

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LAURA MARTINS CARREIRA

Microfabricação de Dispositivos Orgânicos e Moleculares:
Estudo da Dopagem por Spin em Trilhas Metálicas

Lorena

2021

LAURA MARTINS CARREIRA

Microfabricação de Dispositivos Orgânicos e Moleculares:

Estudo da Dopagem por Spin em Trilhas Metálicas

Trabalho de Graduação apresentado à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito parcial para conclusão da Graduação do curso de Engenharia Física.

Orientador: Dr. Rafael Furlan de Oliveira

Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)

Lorena

Dez/2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Carreira, Laura Martins

Microfabricação de dispositivos orgânicos e
moleculares: estudo da dopagem por spin em trilhas
metálicas / Laura Martins Carreira; orientador
Rafael Furlan de Oliveira. - Lorena, 2021.
61 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Física - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2021

1. Microfabricação. 2. Eletrônica orgânica. 3.
Dopagem por spin. 4. Efeito kondo. I. Título. II. de
Oliveira, Rafael Furlan, orient.

*“Sem o amor à pesquisa, meramente
conhecimento e inteligência não fazem um
cientista” – Irène Joliot-Curie*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Rafael Furlan de Oliveira, por me guiar nessa jornada, pelo enorme apoio, por todo o conhecimento compartilhado e por contribuir tanto para meu crescimento profissional.

Ao Dr. Anderson Kenji Okazaki, por todo o suporte dado a mim nesse último ano, por me ensinar tanto sobre caracterização elétrica, por ter a ideia inicial deste projeto e por sua amizade.

Ao Dr. Leandro das Mercês Silva, pela experiência compartilhada ao longo deste ano, pelos momentos de brainstorming que agregaram tanto ao trabalho e por todo o apoio.

Ao MSc. Davi Henrique Starnini de Camargo e ao Leirson Daniel Palermo, pelo conhecimento compartilhado e pelo suporte oferecido durante a fabricação e caracterização das amostras.

Ao LNNano e ao CNPEM pela oportunidade de estágio e pela infraestrutura cedida.

À toda minha família e especialmente à minha mãe, por ter lutado a todo momento para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus amigos e colegas que me acompanharam durante a jornada da graduação, por terem me incentivado e acreditado no meu potencial nos momentos que eu mesma não acreditava.

À todos os amigos e colegas de trabalho que conheci durante o estágio no LNNano, por todo o suporte oferecido e por tornarem meus dias mais alegres.

Ao Rodrigo Godoy de Souza, por ser meu cais e meu norte na calmaria e na tempestade.

RESUMO

CARREIRA, L. M. Microfabricação de Dispositivos Orgânicos e Moleculares: Estudo da Dopagem por Spin em Trilhas Metálicas.

Semicondutores orgânicos vêm sendo largamente explorados nas duas últimas décadas em (opto)eletrônica e spintrônica por combinar características interessantes como processabilidade a baixas temperaturas, versatilidade de síntese, e propriedades elétricas destacadas. Neste cenário, as metalofthalocianinas são interessantes por apresentarem propriedades elétricas e magnéticas ajustáveis a partir da modificação do íon metálico em sua estrutura ou via a adição de grupos laterais funcionais. Neste trabalho, utilizamos ftalocianinas metálicas, *viz.* ftalocianina de cobre (CuPc) e seu derivado fluorado (F₁₆CuPc), como dopantes por spin de trilhas condutoras de Au, visando o desenvolvimento de novos dispositivos spintrônicos orgânicos. Para isso, as trilhas metálicas foram construídas através de métodos de microfabricação utilizando fotolitografia e métodos de deposição de filmes finos para a formação de estruturas Au/ftalocianina/Au com espessura 10/4/10 nm. O processo de fabricação se mostrou bem-sucedido e possibilitou a caracterização elétrica das amostras em função da temperatura (1,8 a 300 K) e do campo magnético (-3 a 3 T). Os resultados revelaram o surgimento do efeito Kondo nestas amostras, causado pela interação de troca entre os momentos angulares de spin das moléculas dopantes e os portadores de carga nas trilhas de Au, com $T_{min} \sim 6,7$ K para ambos os tipos de dopantes (CuPc e F₁₆CuPc). Medidas de efeito Hall revelaram que a condução se dá por elétrons através dos filmes de Au. Observamos ainda que a concentração de portadores em função da temperatura nas amostras depende do tipo de dopante utilizado (CuPc e F₁₆CuPc) devido a processos de transferência de carga entre o dopante e as trilhas de Au. O entendimento e o alto controle destes processos de dopagem são aspectos fundamentais para o desenvolvimento de novos dispositivos spintrônicos híbridos.

