

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais

Paula Andreia Petrini

**CAPACITORES HÍBRIDOS ULTRACOMPACTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE
SISTEMAS MOLECULARES**

SOROCABA

2018

Paula Andreia Petrini

**CAPACITORES HÍBRIDOS ULTRACOMPACTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE
SISTEMAS MOLECULARES**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, área de concentração em Engenharia de Dispositivos Híbridos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon.

SOROCABA

2018

Petrini, Paula Andréia.

Capacitores híbridos ultracompactos para
caracterização de sistemas moleculares / Paula
Andreia Petrini, 2018

71 f.

Orientador: Carlos César Bof Bufon.

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

1. h-Caps. 2. roll-up. 3. filmes finos de CuPc.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de Paula Andreia Petrini, Discente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Faculdade de Ciências - Câmpus de Bauru.

Aos 02 dias do mês de março do ano de 2018, às 09:00 horas, no(a) Campus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / ICTS/UNESP - Câmpus de Sorocaba, Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS do(a) IGCE / UNESP/Rio Claro (SP), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de PAULA ANDREIA PETRINI, intitulada **Capacitores híbridos ultracompactos para caracterização de sistemas moleculares**. Após a exposição, a discente foi arguida 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


Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL


Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS

***Dedico este trabalho aos meus pais,
Valdemar e Rosana.***

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado todas as condições necessárias para superar mais esta etapa em minha vida.

Aos meus pais Rosana e Valdemar Petrini e ao meu irmão Valdemar Neto, por toda força, incentivo e suporte durante este período de estudo.

Ao Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon, pela orientação deste trabalho, pela oportunidade de participar de sua equipe e apoio que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Aos Prof. Elidiane, Nilson, Steven e Bortoleto, pelos ensinamentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Daniel Dotta, pela orientação no estágio de docência.

Aos amigos e companheiros da Unesp, Lívia Sottovia e Paulo Silas, por tornarem meus dias em Sorocaba muito mais felizes.

Aos colegas do grupo de Dispositivos e Sistemas Funcionais (DSF), pela ajuda no preparo de amostras e manuseios de equipamentos.

Ao meu namorado, Orlando Santana Armanhi, pela paciência, apoio e companheirismo durante a conclusão deste trabalho.

Ao LNNano/CNPEM (Campinas-SP, Brasil) pela infraestrutura.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que de uma forma direta ou indireta me ajudaram a chegar aqui. OBRIGADA!

RESUMO

Conhecido como o ramo da ciência que utiliza camadas moleculares ativas para agregar novas funcionalidades a dispositivos, a eletrônica molecular apresenta propostas promissoras para o futuro. Uma classe de pequenas moléculas semicondutoras que vem sendo explorada devido ao seu potencial na fabricação de diferentes dispositivos é a das ftalocianinas de cobre (CuPc). Entretanto, poucos trabalhos presentes na literatura relatam a relação entre a características elétricas dos filmes orgânicos e sua espessura em nanoescala. Tal fato é explicado pela dificuldade na deposição de contatos elétricos sobre as camadas moleculares, dado que os métodos atualmente empregados podem vir a danificá-las. Nesse contexto, essa dissertação apresenta a fabricação de um capacitor híbrido ultracompacto (*h-Cap*) constituído por metal / óxido dielétrico / camada molecular / Metal como uma plataforma para acessar as propriedades elétricas de camadas moleculares. Utilizando como a camada metálica a combinação de filmes finos de ouro, titânio e cromo, óxido de alumínio (Al_2O_3) para o dielétrico e filmes finos de CuPc como camadas moleculares, os *h-Caps* são fabricados a partir da técnica *roll-up*. Para a deposição dos filmes metálicos foi utilizado a técnica de evaporação térmica por feixe de elétrons, a técnica de deposição por camada atômica foi utilizada para a deposição do Al_2O_3 e pôr fim a técnica de deposição por evaporação por filamento resistivo para as camadas moleculares de CuPc. As características geométricas e estruturais dos *h-Caps* foram obtidas utilizando microscópios ópticos e eletrônico de varredura. Para a caracterização topográfica do filme de CuPc foi utilizado um microscópio de força atômica. Quanto a caracterização elétrica, foram realizadas medidas de corrente-tensão nos dispositivos, com a finalidade de obter os parâmetros de transportes. A resposta dielétrica do dispositivo foi avaliada utilizando a técnica de espectroscopia de impedância de modo a fornecer medidas de capacitância-frequência, permitindo relacionar a espessura e a constante dielétrica do filme de CuPc (k_{CuPc}). Para os filmes de CuPc entre 5 a 20 nm foi obtido o valor de $k_{\text{CuPc}} = 4,5 \pm 0,5$, mostrando que a técnica proposta é uma excelente alternativa para caracterização dielétrica de camadas ultrafinas de semicondutores orgânicos.

Palavras-chaves: *h-Caps*, filmes finos de CuPc, *roll-up* e nanomembranas.

ABSTRACT

Known as the branch of science that uses active molecular layers to add new functionality to devices, molecular electronics presents promising proposals for the future. A class of small semiconductor molecules being exploited due to its potential in the manufacture of different devices is that of copper phthalocyanines (CuPc). However, few papers in the literature report the relationship between the electrical characteristics of organic films and their thickness at the nanoscale. This fact is explained by the difficulty in the deposition of electrical contacts on the molecular layers, since the methods currently used may damage them. In this context, this dissertation presents the fabrication of an ultracompact hybrid capacitor (h-Cap) consisting of metal / dielectric oxide / molecular layer / metal as a platform to access the electrical properties of molecular layers. Used as the metallic layer is the combination of thin films of gold, titanium and chromium, aluminum oxide for the dielectric and thin films of CuPc as molecular layers, the h-Cap are formed from the roll-up technique. For the deposition of the metallic films was used the thermal evaporation technique by electron beam, the technique of deposition by atomic layer was used for the deposition of Al_2O_3 and finally the technique of deposition by evaporation by resistive filament for the molecular layers of CuPc. The geometric characteristics of the h-Caps were obtained using optical and scanning electron microscopes. For the topographic characterization of the CuPc film was used to an atomic force microscope. As for the electrical characterization, current-voltage measurements, the h-Caps were evaluated as a function of CuPc thickness (5 to 50 nm) in order to extract their transport parameters. The dielectric response of the device was evaluated using the impedance spectroscopy technique to provide capacitance-frequency measurements, making it possible to relate the thickness and dielectric constant of the CuPc film (k_{CuPc}). For the CuPc films between 5 and 20 nm, the value of $k_{\text{CuPc}} = 4.5 \pm 0.5$ was obtained, showing that the proposed technique is an excellent alternative for the dielectric characterization of ultrafine layers of organic semiconductors.

Key words: *h-Caps*, CuPc thin films, *roll-up* and nanomembranes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Em (a) processo de difusão de um átomo metálico sobre uma camada molecular. Durante a evaporação por *e-beam* os átomos metálicos possuem alta energia cinética que ao colidirem com a camada orgânica podem vir a danificá-la. Em (b) metal líquido sendo utilizado para o contato elétrico da camada orgânica. A camada orgânica pode vir a absorver a gota metálica. 19

Figura 2. a) Figura esquemática da nanomembrana. Antes de relaxar, a camada inferior possui uma tensão de compressão enquanto a camada superior uma tensão de tração. Assim que a camada de sacrifício é removida, a tensão mecânica é relaxada e a NM assume uma forma tubular. b-c) Imagens por microscopia eletrônica de duas estruturas formadas por nanomembranas semicondutoras. b) μ -tubo com comprimento de 20 μm e diâmetro de 530 nm, criado a partir de uma bicamada de SiGe/Si. c) espirais formadas a partir de bicamadas de Si/Cr. 20

Figura 3. a) Esquema da heterojunção vertical antes e após o processo de *roll-up*. Em (b) a heterojunção após o processo de *roll-up*. O contato elétrico superior é feito pelo tubo metálico. 21

Figura 4. a) Ilustração da sequência de camadas tensionadas depositadas sobre uma camada de sacrifício de GeO_x antes do processo de enrolamento. b) Ilustração da estrutura após o enrolamento em solução aquosa. c) Detalhes da sequência de camadas utilizadas para a formação de um capacitor inorgânico e em d) de um sistema híbrido no qual uma monocamada de ácido alquil fosfônico é crescida sobre a camada de óxido. e) Imagem de um *UCCap*. f) Imagem de um *UCCap* evidenciando a redução da área ocupada pelo dispositivo após o processo de compactação. 23

Figura 5. Em (a) capacitância em função da frequência. A curva em preto corresponde aos capacitores planares e a curva em vermelho, aos capacitores enrolados (*UCCap*). Em (b) é ilustrado o ganho de capacitância R_c em função do número de voltas do capacitor (N). 24

Figura 6. Em (a) ângulo de fase em função da frequência. A curva em preto representa os capacitores enrolados formados apenas com Al_2O_3 e a curva em vermelho, capacitores enrolados formados com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$. Em (b) Campo elétrico de ruptura para os dispositivos planares (vermelho), enrolados com Al_2O_3 (azul) e enrolados com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$ (verde). Em (c) corrente de fuga para os capacitores enrolados $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$ em função da cadeia carbônica da camada da *SAM*. 26

Figura 7. Em (a) capacitância por área (C_{pa}) dos capacitores enrolados com diferentes combinações de óxidos nos dielétricos. A curva em vermelho representa a combinação de Al_2O_3 e TiO_2 . A curva em preto representa a combinação de Al_2O_3 e HfO_2 . Em (b) capacitores em diferentes combinações (série e paralelo). A alta

quantidade de capacitores reproduzidos em um mesmo *chip* mostra a reprodutibilidade do processo.27

Figura 8. Reação química do promotor de aderência (HMDS) com a superfície de silanol (SiOH).29

Figura 9. Esquema genérico de fotolitografia. Em (a) é mostrado o substrato após a deposição do fotorresiste, (b) processo de exposição aos raios UV através da máscara, (c) resultado da litografia utilizando o fotorresiste negativo: as áreas onde incidiram os raios UV permanecem no substrato após a revelação enquanto que, para o fotorresiste positivo, (d) as áreas atingidas pelos raios UV são removidas após a revelação.....30

Figura 10. Processo de deposição de Al_2O_3 por *ALD*. Em (a) Introdução do TMA na câmara de *ALD*, (b) reação do TMA com grupos de hidroxilas na superfície, (c) superfície passivada com TMA, (d) introdução do vapor de água: precursor do oxigênio, (e) oxigênio combina com o alumínio liberando grupos de metil e (f) grupos de hidroxilas passivam a superfície para iniciar um novo ciclo.32

Figura 11. Esquema da formação de imagem de um microscópio óptico.34

Figura 12. Esquema dos componentes básicos do MEV.35

Figura 13. Diagrama esquemático do sistema de microscopia de força atômica.36

Figura 14. Representação gráfica do vetor impedância no plano complexo.38

Figura 15. Esquema do diagrama de banda de energia para o tunelamento de Fowler–Nordheim para uma estrutura formada por metal-isolante-metal.39

Figura 16. Fluxograma do processo de fabricação dos *h-Caps*. As etapas em verde indicam os processos de limpeza do substrato e tratamento térmico do germânio, em vermelho os processos de litografia, em azul as etapas de deposição por evaporação térmica utilizando *e-beam*, em amarelo as deposições por *ALD*, em roxo a deposição do filme de CuPc por evaporação térmica utilizando filamento resistivo e em azul escuro os processos de corrosão.....40

Figura 17. Vista lateral dos *h-Caps* durante o processo de fabricação. Em (a) sobre o substrato de Si / SiO_2 a deposição por *e-beam* da camada de sacrifício (GeO_x) e camada tensionada (Au, Ti e Cr). A camada dielétrica, Al_2O_3 , depositada por *ALD*. Em (b) a deposição por *e-beam* da segunda placa do capacitor (Cr) e novamente a deposição por *ALD* de Al_2O_3 . Em (c) processo de corrosão por via úmida para retirar o Al_2O_3 depositados sobre os contatos elétricos (*pads*). Em (d) a deposição dos contatos elétricos (Au e Cr) seguido da corrosão por via úmida para retirar o Al_2O_3 e

ter acesso a camada de sacrifício. Em (e) a camada orgânica (CuPc) depositado por evaporação térmica resistiva.....41

Figura 18. Etapas do processo de fabricação dos *h-Caps*. Em (a) resultado da primeira litografia e deposição da camada de sacrifício (Ge). b) segunda litografia e deposição da camada tensionada (Au, Ti e Cr). c) Terceira litografia e deposição da segunda placa do capacitor (Cr). d) Quarta litografia e deposição dos contatos (Cr e Au). e) Quinta litografia para iniciar o processo de *roll-up* (*trench*). Após essa etapa é realizada a deposição da camada molecular de CuPc utilizando o método de evaporação térmica resistiva. f) Após o término do processo de *roll-up*: *h-Caps*.....46

Figura 19. Esquema e dimensões dos capacitores planares antes e depois do processo de *roll-up*. Para os capacitores enrolados, foi obtida uma redução de 90% da área do capacitor planar.....47

Figura 20. Imagens das estruturas tubulares *h-Caps*. Em (a) imagem de três *h-Caps* mostrando a direção de enrolamento e a área ocupada na configuração planar $6 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ ($315 \times 190 \mu\text{m}^2$). Na imagem adentro, *h-Cap* formado com microtubo compacto com 5 voltas. Em (b) imagem ampliada de um *h-Cap* com microtubo não compacto e com 3 voltas.48

Figura 21. Imagem óptica de vinte e quatro *h-Caps* (contendo 10 nm de CuPc) formados após o processo de *roll-up*.49

Figura 22. Perfil topográfico para diferentes espessuras de filme de CuPc depositados sobre o Al_2O_3 . Em (a) filme de Al_2O_3 sobre o substrato de Si/SiO₂. Em (b) filme de CuPc com 5 nm de espessura, (c) filme de CuPc com 10 nm de espessura, (d) filme de CuPc com 30 nm de espessura e (e) filme de CuPc com 50 nm de espessura. O gráfico de rugosidade para o filme de CuPc com diferentes espessuras é ilustrado em (f).....50

Figura 23. Gráficos em função da frequência para *p-Caps* com diferentes espessuras de Al_2O_3 (6 e 10 nm). Em (a) capacitância em (b) Ângulo de fase Φ . O gráfico adentro mostra a resistência dos *p-Caps*. As curvas em vermelho correspondem aos *p-Caps* com 6 nm de Al_2O_3 e as curvas em azul aos *p-Caps* com 10 nm. A barra de erro foi calculada utilizando 5 dispositivos similares.....51

Figura 24. Gráficos de corrente em função do campo elétrico aplicado para os *p-Caps* com diferentes espessuras de Al_2O_3 . Em (a) corrente para baixos campos elétricos e em (b) campo elétrico crítico e de ruptura para *p-Caps*. As curvas em vermelho correspondem aos *p-Caps* com 6 nm de Al_2O_3 e as curvas em azul aos *p-Caps* com 10 nm. A barra de erro foi calculada utilizando 5 dispositivos similares.53

Figura 25. Em (a) Gráfico de Fowler Nordheim, sendo $\ln(I/V^2)$ em função de $1/V$ e (b) Região linear obtida para altos campos elétricos no gráfico de Fowler Nordheim. ...55

Figura 26. Gráficos de capacitância, Φ e resistência em função da frequência para *p-Caps* e *r-Caps*. Em (a) medidas de capacitância. A imagem adentro mostra o circuito elétrico equivalente para os *r-Caps*. Em (b) resistência e Φ em função da frequência. As curvas em azul correspondem aos *p-Caps* com 10 nm de Al_2O_3 e as curvas em verde aos *r-Caps*. A barra de erro foi calculada utilizando 5 dispositivos similares. .56

Figura 27. a) Capacitância em função da frequência para *h-Caps* contendo diferentes espessuras de filmes de CuPc (entre 5 nm e 50 nm). O aumento da espessura do filme de CuPc causa a diminuição da capacitância. A imagem adentro mostra o circuito elétrico equivalente para os *h-Caps*. Em (b) ângulo de fase (Φ) em função da frequência. A barra de erro foi calculada utilizando 5 dispositivos similares.58

Figura 28. Corrente-Campo elétrico para *p-Cap* (curva azul), *r-Cap* (curva verde) e *h-Cap* com diferentes espessuras de CuPc (área hachurada). A curva em vermelho corresponde ao *h-Cap* contendo 40 nm de filme de CuPc. E_R representa os campos elétricos de ruptura dos respectivos dispositivos.59

Figura 29. Circuito equivalente usado no software de simulação ZView® para *h-Caps* com espessura de CuPc maiores que 30 nm.60

Figura 30. Nyquist ($Z_{\text{Imaginário}} \times Z_{\text{Real}}$) para *h-Caps* contendo a) 40 nm CuPc, b) 45 nm e c) 50 nm de CuPc.61

Figura 31. Capacitância em 1 kHz para *h-Caps* com diferentes espessuras de CuPc (entre 5 e 50 nm). Em (a) capacitância equivalente. Para pequenas espessuras de CuPc (de 5 a 20 nm), é observada uma diminuição linear da capacitância e, para maiores valores de espessura, o valor da capacitância muda randomicamente. Em (b) medidas de capacitância C_h em função da espessura de CuPc. Através do *slope* da curva é obtido o valor de k_{CuPc} para espessuras menores que 20 nm.62

LISTA DE ABREVIATURAS

A

A_c : Área de contato dos capacitores enrolados formados por metal-óxido-metal.

AFM: Microscopia de força atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy*.

ALD: Deposição por camada atômica, do inglês *Atomic Layer Deposition*.

C

C_{2D} : Capacitância medida do capacitor planar.

C_{3D} : Capacitância medida do capacitor enrolado.

C_h : Capacitância referente ao filme de CuPc dos *h-Caps*.

C_m : Capacitância medida equivalente a C_{3D} .

C_p : Capacitância obtida na estrutura planar dos *h-Caps* antes do processo de *roll-up*.

C_{pa} : Razão da capacitância medida por área de contato (C_{3D}/A_c).

C_r : Capacitância referente ao filme de Al_2O_3 dos *r-Caps*. Capacitor formado após o processo de *roll-up*.

CuPc: Ftalocianina de cobre.

E

e-beam: Deposição por evaporação térmica utilizando feixe de elétrons.

El: Espectroscopia de impedância, do inglês *Impedance Spectroscopy*.

E: Campo elétrico.

E_R : Campo elétrico de ruptura.

F

f : Frequência.

FN: Fowler e Nordheim.

H

h-Caps: Capacitores híbridos enrolados formados por filmes finos de Al_2O_3 e CuPc.

HMDS: Hexametildisilaxano, promotor de aderência utilizado nos processos de litografia.

K

$k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: Constante dielétrica do óxido de alumínio (Al_2O_3).

k_{CuPc} : Constante dielétrica das camadas moleculares de CuPc.

M

MEV: Microscopia eletrônica de varredura, do inglês *Scanning Electron Microscope* (SEM).

MIM: Capacitores formados por metal - isolante - metal.

N

N: Número de voltas da estrutura tubular que forma os *h-Caps*.

NMs: Nanomembranas.

P

p-Caps: Capacitores planares formados por metal - Al_2O_3 - metal.

R

R_c : Fator de compactação dos capacitores enrolados dado pela razão entre a capacitância medida e planar (C_{3D}/C_{2D}).

r-Caps: Capacitores enrolados formados com Al_2O_3 .

R_p : Resistência paralela.

S

SAM: Monocamadas auto organizadas, do inglês *Self assembled monolayers*.

T

$t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: Espessura do filme de óxido de alumínio (Al_2O_3).

t_{CuPc} : Espessura das camadas moleculares de CuPc.

U

UCCaps: Capacitores híbridos ultracompactos, do inglês *Ultra Compact Capacitor*.

UV: Ultravioletas.

X

X_c: Reatância capacitiva.

Φ

Φ: Ângulo de fase entre a tensão e corrente para os capacitores.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 Capacitores Híbridos ultracompactos	23
2.2 Técnicas de fabricação	27
2.2.1 Litografia	28
2.2.2 Deposição de filmes finos	31
2.3 Técnicas de caracterização.....	34
2.3.1 Microscópio Óptico	34
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
2.3.3 Microscopia de Força Atômica.....	36
2.3.4 Espectroscopia de Impedância.....	37
2.4 Teoria de emissão de elétrons por campo elétrico.....	38
3 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1 Microfabricação dos <i>h-Caps</i>	40
3.1.1 Limpeza dos substratos	41
3.1.2 Litografia Reversa.....	41
3.1.3 Litografia Direta.....	42
3.1.4 Corrosão por Via Úmida	43
3.1.5 Deposição por <i>e-beam</i>	43
3.1.6 Deposição por <i>ALD</i>	44
3.1.7 Deposição da Camada Orgânica	44
3.2 Técnicas de caracterização estrutural e topográficas	44
3.3 Caracterização elétrica	44

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Caracterização estrutural dos <i>h-Caps</i> ($Al_2O_3 + CuPc$)	46
4.2 Caracterização topográfica dos filmes finos de CuPc	49
4.3 Caracterização elétrica dos capacitores planares (p-Caps)	51
4.4 Caracterização elétrica dos capacitores <i>r-Caps</i> (Al_2O_3).....	56
4.5 Caracterização elétrica dos capacitores <i>h-Caps</i>	58
5 CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS.....	65

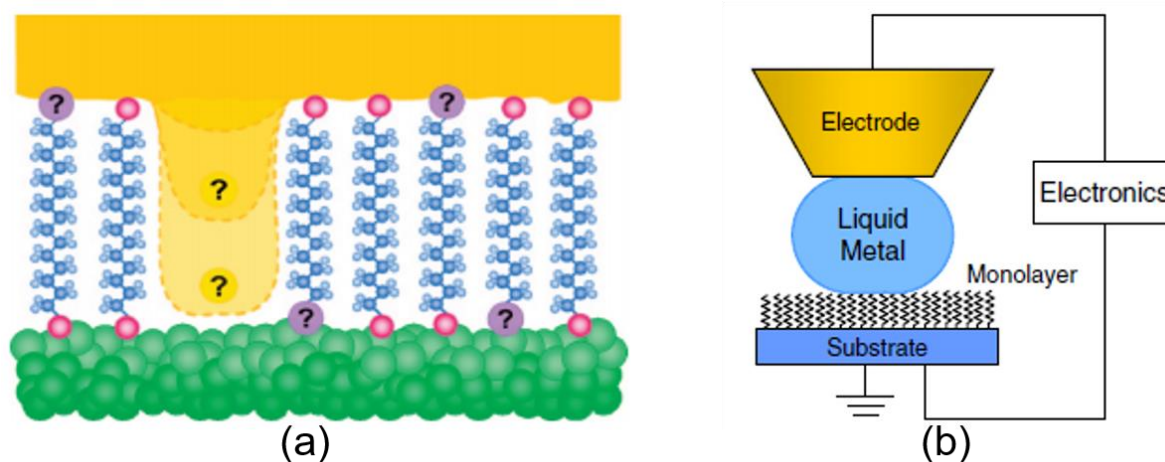
1 INTRODUÇÃO

A habilidade de controlar as propriedades elétricas de um dispositivo baseado em camadas moleculares funcionais tem promovido considerável avanço para a eletrônica orgânica. Quando comparada à eletrônica convencional, a eletrônica orgânica tem exibido grandes vantagens (CUEVAS; SCHEER, 2010). Dentre elas, por exemplo, o fato de que o tamanho reduzido das moléculas pode tornar possível a fabricação de dispositivos híbridos cada vez menores e com novas funcionalidades (XIANG et al., 2016), baixos custos (FORREST, 2004), flexibilidade (SANTHIAGO et al., 2017) e sustentabilidade (LI et al., 2017). Além de atender a demanda por miniaturização dos componentes, a eletrônica orgânica permite a análise das propriedades intrínsecas do material em nível molecular. Este fator se mostra relevante para o desenvolvimento da eletrônica molecular (CUEVAS; SCHEER, 2010; EVERS; VENKATARAMAN, 2017; PETTY et al., 2017).

