amostras na presença de MF aplicado. **a)** Superposição das capacitâncias dos p-Cap e h-Cap submetidos a campos $\vec{H}$ variando entre 0,000 a 0,500 T; **b)** superposição dos ângulos de fase dos p-Cap e h-Cap submetidos a campos $\vec{H}$ variando entre 0,000 a 0,500 T; **c)** microscopia

óptica dos h-Cap com representação da direção do campo aplicado; **d)** ilustração do h-Cap com modelo de circuito do sistema formado, com representação da direção do campo $\vec{H}$ aplicado.



Fonte: a, b e c - o autor; d - adaptado de Petrini, P. A.

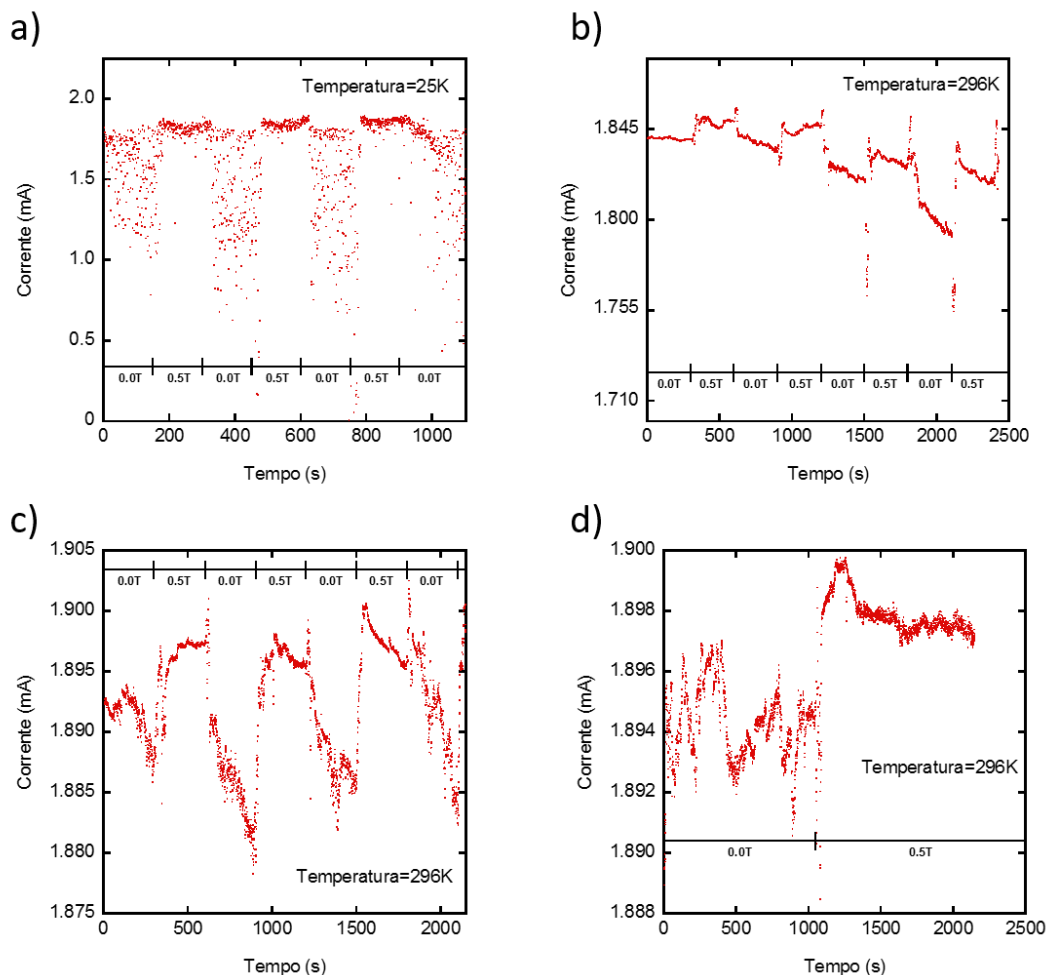
Da **Figura 30**, é possível concluir que a aplicação de um campo $\vec{H}$, com valores variados entre 0.000 e 0.500 T, não apresentou alteração aparente nas propriedades capacitivas das amostras analisadas, nas condições das medidas desempenhadas. As implicações desses resultados serão discutidas na próxima sessão deste trabalho.

Além da espectroscopia de impedância, outras propriedades da CoPc foram estudadas. Foram realizadas medidas do transporte de carga no filme molecular das amostras com eletrodo de Ni e filme de 20 nm de CoPc sob campo externo $\vec{H}$ variando de 0,000 T a 0,500 T. Nessas condições, foram realizadas as análises do comportamento da resistência do dispositivo no tempo, com uma tensão constante (*bias*) de 1V, assim como da corrente do dispositivo em função da variação da tensão aplicada (**Figura 31** e **Figura 32**, respectivamente).

Figura 31: Corrente para diferentes dispositivos h-Cap em função do tempo, com bias de 1V, quando submetidos a um campo $\vec{H} = 0.500T$. Os dispositivos contêm a camada molecular e eletrodo inferior de níquel.

a) Corrente no tempo em h-Cap a temperatura de 25K, submetido a 3 ciclos de $\vec{H}$; **b)** corrente no tempo em h-Cap a temperatura de 296K, submetido a 4 ciclos de $\vec{H}$; **c)** corrente no tempo em h-Cap diferente, a temperatura

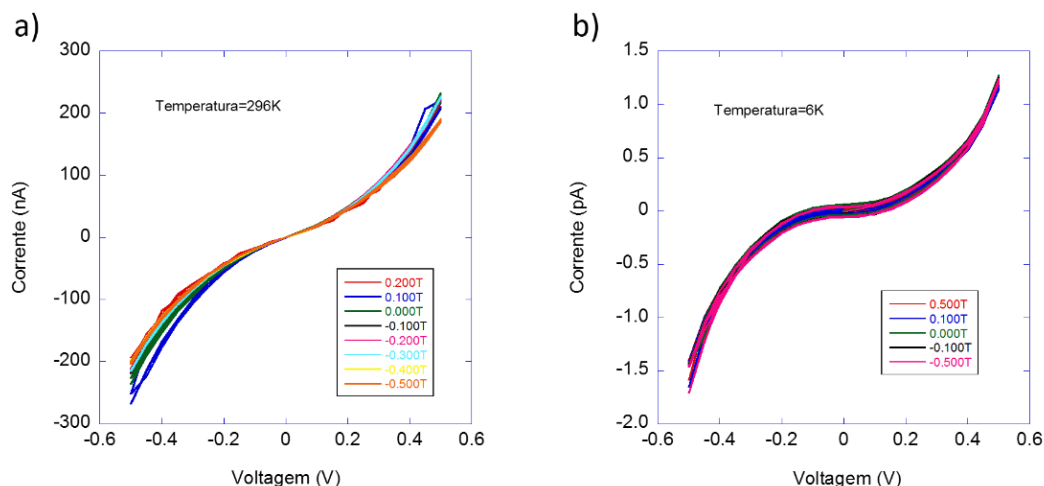
de 296K, submetido a 3 ciclos de $\vec{H}$; **d)** corrente no tempo em h-Cap a temperatura de 296K, submetido a um *step* de $\vec{H}$.



Fonte: o autor.

Como pode ser observado na **Figura 31**, os h-Cap com eletrodo ferromagnético, quando submetidos a um campo $\vec{H}$, apresentam uma alteração nas propriedades de transporte de carga, manifestando aumento e estabilização na corrente de fuga (corrente que atravessa a camada molecular em contato com o eletrodo de Ni).

Figura 32: Comportamento da corrente em função da tensão no UCCap com MF aplicado. **a)** Corrente vs tensão no h-Cap para diferentes intensidades de MF na temperatura ambiente (296 K); **b)** corrente vs tensão no h-Cap para diferentes intensidades de MF na temperatura de 6K.



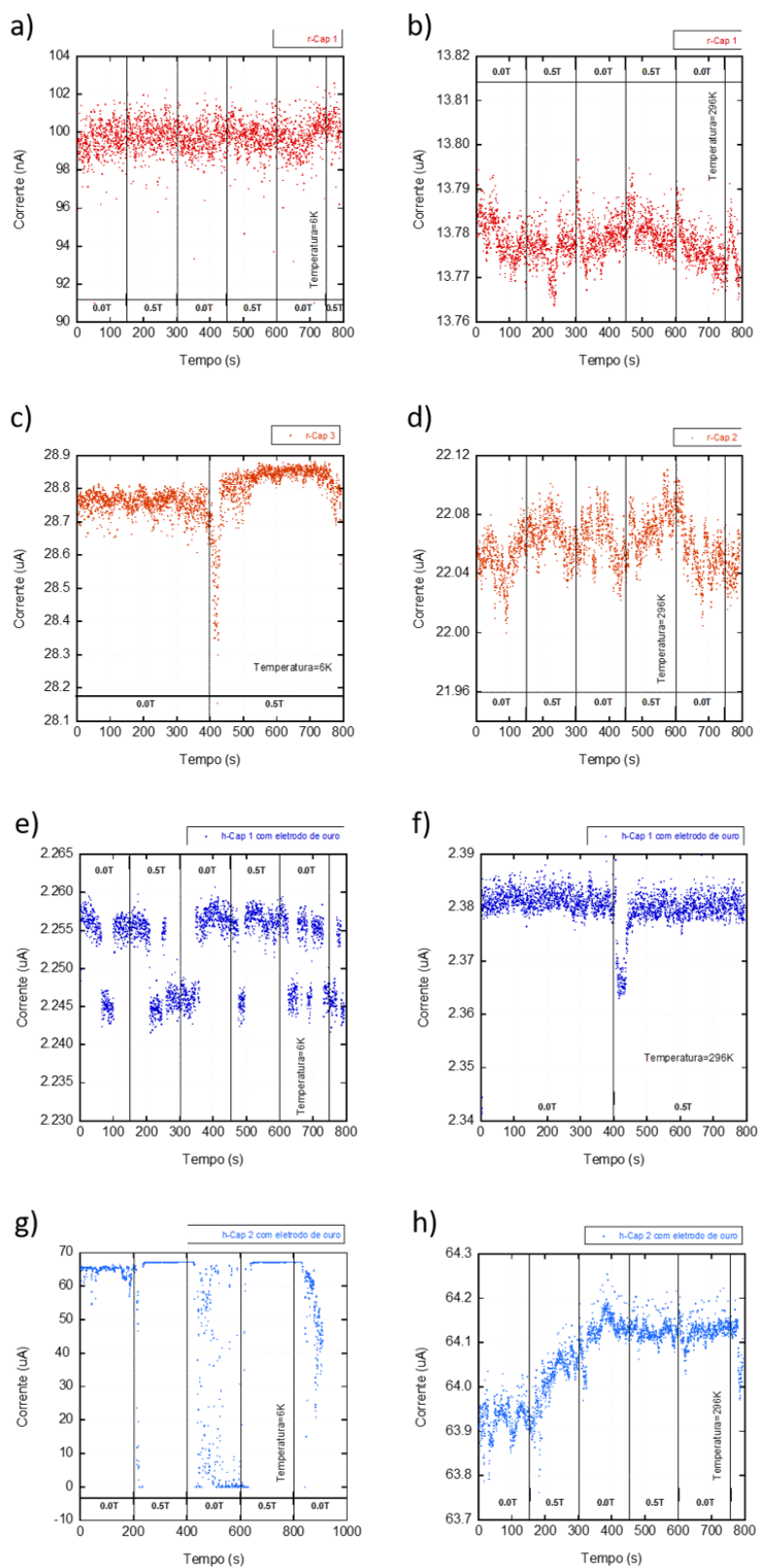
Fonte: o autor.