Palavras-Chave: Microfabricação; Eletrônica Orgânica; Dopagem por spin; Efeito Kondo;

ABSTRACT

CARREIRA, L. M. Microfabrication of Organic and Molecular Devices: a study of Spin Doping in Metallic Trails.

Organic semiconductors have been largely researched in the last two decades in (opto)electronic and spintronic devices for combining characteristics as low temperature processability synthesis versatility and proeminent electric properties. In this scenario, metallophthalocyanines are appealing for their tunable electric and magnetic properties with the modification of their metallic ion core or through addition of functional lateral groups in the structure. In this work we use metallic phthalocyanines, *viz.* cooper phthalocyanine (CuPc) and its fluorinated derivative (F₁₆CuPc), as spin dopants in Au conducting trails, aiming the development of new organic spintronic devices. For that, the metallic trails were made through microfabrication methods, using photolithography and thin film deposition methods to arrange Au/phthalocyanine/Au structures with 10/4/10 nm thickness. The fabrication process was successful and allowed the samples' electrical characterizations with temperature (1.8 a 300 K) and magnetic field (-3 a 3 T). The results show that Kondo effect arises in the samples, originated by exchange interaction between the spin angular momentum of dopant molecules and the charge carriers in Au films, obtaining $T_{min} \sim 6.7$ K for both dopants (CuPc e F₁₆CuPc). Hall Effect measurements revealed that the transport carriers are electrons through the Au films in all samples. We also observed that the samples' carrier concentration with function of temperature depends on the dopant (CuPc e F₁₆CuPc) due to charge transfer processes between the dopant and the Au film. The understanding and high control of the doping processes are fundamental aspects for developing new hybrid spintronic devices.

Keywords: Microfabrication; Organic Electronics; Spin doping; Kondo effect;