Neste cenário, ganha destaque uma classe de pequenas moléculas semicondutoras. Devido às suas excelentes propriedades eletrônicas e optoeletrônicas e altas estabilidades térmica e química, as ftalocianinas de cobre (CuPc) vêm sendo estudadas de modo mais intensivo nos últimos anos (BAE; PHAM; KIM, 2016; DE OLIVEIRA et al., 2016; QIAN et al., 2016). Sua composição química é dada por $C_{32}H_{16}N_8Cu$ (SINHA; WANG; MUKHERJEE, 2017). Diversos trabalhos relatam o potencial da CuPc em diferentes dispositivos orgânicos, explicando assim a crescente demanda pelo estudo das propriedades dielétricas dos filmes de CuPc. A caracterização dielétrica dos filmes de CuPc (k_{CuPc}) é realizada através de medidas de capacitância em função da frequência, tornando necessária a fabricação de capacitores de placas paralelas tendo como dielétrico o filme de CuPc. Recentemente, Hamam et al. (HAMAM et al., 2017) caracterizaram filmes de CuPc e variando a umidade do ambiente, obteve $k_{CuPc} \sim 5,8$ para um filme com 50 μm de espessura. Análises para outras espessuras do filme de CuPc também são relatadas na literatura. Por exemplo, Saleh et. al (SALEH et al., 2012) reporta $k_{CuPc} \sim 2,2$ para filmes com 0,4 μm , Jarosz et. al (JAROSZ; SIGNERSKI; BREHMER, 2006) fornece $k_{CuPc} \sim 3,5$ para 0,1 μm e Shi et al (SHI; RAMPRASAD, 2006) obtém valores teóricos de $k_{CuPc} \sim 4,8$ para 1,2 nm. No entanto, há poucos trabalhos relatando as propriedades dielétricas para os filmes de CuPc em nanoescala, ou seja, filmes menores que 0,1 μm (AMBILY; MENON, 1999). A principal dificuldade em analisar tais propriedades está na

necessidade de deposição de contatos metálicos sobre a camada molecular. Os métodos de deposição mais comumente empregados podem vir a danificar tal camada, interferindo nos dados e resultados, tornando-os imprecisos e prejudicando sua caracterização elétrica. Como exemplo, dois métodos usualmente utilizados para a deposição de contatos elétricos sobre a camada molecular são: deposição térmica por feixe de elétrons (*e-beam*) e o uso de metal líquido sobre a camada molecular. No primeiro caso, *e-beam*, os átomos metálicos evaporados apresentam alta energia cinética que ao entrarem em contato com a camada orgânica pode vir a difundi-la, ocasionando um contato entre a placa superior e inferior, Figura 1a. No método de deposição de metal líquido, Figura 1b, a camada molecular pode vir a absorver a gota metálica e assim características específicas da camada orgânica seriam comprometidas (HU et al., 2003; HAICK; CAHEN, 2008a, p. 20; JEONG et al., 2017, 2017).

Figura 1. Em (a) processo de difusão de um átomo metálico sobre uma camada molecular. Durante a evaporação por *e-beam* os átomos metálicos possuem alta energia cinética que ao colidirem com a camada orgânica podem vir a danificá-la. Em (b) metal líquido sendo utilizado para o contato elétrico da camada orgânica. A camada orgânica pode vir a absorver a gota metálica.

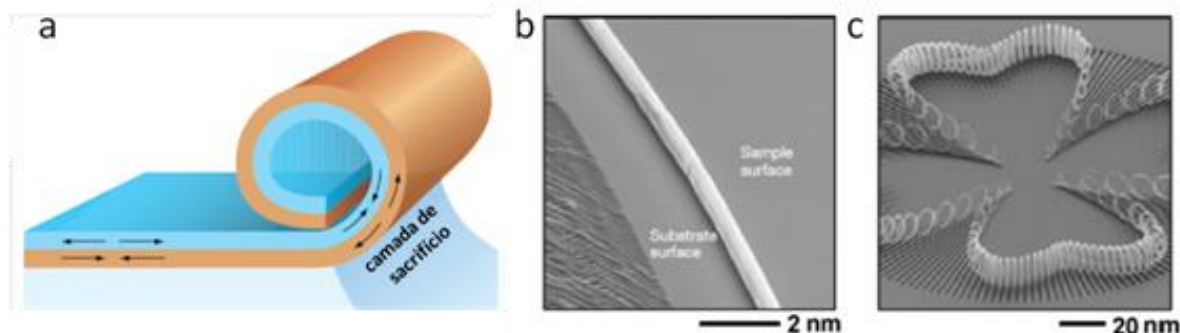


Fonte: Adaptado de (HAICK; CAHEN, 2008a).

Como uma alternativa para conectar camadas moleculares, surge então uma nova classe de dispositivos baseados em nanomembranas (NMs) autossustentadas (ROGERS; LAGALLY; NUZZO, 2011; HUANG; MEI, 2018), fabricados a partir da técnica de *roll-up*. Essa técnica consiste no autoenrolamento de NMs a partir de uma bicamada metálica com configurações de tensões opostas depositada sobre uma camada de sacrifício. Desta forma, uma vez que a bicamada é removida seletivamente, a energia elástica, armazenada nas deformações das NMs

se libera e a NM enrola (PRINZ et al., 2000; SCHMIDT; EBERL, 2001; ROGERS; LAGALLY; NUZZO, 2011) , Figura 2a.

Figura 2. a) Figura esquemática da nanomembrana. Antes de relaxar, a camada inferior possui uma tensão de compressão enquanto a camada superior uma tensão de tração. Assim que a camada de sacrifício é removida, a tensão mecânica é relaxada e a NM assume uma forma tubular. b-c) Imagens por microscopia eletrônica de duas estruturas formadas por nanomembranas semicondutoras. b) μ -tubo com comprimento de 20 μm e diâmetro de 530 nm, criado a partir de uma bicamada de SiGe/Si. c) espirais formadas a partir de bicamadas de Si/Cr.



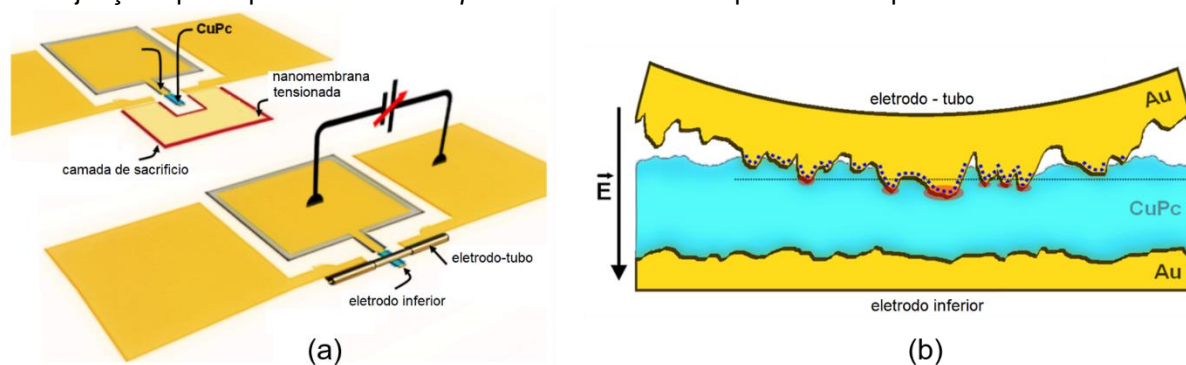
Fonte: Adaptado de (SCHMIDT; EBERL, 2001).

Dependendo de uma série de parâmetros, incluindo a velocidade de enrolamento, o número de voltas do tubo e as dimensões laterais do filme fino (razão entre a largura e o comprimento), a bicamada pode enrolar (Figura 2b), enrugar ou simplesmente sofrer um processo de delaminação (Figura 2c). Desde sua concepção, a técnica *roll-up* tem sido utilizada para a fabricação de diversos dispositivos, tais como baterias (DENG et al., 2013), sensores (VERVACKE et al., 2014), antenas (KARNAUSHENKO et al., 2015), guias de ondas (YU et al., 2015), transistores (GRIMM et al., 2012), indutores (YU et al., 2015), estruturas magnéticas (MÜLLER et al., 2012), transformadores (HUANG et al., 2015) e biosensores (MEDINA-SÁNCHEZ et al., 2016). Por fim, faz-se necessário ressaltar que a fluência da técnica está estritamente relacionada à composição da camada de sacrifício, à configuração de tensão da bicamada tensionada e à forma do padrão definido para a estrutura antes do enrolamento. Estes são elementos fundamentais para a engenharia de dispositivos baseados em NMs autoenroladas.

Como ferramenta de caracterização de camadas orgânicas ou inorgânicas, a técnica *roll-up* vem sendo usada para obtenção de heterojunções verticais. Tais junções consistem na deposição da camada em análise (orgânica/inorgânica) sobre um substrato metálico contendo NM que posteriormente se enrola sobre tal camada, formando um contato elétrico superior, Figura 3a. Na estrutura formada, análises de condutância são realizadas de modo a obter parâmetros físicos da camada analisada

(BOF BUFON et al., 2011, 2014; BENDOVA et al., 2016; GUO et al., 2017; MERCES et al., 2017). Em Bof Bufon (BOF BUFON et al., 2014) a heterojunção foi utilizada para estudar as características de transportes para filmes finos de CuPc obtendo $k_{\text{CuPc}} \sim 13$ para espessura de 6,5 nm. Recentemente, Mercés et. al (MERCES et al., 2017) utilizou as heterojunções com filmes de CuPc variando a espessura entre 5 e 60 nm, para estudar os diferentes mecanismos de transporte que ocorrem em tais filmes. É reportada a influência da área de injeção sobre as características do transporte, sendo esta a primeira evidência experimental de tunelamento coerente para espessuras superiores a 10 nm (longo alcance) em junções formadas por moléculas adsorvidas fisicamente aos eletrodos, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Figura 3. a) Esquema da heterojunção vertical antes e após o processo de *roll-up*. Em (b) a heterojunção após o processo de *roll-up*. O contato elétrico superior é feito pelo tubo metálico.



Fonte: Adaptado de (MERCES et al., 2017).

O estudo das heterojunções verticais envolve dados de condutância que podem variar substancialmente (HAICK; CAHEN, 2008b; RATNER, 2013) devido a efeitos parasitas associados à arquitetura das heterojunções. Portanto, análises envolvendo características específicas de uma camada molecular podem ser comprometidas. Nesse contexto, é proposta uma plataforma de análise da camada molecular: capacitores híbridos constituídos por metal-óxido-molécula-metal e formados a partir da técnica *roll-up*. Os capacitores híbridos ultracompactos (do inglês *Ultra Compact Capacitors – UCCaps*) foram estudados em (BOF BUFON et al., 2010a), onde foi mostrado que o conjunto óxido-molécula tem grande influência nas propriedades elétricas observadas no dispositivo. Através da análise de circuitos elétricos equivalentes, as contribuições das camadas orgânicas e inorgânicas sobre a capacitância total do sistema podem ser separadas, e os *UCCaps* híbridos podem ser usados como ferramenta de caracterização de camadas moleculares. O uso de tal ferramenta possibilita a análise de camadas orgânicas de baixas espessuras,

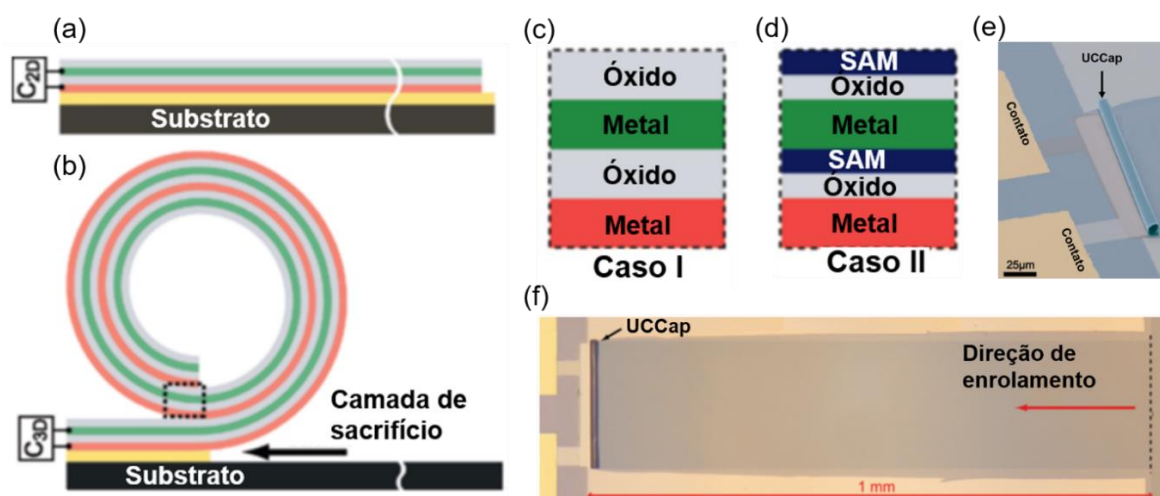
raramente analisadas na literatura devido às limitações dos métodos atuais de caracterização. Neste trabalho, é proposto a fabricação de *UCCaps* híbridos para a caracterização elétrica de filmes de CuPc depositados por evaporação térmica resistiva. Os *UCCaps* estudado nesse trabalho, se diferenciam dos apresentados por Bof Bufon (BOF BUFON et al., 2010a) em sua arquitetura, permitindo que após a deposição da camada orgânica não ocorra nenhuma processo de litografia ou deposição sobre a mesma. Além disso, o método de deposição da camada orgânica, aqui empregado, possibilita a deposição da mesma na ordem de nano metros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CAPACITORES HÍBRIDOS ULTRACOMPACTOS

Os *UCCaps* foram desenvolvidos por Bof Bufon et al., tendo como principal objetivo a miniaturização de componentes para uso em sistemas autônomos de energia (BOF BUFON et al., 2010a). Os *UCCaps* foram fabricados através da técnica *roll-up*. Nesta aplicação, as placas dos capacitores e a camada de óxido utilizada como dielétrico, compõem a camada tensionada, a qual é microfabricada sobre uma camada de sacrifício de GeO_x , 4a. Assim, uma vez que a camada de GeO_x é removida em água, a tensão mecânica induzida sobre as placas relaxa e o capacitor enrola (Figura 4b), diminuindo sua área de ocupação em, pelo menos, duas ordens de grandeza (Figura 4e, Figura 4f). A Figura 4c e Figura 4d, ilustram dois casos de seqüências de camadas crescidas sobre a camada de sacrifício. Neste último caso, o capacitor é formado por uma monocamada de ácido alquil fosfônico crescida sobre a camada de óxido de alumínio, evidenciando a compatibilidade entre a fabricação e os processos de deposição de materiais orgânicos por auto-organização (do inglês *Self Assembled Monolayer – SAM*).

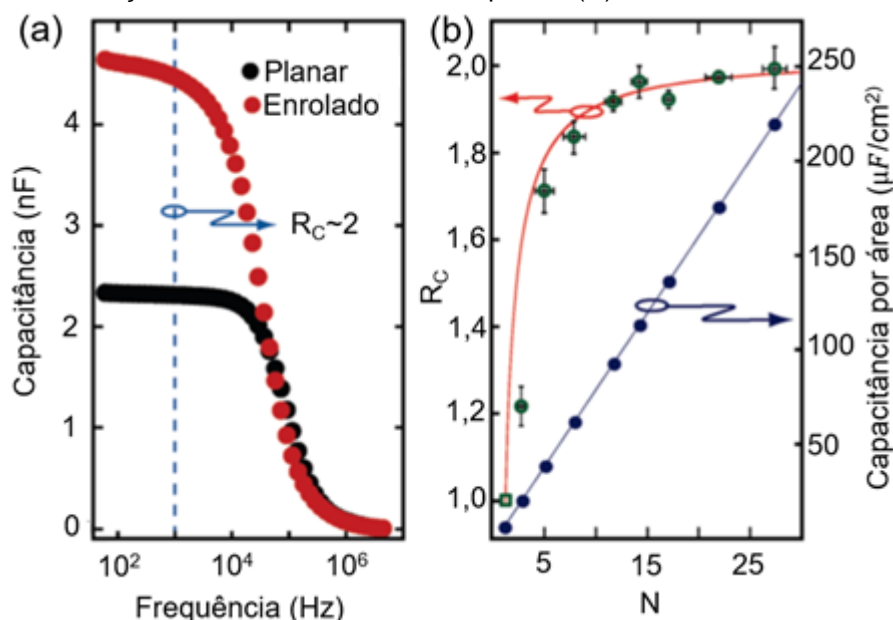
Figura 4. a) Ilustração da seqüência de camadas tensionadas depositadas sobre uma camada de sacrifício de GeO_x antes do processo de enrolamento. b) Ilustração da estrutura após o enrolamento em solução aquosa. c) Detalhes da seqüência de camadas utilizadas para a formação de um capacitor inorgânico e em d) de um sistema híbrido no qual uma monocamada de ácido alquil fosfônico é crescida sobre a camada de óxido. e) Imagem de um *UCCap*. f) Imagem de um *UCCap* evidenciando a redução da área ocupada pelo dispositivo após o processo de compactação.



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

Durante o processo de *roll-up*, as estruturas dos tubos formados podem ser controladas por vários parâmetros de deposição. Entre eles, a velocidade de enrolamento, a espessura da camada tensionada e as taxas de deposições, por exemplo (BOF BUFON et al., 2010a; SHARMA et al., 2014). A velocidade de enrolamento possui relação com o número de voltas dos tubos (N), sendo este o primeiro parâmetro relevante na compactação dos dispositivos. Quanto menor a velocidade de enrolamento, mais compactos os microtubos. Em (BOF BUFON et al., 2010a) o fator de compactação (R_c) é definido como a razão C_{2D}/C_{3D} , onde C_{2D} é a capacitância do dispositivo planar e C_{3D} a do dispositivo enrolado. Ainda em (BOF BUFON et al., 2010a) a dependência do fator de compactação e do diâmetro do tubo em função do comprimento de enrolamento do dispositivo é discutida. Quanto maior o comprimento a ser enrolado, maiores o diâmetro e o fator de compactação. As características elétricas do dispositivo também são influenciadas por R_c e por N do dispositivo. Tais resultados são apresentados nos gráficos da Figura 5.

Figura 5. Em (a) capacitância em função da frequência. A curva em preto corresponde aos capacitores planares e a curva em vermelho, aos capacitores enrolados (*UCCap*). Em (b) é ilustrado o ganho de capacitância R_c em função do número de voltas do capacitor (N).



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

Na Figura 5a é ilustrado o gráfico da capacitância-frequência para o dispositivo planares e *UCCaps*. Nota-se que, a capacitância dos *UCCaps* é maior que a capacitância dos dispositivos planares para baixas frequências (menores que 10⁵ Hz). Em Bof Bufon (BOF BUFON et al., 2010b), esse aumento de capacitância é

explicado pelo fato de que durante o processo de *roll - up* a placa inferior do capacitor entra em contato com a camada de óxido superior, formando um novo capacitor. A Figura 5b apresenta a dependência de R_c , da capacitância por área com N . Observa-se que quanto maior o valor de N , maior a capacitância por área e o valor de R_c , sendo esse último fator limitado pelo valor de 2.