A **Figura 32** ilustra a corrente em função da tensão, na presença de MF externo, sem apresentar modificações coerentes, que possam ser conclusivas nas medidas.

As amostras com a camada de CoPc sem eletrodo ferromagnético – uma camada de Au substituindo o Ni no eletrodo – possibilitaram a comparação dos efeitos de um campo $\vec{H}$ aplicado nas propriedades de acúmulo e transporte de carga do filme orgânico.

Figura 33: Corrente de fuga em função do tempo, com *bias* aplicado de 0,05 V, quando submetidos a ciclos de MF externo com intensidade entre 0,000 T e 0,500 T, para **a)** dispositivo r-Cap 1 a temperatura de 6 K e **b)** 296 K; **c)** dispositivo r-Cap 2 a temperatura de 6 K e **d)** 296 K; **e)** dispositivo h-Cap 1 com eletrodo de ouro

(não ferromagnético) a temperatura de 6 K e **f)** 296 K; **g)** dispositivo h-Cap 2 com eletrodo de ouro (não ferromagnético) a temperatura de 6 K e **h)** 296 K.



Fonte: o autor.

A análise da **Figura 33** indica que os dispositivos sem camada orgânica não apresentam nenhum tipo de resposta a um campo $\vec{H}$, mas os dispositivos com o filme de CoPc, mesmo sem eletrodo ferromagnético, apresentam leve alteração nas propriedades de transporte de corrente elétrica quando submetidos a um MF externo a baixas temperaturas.

A partir da comparação dos efeitos de um campo $\vec{H}$ na resistência das amostras analisadas, podemos observar que o filme de CoPc atribuiu uma alteração nas propriedades de transporte de carga sob MF, que foi acentuada quando presente uma interface da camada orgânica com eletrodo ferromagnético. O p-Cap e r-Cap não apresentam alteração de corrente na presença do campo.

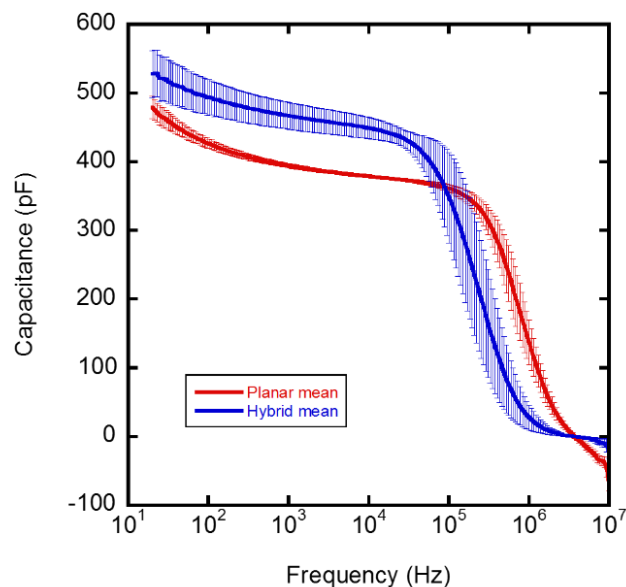
5.2.HKUST-1

A caracterização por XRD do filme de HKUST-1, seguida da análise dos picos nos difratogramas obtidos, revelou um crescimento preferencial dos cristalitos na direção [111], quando depositado em substrato de Al_2O_3 .

Após a determinação da receita adequada para crescimento do filme de HKUST-1, foi realizada a calibração do *roll-up* para dispositivos com novo material em sua composição. A solução para o enrolamento, até então composta por H_2O_2 em H_2O , é nociva ao MOF. Os h-Cap com HKUST-1 foram enrolados em solução de etanol e água, a temperaturas mais elevadas. Um filme de 32 ± 2 nm de espessura do material incorporado ao UCCap foi utilizado para a determinação da constante dielétrica do HKUST-1.

Com os dados representados na **Figura 34** para o h-Cap com o material híbrido, a partir do mesmo método utilizado para determinação da constante dielétrica do filme de CoPc, foi determinado um valor de $\kappa_{\text{HKUST-1}} = 3,2 \pm 1,6$. O alto valor de incerteza se deve ao pequeno espaço amostral utilizado nos cálculos. A fabricação de mais amostras com diferentes espessuras reduzirá drasticamente a incerteza do resultado.

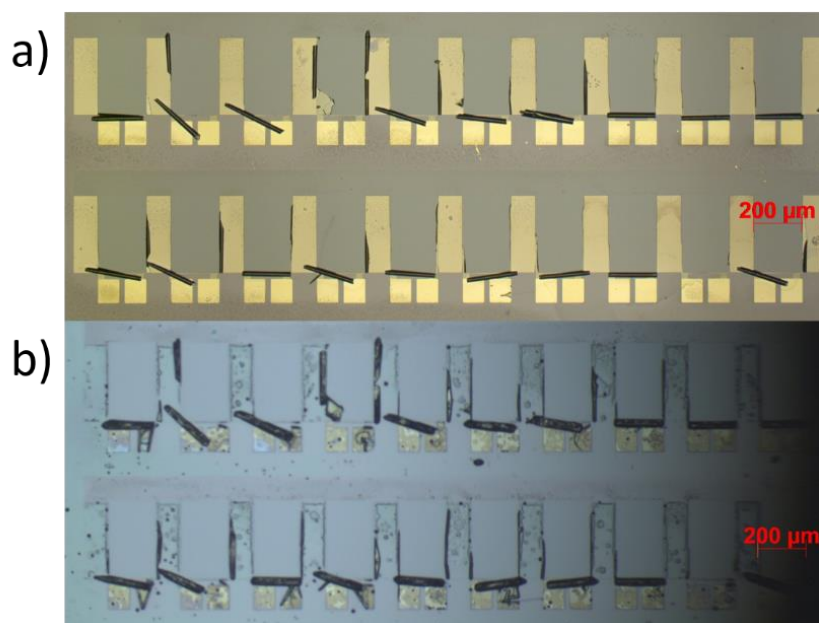
Figura 34: Espectroscopia de impedância para h-Cap com filme de ≈ 32 nm de HKUST-1.



Fonte: o autor.

Foi realizada uma tentativa de dopagem do HKUST-1 no h-Cap com íons de iodo (I^-), para análise da alteração nas propriedades dielétricas do filme. Para tal, uma amostra h-Cap já caracterizada foi exposta a atmosfera saturada de $I_{2(g)}$ por 3 dias. A imagem por microscopia óptica da amostra antes e depois desse processo pode ser observada na **Figura 35**.

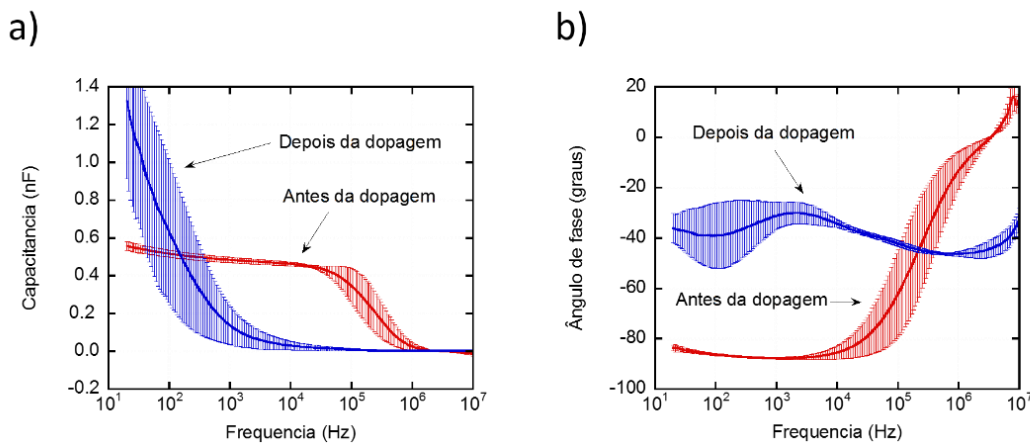
Figura 35: Imagem por microscopia óptica de amostra h-Cap com HKUST-1 **a)** antes e **b)** após exposição a atmosfera saturada de iodo.