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1– Ilustração de uma cadeia polimérica de poliacetileno, a qual representa de forma simples o conceito de ligações conjugadas..... | 15 |
| Figura 2.2 – Energia do <i>gap</i> entre as bandas HOMO e LUMO para semicondutores orgânicos, em que a) ilustra a formação das bandas através da sobreposição de onda entre os orbitais π e entre os orbitais π^* e b) mostra a dependência entre o número de anéis benzênicos em uma molécula ou cadeia polimérica e a energia de <i>gap</i> do material..... | 17 |
| Figura 2.3 – Representação esquemática das estruturas químicas a) H_2Pc , em que a molécula de isoindol está destacada em azul e b) MPc , em que M representa um metal de transição..... | 18 |
| Figura 2.4 – Diagrama esquemático de um processo de fotolitografia e os diferentes métodos existentes para a limpeza do substrato, deposição do fotorresiste, tratamento térmicos, e exposição..... | 22 |
| Figura 2.5 – Ilustração esquemática de um sistema básico de fotolitografia utilizando máscaras físicas..... | 23 |
| Figura 2.6 – Representação esquemática de um sistema SLM e seu controle de microespelhos para a para a projeção da imagem sobre a amostra..... | 24 |
| Figura 2.7 – Representação esquemática dos padrões de litografia para fotorresistes positivos e negativos a partir da exposição de uma mesma máscara..... | 25 |
| Figura 2.8 – Ilustração dos perfis do fotorresiste após a revelação, sendo a) tipos de perfil que podem ser obtidos e b) a influência da polaridade do fotorresiste na obtenção desses perfis..... | 26 |
| Figura 2.9 – Representação esquemática de uma evaporadora de filmes finos por filamento resistivo..... | 27 |
| Figura 2.10 – Representação esquemática do processo de evaporação térmica por feixe de elétrons..... | 28 |
| Figura 2.11 – Gráfico ilustrativo de resistividade em função da temperatura. A curva em vermelho apresenta um aumento da resistividade abaixo de 10 K, comportamento que sinaliza a presença do efeito Kondo e, em comparação, a curva em azul representa um material cuja resistividade satura e se torna constante abaixo de 10 K, comportamento típico de metais..... | 30 |
| Figura 2.12 – Representação esquemática do efeito Hall, na qual a amostra possui espessura t e largura w . Em verde está representado o circuito para passagem de corrente e em vermelho são mostrados os terminais onde a tensão Hall (V_H) é medida..... | 31 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.13 – Representação ilustrativa de uma barra Hall e suas dimensões..... | 32 |
| Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de fabricação das amostras..... | 33 |
| Figura 3.2 – Dimensões da amostra, em que a) ilustra a visão superior, contendo quatro barras Hall por <i>chip</i> em que as regiões em marrom representam as fitas e os quadrados amarelos representam os terminais de contato e b) .ilustra a seção transversal das fitas dopadas, onde as barras em azul representam a organização molecular dos filmes de ftalocianina e as regiões em amarelo representam os filmes de ouro e sua interface com as Pcs após a deposição..... | 35 |
| Figura 3.3 –Configuração dos contatos elétricos na amostra, sendo a) arranjo para medidas de 4 pontas e b) arranjo para medidas de efeito Hall..... | 38 |
| Figura 3.4 – Equipamento para microsoldagem de fios metálicos por ultrassom, sendo a) foto do equipamento semi-automático de soldagem HB-10 e b) uma representação esquemática do processo de soldagem no modo <i>wedge</i> | 39 |
| Figura 3.5 – Sistema de medidas elétricas a) PPMS DynaCool, que possui sistema de controle acoplado à câmara criogênica juntamente com b) o porta-amostras, em que uma das amostras deste trabalho está soldada aos quatro terminais do Canal 2 (CH2)..... | 40 |
| Figura 4.1 – Imagens em microscopia óptica das amostras durante o processo de fabricação, após as etapas de a) fotolitografia das barras Hall e b) deposição e <i>lift-off</i> do filme Au/ftalocianina/Au..... | 41 |
| Figura 4.2 – Gráfico de tensão Hall (V_H) normalizada em função do campo magnético (B) para as amostras de Au sem dopagem, Au/CuPc/Au, e Au/F ₁₆ CuPc/Au, a 4,2 K. O gráfico em destaque no interior da figura ilustra os valores de coeficiente Hall (R_H) medidos a 4,2 K, 150 K e 300 K para cada amostra..... | 43 |
| Figura 4.3 – Gráficos de a) concentração de portadores (n) e b) mobilidade Hall (μ_H) em função da temperatura para trilhas de Au com e sem dopagem por CuPc e F ₁₆ CuPc..... | 44 |
| Figura 4.4 – Diagramas de banda de junções metal-semicondutor para as junções a) Au/CuPc e b) Au/F ₁₆ CuPc..... | 46 |
| Figura 4.5 – Curvas de resistividade normalizada (ρ_{norm}) em função da temperatura para trilhas de Au e amostras contendo Au intercalado com ftalocianinas indica o surgimento do efeito Kondo devido à presença de impurezas magnéticas..... | 48 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|----------------------|---|
| AC | Corrente Alternada |
| CNPEM | Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais |
| CoPc | Ftalocianina de Cobalto |
| CuPc | Ftalocianina de Cobre |
| DI | Deionizado |
| DFT | <i>Density Functional Theory</i> |
| ETO | <i>Electrical Transport Option</i> |
| F ₁₆ CuPc | Ftalocianina de Cobre Decahexafluorada |
| GMR | Magnetorresistência Gigante |
| H ₂ Pc | Ftalocianina não-metálica |
| HMDS | <i>Hexamethyldisilazane</i> |
| HOMO | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> |
| LCD | <i>Liquid Crystal Display</i> |
| LNNano | Laboratório Nacional de Nanotecnologia |
| LUMO | <i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i> |
| MPc | Metaloftalocianina |
| NiPc | Ftalocianina de Níquel |
| OLED | <i>Organic Light Emitting Diode</i> |
| PA | Pureza Analítica |
| Pc | Ftalocianina |
| PPMS | <i>Physical Property Measurement System</i> |
| SLM | <i>Space Light Modulator</i> |
| TMAH | Hidróxido de Tetrametilamônio |
| UV | Ultravioleta |
| VLSI | <i>Very Large Scale Integration</i> |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 1.1. OBJETIVOS..... | 14 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA..... | 15 |
| 2.1. ELETRÔNICA ORGÂNICA E MOLECULAR..... | 15 |
| 2.1.1. Ftalocianinas..... | 18 |
| 2.2. MICROFABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS..... | 20 |
| 2.2.1. Fotolitografia..... | 21 |
| 2.2.2. Deposição de filmes finos por evaporação..... | 26 |
| 2.3. MEDIDAS ELÉTRICAS..... | 29 |
| 2.3.1. Efeito Kondo..... | 29 |
| 2.3.2. Efeito Hall..... | 31 |
| 3. METODOLOGIA..... | 33 |
| 3.1. FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 33 |
| 3.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA..... | 37 |
| 3.2.1 Preparação de contatos elétricos..... | 38 |
| 3.2.2 <i>Physical Property Measurement System (PPMS)</i> | 39 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 41 |
| 4.1. FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 41 |
| 4.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA..... | 42 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 51 |
| 5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 51 |
| REFERÊNCIAS..... | 53 |