Em Bof Bufon (BOF BUFON et al., 2010b), os dispositivos planares e os *UCCaps* foram modelados matematicamente afim de se obter aproximações para cálculo das capacitâncias antes (C_{2D}) e após o enrolamento (C_{3D}). Dado um capacitor de largura W e óxido com espessura $t_{\text{óxido}}$ e constante dielétrica ($k_{\text{óxido}}$), faz-se necessária a admissão de algumas premissas. Assumindo que todas as voltas do tubo formado apresentam diâmetros equivalentes e que o comprimento de enrolamento l é muito maior que as espessuras de camada t , tais cálculos são possíveis pelas equações (I) e (II).

$$C_{2D} = \frac{k_{ox} \cdot \epsilon_0 \cdot W \cdot (l_1 + l_2 + \dots + l_n)}{t_{ox}} \approx \frac{k_{ox} \cdot \epsilon_0 \cdot W \cdot (N \cdot l)}{t_{ox}} \quad (I)$$

$$C_{medido} = C_{3D} = C_{2D} + \frac{k_{ox} \cdot \epsilon_0 \cdot W \cdot (N - 1) \cdot l}{t_{ox}} \approx C_{2D} \left(2 - \frac{1}{N} \right) \quad (II)$$

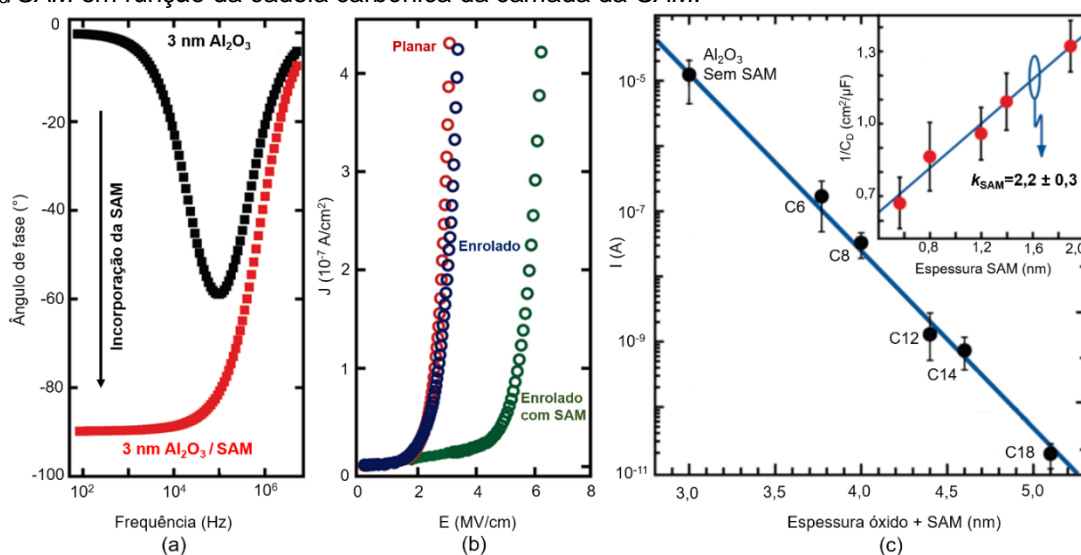
Onde a capacitância medida ($C_m = C_{3D}$) de um capacitor enrolado com N voltas, é igual ou maior que a capacitância medida de um capacitor planar (C_{2D}). Num caso extremo, um *UCCap* com muitas voltas ($N \gg 1$) terá capacitância medida sendo aproximada por $C_m \sim 2 \cdot C_{2D}$ (BOF BUFON et al., 2010c).

Em Bof Bufon et al. (BOF BUFON et al., 2010c), também foi analisada a influência nas propriedades elétricas dos dispositivos com a incorporação da camada orgânica. Na Figura 6a é ilustrado o gráfico de ângulo de fase em função da frequência para os capacitores enrolados com e sem a camada de *SAM*. É possível observar que a incorporação da camada orgânica provoca uma melhora nas propriedades capacitivas dos dispositivos, dado que o ângulo de fase se aproxima de 90° .

Análises de condutância também foram realizadas nos dispositivos visando identificar características de transporte. A Figura 6b ilustra a dependência da densidade de corrente (J) em função do campo elétrico aplicado (E). Nota-se que os

dispositivos enrolados com uma camada SAM possuem o maior valor de campo elétrico de ruptura, indicando que a camada orgânica se comporta como uma camada supressora de corrente de fuga. Na Figura 6c é mostrado a corrente de fuga em função do tamanho da cadeia carbônica da camada de SAM. Nota-se que, quanto maior o tamanho da cadeia carbônica menor a corrente de fuga no dispositivo. Esses dados mostram que a camada orgânica modifica as características elétricas dos capacitores. Assim sendo, tal método mostra-se eficiente para caracterização da camada orgânica, visto que foi obtido um valor de $k_{SAM} = 2,2 \pm 0,3$ para 3 nm de espessura, convergindo com o esperado se comparado ao da literatura, Figura 6c adentro.

Figura 6. Em (a) ângulo de fase em função da frequência. A curva em preto representa os capacitores enrolados formados apenas com Al_2O_3 e a curva em vermelho, capacitores enrolados formados com Al_2O_3/SAM . Em (b) Campo elétrico de ruptura para os dispositivos planares (vermelho), enrolados com Al_2O_3 (azul) e enrolados com Al_2O_3/SAM (verde). Em (c) corrente de fuga para os capacitores enrolados Al_2O_3/SAM em função da cadeia carbônica da camada da SAM.

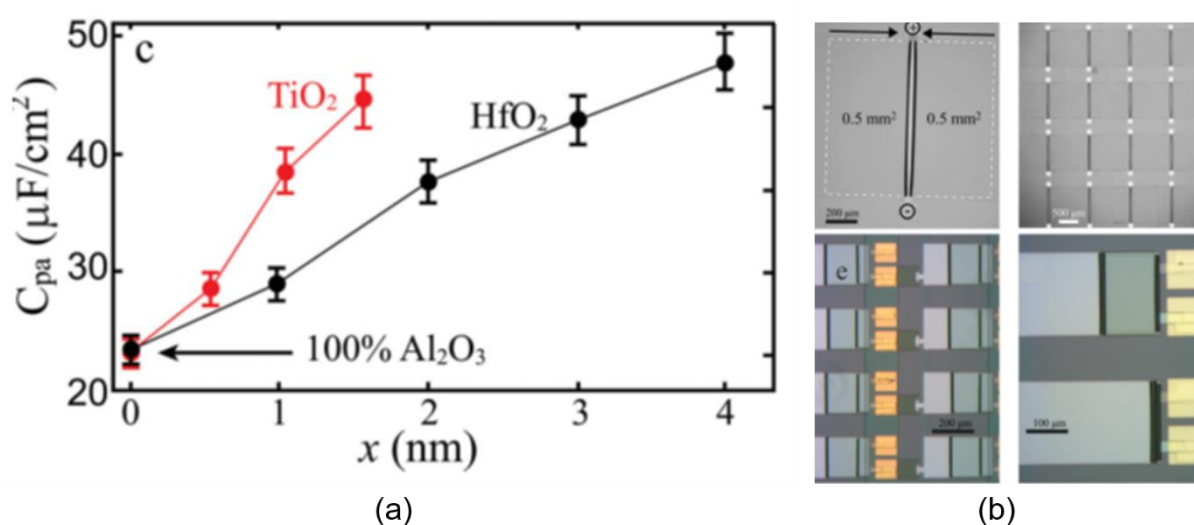


Fonte: Adaptado de (BOF BUFON et al., 2010a).

Os *UCCaps* também foram estudados por Sharma et al. (SHARMA et al., 2014), tendo como principal objetivo a fabricação de capacitores enrolados formados pela incorporação de diferentes camadas de óxidos para uso como armazenadores de energia. Neste caso, a combinação de óxido com altas constantes dielétricas e diferentes energias de gap permitiu a fabricação de dispositivos compactos com alta capacitância e baixa corrente de fuga. A Figura 7a apresenta o gráfico da razão C_{pa} (C_{3D}/A_c), onde C_{3D} é a capacitância medida para o capacitor enrolado e A_c a área de contato do capacitor, em função da espessura do óxido incorporado.

Nota-se que a combinação, tanto do óxido de titânio (TiO_2) quanto do óxido de háfnio (HfO_2), provocaram um aumento da capacitância se comparada à do dispositivo fabricado apenas com Al_2O_3 . Além de demonstrar melhora nas propriedades elétricas dos dispositivos com a combinação de diferentes óxidos, o estudo provou a possibilidade de fabricação dos *UCCaps* em larga escala, Figura 7b.

Figura 7. Em (a) capacitância por área (C_{pa}) dos capacitores enrolados com diferentes combinações de óxidos nos dielétricos. A curva em vermelho representa a combinação de Al_2O_3 e TiO_2 . A curva em preto representa a combinação de Al_2O_3 e HfO_2 . Em (b) capacitores em diferentes combinações (série e paralelo). A alta quantidade de capacitores reproduzidos em um mesmo *chip* mostra a reprodutibilidade do processo.



Fonte: Adaptado de (SHARMA et al., 2014).

2.2 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO

A invenção do transistor, em 1947, desencadeou uma revolução que deu origem a uma tendência de miniaturização. Desde então, as técnicas de microfabricação avançaram permitindo que atualmente sejam construídos dispositivos de alta complexidade. Entende-se por microfabricação o conjunto de técnicas usadas para fabricar dispositivos de estrutura microscópica, com espessuras entre $0,01$ e $10 \mu\text{m}$ (FRANSSILA, 2010). Na microfabricação dos capacitores ultracompactos dois processos se destacam: a litografia e a deposição de filmes finos. Adiante, os mesmos serão descritos detalhadamente.

2.2.1 Litografia

A litografia é a técnica que desempenha o papel principal na microfabricação. Essa técnica tem como objetivo criar um determinado padrão no material visando a formação de um microssistema. Como métodos de transferência, destacam-se a fotolitografia, a litografia por raio X, a litografia por feixe de elétrons e a litografia por feixe de íon, dependendo do feixe de energia utilizado no processo (MOREAU, 2012). No presente trabalho, utilizou-se a técnica de fotolitografia (litográfica óptica).

2.2.1.1 Litografia óptica

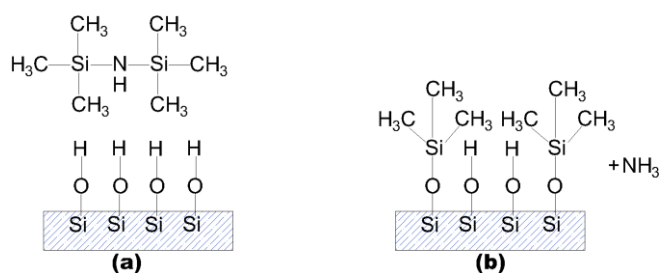
A técnica de fotolitografia foi desenvolvida entre as décadas de 1970 e 1980 para a indústria de semicondutores e circuitos integrados (BRUNING, 2007). Tal técnica consiste na exposição de um filme fotossensível (conhecido como fotorresiste) aos raios ultravioletas (UV) através de uma máscara com os padrões desejados. As máscaras utilizadas no processo de fotolitografia são lâminas de vidro ou quartzo, onde os padrões de interesse são definidos por um filme fino de cromo, óxido de ferro, ou silício. Esses materiais são opacos e não permitem a passagem de luz, requisito importantíssimo para o sucesso do processo (FRANSSILA, 2010).

O processo de fotolitografia inicia-se com a preparação do substrato para o espalhamento controlado do fotorresiste. Nessa etapa, os substratos são colocados em uma chapa aquecedora a temperaturas entre 100 e 160°C por até 60 minutos. Conhecida como “*bake* de desidratação”, tem por finalidade retirar o excesso de água absorvida pela superfície. Para os substratos de sílica, o *bake* de desidratação não é suficiente para retirar completamente a água da superfície devido à forte ligação dos átomos de silício com as moléculas de água, resultando na formação de grupos de silanol (SiOH). Para reagir quimicamente com a superfície e substituir o grupo das hidroxilas (-OH) por um grupo organosilicone que, ao contrário das hidroxilas, oferece boa adesão para o fotorresiste, é utilizado o promotor de aderência hexametildisilaxano (HMDS, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_3$) (MACK, 2008). Nessa reação química induzida por altas temperaturas (~100°C), o oxigênio presente na hidroxila reage com o silício (Si) do HMDS e a amina (NH) reage com o hidrogênio formando

amônia (NH₃), Figura 8b. A camada de silano formada faz com que a superfície seja menos hidrofílica, impedindo a reabsorção de água (FRANSSILA, 2010).

Em seguida é aplicado sobre o substrato o fotorresiste. Os fotorresistes são resinas fotossensíveis que se dividem em dois principais tipos: positivos e negativos. O fotorresiste positivo quando exposto à luz UV, torna-se solúvel à solução de revelação e, conseqüentemente, pode ser removido por esta. Já o fotorresiste negativo age de forma contrária, ou seja, as regiões expostas à luz UV tornam-se menos solúveis à solução de revelação, enquanto as demais regiões (regiões protegidas) são removidas por uma solução reveladora (FRANSSILA, 2010). Para obter um bom controle das espessura e uniformidade dos filmes de fotorresiste depositados sobre o substrato, o método de *spin coating* é utilizado. Neste método, uma pequena quantidade de fotorresiste é aplicada sobre a amostra e colocada a altas velocidades de rotação (em torno de 5000 rotações por minuto) para homogeneizar na superfície. A espessura do fotorresiste (t) depende da viscosidade do resiste (η) e da velocidade de rotação (ω), de acordo com $t = (\eta / \omega)^{1/2}$. Após a deposição, o filme de fotorresiste contém de 30 a 40% de solvente em massa. Para remover o excesso de solvente, a amostra é colocada em uma chapa aquecedora a temperaturas em torno de 100°C. Esse processo é conhecido como *soft bake*.

Figura 8. Reação química do promotor de aderência (HMDS) com a superfície de silanol (SiOH).



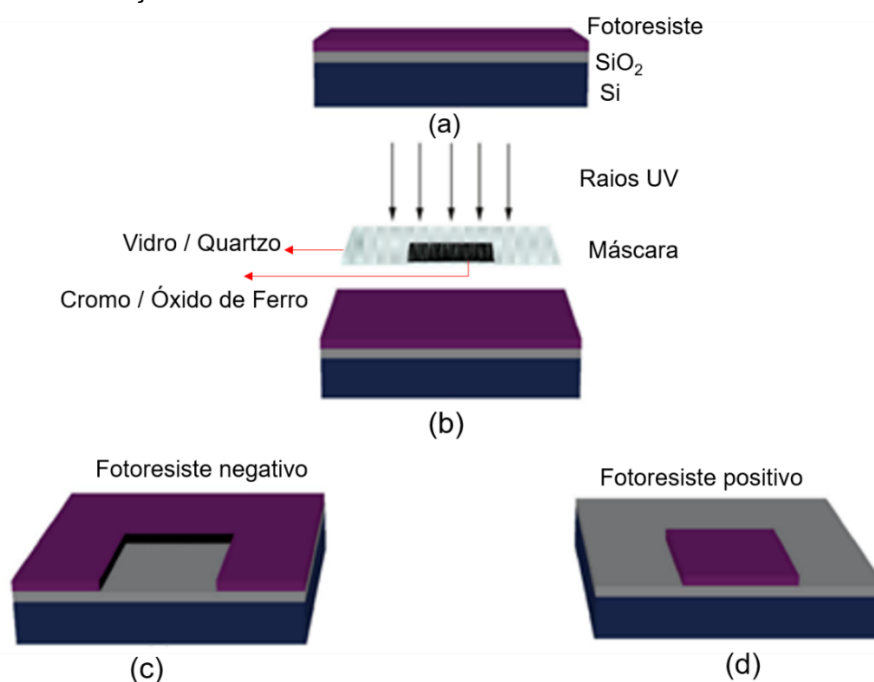
Fonte: Elaborada pela autora.

Após a aplicação do fotorresiste, o substrato e a máscara são inseridos na alinhadora de máscaras (*mask aligner*). Nessa etapa, ocorre o alinhamento do substrato com o padrão de gravura desejado da máscara. Além do alinhamento, este equipamento possibilita a exposição das amostras aos raios UV oriundos de uma lâmpada de mercúrio. A exposição aos raios UV pode ser realizada por dose de energia (mJ/cm²) ou por tempo. É possível selecionar o modo de iteração da amostra com a máscara entre duas opções: o modo contato e de proximidade. No modo

contato, o substrato e a amostra ficam em contato íntimo e uma maior resolução da gravura no substrato pode ser obtida. Porém, defeitos irreversíveis na máscara também podem ocorrer. No modo proximidade a amostra e a máscara ficam separadas por uma distância que varia entre 3 e 50 μm . Nesse caso, a resolução é inferior, mas ocorre a preservação da máscara. Os fotorresistes negativos exigem que as amostras sejam colocadas em uma chapa aquecedora após a exposição, para que a solubilidade do fotorresiste seja modificada. Esse processo é chamado de *hard bake*.

Para finalizar o processo de litografia, as amostras são reveladas em uma solução alcalina. Nos fotorresistes positivos ocorre a formação do ácido carboxílico nas regiões expostas ao UV, sendo este facilmente removido pela solução alcalina. Nos fotorresistes negativos, o *hard bake* provoca mudanças na estrutura química nas regiões expostas aos raios UV, tornando essas áreas não solúveis para as soluções reveladoras. A Figura 9 ilustra os processos de litografia para os fotorresistes positivo e negativo.

Figura 9. Esquema genérico de fotolitografia. Em (a) é mostrado o substrato após a deposição do fotorresiste, (b) processo de exposição aos raios UV através da máscara, (c) resultado da litografia utilizando o fotorresiste negativo: as áreas onde incidiram os raios UV permanecem no substrato após a revelação enquanto que, para o fotorresiste positivo, (d) as áreas atingidas pelos raios UV são removidas após a revelação.



Fonte: Elaborada pela autora.

2.2.2 Deposição de filmes finos

Caracteriza-se como filme fino um material que possui sua dimensão de espessura situada entre frações de nanômetros até alguns micrometros (FRANSSILA, 2010). Filmes finos têm sido usados há milhares de anos na sociedade. Há relatos que, na antiguidade, folhas de ouro eram marteladas até espessura de 1 μm para uso em objetos decorativos (“Historical Perspective A2 - Ohring, Milton”, 2002). Atualmente, é possível obter filmes finos de praticamente qualquer material sólido tendo o controle da espessura, pureza e composição. Os filmes finos podem apresentar as mais variadas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, mecânicas, químicas e físico-químicas. Tais filmes podem ser depositados utilizando diferentes métodos (KERN, 2012). Na fabricação dos capacitores ultracompactos são utilizadas as técnicas de deposição por camada atômica (*Atomic Layer Deposition – ALD*) e evaporações por filamento resistivo e por feixe de elétrons (*e-beam*). Essa seção descreve as técnicas de deposição utilizadas neste trabalho.

2.2.2.1 Deposição por camada atômica

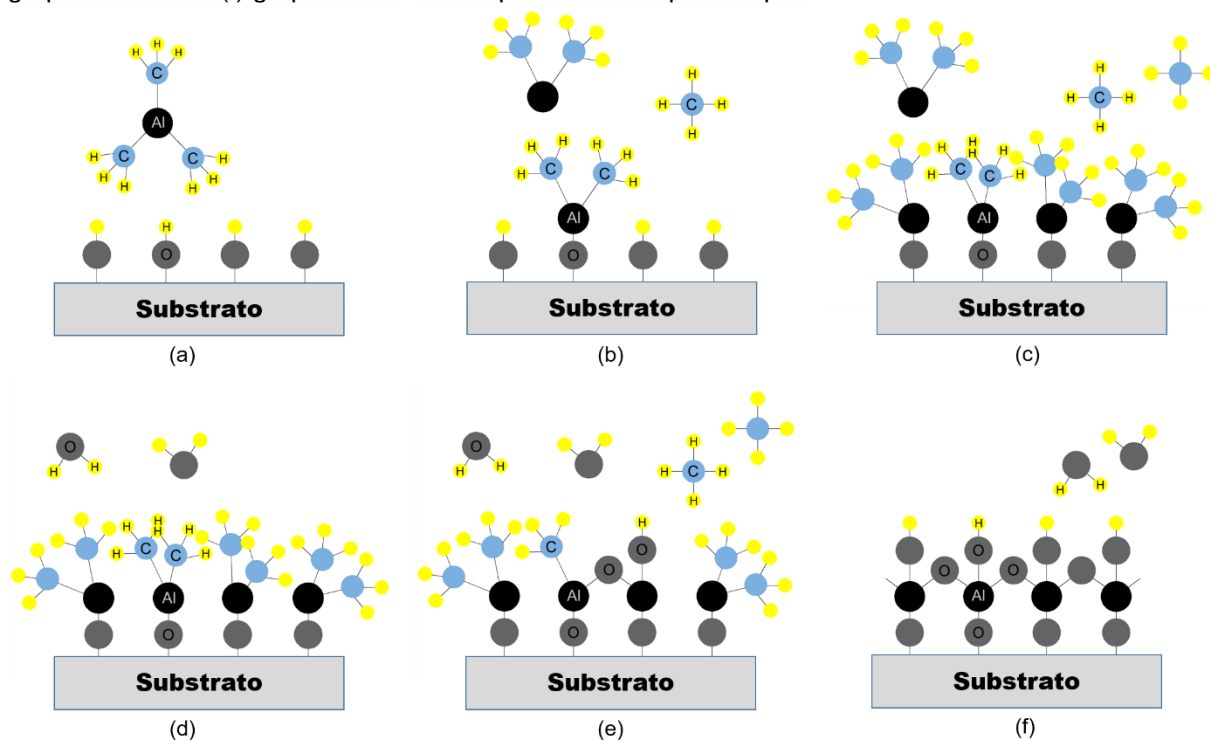
Deposição por camada atômica (do inglês *Atomic Layer Deposition - ALD*) é uma técnica de deposição química de filmes finos, baseada em reações sequenciais de precursores, na fase de vapor, que reagem com o substrato. Nessa técnica, um reator é alimentado alternadamente com os diferentes precursores, que são em geral moléculas organometálicas na fase gasosa. Os precursores dão origem a filmes finos depositados sobre todo o substrato, independente de sua geometria, separados por um período de purga ou evacuação (GRONER et al., 2004). No *ALD*, o crescimento de filmes acontece de forma cíclica. As etapas que formam cada ciclo são elencadas a seguir: (1) exposição do substrato ao primeiro precursor, (2) purga com gás inerte (N_2 ou Ar) ou evacuação da câmara de deposição, (3) exposição do segundo precursor e (4) purga com gás inerte (N_2 ou Ar) ou evacuação da câmara de deposição. Cada etapa de exposição ao precursor satura a superfície do substrato com, no máximo, uma monocamada daquele precursor, fazendo com que a técnica seja autolimitante (LESKELÄ; RITALA, 2003).

Utilizada pela primeira vez em (SUNTOLA, 1989) para a deposição de filmes policristalinos luminescentes de ZnS:Mn , e filmes amorfos de Al_2O_3 , a técnica

ficou conhecida como *Atomic Layer Epitaxy*. Atualmente, a técnica é muito utilizada nas indústrias de microeletrônica devido a sua capacidade de depositar uma variedade de materiais (principalmente óxidos) com excelente conformidade, controle de espessura em níveis atômicos e uniformidade para grandes áreas de filmes depositados (AHMED; XIA; ALSHAREEF, 2016; AHN et al., 2017; RIHA et al., 2017).

Muitos trabalhos reportados na literatura relatam a combinação do processo de deposição por *ALD* com as excelentes propriedades do Al_2O_3 (GRONER et al., 2004; HONG-LIANG et al., 2006; MCCORMICK et al., 2007; AHMED; XIA; ALSHAREEF, 2016). Neste trabalho, a escolha do Al_2O_3 depositado por *ALD* foi feita devido a uniformidade, conformidade e controle de espessura. Além disso, filmes de Al_2O_3 apresentam altas constantes dielétricas (~ 9) e alto valor de band gap ($\sim 2,7$ eV) proporcionando baixa corrente de fuga e baixo perdas dielétricas. O processo de deposição de Al_2O_3 por *ALD* resulta da reação química na fase vapor dada por: $2Al(CH_3)_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + CH_4$. Durante a deposição de Al_2O_3 por *ALD*, o primeiro pulso liberado é de trimetilalumínio (TMA – $Al(CH_3)_3$), Figura 10a.