Fonte: o autor.

Aparentemente, a atmosfera corrosiva deteriorou a superfície da amostra. Porém, os UCCap promovem encapsulamento das camadas internas do dispositivo, levantando a possibilidade do h-Cap ter mantido sua integridade. Infelizmente, a caracterização elétrica da amostra após a dopagem revelou que a corrente medida ao se aplicar potencial nos *pads* de contato na realidade era conduzida pelo HKUST-1 dopado (depositado sobre toda a superfície da amostra), que se tornou um filme condutor.

Figura 36: Espectroscopia de impedância dos h-Cap com HKUST-1 antes e após processo de dopagem com I^{-3} . **a)** Capacitância x frequência e **b)** ângulo de fase x frequência para ambos os casos.



Fonte: o autor.

Após a dopagem, a leitura de impedância e ângulo de fase medidas pelo *Keysight* eram referentes a um curto-circuito entre os *pads* de contato, promovido pelo filme de HKUST-1 dopado presente entre os contatos elétricos. O mesmo perfil de impedância e fase eram obtidos ao se realizar a medida em contatos que não continham dispositivo.

5.3. Large Area Capacitor (LAC)

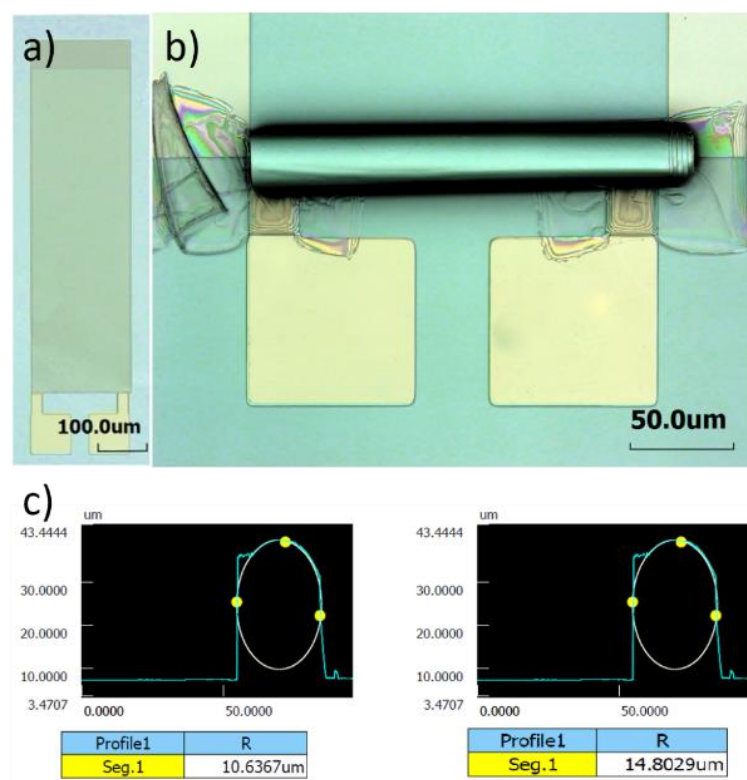
Em paralelo ao estudo das propriedades do filme orgânico, foram fabricadas amostras com alteração na arquitetura dos capacitores, a fim de ampliar a área de contato entre o eletrodo e a camada molecular no enrolamento (LAC).

Dessa maneira, foi fabricada uma série de amostras com alterações na arquitetura dos dispositivos e nos parâmetros de deposição da camada tensionada, permitindo a criação de capacitores que apresentam mais voltas no enrolamento, resultando em uma maior contribuição da camada molecular em suas propriedades elétricas, conforme pretendido.

Os primeiros LAC em configuração planar fabricados apresentam área ativa de dispositivo igual a $1,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ ($200 \times 650 \mu\text{m}^2$), proporcionando uma área maior que o dobro ($[A_{\text{LAC}}/A_{\text{original}}] = 217\%$) do dispositivo planar na arquitetura utilizada até então ($190 \times 315 \mu\text{m}^2$ ou $0,6 \times 10^{-7} \text{ m}^2$). A maior área de capacitor enrolada com sucesso neste trabalho foi a do dispositivo com 1mm de comprimento (área de $200 \times 1000 \mu\text{m}^2$ ou $2 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ do dispositivo planar), com 334% da área do planar original.

A **Figura 37** ilustra a microscopia do LAC, bem como a análise de software para estimativa do valor do raio do tubo e, por consequência, do número de voltas realizadas pelo dispositivo.

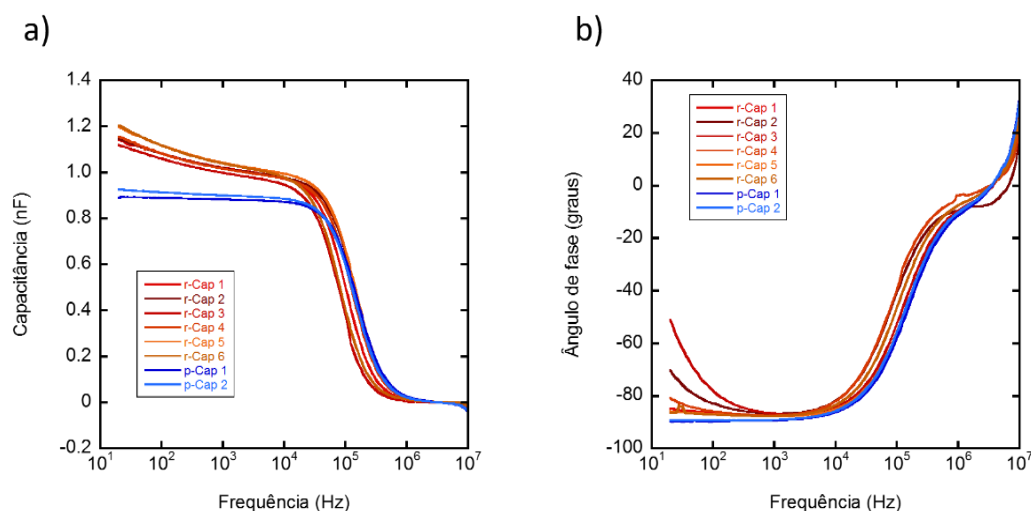
Figura 37: Microscopia do LAC, para análise dimensional do dispositivo. **a)** Microscopia óptica com aumento de 10 vezes do LAC em configuração planar, com dimensões de $200 \times 650 \mu\text{m}^2$; **b)** microscopia óptica confocal com aumento de 50 vezes do LAC em configuração tubular, com raio interno do tubo de aproximadamente $10,6 \mu\text{m}$, raio externo de aproximadamente $14,8 \mu\text{m}$, e por volta de 8 voltas de enrolamento do tubo; **c)** análise da imagem obtida por microscopia confocal para estimativa do número de voltas do tubo.



Fonte: o autor.

Conforme esperado, os novos capacitores inorgânicos apresentaram maior valor de capacitância, tanto em sua configuração planar quanto na configuração tubular. O aumento proporcional da capacitância medida dos dispositivos enrolados foi proveniente da contribuição do filme de Al_2O_3 superior, depositado na superfície da amostra, ao entrar em contato com o eletrodo inferior. A nova arquitetura dos capacitores demonstrou resultados satisfatórios também quanto ao ângulo de fase medido (**Figura 38**). Dessa forma, o autoenrolamento dos capacitores com maior contribuição da camada orgânica/híbrida ampliou os efeitos do filme de interesse nas medidas de impedância das amostras.

Figura 38: Análise da impedância dos LAC. **a)** Capacitância e **b)** ângulo de fase de dispositivos r-Cap e p-Cap na configuração de LAC.

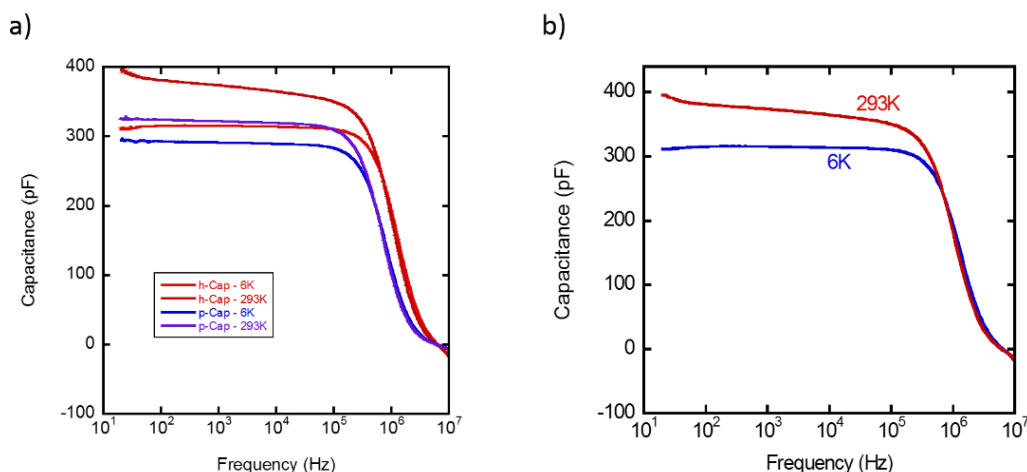


Fonte: o autor.

5.4. Capacitância em função da temperatura

A espectroscopia de impedância dos dispositivos sob diferentes condições de caracterização revela o efeito da temperatura na capacitância dos filmes dielétricos. Tanto para os p-Cap quanto para os h-Cap, os valores de capacitância são menores quando as amostras estão a baixas temperaturas, conforme ilustrado na **Figura 39**.

Figura 39: Capacitância x frequência para UCCap a 6K e 293K. **a)** Variação na capacitância para p-Cap e h-Cap; **b)** Espectroscopia da capacitância apenas para dispositivo h-Cap, para melhor visualização do efeito da temperatura em dispositivo com CoPc.