1 INTRODUÇÃO

Em 1959, Richard Feynman em sua famosa palestra intitulada como “*There’s plenty of room at the bottom*” abordou de forma pioneira a construção de estruturas utilizando-se a manipulação de materiais em escala atômica, antes mesmo do termo ‘nanotecnologia’ ser empregado pela primeira vez (FEYNMAN, 1959; SANDHU, 2006). Materiais na nanoescala sempre existiram na natureza, como nanopartículas em vitrais de igrejas na idade média que davam diferentes colorações a estes (PRADEEP, 2007). Atualmente, a nanotecnologia é conhecida como a ciência ou atividade que envolve o estudo e manipulação controlada da matéria em escalas menores que 100 nm (HULLA; SAHU; HAYES, 2015).

Muitos dos avanços em tecnologia que temos experimentado no nosso dia a dia advém da manipulação controlada da matéria em escalas de tamanho cada vez menores. Métodos de nano e microfabricação, por exemplo, permitiram a construção de dispositivos cada vez menores e mais sofisticados, permitindo a construção de milhões de transistores em um único chip para aumento da sua capacidade de processamento, que é a base da eletrônica moderna presente em nossas vidas (CAMPBELL, 2008). Além disso, muitos avanços tecnológicos foram possíveis a partir da combinação de materiais de diversas classes e estruturas, como metais magnéticos, isolantes, dielétricos e semicondutores, levando à descoberta de novos fenômenos, como a Magnetorresistência Gigante (GMR), ou dispositivos com várias funcionalidades, como transistores com capacidade de sensoreamento (FRANSSILA, 2010; FERT, 2012; NAWAZ *et al.*, 2020).

Dentre as classes de materiais promissoras no cenário de dispositivos eletrônicos, os semicondutores orgânicos vêm ganhando cada vez mais destaque nas últimas duas décadas e representam uma mudança radical na tecnologia moderna (YOO; TARVER; LOO, 2010). A combinação de materiais orgânicos e inorgânicos em uma mesma estrutura habilita a criação de dispositivos inovadores que se utilizam das propriedades combinadas dos materiais, como diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), células fotovoltaicas, capacitores moleculares, entre outros (SILVA; MERCES; BUFON, 2020; KÖHLER; BÄSSLER, 2015). Em específico, as ftalocianinas são uma das classes de semicondutores moleculares muito utilizadas por conta da facilidade de síntese, produção de filmes ultra-finos de alta qualidade, e versatilidade de propriedades elétricas e magnéticas trazidas pela mudança de seu núcleo metálico, sendo uma delas seu momento angular de spin (LA TORRE; NICOLAU; TORRES, 2001; ZHOU *et al.*, 2021).