Figura 10. Processo de deposição de Al_2O_3 por *ALD*. Em (a) Introdução do TMA na câmara de *ALD*, (b) reação do TMA com grupos de hidroxilas na superfície, (c) superfície passivada com TMA, (d) introdução do vapor de água: precursor do oxigênio, (e) oxigênio combina com o alumínio liberando grupos de metil e (f) grupos de hidroxilas passivam a superfície para iniciar um novo ciclo.



Fonte: Elaborada pela autora.

Em contato com a substrato, o TMA reage com grupos de hidroxilas presentes, Figura 10b. Uma vez que todos os possíveis postos de reação são ocupados, estas cessam, Figura 10c. Para remover o excesso de TMA presente na câmara ao fim das reações, um fluxo de argônio é estabelecido, conduzindo as partículas para fora da câmara. Esse processo de limpeza é chamado de purga. Após a purga, um pulso de vapor de H₂O é injetado, Figura 10d. Esse novo elemento em contato com o filme já depositado forma o óxido de alumínio. As moléculas remanescentes dessa etapa (CH₄) são removidas por uma nova purga, Figura 10e. Essa monocamada de Al₂O₃ indica o fim de um ciclo de deposição, Figura 10f. A espessura do filme de Al₂O₃ crescido por *ALD* é dada por 1,1 Å a cada ciclo e a temperatura de crescimento pode variar de 150 a 400°C (GRONER et al., 2002, 2004; BATTAGLIN et al., 2014).

2.2.2.2 Deposição por Evaporação

Deposição por evaporação é uma técnica de deposição física na fase vapor (do inglês *Physical Vapor Deposition – PVD*), que tem como objetivo controlar a transferência de átomos de uma fonte aquecida para o substrato onde o filme será formado. O processo de evaporação pode ser dividido em duas metodologias de evaporação: por filamento resistivo e por feixe de elétrons (GRAPER, 1995). Ambas as etapas ocorrem em alto vácuo (do inglês *High Vacuum – HV*) com a taxa de deposição entre 0,1 e 1,0 nm/s (FRANSSILA, 2010).

A evaporação por filamento resistivo é uma das maneiras mais simples de realizar a deposição de filmes finos. Nessa etapa o aquecimento provocado pela passagem de corrente elétrica em um filamento em forma de espira ou cadinho faz com que o material em seu interior evapore e atinja o substrato. Embora possa ser considerada uma etapa simples, a evaporação por filamento resistivo apresenta várias restrições. Algumas dessas restrições são a contaminação do filme pela evaporação do material do filamento, a falta de precisão no controle da espessura do filme e a não evaporação de materiais refratários devido ao seu alto ponto de fusão.

A evaporação por feixe de elétrons (do inglês *Electron Beam – e-beam*) utiliza um filamento que, quando aquecido pela passagem de corrente elétrica, emite elétrons (efeito termiônico) direcionados por um campo magnético de modo a

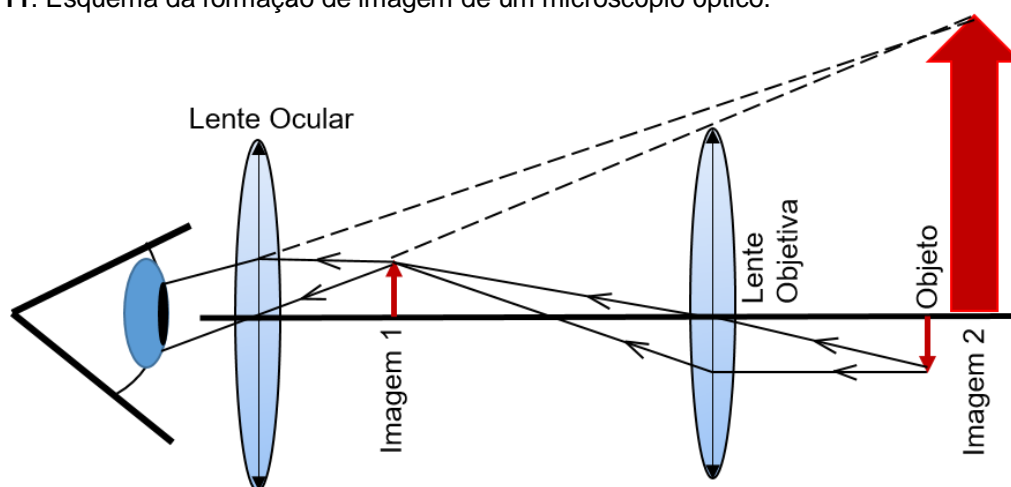
colidirem com o material a ser evaporado. Durante a evaporação, o material é depositado no substrato.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 Microscópio Óptico

O microscópio óptico é um instrumento que utiliza a luz refletida de combinações de sistemas de lentes para ampliar o tamanho dos objetos difíceis de serem visualizados a olho nú. Apresentam dois sistemas de lentes convergentes; a objetiva e a ocular. Utilizando uma lente próxima ao objeto que está sendo visto para coletar luz (chamada lente objetiva), focaliza uma imagem real do objeto dentro do microscópio (imagem 1). Essa imagem é então ampliada por uma segunda lente ou grupo de lentes (chamada ocular) que fornece uma imagem virtual invertida ampliada do objeto (imagem 2). O uso de uma combinação composta objetiva / ocular permite uma ampliação muito maior. Os microscópios compostos comuns geralmente apresentam lentes objetivas trocáveis, permitindo que o usuário ajuste rapidamente a ampliação. Um microscópio composto também permite configurações de iluminação mais avançadas, como contraste de fase (GIESSIBL, 2003). A Figura 11, mostra o esquema de formação de uma imagem do microscópio óptico.

Figura 11. Esquema da formação de imagem de um microscópio óptico.

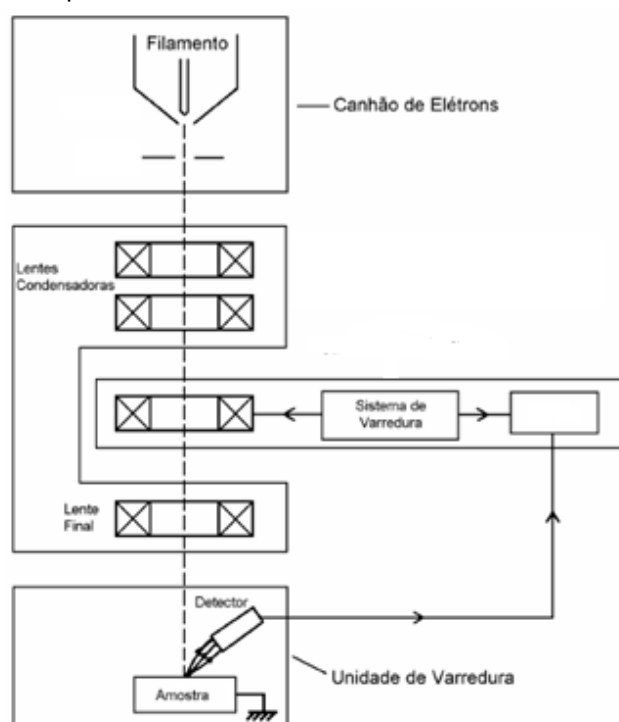


Fonte: Elaborada pela autora.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura – MEV (do inglês *Scanning Electron Microscope – SEM*) consiste em utilizar um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra. Essa técnica foi desenvolvida com base no princípio do dualismo onda-partícula, mostrando que o comprimento de onda de um elétron é dado em função de sua energia (DE BROGLIE, 1925). Portanto, aplicando altas tensões (kV) em uma fonte emissora, elétrons são emitidos com comprimentos de ondas extremamente curtos. O MEV convencional é formado por uma fonte emissora de elétrons, lentes condensadoras, lentes objetivas e detectores. A Figura 12 ilustra o esquema dos componentes básicos do MEV.

Figura 12. Esquema dos componentes básicos do MEV.



Fonte: Adaptado de (MALISKA, 2005).

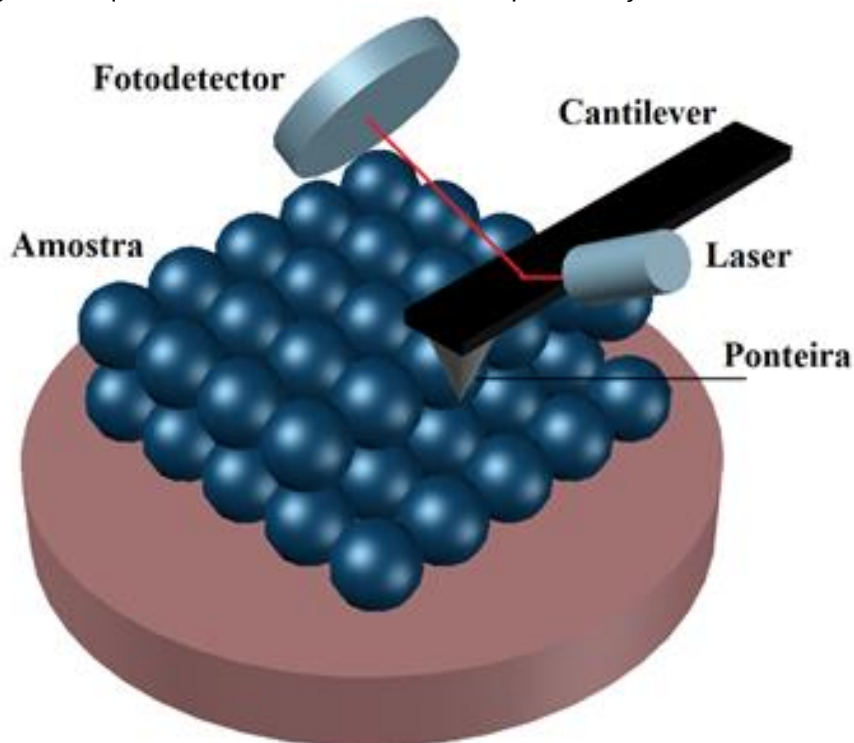
A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham e diminuem os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Ao colidir com a amostra, o feixe provoca a emissão de elétrons característicos da amostra. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons

secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Os retroespalhados, por outro lado, fornecem imagem característica da composição (KESTENBACH; BOTTA FILHO, 1994).

2.3.3 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy – AFM*), é uma técnica de análise que consiste na varredura da superfície da amostra com uma sonda (ponteira) a fim de obter o perfil topográfico da amostra, conforme ilustra a Figura 13.

Figura 13. Diagrama esquemático do sistema de microscopia de força atômica.



Fonte: Elaborada pela autora.

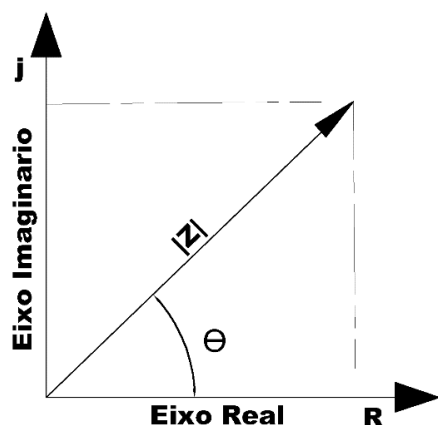
O princípio básico de funcionamento desta técnica consiste em medir forças ou interações entre a ponteira e a superfície da amostra. A ponteira é fixada sobre uma alavanca flexível, conhecida como *cantilever*, com comprimento próximo de 200 μm . Ao aproximar da amostra, as forças resultantes dessa interação causam a aproximação ou o afastamento da ponteira em relação à superfície, gerando assim deflexões no *cantilever*. Para monitorar tais deflexões, um feixe de luz é incidido sobre

o *cantilever* e refletido para um fotodetector à medida que a sonda varre a superfície. Os sinais de deflexões da alavanca são utilizados para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra (BINNIG; QUATE; GERBER, 1986; GIESSIBL, 2003).

2.3.4 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância – EI (do inglês *Impedance Spectroscopy*) é uma ferramenta de caracterização elétrica que consiste na aplicação de um baixo potencial elétrico sobre o dispositivo em análise. A resposta do dispositivo, na forma de corrente elétrica, é dada em função de uma determinada frequência e analisada a fim de adquirir informações sobre as propriedades físicas e químicas do sistema. Os resultados obtidos podem ser relacionados com propriedades dielétricas, efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e condutividade em sólidos, por meio de termos que envolvem variáveis complexas (MACDONALD, 1992). A técnica consiste em aplicar uma onda senoidal sobre o material, com frequência angular variável, $\omega = 2\pi f$, e amplitude $V(\omega) = V_0 \cdot e^{j\omega t}$. A resposta ao estímulo depende das características intrínsecas do material em análise, sendo fornecida em função da corrente elétrica, $I(\omega) = I_0 \cdot e^{j(\omega t + \theta)}$, onde θ é o ângulo de defasagem entre a tensão aplicada e a corrente resultante. A resistência que o material oferece à passagem de corrente elétrica alternada em uma dada frequência é chamada de impedância. O vetor impedância é composto de uma parte real (resistência, R) e uma imaginária (reatância, X) e pode ser representado em coordenadas retangulares como $R + jX$ ou polares $|Z|\angle\theta$ (HARUTA, 2000). A Figura 14 ilustra a representação do vetor impedância, com as relações entre R, X, $|Z|$ e θ dadas pelas equações (III) – (VII).

A reatância (X) pode ser classificada como indutiva (X_L) ou capacitiva (X_C) dependendo das propriedades do material em análise. A natureza da reatância irá determinar o ângulo de defasagem entre a corrente no circuito e a tensão aplicada. Para os sistemas puramente capacitivos, o ângulo de defasagem é de -90° , ou seja, a tensão aplicada está atrasada em relação à corrente do sistema. Já para os sistemas puramente indutivos com $\theta = +90^\circ$, a tensão está adiantada em relação à corrente do sistema. Através da análise de $|Z|$ e θ é possível determinar as características do sistema em estudo (MACDONALD, 1992; HARUTA, 2000).

Figura 14. Representação gráfica do vetor impedância no plano complexo.

$$Z = R + jX = |Z| \angle \theta \quad (\text{III})$$

$$R = |Z| \cdot \cos\theta \quad (\text{IV})$$

$$X = |Z| \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{V})$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (\text{VI})$$

$$\theta = \text{tg}^{-1}\left(\frac{X}{R}\right) \quad (\text{VII})$$

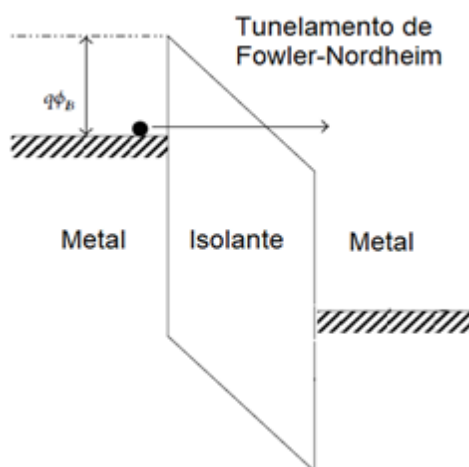
Fonte: Elaborada pela autora.

2.4 TEORIA DE EMISSÃO DE ELÉTRONS POR CAMPO ELÉTRICO

O tunelamento revela-se como uma probabilidade não nula de que um elétron incida sobre uma barreira de potencial e seja detectado do outro lado dessa barreira. É dependente da altura e da largura da barreira de potencial. Assim, quanto menores forem esses parâmetros, maior será a probabilidade de que um elétron tunele através desta barreira. É possível diminuir essa largura e aumentar a probabilidade de tunelamento aplicando altos valores de campo elétrico. Neste contexto, surgem os estudos do tunelamento por emissão de campo conhecido como tunelamento de Fowler-Nordheim (FN).

Fowler e Nordheim desenvolveram a teoria de emissão por campo elétrico. Ao fazê-lo, explicaram a emissão de elétrons da superfície de um metal no vácuo sob a influência de um campo elétrico externo e uniforme (NORDHEIM, 1928). Considerando que os elétrons do metal obedecem à estatística de Fermi-Dirac, Fowler e Nordheim encontraram a probabilidade do tunelamento destes elétrons através de uma barreira de potencial triangular. A deformação na barreira de potencial é causada pela existência de altos campos elétricos, Figura 15.

Figura 15. Esquema do diagrama de banda de energia para o tunelamento de Fowler–Nordheim para uma estrutura formada por metal-isolante-metal.



Fonte: Elaborada pela autora.

A corrente ocasionada pelo aumento do campo elétrico é calculada através da equação (VIII). Essa equação é conhecida como equação de FN normalizada.

$$I = K_1 \cdot \frac{A \cdot V^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-K_2 \cdot \frac{1}{V} \cdot \varphi^{\frac{3}{2}}\right) \quad (\text{VIII})$$

Onde $K_1 = \frac{2,2 \cdot e^3}{8 \cdot \pi \cdot h \cdot t^2}$, $K_2 = \frac{8 \cdot \pi \cdot t \cdot (2m^{0,5})}{2,96 \cdot h \cdot e}$, e a carga elementar do elétron ($-1,6 \cdot 10^{-19}$ C), h a constante de Planck ($6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s), m a massa específica da partícula ($9,1 \cdot 10^{-31}$ kg), A a área de injeção (m^2), V a tensão aplicada no dispositivo e φ a barreira de FN.

Passando o termo V para o lado esquerdo e tomando o logaritmo natural da equação (VIII), obtém-se a equação (IX).

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln(K_1 \cdot A) - \ln \varphi - K_2 \cdot \varphi^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{V} \quad (\text{IX})$$

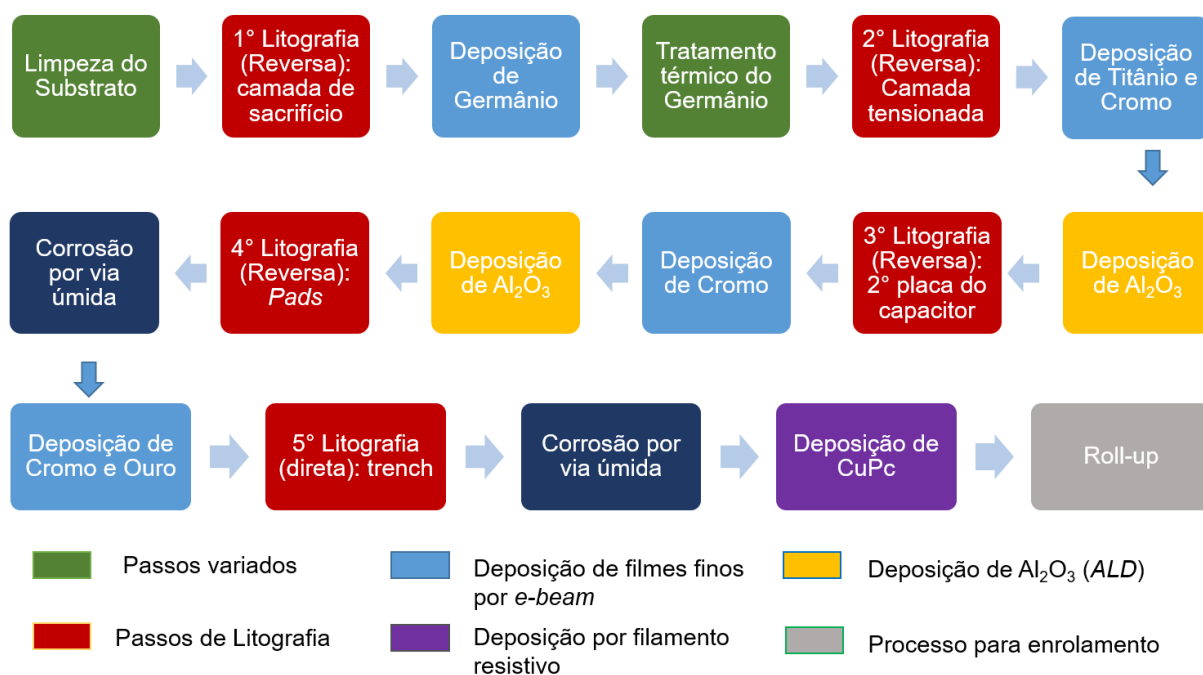
A equação (IX) descreve uma reta no gráfico de $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \times \left(\frac{I}{V}\right)$, conhecido como gráfico de FN, sendo $\ln(K_1 \cdot A)$ o coeficiente linear e $-\ln \varphi - K_2 \cdot \varphi^{\frac{3}{2}}$ o coeficiente angular da reta. Utilizando o ajuste dos dados experimentais, é possível extrair os valores referentes a área de injeção (A) e o valor da barreira de potencial de FN(φ).

3 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MICROFABRICAÇÃO DOS *h-CAPS*

A fabricação dos *h-Caps* pode ser dividida em quatro processos principais: limpeza do substrato, litografia (reversa e direta), deposição de filmes finos (orgânicos e inorgânicos) e processo de *roll-up*. Na Figura 16 é apresentado o diagrama sequencial das etapas da fabricação.

Figura 16. Fluxograma do processo de fabricação dos *h-Caps*. As etapas em verde indicam os processos de limpeza do substrato e tratamento térmico do germânio, em vermelho os processos de litografia, em azul as etapas de deposição por evaporação térmica utilizando *e-beam*, em amarelo as deposições por ALD, em roxo a deposição do filme de CuPc por evaporação térmica utilizando filamento resistivo e em azul escuro os processos de corrosão.