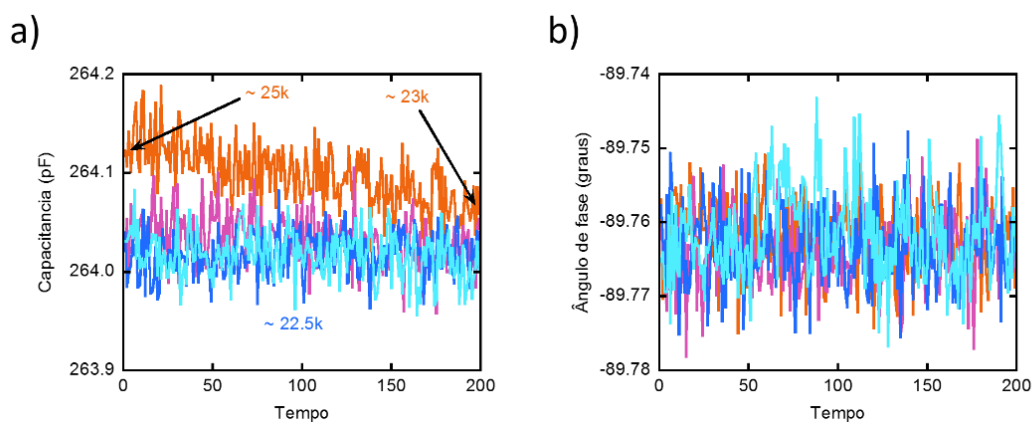


Fonte: o autor.

Para o h-Cap, a capacitância medida a 6K demonstra maior estabilidade com a variação da frequência, indicando menor perda dielétrica (ϵ'') do dispositivo. Isso ocorre devido a redução do número de portadores livres no filme do semiconductor orgânico (no caso, CoPc) quando a temperatura é reduzida, proporcionando uma melhor análise das propriedades de acúmulo de carga do material.

A variação na capacitância pode ser observada para casos de pequenas variações da temperatura. Foram realizadas medidas de impedância no tempo, com sinal fixo aplicado de 1kHz de frequência e amplitude de 100mV, para h-Cap com CoPc a temperaturas de ~ 25 K.

Figura 40: Alteração no acúmulo de carga para pequenas variações da temperatura em h-Cap. **a)** Capacitância x tempo e **b)** Ângulo de fase x tempo com sinal aplicado de 1kHz e 100mV.

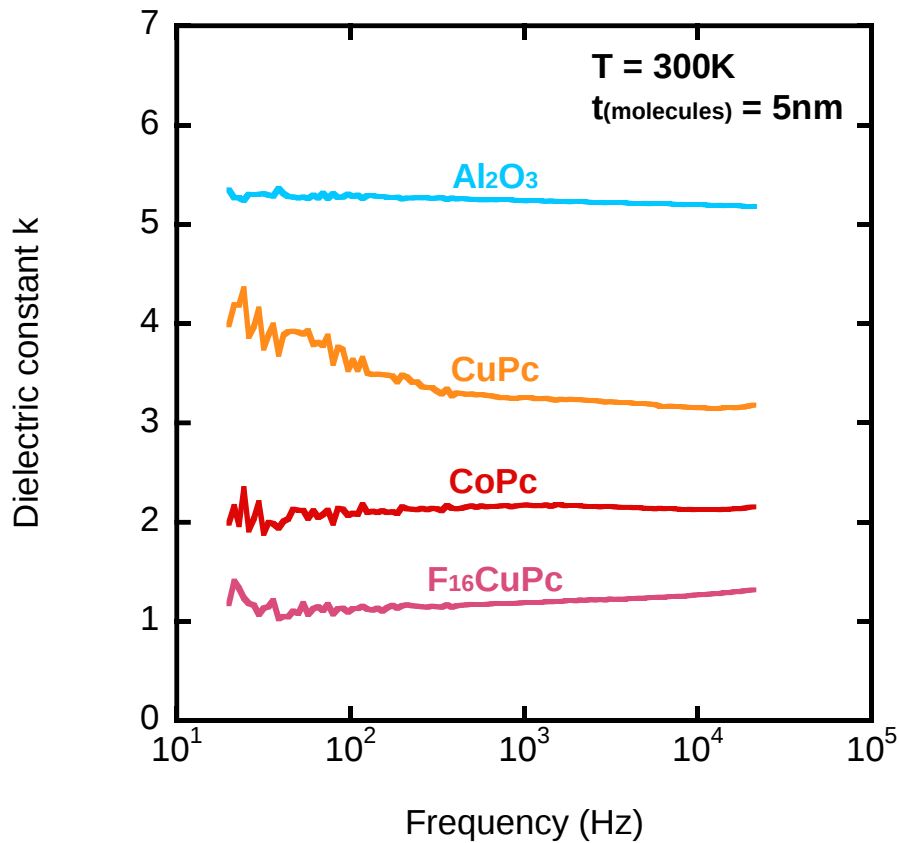


Fonte: o autor.

Variações menores que 2°C da temperatura, promovidas pela mera incidência de luz no sistema, originaram alteração na capacitância do dispositivo. A mesma medida não demonstra variação perceptível no ângulo de fase.

A **Figura 41** mostra uma primeira análise dos valores de constante dielétrica para os filmes de Al_2O_3 , CoPc, CuPc e F_{16}CuPc a temperatura de 300K.

Figura 41: Valores obtidos para as constantes dielétricas dos filmes de Al_2O_3 (10 nm), CoPc (5 nm), CuPc (5 nm) e F_{16}CuPc (5 nm) medidos a $\sim 300\text{K}$.



Fonte: o autor.

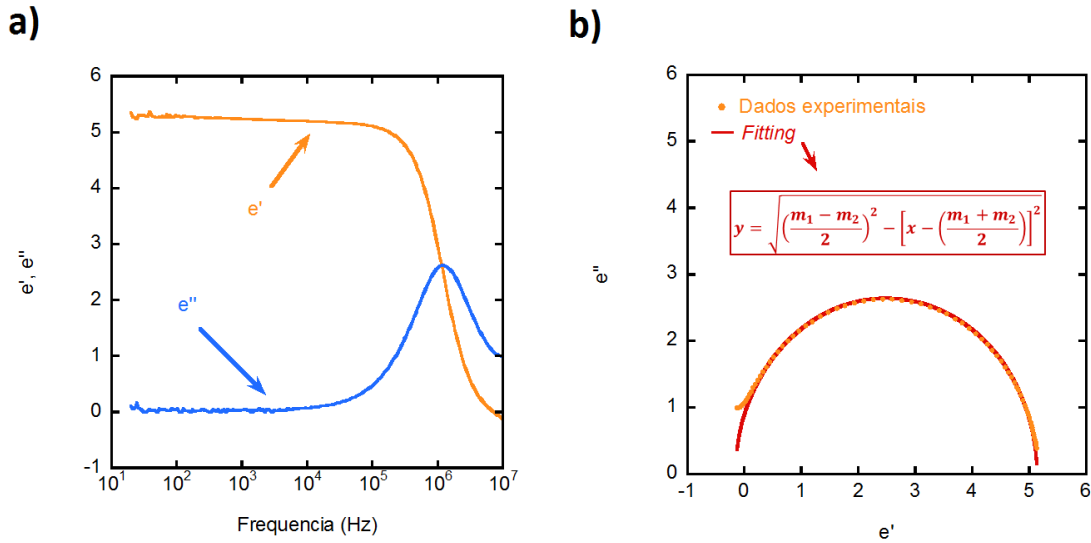
Os valores obtidos para as constantes dielétricas das moléculas à 1 kHz de frequência do sinal aplicado, foram de $2,1 \pm 0,5$ para a CoPc (k_{CoPc}), $3,1 \pm 0,6$ para a CuPc (k_{CuPc}) e $1,2 \pm 0,6$ para F_{16}CuPc ($k_{\text{F}_{16}\text{CuPc}}$). Os resultados obtidos para a CuPc estão em concordância com os valores para as constantes dos materiais encontrados na literatura (HAMAM et al., 2017; JAROSZ; SIGNERSKI; BREHMER, 2006; PETRINI et al., 2018). Para a CoPc, a constante dielétrica encontrada é um pouco inferior aos valores reportados para a molécula, em geral, valendo ~ 3 (SERRANO et al., 2014, p.)

5.5. Resposta dielétrica dos dispositivos

A primeira análise realizada para determinação das partes real e imaginária da resposta dielétrica obtida nas medidas, foi o cálculo das propriedades do filme do óxido na configuração do p-Cap.

O *plot* de Cole-Cole é demonstrado na **Figura 42**.

Figura 42: Resposta dielétrica para p-Cap. **a)** ϵ' e ϵ'' em função da frequência e **b)** *Plot* de Cole-Cole.



Fonte: O autor.