Na literatura, Atxabal et al. (2016) reportaram que algumas metaloftalocianinas (MPcs) são capazes de ser utilizadas como dopantes magnéticos por conta de seu spin com altas concentrações dentro do material hospedeiro em estruturas do tipo Au/ftalocianina/Au, sem que fosse necessário se preocupar com segregação do dopante ou formação de aglomerados, o que é um grande problema para dopantes magnéticos inorgânicos (GANG *et al.*, 2012;). Além disso, seu trabalho demonstrou a influência da variação do átomo central das metaloftalocianinas na modificação das propriedades do Au, investigando MPcs em que $M = \text{Cu}, \text{Co} \text{ e } \text{Ni}$ (ATXABAL *et al.*, 2016). A dopagem magnética em materiais hospedeiros como o Au pode induzir a mudança drástica de algumas de suas propriedades, como a resistividade elétrica, com o surgimento do efeito Kondo, e a susceptibilidade magnética do metal (GANG *et al.*, 2012). Tal possibilidade de modificação das propriedades magnéticas do Au com uma técnica simples e reprodutível motivou a investigação da influência das ligações atômicas existentes na periferia da molécula de Pc, através da substituição dos 16 átomos periféricos de H por átomos de F. Utilizando-se as moléculas ftalocianina de cobre (CuPc) e ftalocianina de cobre fluorada (F_{16}CuPc), este trabalho propõe-se a investigar as modificações de propriedades elétricas e magnéticas geradas pela utilização dessas moléculas como dopantes por spin, a fim de serem candidatas para utilização em novas tecnologias, como em válvulas de spin. Neste trabalho, buscamos entender os processos de dopagem por spin de trilhas de Au utilizando ftalocianinas metálicas, de modo a fomentar novos dispositivos orgânicos.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho possui três objetivos principais. São eles: i) o desenvolvimento de uma plataforma para a caracterização elétrica de materiais na nanoescala, utilizando-se para esse fim técnicas de microfabricação de dispositivos como fotolitografia e deposição de filmes finos; ii) a investigação do comportamento elétrico de trilhas de Au modificados com os semicondutores orgânicos, a dizer, ftalocianina de cobre (CuPc) e ftalocianina de cobre fluorada (F_{16}CuPc); e, por fim, iii) a análise da relação entre os efeitos da dopagem magnética em filmes de Au com o tipo de dopante molecular utilizado, considerando sua estrutura química e suas propriedades eletrônicas.

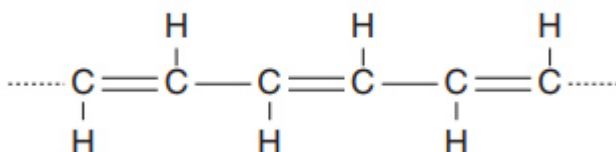
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ELETRÔNICA ORGÂNICA E MOLECULAR

A eletrônica orgânica vem ocupando cada vez mais espaço no nosso cotidiano, por exemplo, através de tecnologias como OLEDs, utilizados em monitores, televisores, e telefone celulares. Esse campo de pesquisa se tornou interessante por combinar propriedades semicondutoras com características típicas de materiais orgânicos, como flexibilidade, baixa densidade, processabilidade em solução e/ou a baixas temperaturas, e facilidade de modificação da estrutura através de síntese química (STALLINGA, 2009; KÖHLER; BÄSSLER, 2015). Assim, um grande número de moléculas e polímeros semicondutores orgânicos podem possibilitar o desenvolvimento de novas tecnologias e dispositivos para diversas aplicações na área de optoeletrônica.

As propriedades eletrônicas dos semicondutores orgânicos estão associadas aos níveis de energia provenientes dos elétrons nas ligações π -conjugadas entre os átomos de carbono com hibridização sp^2 que formam a molécula ou polímero (KÖHLER; BÄSSLER, 2015). Ligações conjugadas consistem em uma cadeia de átomos de carbono que possuem ligações simples e duplas alternadas, como ilustrado na Figura 2.1 pelo poliacetileno (STALLINGA, 2009).

Figura 2.1– Ilustração de uma cadeia polimérica de poliacetileno, a qual representa de forma simples o conceito de ligações conjugadas.