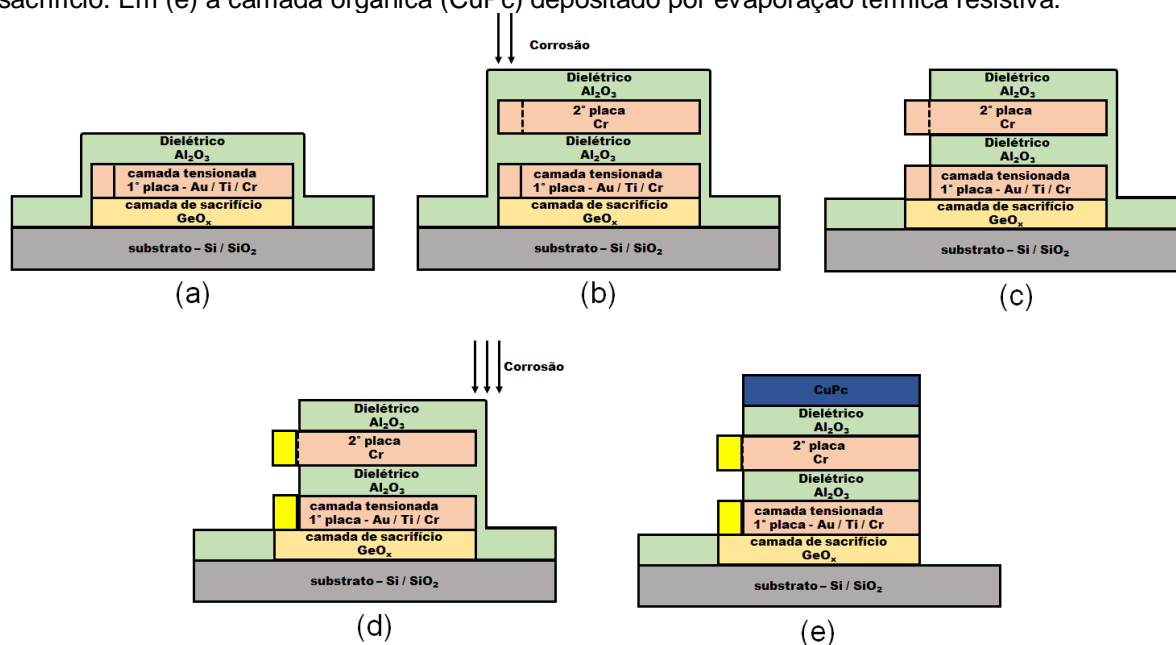


Tempo total do processo: 40 horas

Fonte: Elaborada pela autora.

A duração de todo o processo é de 40 horas. Vale ressaltar que a realização de cada uma das etapas é de suma importância para o resultado final da fabricação dos *h-Caps*. Para melhor compreensão do processo de fabricação a Figura 17 ilustra a vista lateral de uma amostra com as diferentes etapas de deposição de filmes finos e corrosões.

Figura 17. Vista lateral dos *h-Caps* durante o processo de fabricação. Em (a) sobre o substrato de Si / SiO₂ a deposição por *e-beam* da camada de sacrifício (GeO_x) e camada tensionada (Au, Ti e Cr). A camada dielétrica, Al₂O₃, depositada por ALD. Em (b) a deposição por *e-beam* da segunda placa do capacitor (Cr) e novamente a deposição por ALD de Al₂O₃. Em (c) processo de corrosão por via úmida para retirar o Al₂O₃ depositados sobre os contatos elétricos (*pads*). Em (d) a deposição dos contatos elétricos (Au e Cr) seguido da corrosão por via úmida para retirar o Al₂O₃ e ter acesso a camada de sacrifício. Em (e) a camada orgânica (CuPc) depositado por evaporação térmica resistiva.



Fonte: Elaborada pela autora.

A seguir, as etapas são explicadas detalhadamente.

3.1.1 Limpeza dos substratos

O substrato é colocado em banho ultrassônico por 40 minutos em cada um dos seguintes solventes: acetona grau analítico (P.A.), acetona grau eletrônico (G.E.) e isopropanol (G.E.). Na sequência, a amostra é colocada em fluxo corrente de água deionizada (DI) e seca com um jato de nitrogênio (N₂).

3.1.2 Litografia Reversa

Na fabricação dos *h-Caps* são necessários quatro processos de litografia reversa. Aqui, as regiões expostas à luz UV, na primeira etapa de exposição, permanecem sobre o substrato após a revelação. As etapas de cada processo de litografia reversa são descritas a seguir.

- Aplicação do hexametildisilazano (HMDS): o processo inicia-se com a aplicação do promotor de aderência, HMDS, sobre a amostra. Para obter uma

distribuição uniforme do HMDS, o substrato de silício é colocado no *spincoater* a uma velocidade de rotação de 3000 rpm por 30 segundos.

- *Soft Bake 1*: após a aplicação do HMDS, é feito o primeiro aquecimento do substrato de silício, chamado de *soft bake 1*. Esta etapa ocorre à uma temperatura de 100°C por 5 minutos. Este aquecimento retira o excesso do solvente da superfície.

- Aplicação do fotoresiste: nesta etapa a resina fotossensível (fotoresiste AZ5214) é colocada sobre o substrato. Novamente, para obter a uniformidade desejada do fotoresiste, o substrato é colocado no *spincoater* a uma velocidade de rotação de 3000 rpm com duração, nesta etapa, de 40 segundos.

- *Soft Bake 2*: terminada a aplicação do fotoresiste, o substrato é colocado na chapa aquecedora para o segundo tratamento térmico, o *soft bake 2*. O aquecimento novamente é feito a uma temperatura de 100°C por 5 minutos.

- Primeira Exposição: após o *soft bake 2*, a amostra é transferida para a máquina alinhadora onde os padrões de litografia são transferidos para o substrato em um processo semelhante ao utilizado em fotografia. A exposição do fotoresiste à luz UV é feita com uma dose de energia de 20 mJ/cm².

- *Hard bake* da litografia reversa e segunda exposição: realizada a primeira exposição, o substrato é colocado na chapa de aquecimento a 120°C por 2 minutos. Passado este tempo, o substrato é novamente colocado na máquina alinhadora para uma exposição livre (sem a presença da máscara litográfica) com dose de 50 mJ/cm².

- Revelação: com o término das etapas anteriores a revelação é feita. Para isso a amostra é mergulhada na solução reveladora MIF 726 por 20 segundos.

3.1.3 Litografia Direta

Na fabricação dos *h-Caps* é necessário um processo de litografia direta. Aqui, as regiões expostas à luz UV são removidas após a revelação. Este processo consiste de etapas de limpeza e aplicação de HMDS idênticos aos utilizados anteriormente. Da mesma forma, o *soft bake 1*, a aplicação do fotoresiste e o *soft bake 2* são repetidos na íntegra. Algumas diferenças, porém, existem na exposição à luz UV e na revelação, como descrito abaixo. Note que a etapa de *hard bake* não faz parte do processo de litografia direta.

- Exposição: a exposição na litografia direta é semelhante à da litografia reversa, sendo realizada também após a etapa do *soft bake* 2, com diferença na dose de energia, que é de 50 mJ/cm².

- Revelação: assim como a exposição, a revelação na litografia direta também é semelhante à que é feita na litografia reversa. Há diferença apenas no tempo de revelação, que é de 30 segundos.

3.1.4 Corrosão por Via Úmida

A corrosão por via úmida é feita para abertura dos *pads* e do *trench*. Os *pads* são as estruturas que permitem conectar eletricamente os dispositivos, enquanto que o *trench* refere-se ao canal que dá acesso à camada de sacrifício no início do processo de enrolamento. Nesta etapa, a amostra é mergulhada no ácido fluorídrico (10% v/v) por 10 segundos e em seguida mergulhada em água DI.

3.1.5 Deposição por e-beam

O processo de deposição por *e-beam* está presente em quatro etapas da fabricação dos *h-Caps*. É válido ressaltar que, durante a deposição, é importante o controle das taxas de deposições, principalmente as das camadas tensionadas (Au, Ti e Cr), pois uma pequena mudança desse parâmetro pode comprometer todo o processo de *roll-up*. A Tabela 1 fornece os valores de espessura e taxas de deposições usadas em cada etapa.

Tabela 1. Parâmetros das deposições realizadas no *e-beam*.

Material	Espessura (Å)	Taxa de deposição (Å/s)
<i>Germânio</i>	200	0,2 - 0,3
<i>Ouro</i>	50	0,5 - 1
<i>Titânio</i>	100	0,5 - 1
<i>Cromo</i>	100	0,5 - 1
<i>Cromo</i>	100	0,5 - 1
<i>Cromo</i>	200	1 - 2
<i>Ouro</i>	400	1 - 2

Fonte: Elaborada pela autora.

3.1.6 Deposição por ALD

Para a deposição do Al_2O_3 foi utilizada a câmara de ALD da Oxford OpAL. Como precursores, foram utilizados H_2O e $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (trimethylaluminum – TMA) da marca Sigma-ALDRICH 97%. Durante a deposição, a temperatura das amostras foi mantida em 150°C . A pressão na câmara esteve entre 120 e 260 mbar e argônio (Ar) foi usado como gás de purga com fluxo de 30 a 100 sccm (cm^3/min). O tempo para a deposição de 10 nm de Al_2O_3 foi de 40 minutos a taxa de crescimento de $1,5 \text{ \AA}/\text{ciclo}$.

3.1.7 Deposição da Camada Orgânica

A deposição da camada orgânica (CuPc) foi realizada por evaporação térmica resistiva em uma câmara a alto vácuo (10^{-7} torr). A espessura do filme de CuPc foi variada entre 5 e 50 nm e a taxa de deposição entre 0,3 e 0,5 $\text{Å}/\text{s}$.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TOPOGRÁFICAS

Para a caracterização estrutural dos *h-Caps* foram utilizados microscópios óticos da marca ZEISS com câmeras AxioCam modelo ICc 5. As imagens tridimensionais e dimensões dos microtubos foram obtidas utilizando um microscópio confocal de varredura a laser da marca Keyence modelo VK-X200. Para obter maiores resolução da estrutura tubulares que formam os *h-Caps* foram feitas imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV), FEI Quanta modelo 650, utilizando elétrons secundários com a tensão de aceleração de 5 a 10 kV. As topografias dos filmes finos de CuPc foram investigadas utilizando um microscópio de força atômica (AFM). O equipamento utilizado é do fabricante NT-MDT e modelo SOLVER Pro. As ponteiros utilizadas NANOSENSORS modelo NCHR operando em uma frequência de ressonância de 320 KHz e constante de força de 42 N/m.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para a caracterização elétrica dos *h-Caps* foram realizadas medidas em função da frequência utilizando o analisador de impedância Keysight modelo E4980A.

Medidas de capacitância, resistência e ângulo de fase foram analisadas aplicando um sinal de tensão alternada (V_{ac}) de 100 mV de pico e variando a frequência de 20 a 2 MHz. Além disso, foram realizadas medidas de corrente variando a tensão de 0 a 10 V utilizando o equipamento Keithley modelo 4200 - SCS.

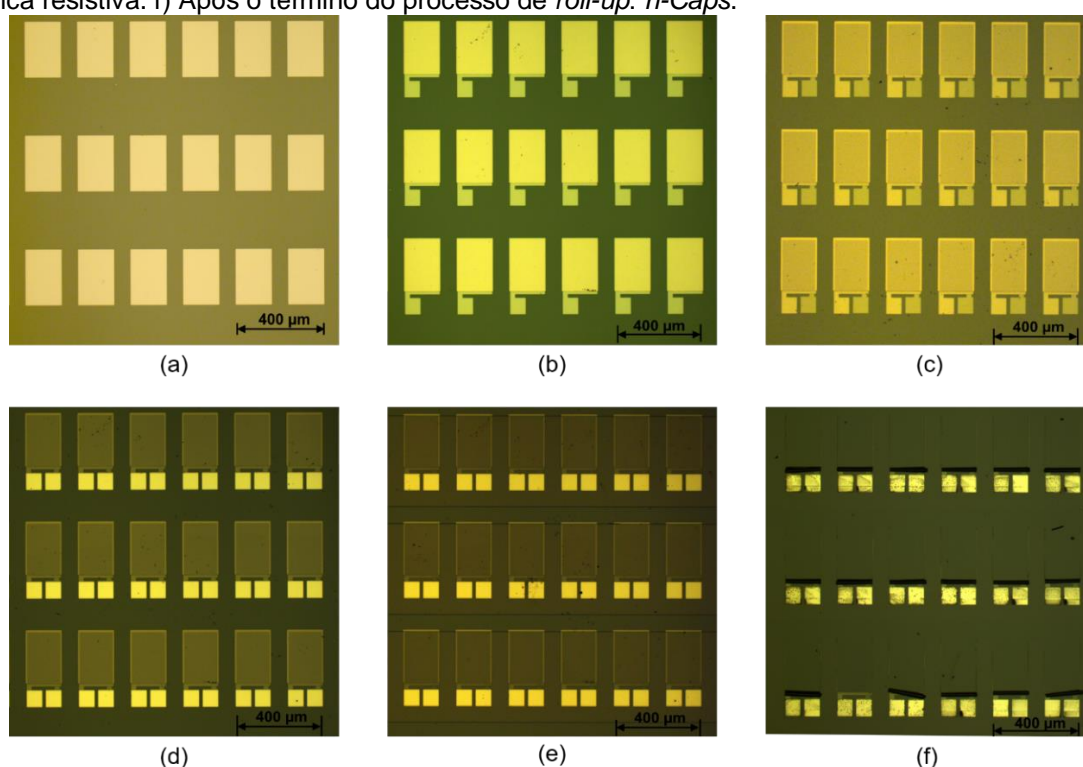
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para facilitar a análise, os resultados foram divididos em três partes. A primeira é referente ao processo de fabricação, no qual são caracterizadas as estruturas tubulares, quanto ao diâmetro e à compactação. A segunda etapa trata-se das análises topográficas dos filmes finos da CuPc em função da espessura depositada. Por último, análises dos gráficos de corrente em função da tensão e de capacitância, resistência e ângulo de fase em função da frequência para os capacitores.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS *h-CAPS* ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuPc}$)

A Figura 18 mostra as imagens obtidas utilizando um microscópio óptico no final de cada etapa de fabricação dos *h-Caps*.

Figura 18. Etapas do processo de fabricação dos *h-Caps*. Em (a) resultado da primeira litografia e deposição da camada de sacrifício (Ge). b) segunda litografia e deposição da camada tensionada (Au, Ti e Cr). c) Terceira litografia e deposição da segunda placa do capacitor (Cr). d) Quarta litografia e deposição dos contatos (Cr e Au). e) Quinta litografia para iniciar o processo de *roll-up* (*trench*). Após essa etapa é realizada a deposição da camada molecular de CuPc utilizando o método de evaporação térmica resistiva. f) Após o término do processo de *roll-up*: *h-Caps*.

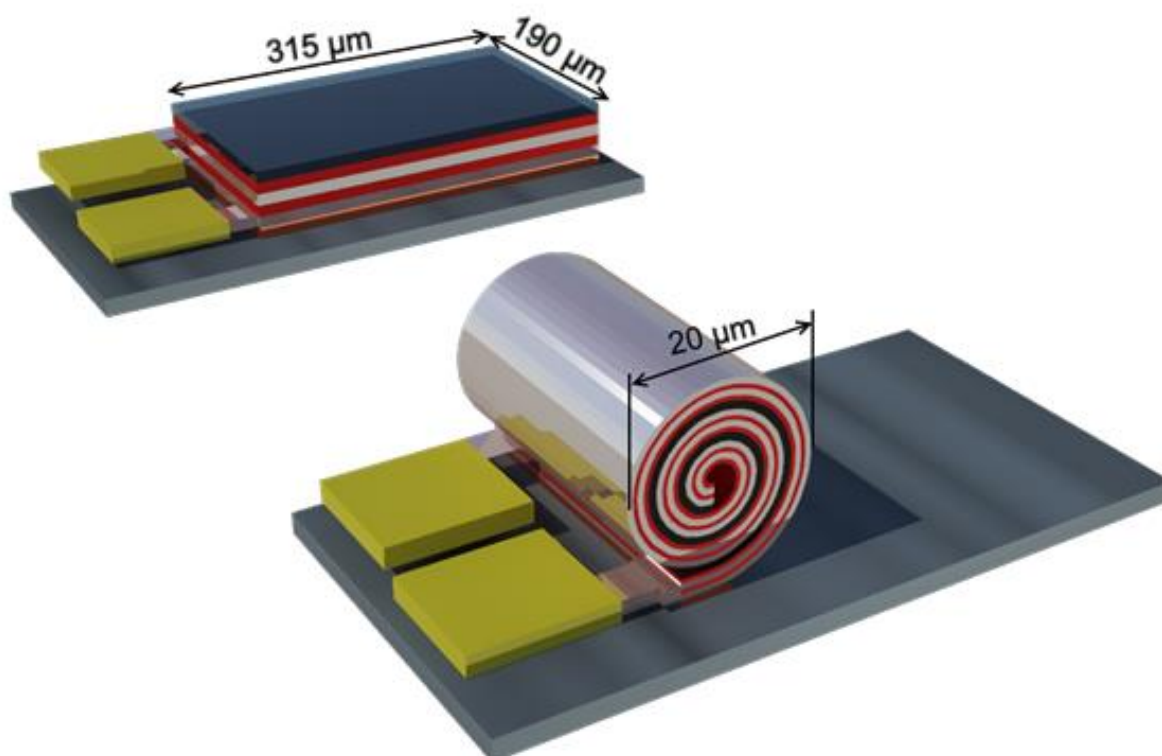


Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 18a, é apresentada a imagem da camada de sacrifício (GeO_x) sobre o substrato de Si/SiO_2 . Na Figura 18b, é possível observar a camada tensionada, sendo esta a primeira placa do capacitor (Au , Ti e Cr). Então, ocorre a deposição de Al_2O_3 sobre a mesma. A segunda placa do capacitor (Cr) é mostrada na Figura 18c. Sobre essa placa, também é depositado Al_2O_3 . A Figura 18d mostra os contatos elétricos (*pads*) após a deposição de Cr e Au . Em seguida, a Figura 18e mostra a litografia para o *trench*, onde é realizada a corrosão por via úmida. E, por fim, a Figura 18f torna possível a observação dos *h-Caps* após o processo de *roll-up*.

As dimensões dos capacitores antes e depois do enrolamento são ilustradas na Figura 19. O comprimento (L) dos capacitores planares (*p-Caps*) é de $315\ \mu\text{m}$ e a largura (W) de $190\ \mu\text{m}$. Os valores dos diâmetros (D) e os números de voltas dos microtubos (N), calculados por $L / D\pi$, são mostrados na Tabela 2. Os diâmetros dos tubos foram medidos utilizando um microscópio confocal de varredura a laser.

Figura 19. Esquema e dimensões dos capacitores planares antes e depois do processo de *roll-up*. Para os capacitores enrolados, foi obtida uma redução de 90% da área do capacitor planar.



Fonte: Elaborado pela autora.

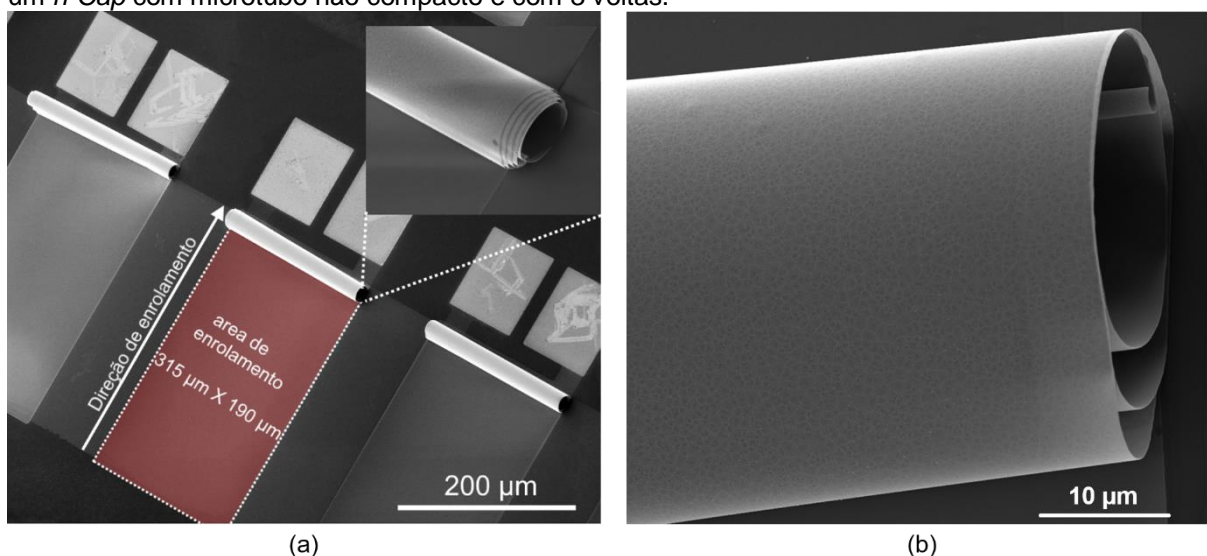
Tabela 2. Raios e número de voltas (N) dos microtubos que formam os *r-Caps* e *h-Caps* com diferentes espessuras de filmes de CuPc. A barra de erro foi calculada utilizando 10 dispositivos similares para cada espessura de filme de CuPc.

Dispositivos	Raio (μm)	N (voltas)
<i>r-Caps</i>	8 ± 1	6 ± 1
<i>h-Caps com 5 nm de CuPc</i>	10 ± 2	5 ± 1
<i>h-Caps com 10 nm de CuPc</i>	12 ± 1	4 ± 1
<i>h-Caps com 20 nm de CuPc</i>	13 ± 1	4 ± 1
<i>h-Caps com 30 nm de CuPc</i>	13 ± 1	4 ± 1
<i>h-Caps com 40 nm de CuPc</i>	14 ± 2	4 ± 1
<i>h-Caps com 50 nm de CuPc</i>	14 ± 1	4 ± 1

Fonte: Elaborada pela autora.

Para obter melhor resolução das estruturas tubulares, foram colhidas imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 20.

Figura 20. Imagens das estruturas tubulares *h-Caps*. Em (a) imagem de três *h-Caps* mostrando a direção de enrolamento e a área ocupada na configuração planar $6 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ ($315 \times 190 \mu\text{m}^2$). Na imagem adentro, *h-Cap* formado com microtubo compacto com 5 voltas. Em (b) imagem ampliada de um *h-Cap* com microtubo não compacto e com 3 voltas.