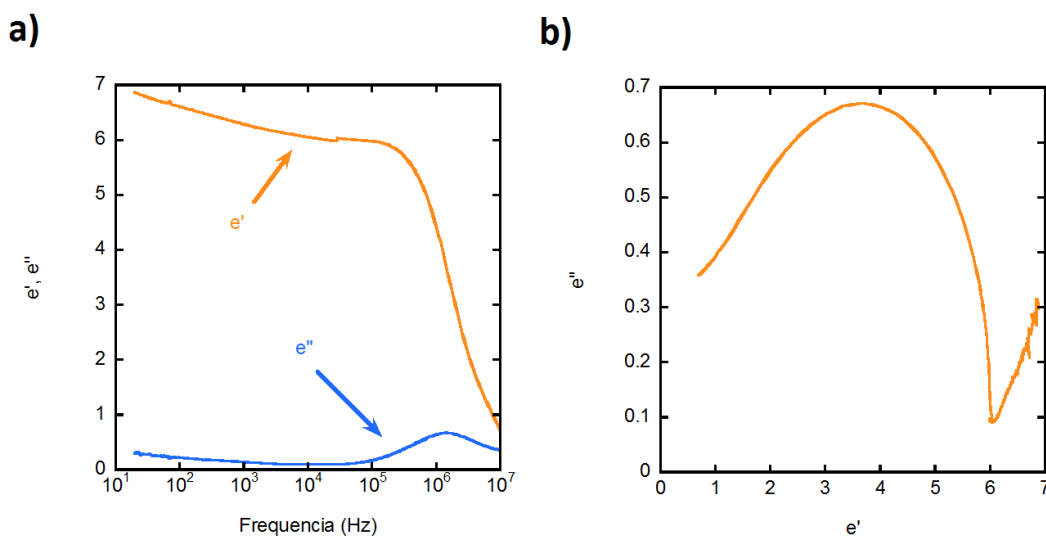
Os dispositivos na configuração p-Cap são bem modelados pela equação de Debye. As Equações 20, 21, 22 e 23 foram utilizadas para se obter os valores plotados de relaxação dielétrica à partir dos dados fornecidos pelas medidas de espectroscopia de impedância (equipamento *Keysight E4980A*). Mas detalhes das contas realizadas podem ser verificados nas tabelas em anexo.

As propriedades dielétricas do Al_2O_3 para em p-Cap foram extraídas de acordo com as constantes encontradas no *fitting* do *plot* de Cole-Cole para as medidas do dispositivo, representado na **Figura 42 (b)**, de onde obtemos a frequência do potencial aplicado de 1,23 MHz para o valor máximo da relaxação dielétrica do óxido. Do mesmo gráfico, temos: $m_1 = \epsilon_s = 5,135$; $m_2 = \epsilon_\infty = -0,155$; $\frac{m_1 - m_2}{2} = \epsilon''_{\text{máx}} = 2,645$. O tempo de relaxação médio calculado é de $\tau_0 = 1 / (2\pi f_{(\epsilon''_{\text{máx}})}) = 1,39 \times 10^{-7} \text{ s}$. Para um *fitting* do sistema medido em p-Cap de acordo com o modelo proposto por Cole-Cole, a relaxação dielétrica do óxido é

expressada por $\tau = [(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/(3\varepsilon_s)]\tau_0$ (SAGAR et al., 2006), resultando em $\tau_{Al_2O_3} = 9,11 \times 10^{-8} \text{ s}$, onde $\beta = 0,999$.

Na configuração de r-Cap, a resposta dielétrica do sistema apresenta um perfil que se enquadra melhor no modelo de Havriliak-Negami, caracterizando uma distribuição não uniforme do mecanismo de relaxação do dispositivo, com o tempo de relaxação variando com a frequência. A resposta dielétrica do r-Cap é ilustrado na **Figura 43**.

Figura 43: Resposta dielétrica para r-Cap. **a)** ε' e ε'' em função da frequência e **b)** *Plot* de Cole-Cole.

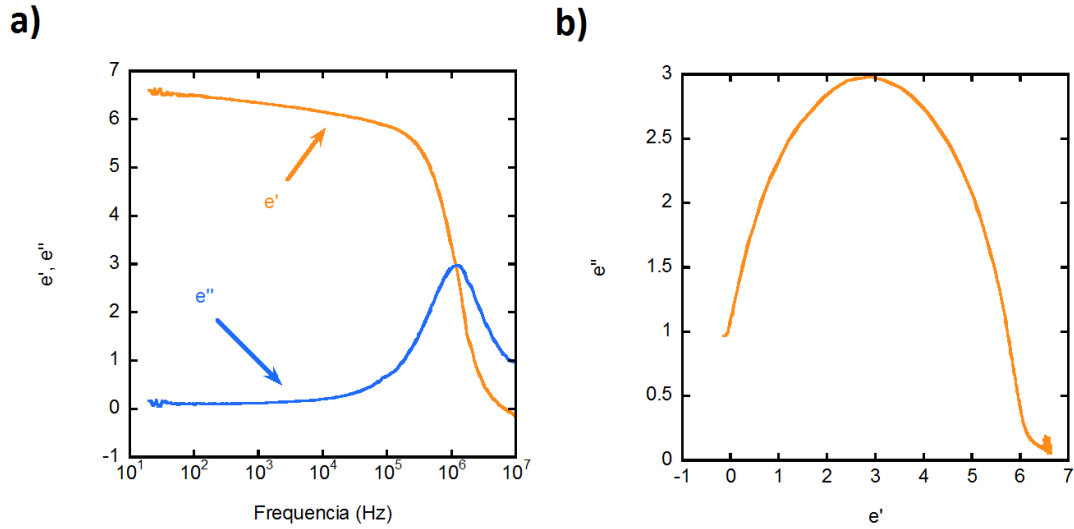


Fonte: o autor.

O cálculo dos parâmetros de relaxação dielétrica para os filmes de Al_2O_3 após o enrolamento do dispositivo (na configuração r-Cap) não foram atingidos, pois o modelo para *fitting* da curva experimental não convergiram. Nesse caso, será necessário realizar medidas de r-Cap para um espectro maior de altas frequências. Entretanto, o perfil da curva já sugere um tempo de relaxação que varia com a frequência.

O mesmo caso acontece para o h-Cap. Conforme pode ser observado na **Figura 44 (b)**, o *plot* de Cole-Cole mostra regiões de ruído para medidas em baixas e altas frequências. Entretanto, o *plot* de Cole-Cole para este caso sugere maior homogeneidade no sistema capacitivo, indicando que o enrolamento realizado em dispositivos com camada orgânica como dielétrico superior resulta num sistema onde as camadas dielétricas são menos danificadas.

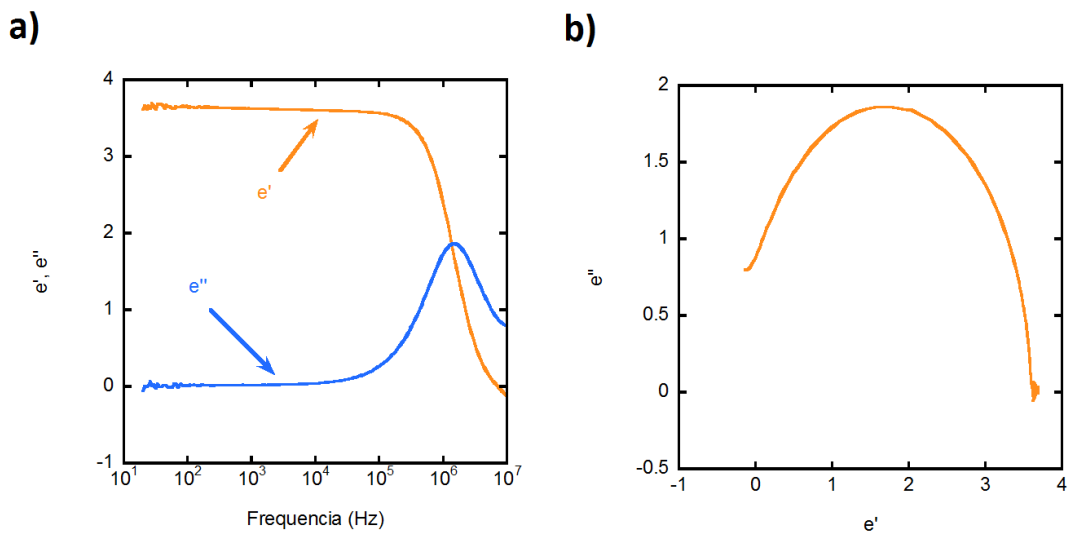
Figura 44: Resposta dielétrica para h-Cap a ~300K. **a)** ϵ' e ϵ'' em função da frequência e **b)** *Plot* de Cole-Cole.



Fonte: o autor.

Os valores calculados para o h-Cap a ~6K estão representados na **Figura 45**. Por contratempos na fabricação de amostras, o r-Cap utilizado para medidas a baixas temperaturas apresentou algumas oscilações nos valores medidos. Apesar disso, pode-se notar que o *plot* de Cole-Cole do sistema medido a ~6 K apresenta um tempo de relaxação dielétrica bastante homogêneo, aproximando-se de um semicírculo bem centralizado no eixo de ϵ' , de forma a representar um ótimo candidato para modelagem a partir do modelo de Debye (Equação 18).

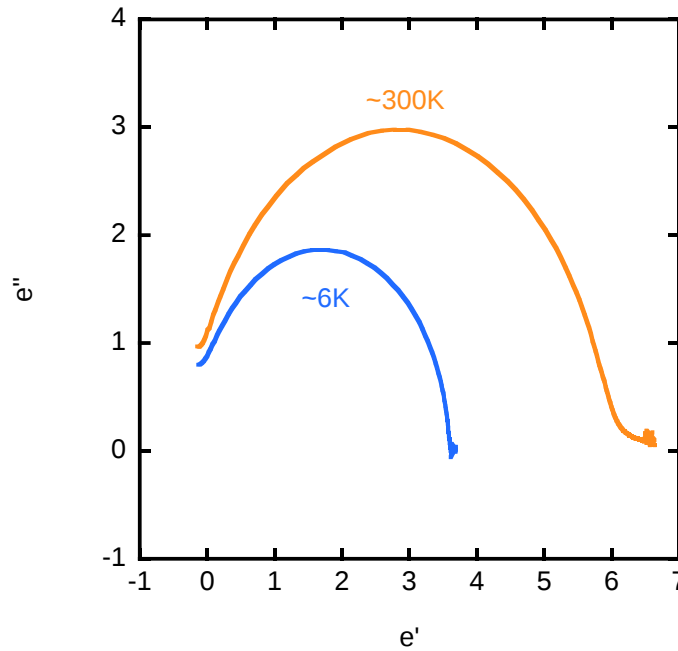
Figura 45: Resposta dielétrica para h-Cap a ~6K. **a)** ϵ' e ϵ'' em função da frequência e **b)** *Plot* de Cole-Cole.