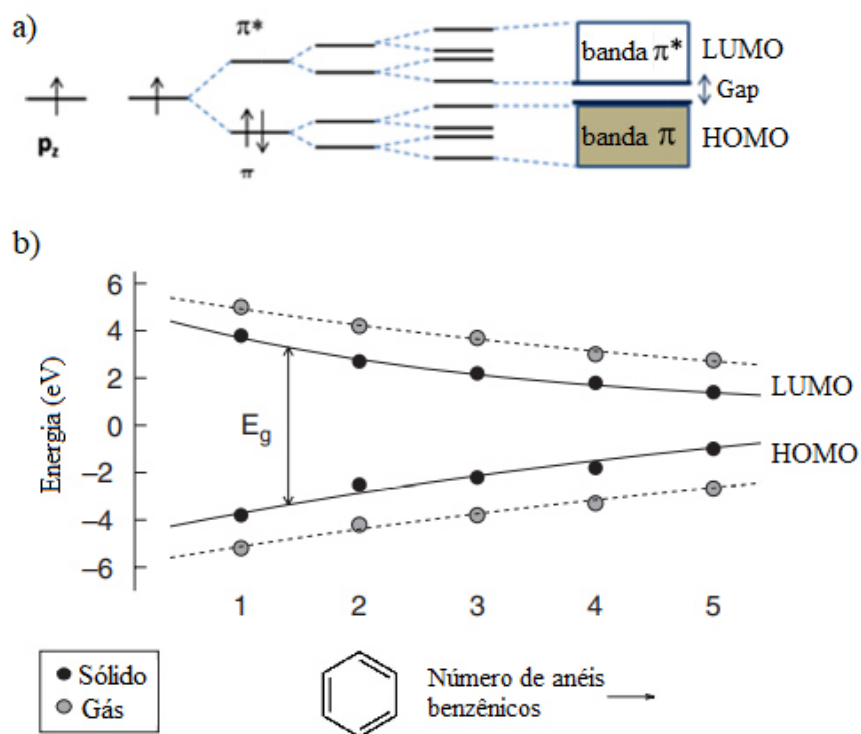
Fonte: adaptado de STALLINGA (2009).

Nesta configuração, os átomos de carbono possuem hibridização sp^2 , em que três orbitais formam ligações σ e o orbital p_z realiza a ligação π , resultando na alternância das ligações conjugadas ao longo da cadeia do polímero (STALLINGA, 2009). A natureza semicondutora emerge através das forças de Coulomb e interações de troca que ocorrem entre as cargas, as quais resultam no aparecimento de bandas de energia condizentes com as de um semicondutor, em decorrência da diferença entre os níveis de energia dos orbitais π ligantes e antiligantes da molécula ou polímero (KÖHLER; BÄSSLER, 2015;

STALLINGA, 2009). Isso ocorre por conta do número elevado de ligações π ao longo da estrutura química do semicondutor, em que as funções de onda dos orbitais moleculares e atômicos se sobrepõem, causando uma deslocalização dos elétrons. Desta forma, os níveis de energia dos orbitais moleculares passam de uma distribuição discreta para um nível quase-contínuo de energia, formando bandas análogas às bandas de condução e valência em semicondutores inorgânicos (STALLINGA, 2009; BOUDRIOUA; CHAKAROUN; FISCHER, 2017). A Figura 2.2a ilustra o desdobramento dos níveis energéticos e formação de bandas em moléculas e polímeros em função do aumento da quantidade de orbitais π -conjugados, e a separação do *gap* resultante da diferença de energia entre os orbitais ligantes e não-ligantes. As bandas são chamadas alternativamente como ‘mais alto orbital molecular ocupado’ (HOMO, *highest occupied molecular orbital*), sendo este equivalente à banda de valência em um semicondutor inorgânico, e o ‘mais baixo orbital molecular desocupado’ (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*), que é equivalente a banda de condução nestes materiais (STALLINGA, 2009).

A Figura 2.2b ilustra a relação entre o número de anéis benzênicos em uma molécula e a energia de *gap* formada entre as bandas, mostrando que a quantidade de ligações π presentes no composto e a energia de *gap* do semicondutor orgânico são parâmetros relacionados de forma inversamente proporcional. Isso ocorre pois o aumento do número de ligações π -conjugadas ocasiona um aumento na largura das bandas, aproximando-as, o que causa a diminuição do *gap* de energia entre elas (BOUDRIOUA; CHAKAROUN; FISCHER, 2017).