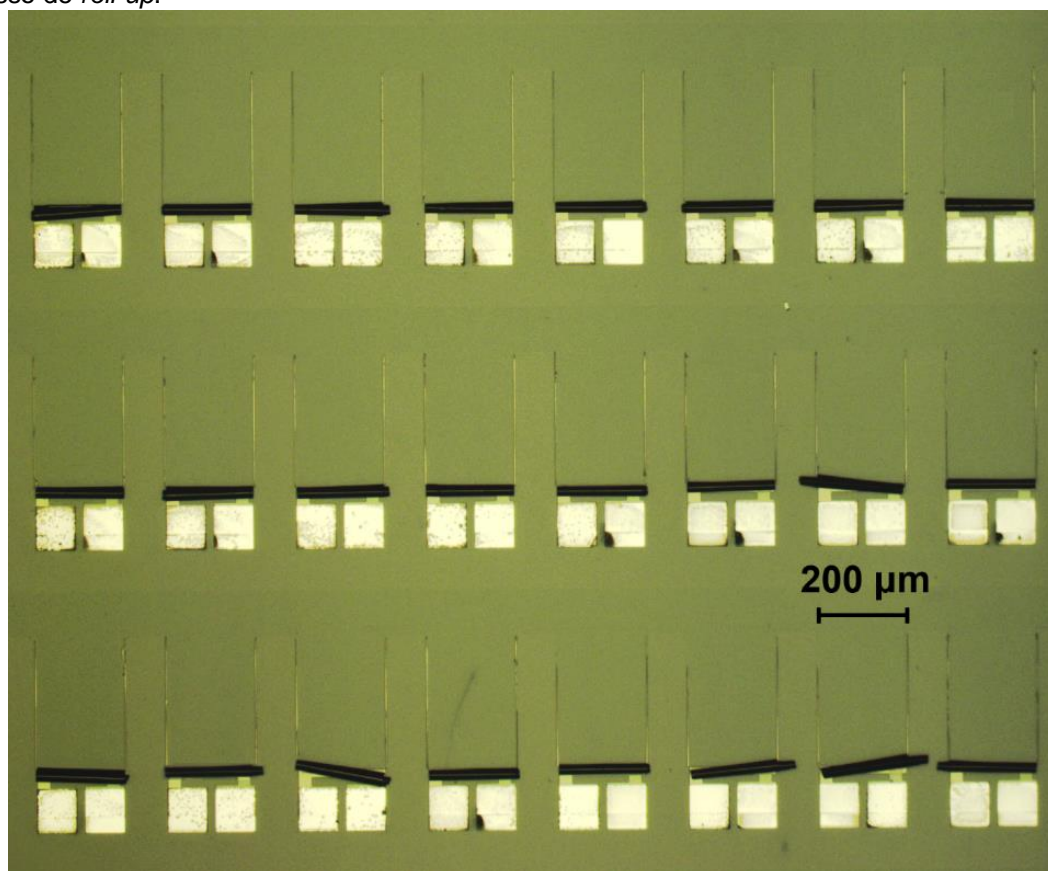
Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 20a é apresentada a imagem de três *h-Caps* contendo 5 nm de espessura de CuPc. O dispositivo apresenta 5 voltas, com diâmetro (D) de $(20 \pm 3) \mu\text{m}$. A diminuição da área do capacitor foi de $6 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ da configuração planar para $4 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ da estrutura enrolada. Portanto, a redução da área foi maior que 90%. A Figura 20b mostra imagem de *h-Cap* formado a partir de um microtubo não compacto e com 3 voltas. Como discutido anteriormente, o fator determinante

para o número de voltas e para a compactação dos microtubos é a velocidade de enrolamento. Neste caso, pode-se concluir que o microtubo da Figura 17b enrolou com alta velocidade durante o processo de *roll-up*.

A Figura 21 mostra a imagem óptica obtida de um conjunto contendo vinte e quatro *h-Caps* com 10 nm de CuPc. A imagem ilustra a alta reprodutibilidade do processo de fabricação do dispositivo.

Figura 21. Imagem óptica de vinte e quatro *h-Caps* (contendo 10 nm de CuPc) formados após o processo de *roll-up*.



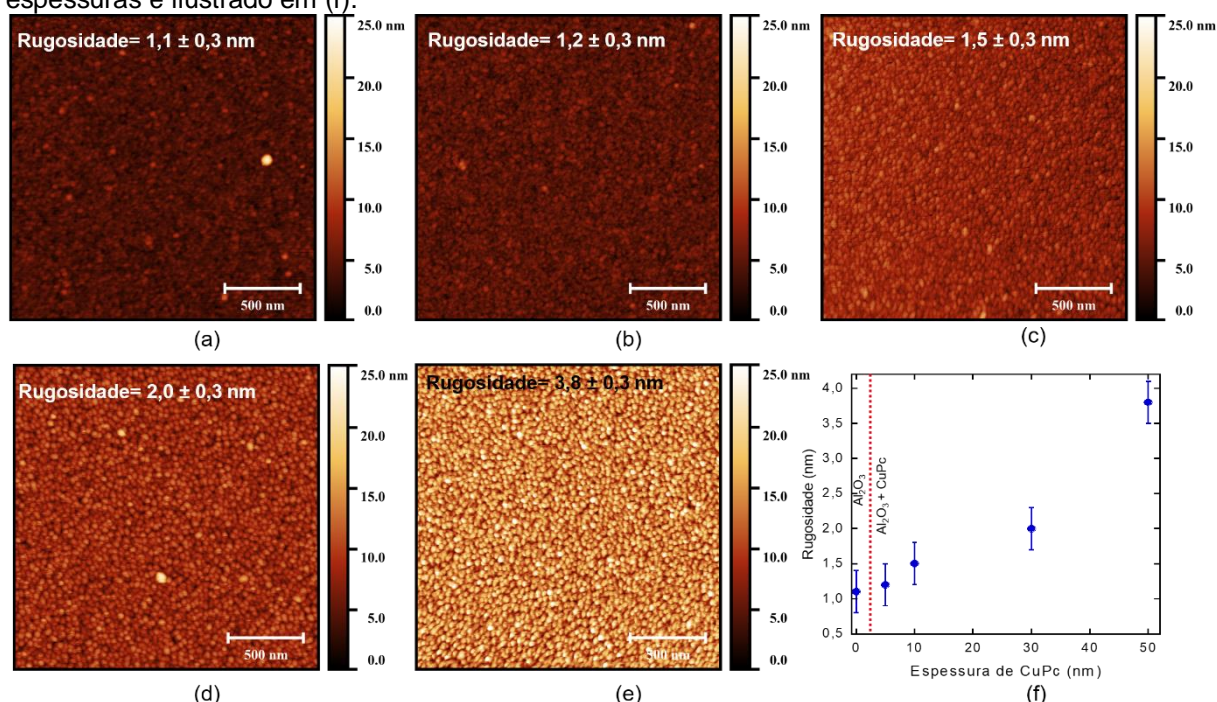
Fonte: Elaborado pela autora.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TOPOGRÁFICA DOS FILMES FINOS DE CuPc

As análises topográficas dos filmes finos com diferentes espessuras de CuPc (5, 10, 30 e 50 nm), apresentadas na Figura 22a-d, foram realizadas através do microscópio de força atômica. Na literatura, menciona-se que as características topográficas e a orientação dos filmes de ftalocianinas são dependentes de condições diversas. Entre elas destaca-se as condições de sublimação (temperatura, pressão,

taxa de deposição e temperatura do substrato) e de naturezas química e física do substrato (BERGER et al., 2000; JUNGYOON et al., 2003; GRZAŹDZIEL et al., 2017). Com a finalidade de verificar a influência do substrato sobre a topografia do filme de CuPc, foi realizada análise do filme de Al_2O_3 , Figura 22a, sobre o qual se depositaram os filmes de CuPc.

Figura 22. Perfil topográfico para diferentes espessuras de filme de CuPc depositados sobre o Al_2O_3 . Em (a) filme de Al_2O_3 sobre o substrato de Si/SiO₂. Em (b) filme de CuPc com 5 nm de espessura, (c) filme de CuPc com 10 nm de espessura, (d) filme de CuPc com 30 nm de espessura e (e) filme de CuPc com 50 nm de espessura. O gráfico de rugosidade para o filme de CuPc com diferentes espessuras é ilustrado em (f).



Fonte: Elaborado pela autora.

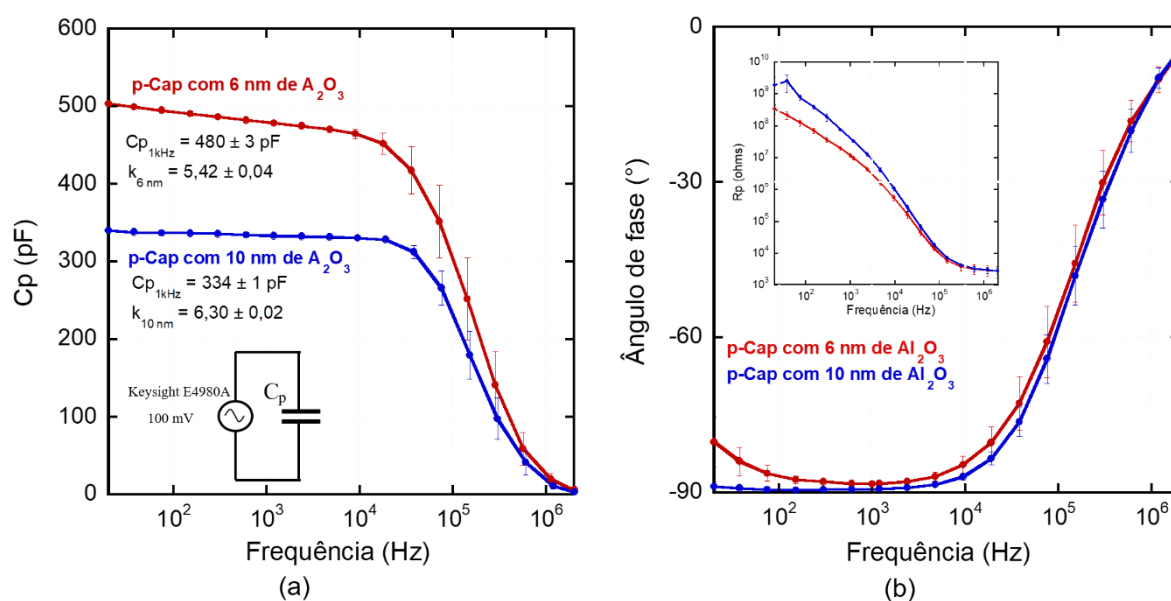
Na micrografia da amostra contendo filme de 5 nm (Figura 22b), observa-se que houve condensação das moléculas em vapor de CuPc sobre o filme de Al_2O_3 . Essa etapa é caracterizada pela formação de pequenos aglomerados de matéria espalhados aleatoriamente sobre o substrato, os quais são denominados núcleos. O crescimento dos núcleos acontece à medida que as interações entre os átomos do substrato aumentam. Tal processo é conhecido como nucleação (Figura 22c). Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência dos grãos, que resulta em estruturas maiores (Figura 22d). O processo de coalescência segue preenchendo o substrato com novos núcleos até a formação de um filme contínuo com estruturas definidas (veja Figura 22e).

Os valores de rugosidades quadráticas médias (R_{rms}) obtidos para os filmes de CuPc são apresentados no gráfico da Figura 22f. Para as espessuras de 5 e 10 nm, a rugosidade do filme é similar à do filme de Al_2O_3 . À medida que a espessura aumenta, os grãos tendem a crescer em uma orientação aleatória, levando a um aumento da rugosidade. Isto é resultado da formação de grãos sobre os grãos já existentes, ao passo que o filme de CuPc aumenta de espessura (MILLER II, 2016).

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS CAPACITORES PLANARES (p-CAPS)

As primeiras medidas foram realizadas para análise das propriedades elétricas do Al_2O_3 depositado por *ALD*. Para tanto, foram feitas medidas de impedâncias nos capacitores planares com diferentes espessuras de Al_2O_3 (6 e 10 nm), o equipamento foi usado de modo a fornecer valores de capacitância, resistência em paralelo e ângulo de fase (Φ), Figura 23.

Figura 23. Gráficos em função da frequência para *p-Caps* com diferentes espessuras de Al_2O_3 (6 e 10 nm). Em (a) capacitância em (b) Ângulo de fase Φ . O gráfico adentro mostra a resistência dos *p-Caps*. As curvas em vermelho correspondem aos *p-Caps* com 6 nm de Al_2O_3 e as curvas em azul aos *p-Caps* com 10 nm. A barra de erro foi calculada utilizando 5 dispositivos similares.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 23a é mostrado o gráfico da capacitância em função da frequência para os capacitores planares (*p-Caps*) com 6 e 10 nm de Al₂O₃. Os capacitores com 6 nm de espessura apresentam maior capacitância (480 ± 3 pF) que os dispositivos com 10 nm (334 ± 1 pF), devido ao aumento de campo elétrico promovido pela redução da distância entre as placas. Além disso, observa-se que, para uma ampla faixa de frequência (20 Hz -10⁵ Hz), ambos os capacitores apresentam baixa perda de capacitância, indicando excelentes propriedades dielétricas para o Al₂O₃.

A diminuição da capacitância para maiores valores de frequência é explicada pelo fato de que um material dielétrico, na presença de um campo elétrico alternado, tende a orientar seus dipolos paralelamente ao campo. Assim, a cada reversão de sentido do campo, os dipolos tentam se reorientar exigindo um tempo mínimo. Em altas frequências, os dipolos não conseguem manter as trocas de orientação e, conseqüentemente, pouco influenciam a constante dielétrica do dispositivo (CALLISTER, 2007). Utilizando os valores de capacitância em 1 kHz e a equação $k_{Al_2O_3} = C \cdot t_{Al_2O_3} / \epsilon_0 \cdot A$, calculou-se a constante dielétrica do Al₂O₃ ($k_{Al_2O_3}$), sendo C a capacitância, $t_{Al_2O_3}$ a espessura do óxido, ϵ_0 a permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ C²/N.m²) e A a área do dispositivo (6×10^{-8} m²). A Tabela 3 fornece os valores de $k_{Al_2O_3}$ calculados utilizando os dados experimentais de capacitância e os valores reportados na literatura para a mesma espessura de Al₂O₃.

Tabela 3. Valores de $k_{Al_2O_3}$ para diferentes espessuras de óxido (6 e 10 nm) na frequência de 1 kHz. A segunda coluna mostra os valores de $k_{Al_2O_3}$ calculados utilizando os dados experimentais para 5 capacitores diferentes. Na terceira coluna são dados os valores de $k_{Al_2O_3}$ encontrados na literatura.

Espessura de Al₂O₃ (nm)	$k_{Al_2O_3}$ Calculada	$k_{Al_2O_3}$ Literatura (GRONER et al., 2002)
6	$5,42 \pm 0,04$	~5
10	$6,30 \pm 0,02$	~6

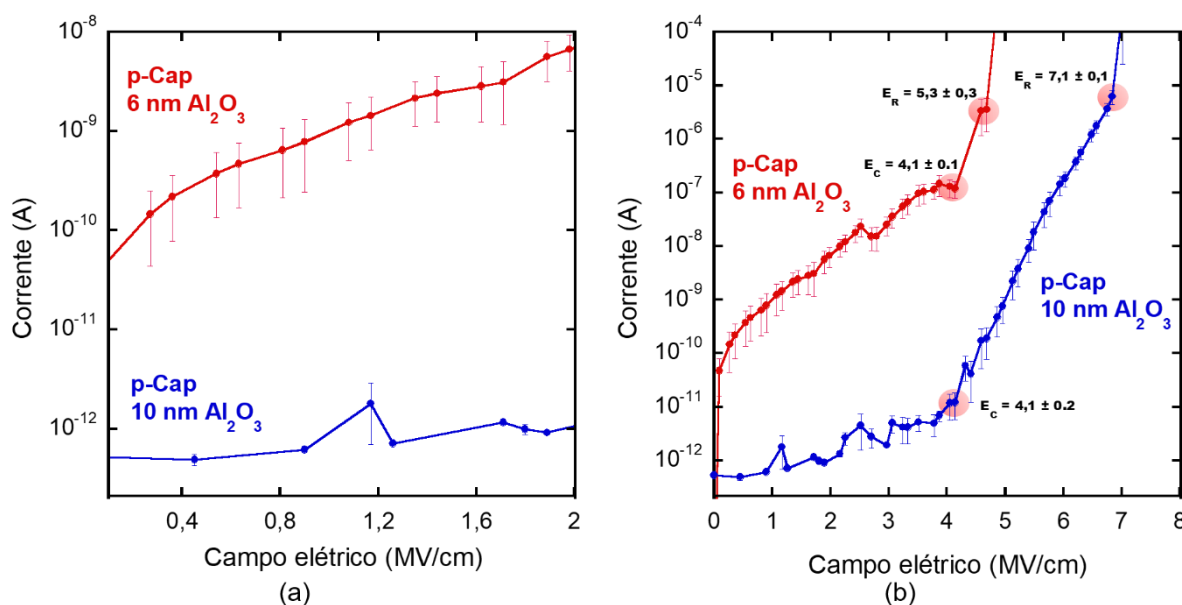
Fonte: Elaborado pela autora.

As diferenças entre os valores de $k_{Al_2O_3}$ para os filmes com 6 e 10 nm de espessura foram reportadas em Groner et al, onde a diminuição de $k_{Al_2O_3}$ para menores espessuras é explicada pela presença de maior densidade de defeitos nos filmes de Al₂O₃. Para os capacitores aqui analisados, a presença de maior densidade de defeitos pode estar associada à menor resistência obtida para os dispositivos com

6 nm de Al_2O_3 , Figura 23b adentro. O gráfico de fase dos Cp, Figura 23b, indica que ambos os capacitores apresentam Φ , em baixas frequências, próximos a -90° . Portanto, podem ser considerados capacitores ideais, uma vez que são detentores de excelentes propriedades capacitivas.

Para análise da corrente de fuga, foram realizadas medidas I-V variando a tensão de 0 a 10 V. A corrente através do capacitor para baixos valores de campo elétrico (0-2 MV/cm), Figura 24a, mostra que os dispositivos com menores espessuras de Al_2O_3 possuem maiores correntes de fuga. Em (SPAHR et al., 2013a), é reportada a influência das características morfológicas dos filmes de Al_2O_3 , depositados por ALD, sobre suas propriedades elétricas. Para menores espessuras de Al_2O_3 , ocorre um aumento na densidade de defeitos, afetando diretamente o campo elétrico de ruptura (E_R) do filme.

Figura 24. Gráficos de corrente em função do campo elétrico aplicado para os *p-Caps* com diferentes espessuras de Al_2O_3 . Em (a) corrente para baixos campos elétricos e em (b) campo elétrico crítico e de ruptura para *p-Caps*. As curvas em vermelho correspondem aos *p-Caps* com 6 nm de Al_2O_3 e as curvas em azul aos *p-Caps* com 10 nm. A barra de erro foi calculada utilizando 5 dispositivos similares.



Fonte: Elaborado pela autora.

Aplicando altos valores de campo elétrico através do material dielétrico, ocorre uma modificação na estrutura de banda do óxido, favorecendo o aumento da corrente através do tunelamento de elétrons. Devido à movimentação desses elétrons, a corrente no dispositivo cresce drasticamente, ocasionando a ruptura do dielétrico (SPAHR et al., 2013b). Tal fenômeno é ilustrado na Figura 24b. O campo elétrico de

ruptura para o dispositivo com 6 e 10 nm de Al_2O_3 é igual a $5,3 \pm 0,3$ MV/cm e $7,0 \pm 0,1$ MV/cm, respectivamente. Em (GRONER et al., 2004) é mostrado que estes valores variam entre 5 MV/cm e 8 MV/cm para filmes de Al_2O_3 com $k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ entre 5 e 10.

Aqui, as medidas de corrente em função do campo elétrico $I(E)$ para os filmes de Al_2O_3 visam identificar os diferentes mecanismos de injeção de corrente no dielétrico. Para iniciar os estudos de transporte, foram realizadas análises de tunelamento de Fowler Nordheim (FN) (SIMMONS, 1971). A corrente de tunelamento de FN foi calculada pela equação (X).

$$I = K_1 \cdot \frac{A \cdot V^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-K_2 \cdot \frac{1}{V} \cdot \varphi^{\frac{3}{2}}\right) \quad (\text{X})$$

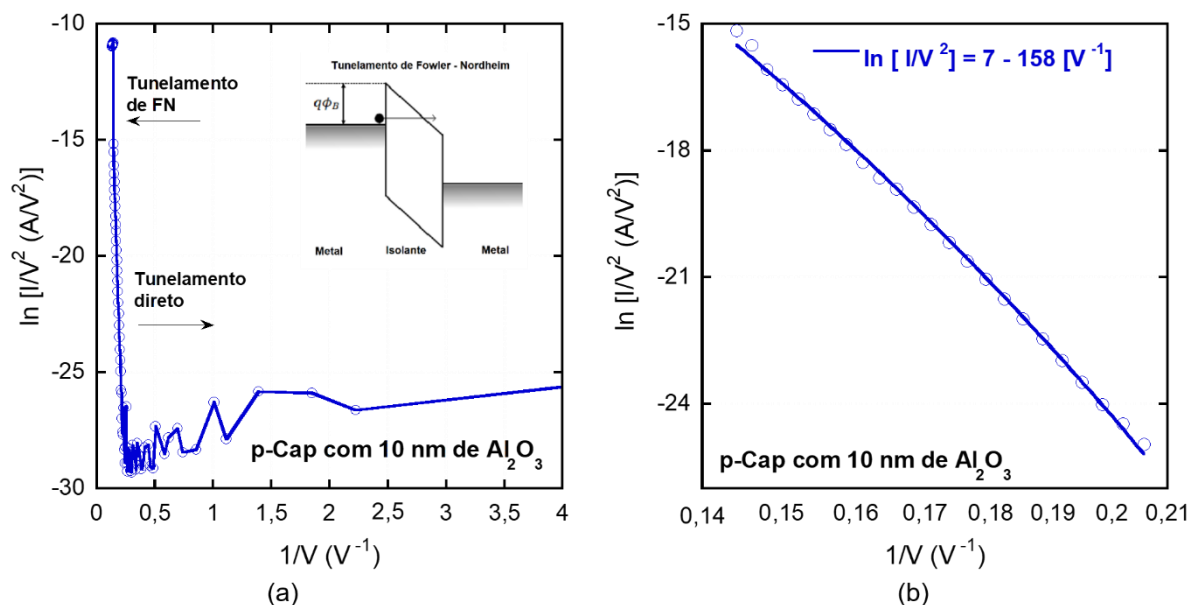
onde $K_1 = \frac{2,2 \cdot e^3}{8 \cdot \pi \cdot h \cdot t^2}$, $K_2 = \frac{8 \cdot \pi \cdot t \cdot (2m^{0,5})}{2,96 \cdot h \cdot e}$, e a carga elementar do elétron ($-1,6 \cdot 10^{-19}$ C), h a constante de Planck ($6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s), m a massa específica da partícula ($9,1 \cdot 10^{-31}$ kg), A a área de injeção (m^2), V a tensão aplicada no dispositivo (V) e φ a barreira de FN. Organizando a equação (X) e usando o logaritmo natural, a linearização dos dados é mostrada pela equação (XI).