Fonte: o autor.

Para uma melhor comparação entre as medidas realizadas a temperaturas próximas à ambiente e a temperaturas extremamente baixas, os *plots* de Cole-Cole para h-Cap estão dispostos na **Figura 46**.

Figura 46: *Plots* de Cole-Cole para h-Cap à ~6K e a ~300K.



Fonte: o autor.

As análises da relaxação dielétrica nos h-Cap foram realizadas a partir de amostras com 5 nm de CoPc. As mesmas amostras foram utilizadas para os resultados obtidos a ~300K e ~6K. A área de contato entre o eletrodo inferior e a camada dielétrica foi considerada para cada temperatura que o sistema foi submetido, de maneira que os resultados das constantes dielétricas das ftalocianinas em função da temperatura apresentaram variações.

A comparação das curvas na **Figura 46** indica que medidas realizadas a mais baixas temperaturas podem facilitar a determinação de ϵ_s e ϵ_∞ (extremidades dos semi-círculos), resultando em maior precisão na determinação dos parâmetros dielétricos dos materiais investigados.

6. Discussões e conclusões

6.1. CoPc

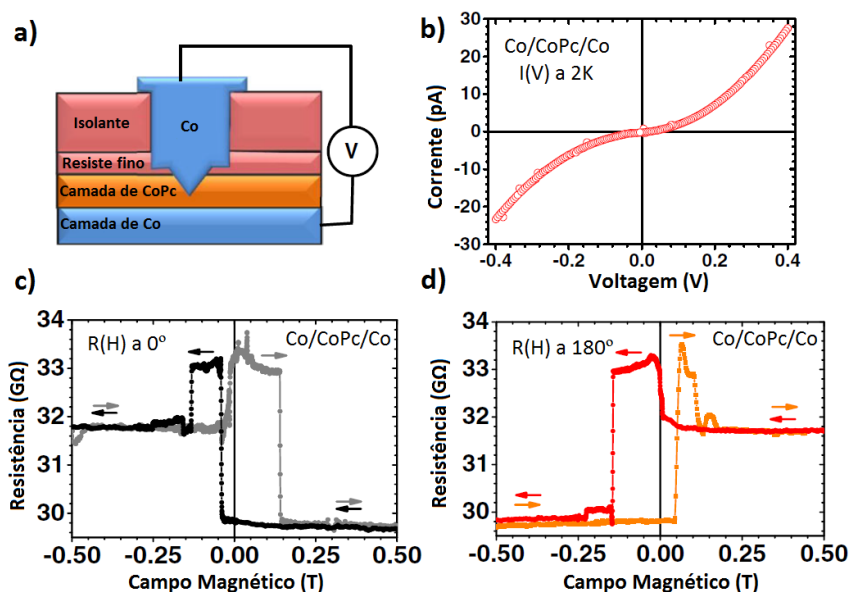
O valor de constante dielétrica encontrado para a constante dielétrica dos filmes de CoPc está de acordo com valores encontrados na literatura (EL-NAHASS; EL-GOHARY; SOLIMAN, 2003). Porém, a investigação das propriedades de acúmulo de carga dos h-Cap com filmes de 20 nm de CoPc, ao serem submetidos a MF de até 0.5 T em módulo, demonstrou que nas condições de estudo não são observados efeitos correspondentes a magnetocapacitância nos dispositivos.

Diversos parâmetros foram alterados na caracterização das amostras, na tentativa de amplificar os fatores mais determinantes na manifestação dos efeitos magnéticos da CoPc. Estudos da natureza magnética das moléculas da família das ftalocianinas (CoPc, CuPc, FePc, MnPc...), reportam fenômenos que se manifestam na interface entre o filme molecular e o substrato, provenientes da interação da molécula ao ser adsorvida sobre materiais metálicos, em geral (MA et al., 2012; WU, 2014; ZHOU et al., 2013). Dessa forma, a investigação de dispositivos que apresentem camadas com menor espessura do filme orgânico, onde os efeitos de interface são mais expressivos na caracterização dos dispositivos, podem revelar manifestações provenientes da camada orgânica indetectáveis em outras condições.

Nas medidas de I_{xt} , os h-Cap com CoPc demonstraram alteração na corrente de fuga ao serem expostos a um campo externo $\vec{H}$, o que não é observado nos r-Cap quando submetidos às mesmas condições. Portanto, é possível atribuir o efeito a uma resposta do filme de CoPc ao campo aplicado. A alteração das propriedades de transporte de carga na presença de MF caracteriza o efeito conhecido como magnetorresistência. A alteração da resistência à corrente elétrica apresentada pela CoPc quando submetida a um MF, observada aqui em capacitores autoenrolados, é evidenciada também em junções na forma de Co/CoPc/Co (BARRAUD et al., 2015).

Figura 47: Efeito de magnetorresistência de filme de CoPc. **a)** Esquema do nanocontato de Co/CoPc/Co; **b)** curva $I \times V$ de um nanocontato de Co/CoPc/Co a temperatura de 2K; **c)** resistência dos filmes do nanocontato

em função da varredura de MF aplicado a um ângulo de 0° do campo de resfriamento; **d)** resistência dos filmes do nanocontato em função da varredura de MF aplicado a um ângulo de 180° do campo de resfriamento.



Fonte: adaptado de (BARRAUD et al., 2015).

A **Figura 47** demonstra a manifestação das propriedades magnéticas de um filme de CoPc. No estudo em questão (BARRAUD et al., 2015), foi utilizada a técnica de campo de resfriamento (*field cooling*) para se averiguar o efeito magnético da molécula. A técnica consiste na aplicação de um MF constante já no processo de resfriamento da amostra.

Ao se realizar o *field cooling* nas amostras fabricadas, o alinhamento de *spin* da CoPc, assim como do eletrodo de Ni são garantidos enquanto os materiais perdem energia térmica. Ao se atingir baixas temperaturas (próximas a 6 K), o eletrodo de Ni acompanhará o novo direcionamento de campo, enquanto o filme molecular, que apresenta maior resistência a essa alteração, continuará magnetizado de acordo com o campo aplicado no resfriamento, devido à baixa energia térmica para modificar o momento magnético dos elétrons que o compõem. Dessa forma, as medidas contam com uma diferença de magnetização entre o eletrodo e a camada dielétrica molecular.

A técnica foi utilizada para medidas de capacitância das amostras h-Cap. Porém, o método não proporcionou alteração perceptível nas propriedades de acúmulo de carga do filme orgânico na configuração de UCCap. O estudo de camadas dielétricas menores que 20 nm na nova arquitetura de capacitores (LAC), pode revelar algum efeito de interface não detectado nas condições de análise realizadas neste trabalho até o momento.

Se novas condições de medidas proporcionarem alguma manifestação do efeito de magnetocapacitância para a CoPc, poderão ser feitas análises como a da variação relativa da constante dielétrica $([\varepsilon_H - \varepsilon_0]/\varepsilon_0)$ em função do MF aplicado ($\vec{H}$), onde ε_H é a constante dielétrica do material sob MF externo e ε_0 a constante dielétrica sem o campo, o tempo de relaxação da influência de campo aplicado, entre outras. Os dados de magnetocapacitância da CoPc possibilitarão, posteriormente, uma análise dos efeitos de spin na interface molécula-metal, que contribuirá no desenvolvimento da spintrônica molecular.

6.2. Capacitância em função da temperatura

Os estudos realizados para investigação das propriedades dielétricas da CoPc acabaram por revelar a dependência da capacitância com a temperatura. O efeito despertou interesse, uma vez que a espectroscopia de impedância sob baixas temperaturas proporciona valores mais estáveis da capacitância no espectro de varredura das medidas.

A área de contato entre o eletrodo inferior e a camada dielétrica de estudo apresentou variação com a temperatura, de forma que a constante dielétrica dos filmes de ftalocianina foram analisados de acordo com as respectivas áreas de contribuição na capacitância para cada caso.

Um modelo que descreva essa dependência para filmes finos de semicondutores orgânicos pode fornecer as condições mais propícias para futuras investigações desses materiais, de acordo com a investigação ou aplicação desejada. Além disso, no caso das ftalocianinas o estudo pode revelar a influência do núcleo metálico (comparação da CoPc com a CuPc) e da modificação dos tipos de portadores nas moléculas semicondutoras (comparação da CuPc com a F₁₆CuPc), quando suas propriedades elétricas/dielétricas são analisadas em diferentes temperaturas.

Como a complexidade na análise aumenta para circuitos com mais de uma componente, os cálculos realizados para obtenção dos valores reais e imaginários das propriedades elétricas / dielétricas de cada sistema, através dos modelos de relaxação dielétrica, foram realizados de maneira a considerar o dispositivo UCCap como um todo. Dessa forma, os valores dos parâmetros dielétricos extraídos não teriam sentido físico, porém a análise dos gráficos possibilita uma interpretação do sistema, de maneira expressar as configurações de dispositivo que fornecem valores mais estáveis de tempo de relaxação dielétrica dos materiais estudados aqui.

O estudo demonstrou que as condições mais propícias para investigação das propriedades de filmes finos dos materiais orgânicos estudados na configuração UCCap, são aquelas de temperaturas mais baixas, onde as medidas de impedância em alta frequência apresentam maior coerência e clareza, conforme pode ser observado na **Figura 46**, possibilitando maior precisão na determinação da perda dielétrica (ϵ'') e tempo de relaxação dielétrica (τ_0) de filmes finos incorporados nos dispositivos propostos.

Para os valores de constante dielétrica em função da temperatura dos filmes de 5 nm dos materiais orgânicos incorporados aos UCCap (h-Cap), a 1kHz de frequência do sinal aplicado, foram determinadas as condições mais propícias para a extração dos valores do tempo de relaxação dielétrica dos filmes, que seguem o modelo de dependência da constante dielétrica com a temperatura proposto por Debye.

6.3. Próximas etapas

- Aumentar a reprodutibilidade dos LAC com incorporação de camada orgânica/híbrida, para ampliar a contribuição do material estudado nas medidas dos dispositivos e reduzir a incerteza nos valores obtidos;
- Realizar a análise de *pin holes* em dispositivos com eletrodo metálico depositado diretamente sobre as camadas orgânicas de diferentes espessuras – dispositivos MISM;
- Investigar efeitos de magnetocapacitância para filmes de menores espessuras de CoPc;

7. Referências Bibliográficas

- BARCELOS, I. D. Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas por materiais bidimensionais. p. 146, [s.d.].
- BARRAUD, C. et al. Unidirectional Spin-Dependent Molecule-Ferromagnet Hybridized States Anisotropy in Cobalt Phthalocyanine Based Magnetic Tunnel Junctions. **Physical Review Letters**, v. 114, n. 20, 21 maio 2015.
- BENEQ SERVICES. ALD Technology brochure. In: Finlândia: [s.n.].
- BOF BUFON, C. C. et al. Self-Assembled Ultra-Compact Energy Storage Elements Based on Hybrid Nanomembranes. **Nano Letters**, v. 10, n. 7, p. 2506–2510, 14 jul. 2010.
- BOF BUFON, C. C. et al. Hybrid Organic/Inorganic Molecular Heterojunctions Based on Strained Nanomembranes. **Nano Letters**, v. 11, n. 9, p. 3727–3733, 14 set. 2011.
- BOF BUFON, C. C. et al. Determination of the Charge Transport Mechanisms in Ultrathin Copper Phthalocyanine Vertical Heterojunctions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 14, p. 7272–7279, 10 abr. 2014.
- CENDULA, P. et al. Bending and wrinkling as competing relaxation pathways for strained free-hanging films. 085429 (2009). n. B79, 2009.
- CINCHETTI, M.; DEDIU, V. A.; HUESO, L. E. Activating the molecular spinterface. **Nature Materials**, v. 16, n. 5, p. 507–515, 25 abr. 2017.
- CZAJA, A. U.; TRUKHAN, N.; MÜLLER, U. Industrial applications of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1284, 2009.
- DE OLIVEIRA, E. C. Funções de Relaxação Cinéticas Fracionárias. p. 137, 2017.
- EL-NAHASS, M. M.; EL-GOHARY, Z.; SOLIMAN, H. S. Structural and optical studies of thermally evaporated CoPc thin films. **Optics & Laser Technology**, v. 35, n. 7, p. 523–531, out. 2003.
- EVERAERT, E. P. et al. A quantitative model for the surface restructuring of repeatedly plasma treated silicone rubber. **Plasmas and polymers**, v. 2, n. 1, p. 41–51, 1997.
- FRANSSILA, S. **Introduction to Microfabrication**. 2nd ed ed. Chichester, West Sussex [England]: John Wiley & Sons, 2010.
- FRÜBING, P. **Dielectric spectroscopy - Advanced lab-course manual**. Institute of Physics and Astronomy, University of Potsdam - Germany, 31 maio 2001.
- FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444–1230444, 30 ago. 2013.
- GRONER, M. D. et al. Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 4, p. 639–645, fev. 2004.

GUO, P.-C. et al. A low- κ dielectric metal–organic-framework compound showing novel three-step dielectric relaxations originating from orientational motion of dipolar guest molecules. **New J. Chem.**, v. 38, n. 6, p. 2254–2257, 2014.

HAMAM, K. J. et al. Dielectric response of branched copper phthalocyanine. **Materials Research Express**, v. 4, n. 9, p. 095101, 14 set. 2017.

Hong Wang Single Molecule Team. Disponível em: <<https://www.physics.ncsu.edu/wang/>>. Acesso em: 16 nov. 2016.

HOROWITZ, G.; OTHERS. Organic field-effect transistors. **Advanced Materials**, v. 10, n. 5, p. 365–377, 1998.

IACOVITA, C. et al. Visualizing the Spin of Individual Cobalt-Phthalocyanine Molecules. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 11, 12 set. 2008.

JAROSZ, G.; SIGNERSKI, R.; BREHMER, L. On dielectric spectra of thin copper phthalocyanine films. **Thin Solid Films**, v. 514, n. 1–2, p. 287–291, ago. 2006.

JOHNSON, R. W.; HULTQVIST, A.; BENT, S. F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. **Materials Today**, v. 17, n. 5, p. 236–246, jun. 2014.

KEYSIGHT TECHNOLOGIES. **Keysight E4980A/AL Precision LCR Meter - User's Guide**. 12. ed. [s.l: s.n.].

KEYSIGHT TECHNOLOGIES. **Impedance Measurement Handbook - A guide to measurement technology and techniques**. 6. ed. EUA: [s.n.].

LEANDRO DAS MERCÊS SILVA. **Nanomembranas Tensionadas: Ilhas de InAs em Substratos Complacentes de Si e Microtubos Metálicos Enrolados como um Sensor SERS para Monocamadas Auto Organizadas**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2014.

LIU, J. et al. Electric Transport Properties of Surface-Anchored Metal–Organic Frameworks and the Effect of Ferrocene Loading.pdf. abr. 2015.

MA, Y. et al. Magnetic properties of phthalocyanine-based organometallic nanowire. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 6, p. 062405, 6 ago. 2012.

MANNINI, M. et al. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. **Nature Materials**, v. 8, p. 194–197, 1 fev. 2009.

MELVILLE, O. A.; LESSARD, B. H.; BENDER, T. P. Phthalocyanine-Based Organic Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 24, p. 13105–13118, 24 jun. 2015.

MICROCHEMICALS GMBH. Photoresist Coating - Photolithography 2012. In: **Fotolithography 2012 - Theory and Application of Photoresists**,. [s.l: s.n.].

OGAWA, S. et al. Insight into unusual impurity absorbability of GeO₂ in GeO₂/Ge stacks. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 14, p. 142101, 2011.

OXFORD INSTRUMENTS. **ALD Materials Guid - Oxford Instruments**, mar. 2013.

PETRINI, P. A. et al. Hybrid nanomembrane-based capacitors for the determination of the dielectric constant of semiconducting molecular ensembles. **Nanotechnology**, 6 abr. 2018.

REDEL, E. et al. On the dielectric and optical properties of surface-anchored metal-organic frameworks: A study on epitaxially grown thin films. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 9, p. 091903, 26 ago. 2013.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. ed. [s.l.] Livraria da Física, 2004.

RICHARDSON, J. J.; BJORNMALM, M.; CARUSO, F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. **Science**, v. 348, n. 6233, p. aaa2491–aaa2491, 24 abr. 2015.

ROSA, E. B. O. DA. **Filmes Finos Dielétricos para a Tecnologia do Silício: Processamento Térmico e Caracterização**. Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

SAGAR, S. et al. Evidence for the existence of multiple equilibrium states in cobalt phthalocyanine tetramer: a study by dielectric spectroscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 8, p. 1678–1683, 21 abr. 2006.

SCHMAUS, S. et al. Giant magnetoresistance through a single molecule. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 3, p. 185–189, mar. 2011.

SERRANO, A. et al. Study of Co-phthalocyanine films by surface plasmon resonance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 10, p. 103106, 14 mar. 2014.

SHEN, X. et al. Spin transport properties of 3d transition metal(ii) phthalocyanines in contact with single-walled carbon nanotube electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 36, p. 10805, 2010.

SIMMONS, J. G. Conduction in thin dielectric films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 4, n. 5, p. 613, 1971.

SMITH, E. J. et al. Lab-in-a-tube: ultracompact components for on-chip capture and detection of individual micro-/nanoorganisms. **Lab on a Chip**, v. 12, n. 11, p. 1917, 2012.

STEPANOW, S. et al. Giant spin and orbital moment anisotropies of a Cu-phthalocyanine monolayer. **Physical Review B**, v. 82, n. 1, 8 jul. 2010.

SUN, L.; CAMPBELL, M. G.; DINČA, M. Electrically Conductive Porous Metal-Organic Frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 11, p. 3566–3579, 7 mar. 2016.

SVARNAS, P. et al. Controllable growth of stable germanium dioxide ultra-thin layer by means of capacitively driven radio frequency discharge. **Thin Solid Films**, v. 599, p. 49–53, jan. 2016.

VERVACKE, C. et al. Three-dimensional chemical sensors based on rolled-up hybrid nanomembranes. **RSC Advances**, v. 4, n. 19, p. 9723, 2014.

VOLKSEN, W.; MILLER, R. D.; DUBOIS, G. Low Dielectric Constant Materials. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 56–110, 13 jan. 2010.

WU, W. Modelling copper-phthalocyanine/cobalt-phthalocyanine chains: towards magnetic quantum metamaterials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 29, p. 296002, 23 jul. 2014.

YU, X. et al. Ultra-Small, High-Frequency, and Substrate-Immune Microtube Inductors Transformed from 2D to 3D. **Scientific Reports**, v. 5, p. 9661, 27 abr. 2015.

ZAGORODNIY, K.; SEIFERT, G.; HERMANN, H. Metal-organic frameworks as promising candidates for future ultralow-k dielectrics. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 25, p. 251905, 20 dez. 2010.

ZHOU, Y.-H. et al. Giant magnetoresistance effect and spin filters in phthalocyanine-based molecular devices. **Organic Electronics**, v. 14, n. 11, p. 2940–2947, nov. 2013.

ZHUANG, J.-L.; TERFORT, A.; WÖLL, C. Formation of oriented and patterned films of metal–organic frameworks by liquid phase epitaxy: A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 391–424, jan. 2016.