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \underbrace{\ln(K_1 \cdot A) - \ln \varphi}_{\text{Coeficiente linear}} - \underbrace{K_2 \cdot \varphi^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{V}}_{\text{Coeficiente angular}} \quad (\text{XI})$$

Analisando o gráfico característico da equação (XI), são identificados dois regimes de transporte na junção metal- Al_2O_3 : tunelamento de FN para altos valores de campos elétricos e o tunelamento direto para baixos valores de campos elétricos, Figura 25a. No regime onde ocorre o tunelamento de FN, foi realizado o ajuste dos dados através do método dos mínimos quadrados (HOFFMANN, 2016), obtendo a equação (XII) para o conjunto de dados, Figura 25b.

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = 7 - 158 \cdot \frac{1}{V} \quad (\text{XII})$$

Figura 25. Em (a) Gráfico de Fowler Nordheim, sendo $\ln(I/V^2)$ em função de $1/V$ e (b) Região linear obtida para altos campos elétricos no gráfico de Fowler Nordheim.



Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando as equações (XII) e (XIII), foram obtidos os valores de ϕ e A pelo do sistema de equações (XIII). Para a junção Au / ti / Cr-Al₂O₃ foi obtido o valor de $\phi = 2,33 \pm 0,03$ eV, compatível com a literatura, que reporta valores entre 0,5 eV e 3,0 eV para o mesmo tipo junção (SIMMONS, 1971; SPECHT et al., 2004; SPAHR et al., 2013b). O valor de A calculado foi de $(5,0 \pm 1) \times 10^{-8}$ m², que está de acordo como a área total do dispositivo $6,0 \times 10^{-8}$ m².

$$7 = \ln(K_1 \cdot A) - \ln \phi$$

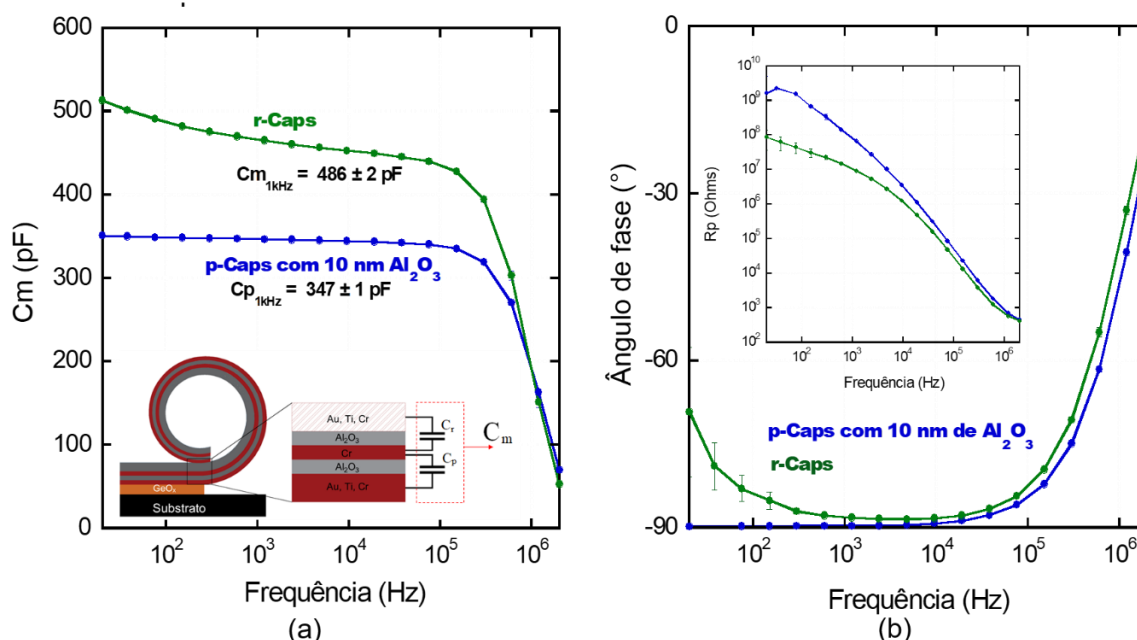
$$-158 = -K_2 \cdot \phi^{\frac{3}{2}} \quad \text{(XIII)}$$

Após a caracterização dos filmes com diferentes espessuras de Al₂O₃ utilizando *p-Caps*, a escolha da melhor espessura do dielétrico para microfabricação dos capacitores enrolados levou à adoção do filme com 10 nm de espessura. Para tanto, tal escolha considerou o maior valor de $k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, a menor corrente de fuga obtida para baixos campos elétricos e o maior campo elétrico de ruptura, ou seja, o filme depositado com maior espessura.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS CAPACITORES *r-CAPS* (Al_2O_3)

Para iniciar os estudos dos *r-Caps*, foram fabricados e caracterizados dispositivos formados a partir de uma estrutura do tipo metal-isolante-metal (MIM). Inicialmente, medidas em função da frequência foram realizadas a fim de verificar as propriedades capacitivas dos *r-Caps*. Os valores de C_p , R_p e Φ são apresentadas na Figura 26.

Figura 26. Gráficos de capacitância, Φ e resistência em função da frequência para *p-Caps* e *r-Caps*. Em (a) medidas de capacitância. A imagem adentro mostra o circuito elétrico equivalente para os *r-Caps*. Em (b) resistência e Φ em função da frequência. As curvas em azul correspondem aos *p-Caps* com 10 nm de Al_2O_3 e as curvas em verde aos *r-Caps*. A barra de erro foi calculada utilizando 5 dispositivos similares.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 26a mostra as curvas de capacitâncias medidas (C_m) para os *r-Caps* e *p-Caps* em função da frequência. Observa-se que os *r-Caps* apresentam maiores valores de capacitância (486 ± 2 pF) se comparados aos *p-Caps* (347 ± 1 pF) na frequência de 1 kHz. A diferença de capacitância é explicada pelo fato de durante o processo de *roll-up* a placa inferior do capacitor entra em contato com a camada de óxido superior, formando um novo capacitor (C_r). O dispositivo formado pode ser modelado como dois capacitores em paralelo (BOF BUFON et al., 2010a). Utilizando os dados de capacitância a 1 kHz, foi calculado o fator de compactação (R_c) dos *r-Caps* obtendo o valor de $1,4 \pm 0,1$. Em Bof Bufon (BOF BUFON et al., 2010a) para

os *r-Caps* com o mesmo número de voltas (5 voltas) foi obtido o valor de $R_c = 1,8$. Essa diferença nos valores de R_c também foi reportada por Sharma (SHARMA et al., 2014) sendo justificada pela presença de vacâncias entre as camadas dos dispositivos enrolados que reduzem o valor de C_r .

Na Figura 23b Φ e a resistência em função da frequência são apresentados. Ambos os dispositivos, *p-Caps* e *r-Caps*, apresentam ângulos Φ próximos a 90° em uma ampla faixa de frequência (20 Hz a 100 kHz), indicando excelentes propriedades capacitivas. Quanto à resistência, observa-se que os *r-Caps* apresentam menores valores comparados aos *p-Caps*. Tal fato é explicado pelo aumento da área de contato durante o processo de *roll-up*.

Analisando o modelo elétrico equivalente dos *r-Caps* e tendo os valores de capacitância C_m e C_p a 1 kHz, Figura 26a adentro, foram extraídas informações sobre o capacitor C_r . Primeiramente, foi calculado o valor de sua capacitância utilizando a redução do circuito elétrico com a combinação em paralelo dos capacitores C_r e C_p , equação (XIV). O valor obtido para C_r foi de 139 ± 2 pF.

$$C_r = C_m - C_p \quad (XIV)$$

Utilizando os valores calculados de C_r , $k_{Al_2O_3} = 6,30 \pm 0,02$ e $t_{Al_2O_3} = 10$ nm calculou-se a área de contato (A_{C_r}) de C_r , equação (XV). O valor obtido para A_{C_r} foi de aproximadamente $2,5 \cdot 10^{-8}$ m². O valor de A_{C_r} calculado aqui foi utilizado como aproximação para os cálculos envolvendo os *h-Caps*.

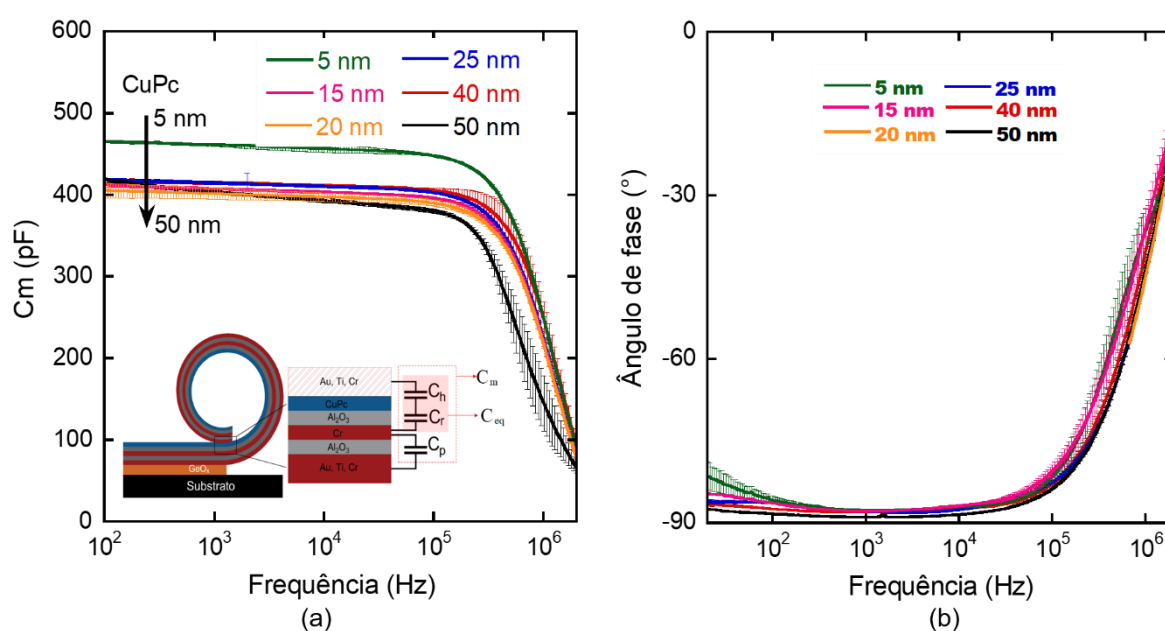
$$A_{C_r} = \frac{C_r \cdot t}{\epsilon_0 \cdot k_{Al_2O_3}} \quad (XV)$$

Após a caracterização elétrica dos *r-Caps* e a obtenção dos valores de capacitância e A_{C_r} referentes ao novo capacitor C_r foram estudados os capacitores *h-Caps*.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS CAPACITORES *h-CAPS*

Após a caracterização elétrica e estrutural dos *r-Caps*, foram fabricados os *h-Caps* variando a espessura do filme de CuPc de 5 a 50 nm. As respostas dos dispositivos à variação de frequência são apresentadas nos gráficos da Figura 27.

Figura 27. a) Capacitância em função da frequência para *h-Caps* contendo diferentes espessuras de filmes de CuPc (entre 5 nm e 50 nm). O aumento da espessura do filme de CuPc causa a diminuição da capacitância. A imagem adentro mostra o circuito elétrico equivalente para os *h-Caps*. Em (b) ângulo de fase (Φ) em função da frequência. A barra de erro foi calculada utilizando 5 dispositivos similares.



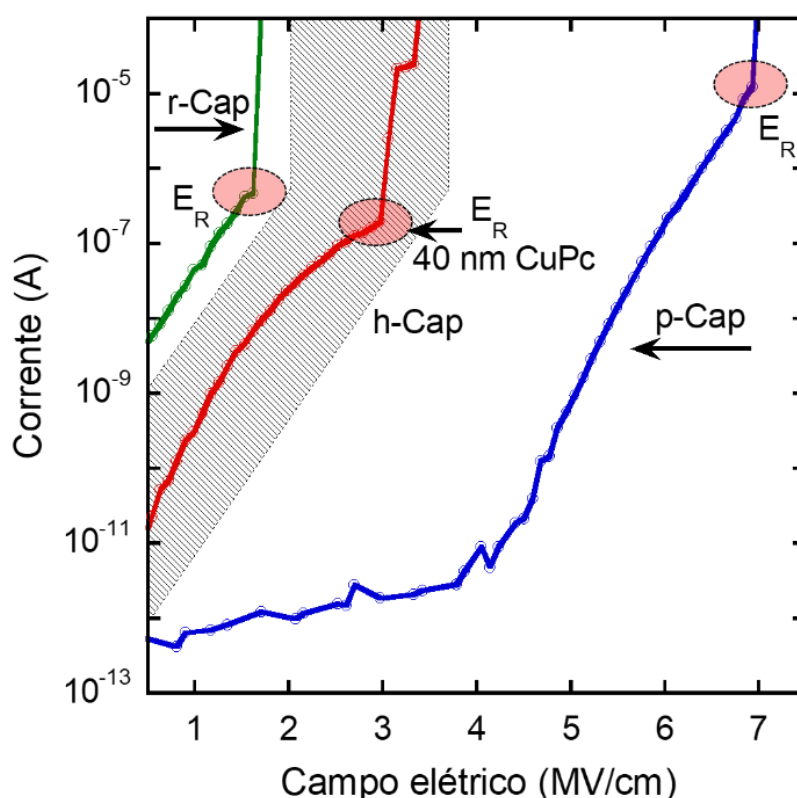
Fonte: Elaborado pela autora.

O gráfico da Figura 27a mostra que a incorporação do filme de CuPc nos capacitores provocou uma diminuição no valor de capacitância C_m comparado aos valores de *r-Caps*. Neste gráfico, é possível observar que C_m diminui com o aumento de t_{CuPc} , especialmente de 5 a 20 nm. Para maiores espessuras de filmes de CuPc, o valor de capacitância varia entre 414 ± 4 pF. Essa diminuição de capacitância é explicada pela formação de um capacitor adicional C_h referente ao filme de CuPc, que é colocado em série com C_r , diminuindo assim o valor de C_m . O circuito equivalente para os *h-Caps* é mostrado na imagem adentro da Figura 27a. A capacitância medida resultante é indicada por C_m . Tal resultante é oriunda da combinação em série de C_h e C_r conectados em paralelo com C_p , representando a capacitância do dispositivo planar metal- Al_2O_3 -metal. Os dados de Φ em função da frequência (Figura 27b)

mostram que todos os dispositivos possuem $\Phi \sim 90^\circ$, indicando, assim, excelentes propriedades capacitivas.

Além das propriedades capacitivas dos dispositivos, foi analisada a dependência da corrente de fuga nos capacitores em função do campo elétrico aplicado (I-E), Figura 28.

Figura 28. Corrente-Campo elétrico para *p-Cap* (curva azul), *r-Cap* (curva verde) e *h-Cap* com diferentes espessuras de CuPc (área hachurada). A curva em vermelho corresponde ao *h-Cap* contendo 40 nm de filme de CuPc. E_R representa os campos elétricos de ruptura dos respectivos dispositivos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para os *p-Caps*, o campo elétrico de ruptura (E_R) foi de $7,0 \pm 0,1$ MV/cm, convergindo com os valores apresentados na literatura (GRONER et al., 2002). Para *r-Caps* e *h-Caps*, o valor de E_R variou entre $1,7 \pm 0,3$ MV/cm a $4,3 \pm 0,6$ MV/cm. As diferenças nos valores obtidos para os capacitores planares (*p-Caps*) e enrolados (*r-Caps* e *h-Caps*) podem ser explicadas pela presença de microfaturas no Al_2O_3 após o processo de *roll-up* dos capacitores (SPAHR et al., 2013a). Observa-se também que

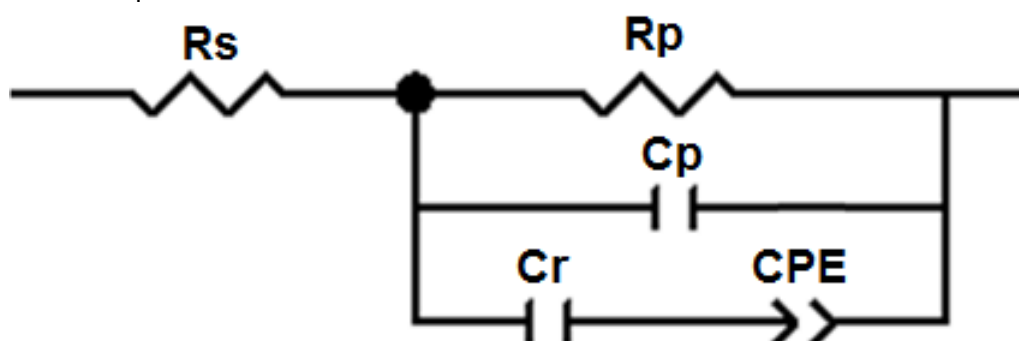
o valor de E_R para os *h-Caps* é maior que os de *r-Caps*. Tal fato pode ser explicado pela ação supressora de corrente de fuga exercida pela camada orgânica.

Para caracterização das propriedades dielétricas dos filmes de CuPc, em específico k_{CuPc} , foram investigadas as respostas dos *h-Caps* em função da espessura do filme orgânico (t_{CuPc}). Utilizando o valor da capacitância em 1 kHz e o circuito elétrico equivalente para os *h-Caps* (adentro Figura 27a), foi calculada a capacitância equivalente entre C_r e C_h fazendo-se uso da combinação em paralelo dos capacitores, equação (XVI).

$$C_{eq} = C_m - C_p \quad (XVI)$$

Para espessuras menores que 20 nm, é possível modelar C_{eq} com dois capacitores ideais em série. Para espessuras maiores, os *h-Caps* foram modelados utilizando o software ZView® a partir do circuito equivalente da Figura 29.

Figura 29. Circuito equivalente usado no software de simulação ZView® para *h-Caps* com espessura de CuPc maiores que 30 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

No circuito elétrico da Figura 29, R_s representa a resistência de contato, R_p é a resistência *h-Cap*, C_p a capacitância na configuração planar, C_r a capacitância dos dispositivos enrolados MIM e *CPE* (do inglês *constant phase element*) a impedância relacionada à camada molecular de CuPc. O *CPE* representa um capacitor não ideal, utilizado para representar a não-homogeneidade da interface CuPc-Metal, cuja a impedância é dada por $Z = 1 / [T \cdot (i \cdot \omega)^n]$. Nesta equação, T é a admitância, $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$, e n é o fator de correção (LIU et al., 2018). Para as simulações, foram utilizados os valores de C_r e C_p obtidos experimentalmente. Os demais parâmetros (R_s , R_p e *CPE*) foram obtidos com as simulações considerando baixos valores de χ -square ($\sim 10^{-3}$), Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros do circuito equivalente obtidos com o software de simulação ZView.

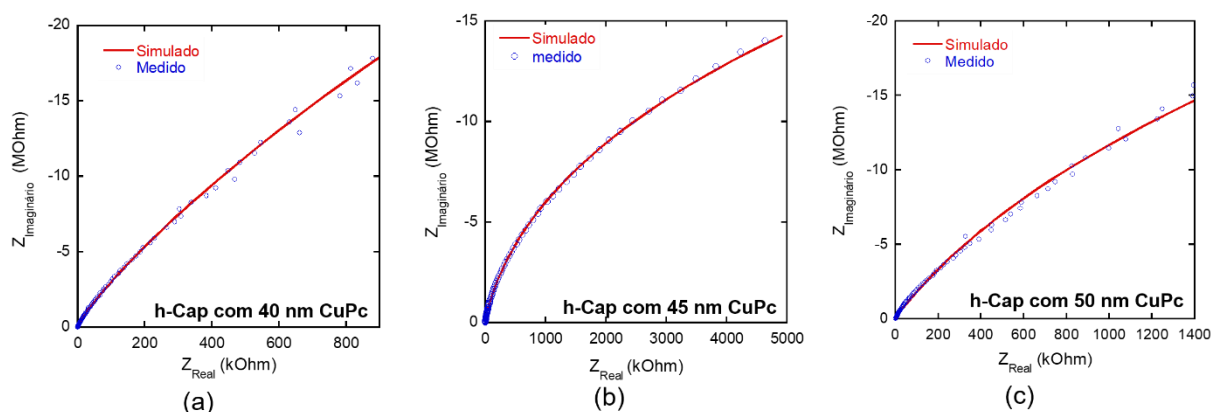
<i>h</i> -Caps	R_s (Ohm)	R_p (Ohm)	C_p (pF)	C_r (pF)	CPE		
					T	<i>n</i>	χ -square
40 nm	730	$1.254 \cdot 10^9$	390	109	4.9×10^{-10}	0.7	0.004
45 nm	690	$5.152 \cdot 10^7$	402	104	5.2×10^{-9}	0.4	0.0007
50 nm	409	$1.984 \cdot 10^8$	392	109	4.1×10^{-9}	0.4	0.001

Fonte: Elaborado pela autora.

Usando a parte imaginária da impedância CPE (Z), foi calculada a capacitância relacionada à camada de CuPc (C_h), equação (XVII), onde X_C é reatância capacitiva e f a frequência.

$$C = \frac{1}{2\pi f X_C} \quad (\text{XVII})$$

Para verificar os resultados das simulações, foram traçadas as parcelas de Nyquist ($Z_{\text{Imaginário}}$ vs. Z_{Real}) para os dados simulados e para os dados obtidos experimentalmente, Figura 30. Observa-se que para todas as espessuras (40 - 50 nm) ambos os resultados estão em acordo.

Figura 30. Nyquist ($Z_{\text{Imaginário}} \times Z_{\text{Real}}$) para *h*-Caps contendo a) 40 nm CuPc, b) 45 nm e c) 50 nm de CuPc.

Fonte: Elaborado pela autora.

Utilizando o modelo elétrico equivalente para as espessuras menores que 20 nm e tendo em mãos os valores de C_{eq} para cada espessura, é calculado o valor da capacitância referente ao capacitor C_h , equação (XVIII). Nesta equação, $k_{Al_2O_3}$ e $t_{Al_2O_3}$ são dados por $6,7 \pm 0,1$ e $10,0 \pm 0,3$ nm, respectivamente. A A_{Cr} utilizada foi de $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$.