Tabela 3: Valores medidos e calculados para a contribuição dos filmes de 5 nm das ftalocianinas incorporados em UCCap a 6K. Os mesmos cálculos foram realizados em tabelas semelhantes para as medidas realizadas a 7K, 8K, 10K, 12K, 15K, 18K, 22K, 26K, 30K, 35K, 40K, 45K, 50K, 60K, 70K, 80K, 100K, 120K, 150K, 180K, 210K, 240K, 270K e 300K.

Fonte: o autor.

Tabela 4: Valores medidos e calculados para extração das propriedades dielétricas dos dispositivos p-Cap, a partir de espectroscopia de impedância. Os valores nas células ressaltadas em amarelo representam a perda dielétrica máxima do sistema. Os mesmos cálculos foram realizados em tabelas semelhantes para os valores medidos de r-Cap e h-Cap a 6K e 300K.

Category	Item	Sub-Item	Unit	Q1 2024				Q2 2024				Q3 2024				Q4 2024				YTD	Target	Variance	Notes
				Actual	Target	Variance	Forecast	Actual	Target	Variance	Forecast	Actual	Target	Variance	Forecast	Actual	Target	Variance	Forecast				
Electronics	Smartphones	iPhone 15 Pro	Units	12000	12500	-500	13000	12800	200	13500	13200	300	14000	13800	200	14500	14200	300	15000	14800	200	Supply chain delay in Q4	
	Smartphones	Samsung Galaxy S24	Units	15000	15500	-500	16000	15800	200	16500	16200	300	17000	16800	200	17500	17200	300	18000	17800	200	Stable demand	
	Smartphones	Pixel 8 Pro	Units	8000	8200	-200	8500	8300	200	8800	8600	200	9000	8800	200	9200	9000	200	9500	9300	200	Strong growth in Q3	
	Smartphones	OnePlus 12	Units	6000	6200	-200	6500	6300	200	6800	6600	200	7000	6800	200	7200	7000	200	7500	7300	200	Consistent sales	
	Smartphones	Xiaomi 14	Units	9000	9200	-200	9500	9300	200	9800	9600	200	10000	9800	200	10200	10000	200	10500	10300	200	Competitive pricing	
	Smartphones	Huawei Pura 70	Units	7000	7200	-200	7500	7300	200	7800	7600	200	8000	7800	200	8200	8000	200	8500	8300	200	Recovery in Q4	
	Smartphones	Oppo Find N3	Units	4000	4200	-200	4500	4300	200	4800	4600	200	5000	4800	200	5200	5000	200	5500	5300	200	New foldable model	
	Smartphones	Vivo X100	Units	5000	5200	-200	5500	5300	200	5800	5600	200	6000	5800	200	6200	6000	200	6500	6300	200	Steady increase	
	Smartphones	Nokia 9300	Units	3000	3200	-200	3500	3300	200	3800	3600	200	4000	3800	200	4200	4000	200	4500	4300	200	Niche market	
	Smartphones	Motorola Edge 40	Units	2000	2200	-200	2500	2300	200	2800	2600	200	3000	2800	200	3200	3000	200	3500	3300	200	Revival of brand	
Wearables	Smartwatches	Apple Watch Series 10	Units	10000	10500	-500	11000	10800	200	11500	11200	300	12000	11800	200	12500	12200	300	13000	12800	200	High demand	
	Smartwatches	Wear OS by Google	Units	8000	8200	-200	8500	8300	200	8800	8600	200	9000	8800	200	9200	9000	200	9500	9300	200	Expanding market	
	Smartwatches	Galaxy Watch6	Units	6000	6200	-200	6500	6300	200	6800	6600	200	7000	6800	200	7200	7000	200	7500	7300	200	Stable sales	
	Smartwatches	Fitbit Sense 2	Units	4000	4200	-200	4500	4300	200	4800	4600	200	5000	4800	200	5200	5000	200	5500	5300	200	Health focus	
	Smartwatches	Garmin Venu 3	Units	3000	3200	-200	3500	3300	200	3800	3600	200	4000	3800	200	4200	4000	200	4500	4300	200	Sports enthusiasts	
	Smartwatches	Amazfit GTR4	Units	5000	5200	-200	5500	5300	200	5800	5600	200	6000	5800	200	6200	6000	200	6500	6300	200	Value for money	
	Smartwatches	Coros Pace 3	Units	2000	2200	-200	2500	2300	200	2800	2600	200	3000	2800	200	3200	3000	200	3500	3300	200	Endurance athletes	
	Smartwatches	Withings ScanWatch 3	Units	3000	3200	-200	3500	3300	200	3800	3600	200	4000	3800	200	4200	4000	200	4500	4300	200	Medical features	
	Smartwatches	Skullcandy Sesh Evo	Units	1000	1200	-200	1500	1300	200	1800	1600	200	2000	1800	200	2200	2000	200	2500	2300	200	Audio quality	
	Smartwatches	Zepp Eneo Pro	Units	1500	1700	-200	2000	1800	200	2300	2100	200	2500	2300	200	2800	2600	200	3000	2800	200	Long battery life	
Home Appliances	Refrigerators	Smart Fridge X1	Units	500	550	-50	600	580	20	650	620	30	700	680	20	750	720	30	800	780	20	Smart features	
	Refrigerators	Energy Star Pro	Units	400	450	-50	500	480	20	550	520	30	600	580	20	650	620	30	700	680	20	Energy efficient	
	Refrigerators	French Door Elite	Units	300	350	-50	400	380	20	450	420	30	500	480	20	550	520	30	600	580	20	Large capacity	
	Refrigerators	Compact Mini	Units	200	250	-50	300	280	20	350	320	30	400	380	20	450	420	30	500	480	20	Small footprint	
	Refrigerators	Double Door Classic	Units	150	180	-30	210	200	10	240	230	10	270	260	10	300	290	10	330	320	10	Reliable	
	Refrigerators	Stainless Steel	Units	100	120	-20	140	130	10	160	150	10	180	170	10	200	190	10	220	210	10	Classic design	
	Refrigerators	Black Stainless	Units	80	100	-20	120	110	10	140	130	10	160	150	10	180	170	10	200	190	10	Modern look	
	Refrigerators	Smart Fridge X2	Units	60	70	-10	80	75	5	90	85	5	100	95	5	110	105	5	120	115	5	Advanced AI	
	Refrigerators	Energy Star Pro 2	Units	50	60	-10	70	65	5	80	75	5	90	85	5	100	95	5	110	105	5	Next gen	
	Refrigerators	French Door Elite 2	Units	40	50	-10	60	55	5	70	65	5	80	75	5	90	85	5	100	95	5	More space	
Automotive	SUVs	Range Rover Sport	Units	100	110	-10	120	110	10	130	120	10	140	130	10	150	140	10	160	150	10	Luxury segment	
	SUVs	Land Rover Defender	Units	80	90	-10	100	90	10	110	100	10	120	110	10	130	120	10	140	130	10	Off-road capability	
	SUVs	Volvo XC90	Units	70	80	-10	90	80	10	100	90	10	110	100	10	120	110	10	130	120	10	Safety features	
	SUVs	BMW X7	Units	60	70	-10	80	70	10	90	80	10	100	90	10	110	100	10	120	110	10	Performance	
	SUVs	Audi Q8	Units	50	60	-10	70	60	10	80	70	10	90	80	10	100	90	10	110	100	10	Refined interior	
	SUVs	Mercedes-AMG GLE	Units	40	50	-10	60	50	10	70	60	10	80	70	10	90	80	10	100	90	10	Powerful engine	
	SUVs	Porsche Cayenne	Units	30	40	-10	50	40	10	60	50	10	70	60	10	80	70	10	90	80	10	Sports SUV	
	SUVs	Jeep Grand Cherokee	Units	20	30	-10	40	30	10	50	40	10	60	50	10	70	60	10	80	70	10	Reliability	
	SUVs	Ford Explorer	Units	15	20	-5	25	20	5	30	25	5	35	30	5	40	35	5	45	40	5	Value SUV	
	SUVs	Subaru Outback	Units	10	15	-5	20	15	5	25	20	5	30	25	5	35	30	5	40	35	5	Adventure	
Software	Operating Systems	Windows 11 Pro	Units	20000	21000	-1000	22000	21500	500	23000	22500	500	24000	23500	500	25000	24500	500	26000	25500	500	Enterprise focus	
	Operating Systems	macOS Sonoma	Units	15000	15500	-500	16000	15800	200	16500	16200	300	17000	16800	200	17500	17200	300	18000	17800	200	Stable demand	
	Operating Systems	Linux Ubuntu Server	Units	8000	8200	-200	8500	8300	200	8800	8600	200	9000	8800	200	9200	9000	200	9500	9300	200	Steady growth	
	Operating Systems	Android 14	Units	6000	6200	-200	6500	6300	200	6800	6600	200	7000	6800	200	7200	7000	200	7500	7300	200	Consistent sales	
	Operating Systems	iOS 18	Units	9000	9200	-200	9500	9300	200	9800	9600	200	10000	9800	200	10200	10000	200	10500	10300	200	Competitive pricing	
	Operating Systems	FreeBSD	Units	7000	7200	-200	7500	7300	200	7800	7600	200	8000	7800	200	8200	8000	200	8500	8300	200	Recovery in Q4	
	Operating Systems	OpenSUSE	Units	4000	4200	-200	4500	4300	200	4800	4600	200	5000	4800	200	5200	5000	200	5500	5300	200	New foldable model	
	Operating Systems	Debian	Units	5000	5200	-200	5500	5300	200	5800	5600	200	6000	5800	200	6200	6000	200	6500	6300	200	Steady increase	
	Operating Systems	Rocky Linux	Units	3000	3200	-200	3500	3300	200	3800	3600	200	4000	3800	200	4200	4000	200	4500	4300	200	Niche market	
	Operating Systems	CentOS Stream	Units	2000	2200	-200	2500	2300	200	2800	2600	200	3000	2800	200	3200	3000	200	3500	3300	200	Revival of brand	

Fonte: o autor