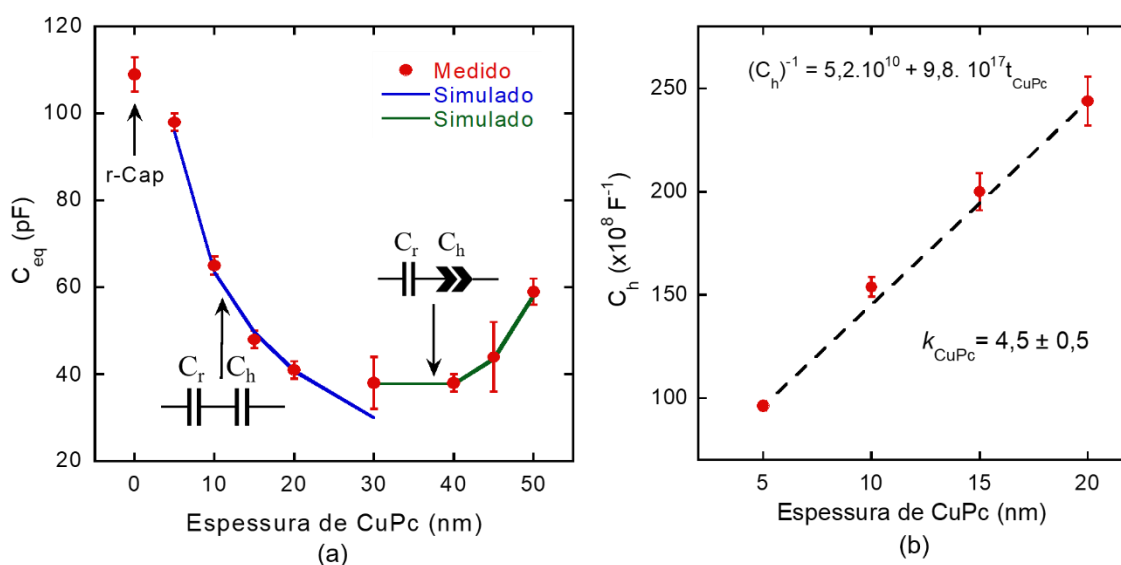
$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{t_{ox}}{k_{ox} \cdot \epsilon_0 \cdot A} + \frac{1}{k_{CuPc} \cdot \epsilon_0 \cdot A} t_{CuPc} \quad (XVIII)$$

O gráfico da Figura 31b apresenta o valor de C_h em função da espessura de CuPc. Utilizando o método dos mínimos quadrados para o ajuste dos dados, foi obtida a equação (XIX).

(XIX)

$$C_h^{-1} = 5,2 \cdot 10^{10} + 9,8 \cdot 10^{17} t_{CuPc}$$

Figura 31. Capacitância em 1 kHz para *h-Caps* com diferentes espessuras de CuPc (entre 5 e 50 nm). Em (a) capacitância equivalente. Para pequenas espessuras de CuPc (de 5 a 20 nm), é observada uma diminuição linear da capacitância e, para maiores valores de espessura, o valor da capacitância muda randomicamente. Em (b) medidas de capacitância C_h em função da espessura de CuPc. Através do *slope* da curva é obtido o valor de k_{CuPc} para espessuras menores que 20 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

Utilizando dos dados de coeficiente angular da reta foi obtido o valor de k_{CuPc} . Para os filmes de CuPc com espessuras entre 5 e 20 nm, o valor foi de $4,5 \pm 0,5$. Considerando que k_{CuPc} depende da orientação molecular, e tendo seu valor entre 10-20 para moléculas perpendiculares e 2 - 3 para moléculas paralelas ao plano, os valores obtidos aqui sugerem que as moléculas se encontram parcialmente orientadas em pé, ou seja, paralela ao campo. A literatura informa, de fato, tal orientação parcial de moléculas de CuPc depositadas em superfícies de óxido amorfo como SiO_2 e Al_2O_3

(PEISERT et al., 2001). A orientação molecular exata, no entanto, é difícil de determinar para camadas ultrafinas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentada uma nova ferramenta para caracterização de camadas moleculares: os capacitores híbridos ultracompactos (*h-Caps*) formados por Metal- Al_2O_3 -CuPc-Metal. Utilizando processos de litografias e deposição de filmes finos foi desenvolvido o método de fabricação afim de obter maior reprodutibilidade dos dispositivos. Se comparados aos *p-Caps*, os *h-Caps* apresentaram seu tamanho reduzido em uma ordem de grandeza e excelentes propriedades capacitivas. Quanto às características elétricas, o aumento da espessura do filme de CuPc provou mudanças significativas nos valores de capacitâncias dos dispositivos. Além disso, a tensão de ruptura dos dispositivos enrolados foi afetada pela incorporação do filme de CuPc, indicando que o mesmo se comporta como supressor de corrente de fuga. O valor de k_{CuPc} foi calculado através da modelagem dos dispositivos em circuitos elétricos equivalentes, que combinam capacitores em série e em paralelo, obtendo o valor de $4,5 \pm 0,5$ para espessuras entre 5 e 20 nm.

Os *h-Caps* mostraram ser a melhor alternativa para caracterização das propriedades dielétricas das camadas moleculares em nanoescala. Tal afirmação se faz possível dado que os métodos apresentados na literatura caracterizam apenas os filmes maiores que $50 \mu\text{m}$ e, além desta limitação, apresentam divergência nos valores de k_{CuPc} . Ademais, os *h-Caps* mostraram potencial para uso em sensores baseados em camadas moleculares ativas.

REFERÊNCIAS

AHMED, B.; XIA, C.; ALSHAREEF, H. N. Electrode surface engineering by atomic layer deposition: A promising pathway toward better energy storage. **Nano Today**, v. 11, n. 2, p. 250–271, 2016.

AHN, S.; KIM, Y.; KANG, S.; IM, K.; LIM, H. Low-Temperature-Atomic-Layer-Deposition of SiO₂ Using Various Organic Precursors. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 1, p. 01B131, jan. 2017.

AMBILY, S.; MENON, C. S. The effect of growth parameters on the electrical, optical and structural properties of copper phthalocyanine thin films. **Thin Solid Films**, v. 347, n. 1, p. 284–288, 1999.

BAE, Y. J.; PHAM, T. K. H.; KIM, T. H. Temperature-assisted morphological transition in CuPc thin films. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 68, n. 10, p. 1206–1210, 2016.

BATTAGLIN, F. A. D.; HOSOKAWA, R. S.; CRUZ, N. C. da; CASELI, L.; RANGEL, E. C.; SILVA, T. F. da; TABACNIKS, M. H. Innovative low temperature plasma approach for deposition of alumina films. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1410–1419, 2014.

BENDOVA, M.; BOF BUFON, C. C.; FOMIN, V. M.; GORANTLA, S.; RÜMMELI, M. H.; SCHMIDT, O. G. Electrical Properties of Hybrid Nanomembrane/Nanoparticle Heterojunctions: The Role of Inhomogeneous Arrays. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 12, p. 6891–6899, 2016.

BERGER, O.; FISCHER, W.-J.; ADOLPHI, B.; TIERBACH, S.; MELEV, V.; SCHREIBER, J. Studies on phase transformations of Cu-phthalocyanine thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 11, n. 4, p. 331–346, 2000.

BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Physical review letters**, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.

BOF BUFON, C. C.; ARIAS ESPINOZA, J. D.; THURMER, D. J.; BAUER, M.; DENEKE, C.; ZSCHIESCHANG, U.; KLAUK, H.; SCHMIDT, O. G. Hybrid organic/inorganic molecular heterojunctions based on strained nanomembranes. **Nano letters**, v. 11, n. 9, p. 3727–3733, 2011.

BOF BUFON, C. C.; COJAL GONZÁLEZ, J. D.; THURMER, D. J.; GRIMM, D.; BAUER, M.; SCHMIDT, O. G. Self-assembled ultra-compact energy storage elements based on hybrid nanomembranes. **Nano letters**, v. 10, n. 7, p. 2506–2510, 2010a.

BOF BUFON, C. C.; COJAL GONZÁLEZ, J. D.; THURMER, D. J.; GRIMM, D.; BAUER, M.; SCHMIDT, O. G. Self-assembled ultra-compact energy storage elements based on hybrid nanomembranes. **Nano letters**, v. 10, n. 7, p. 2506–2510, 2010b.

BOF BUFON, C. C.; COJAL GONZÁLEZ, J. D.; THURMER, D. J.; GRIMM, D.; BAUER, M.; SCHMIDT, O. G. Self-Assembled Ultra-Compact Energy Storage Elements Based on Hybrid Nanomembranes. **Nano Letters**, v. 10, n. 7, p. 2506–2510, 14 jul. 2010c.

BOF BUFON, C. C.; VERVACKE, C.; THURMER, D. J.; FRONK, M.; SALVAN, G.; LINDNER, S.; KNUPFER, M.; ZAHN, D. R.; SCHMIDT, O. G. 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, 2014.

BRUNING, J. H. Optical lithography: 40 years and holding. In: *Advanced Lithography*, **Anais...**International Society for Optics and Photonics, 2007.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais, 7ª edição**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.

CUEVAS, J. C.; SCHEER, E. **Molecular electronics: an introduction to theory and experiment**. [s.l.] World Scientific, 2010.

DE BROGLIE, L. Sur la fréquence propre de l'électron. **Compt. Rend. Acad. Sci**, v. 180, p. 498, 1925.

DE OLIVEIRA, R. F.; MERCES, L.; VELLO, T. P.; BUFON, C. C. B. Water-gated phthalocyanine transistors: Operation and transduction of the peptide–enzyme interaction. **Organic Electronics**, v. 31, p. 217–226, 2016.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [s.l.] EdiPUCRS, 2007.

DENG, J.; JI, H.; YAN, C.; ZHANG, J.; SI, W.; BAUNACK, S.; OSWALD, S.; MEI, Y.; SCHMIDT, O. G. Naturally Rolled-Up C/Si/C Trilayer Nanomembranes as Stable Anodes for Lithium-Ion Batteries with Remarkable Cycling Performance. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 8, p. 2326–2330, 2013.

EVERS, F.; VENKATARAMAN, L. **Preface: Special Topic on Frontiers in Molecular Scale Electronics**. [s.l.] AIP Publishing, 2017.

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

FRANSSILA, S. **Introduction to Microfabrication**. second edition ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2010.

GIESSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of modern physics**, v. 75, n. 3, p. 949, 2003.

GRAPER, E. B. **Handbook of Thin Film Process Technology, Physical Deposition Techniques, Thermal Evaporation, Introduction and general discussion**. [s.l.] IOP Publishing Ltd, 1995.

GRIMM, D.; BOF BUFON, C. C.; DENEKE, C.; ATKINSON, P.; THURMER, D. J.; SCHÄFFEL, F.; GORANTLA, S.; BACHMATIUK, A.; SCHMIDT, O. G. Rolled-up nanomembranes as compact 3D architectures for field effect transistors and fluidic sensing applications. **Nano letters**, v. 13, n. 1, p. 213–218, 2012.

GRONER, M. D.; ELAM, J. W.; FABREGUETTE, F. H.; GEORGE, S. M. Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. **Thin Solid Films**, v. 413, n. 1, p. 186–197, 2002.

GRONER, M. D.; FABREGUETTE, F. H.; ELAM, J. W.; GEORGE, S. M. Low-temperature Al₂O₃ atomic layer deposition. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 4, p. 639–645, 2004.

GRZĄDZIEL, L.; KRZYWIECKI, M.; GENCHEV, G.; ERBE, A. Effect of order and disorder on degradation processes of copper phthalocyanine nanolayers. **Synthetic Metals**, v. 223, p. 199–204, 2017.

GUO, Q.; WANG, G.; CHEN, D.; LI, G.; HUANG, G.; ZHANG, M.; WANG, X.; MEI, Y.; DI, Z. Exceptional transport property in a rolled-up germanium tube. **Applied Physics Letters**, v. 110, n. 11, p. 112104, 2017.

HAICK, H.; CAHEN, D. Making contact: Connecting molecules electrically to the macroscopic world. **Progress in Surface Science**, v. 83, n. 4, p. 217–261, 2008a.

HAICK, H.; CAHEN, D. Contacting organic molecules by soft methods: towards molecule-based electronic devices. **Accounts of chemical research**, v. 41, n. 3, p. 359–366, 2008b.

HAMAM, K. J.; AL-AMAR, M. M.; MEZEI, G.; GUDA, R.; BURNS, C. A. Dielectric response of branched copper phthalocyanine. **Materials Research Express**, v. 4, n. 9, p. 095101, 2017.

HARUTA, H. **The impedance measurement handbook: a guide to measurement technology and techniques**. [s.l.] Agilent Technologies, 2000.

Historical Perspective A2 - Ohring, Milton. In: **Materials Science of Thin Films (Second Edition)**. San Diego: Academic Press, 2002. p. xix–xxi.

HOFFMANN, R. **Análise de regressão: uma introdução à econometria**. [s.l.] O autor, 2016.

HONG-LIANG, L.; YAN-BO, L.; MIN, X.; SHI-JIN, D.; LIANG, S.; WEI, Z.; LI-KANG, W. Characterization of Al₂O₃ thin films on GaAs substrate grown by atomic layer deposition. **Chinese Physics Letters**, v. 23, n. 7, p. 1929, 2006.

HU, H.; ZHU, C.; YU, X.; CHIN, A.; LI, M.-F.; JIN CHO, B.; KWONG, D.-L.; FOO, P. D.; YU, M. B.; LIU, X.; OTHERS. MIM capacitors using atomic-layer-deposited high- κ /(HfO₂)_{1-x}/(Al₂O₃)_x/dielectrics. **Electron Device Letters, IEEE**, v. 24, n. 2, p. 60–62, 2003.

HUANG, G.; MEI, Y. Assembly and Self-Assembly of Nanomembrane Materials—From 2D to 3D. **Small**, p. 1703665, 2018.

HUANG, W.; LI, M.; GONG, S.; LI, X. Self-rolled-up tube transformers: Extreme miniaturization and performance enhancement. In: Device Research Conference (DRC), 2015 73rd Annual, **Anais...IEEE**, 2015.

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

JEONG, H.; KIM, D.; XIANG, D.; LEE, T. High-Yield Functional Molecular Electronic Devices. **ACS nano**, v. 7, p. 6511–6548, 2017.

JUNGYOON, E.; KIM, S.; LIM, E.; LEE, K.; CHA, D.; FRIEDMAN, B. Effects of substrate temperature on copper (II) phthalocyanine thin films. **Applied Surface Science**, v. 205, n. 1, p. 274–279, 2003.

KARNAUSHENKO, D. D.; KARNAUSHENKO, D.; MAKAROV, D.; SCHMIDT, O. G. Compact helical antenna for smart implant applications. **NPG Asia Materials**, v. 7, n. 6, p. e188, 2015.

KERN, W. **Thin film processes II**. [s.l.] Academic press, 2012. v. 2

KESTENBACH, H.-J.; BOTTA FILHO, W. J. Microscopia eletrônica: transmissão e varredura. **São Paulo: ABM**, 1994.

LESKELÄ, M.; RITALA, M. Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 45, p. 5548–5554, 2003.

LI, W.; TORRES, D.; DÍAZ, R.; WANG, Z.; WU, C.; WANG, C.; WANG, Z. L.; SEPÚLVEDA, N. Nanogenerator-based dual-functional and self-powered thin patch loudspeaker or microphone for flexible electronics. **Nature Communications**, v. 8, 2017.

LIU, W.; ZHOU, W.; LIU, S.; ZHANG, C.; HUANG, S.; LI, Y.; SAN HUI, K. Electrical impedance performance of metal dry bioelectrode with different surface coatings. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 269, p. 515–523, 2018.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. **Annals of biomedical engineering**, v. 20, n. 3, p. 289–305, 1992.

MACK, C. **Fundamental principles of optical lithography: the science of microfabrication**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. **Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.**

MCCORMICK, J. A.; RICE, K. P.; PAUL, D. F.; WEIMER, A. W.; GEORGE, S. M. Analysis of Al₂O₃ atomic layer deposition on ZrO₂ nanoparticles in a rotary reactor. **Chemical Vapor Deposition**, v. 13, n. 9, p. 491–498, 2007.

MEDINA-SÁNCHEZ, M.; IBARLUCEA, B.; PÉREZ, N.; KARNAUSHENKO, D. D.; WEIZ, S. M.; BARABAN, L.; CUNIBERTI, G.; SCHMIDT, O. G. High-Performance Three-Dimensional Tubular Nanomembrane Sensor for DNA Detection. **Nano letters**, v. 16, n. 7, p. 4288–4296, 2016.

MERCES, L.; DE OLIVEIRA, R. F.; DE CAMARGO, D. H. S.; BUFON, C. C. B. Long-Range Coherent Tunneling in Physisorbed Molecular Ensembles. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2017.

MILLER II, N. A. **Role of oxygen and water absorption on charge transport in copper phthalocyanine thin films**. 2016. California State University, Long Beach, 2016.

MOREAU, W. M. **Semiconductor lithography: principles, practices, and materials**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2012.

MÜLLER, C.; BOF BUFON, C. C.; NAVARRO FUENTES, M. E.; MAKAROV, D.; MOSCA, D. H.; SCHMIDT, O. G. Towards compact three-dimensional magnetoelectronics—Magnetoresistance in rolled-up Co/Cu nanomembranes. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 2, p. 022409, 2012.

NORDHEIM, L. Electron emission in intense electric fields. In: Proc. R. Soc. Lond. A, **Anais...**The Royal Society, 1928.

PEISERT, H.; SCHWIEGER, T.; AUERHAMMER, J. M.; KNUPFER, M.; GOLDEN, M. S.; FINK, J.; BRESSLER, P. R.; MAST, M. Order on disorder: Copper phthalocyanine thin films on technical substrates. **Journal of applied physics**, v. 90, n. 1, p. 466–469, 2001.

PETTY, M. C.; NAGASE, T.; SUZUKI, H.; NAITO, H. Molecular Electronics. In: KASAP, S.; CAPPER, P. (Ed.). **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**. [s.l.] Springer International Publishing, 2017. p. 1257–1279.

PRINZ, V. Y.; SELEZNEV, V. A.; GUTAKOVSKY, A. K.; CHEHOVSKIY, A. V.; PREOBRAZHENSII, V. V.; PUTYATO, M. A.; GAVRILOVA, T. A. Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 6, n. 1, p. 828–831, 2000.

QIAN, C.; SUN, J.; KONG, L.-A.; GOU, G.; ZHU, M.; YUAN, Y.; HUANG, H.; GAO, Y.; YANG, J. High-Performance Organic Heterojunction Phototransistors Based on Highly Ordered Copper Phthalocyanine/para-Sexiphenyl Thin Films. **Advanced Functional Materials**, 2016.

RATNER, M. A brief history of molecular electronics. **Nature nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 378–381, 2013.

RIHA, S. C.; KOEGEL, A. A.; EMERY, J. D.; PELLIN, M. J.; MARTINSON, A. B. Low-Temperature Atomic Layer Deposition of CuSbS₂ for Thin-Film Photovoltaics. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 5, p. 4667–4673, 2017.

ROGERS, J. A.; LAGALLY, M. G.; NUZZO, R. G. Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes. **Nature**, v. 477, n. 7362, p. 45–53, 2011.

SALEH, A. M.; HRAIBAT, S. M.; KITANEH, R. M.; ABU-SAMREH, M. M.; MUSAMEH, S. M. Dielectric response and electric properties of organic semiconducting phthalocyanine thin films. **Journal of semiconductors**, v. 33, n. 8, p. 082002, 2012.

SANTHIAGO, M.; STRAUSS, M.; PEREIRA, M. P.; CHAGAS, A. S.; BUFON, C. C. Direct Drawing Method of Graphite onto Paper for High-Performance Flexible Electrochemical Sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 13, p. 11959–11966, 2017.

SCHMIDT, O.; EBERL, K. Nanotechnology - Thin Solid Films Roll up into Nanotubes. **Nature**, v. 410, n. 6825, p. 168–168, 2001.

SHARMA, R.; BUFON, C. C. B.; GRIMM, D.; SOMMER, R.; WOLLATZ, A.; SCHADEWALD, J.; THURMER, D. J.; SILES, P. F.; BAUER, M.; SCHMIDT, O. G. Large-Area Rolled-Up Nanomembrane Capacitor Arrays for Electrostatic Energy Storage. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 9, p. 1301631, 2014.

SHI, N.; RAMPRASAD, R. Dielectric properties of Cu-phthalocyanine systems from first principles. **Applied physics letters**, v. 89, n. 10, p. 102904, 2006.

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

SINHA, S.; WANG, C. H.; MUKHERJEE, M. Influence of Dielectric Substrate Modification and Deposition Temperature on Structure and Morphology of CuPc Thin Films: X-ray Reflectivity and Angle Dependent NEXAFS Study. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, 2017.

SPAHR, H.; BÜLOW, T.; NOWAK, C.; HIRSCHBERG, F.; REINKER, J.; HAMWI, S.; JOHANNES, H.-H.; KOWALSKY, W. Impact of morphological defects on the electrical breakdown of ultra thin atomic layer deposition processed Al₂O₃ layers. **Thin Solid Films**, v. 534, p. 172–176, 2013a.

SPAHR, H.; MONTZKA, S.; REINKER, J.; HIRSCHBERG, F.; KOWALSKY, W.; JOHANNES, H.-H. Conduction mechanisms in thin atomic layer deposited Al₂O₃ layers. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 18, p. 183714, 2013b.

SPECHT, M.; STÄDELE, M.; JAKSCHIK, S.; SCHRÖDER, U. Transport mechanisms in atomic-layer-deposited Al₂O₃ dielectrics. **Applied physics letters**, v. 84, n. 16, p. 3076–3078, 2004.

SUNTOLA, T. Atomic layer epitaxy. **Materials Science Reports**, v. 4, n. 5, p. 261–312, 1989.

VERVACKE, C.; BUFON, C. C. B.; THURMER, D. J.; SCHMIDT, O. G. Three-dimensional chemical sensors based on rolled-up hybrid nanomembranes. **RSC Advances**, v. 4, n. 19, p. 9723–9729, 2014.

XIANG, D.; WANG, X.; JIA, C.; LEE, T.; GUO, X.; OTHERS. Molecular-scale electronics: from concept to function. **Chem. Rev**, v. 116, n. 7, p. 4318–4440, 2016.

YU, X.; ARBABI, E.; GODDARD, L. L.; LI, X.; CHEN, X. Monolithically integrated self-rolled-up microtube-based vertical coupler for three-dimensional photonic integration. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 3, p. 031102, 2015.