Figura 2.2 – Energia do *gap* entre as bandas HOMO e LUMO para semicondutores orgânicos, em que a) ilustra a formação das bandas através da sobreposição de onda entre os orbitais π e os orbitais π^* e b) mostra a dependência entre o número de anéis benzênicos em uma molécula ou cadeia polimérica e a energia de *gap* do material.



Fonte: adaptado de BOUDRIOUA; CHAKAROUN; FISCHER (2017); adaptado de STALLINGA (2009).

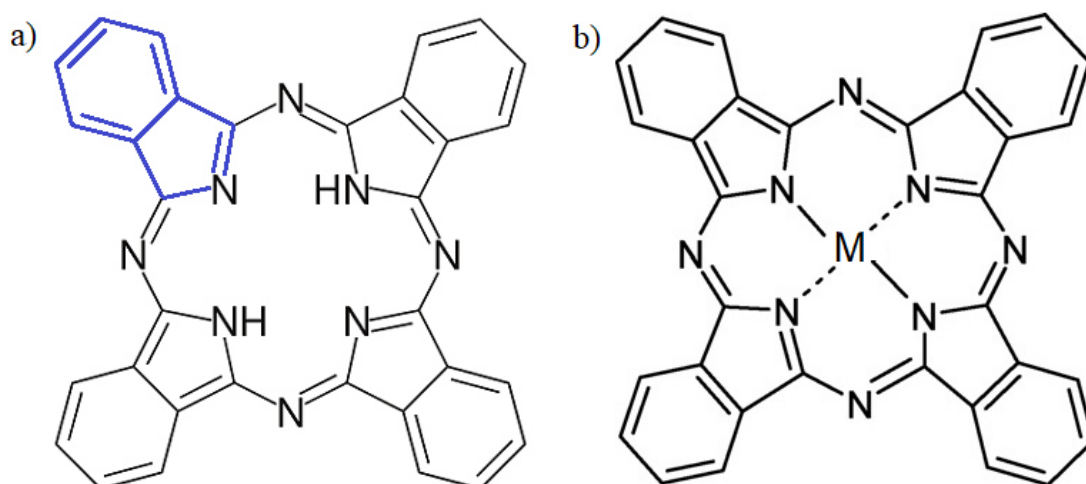
Semicondutores orgânicos podem ser divididos em duas grandes classes: pequenas moléculas e polímeros. Polímeros são cadeias orgânicas longas e são tipicamente processados em solução para a produção de filmes finos e dispositivos (BOUDRIOUA; CHAKAROUN; FISCHER, 2017). As moléculas orgânicas, por sua vez, possuem tamanho e massa molar menores que polímeros, mas também podem ser processadas por métodos a base de solução, dependendo da sua estrutura química e grupos funcionais. Além disso, moléculas semicondutoras podem ser depositadas por evaporação térmica (sublimação), o que permite a deposição de filmes ultrafinos (com espessura de poucos nanômetros) com precisão de angstroms, facilitando o ajuste fino de propriedades em dispositivos (KÖHLER; BÄSSLER, 2015). Dentre as mais variadas moléculas orgânicas semicondutoras existentes, destacam-se as ftalocianinas, que são compostos de fácil síntese, disponíveis comercialmente a baixos custos, e que podem ser encontradas sob diversas estruturas com

as mais variadas características físico-químicas, possibilitando diversas vertentes para o desenvolvimento de dispositivos.

2.1.1 Ftalocianinas

Ftalocianinas (Pcs) são uma classe de macrociclos orgânicos planares compostos por quatro moléculas de isoindol ligadas entre si por átomos de nitrogênio (LA TORRE; NICOLAU; TORRES, 2001). Em sua forma não-metálica, dois átomos de hidrogênio se ligam ao centro da molécula, formando o composto $(C_8H_4N_2)_4H_2$ (ou H_2Pc , na forma abreviada), como ilustrado na Figura 2.3a. Como o número de coordenação das Pcs é de até quatro, as ligações centrais podem ser substituídas por metais de qualquer grupo da tabela periódica, ou seja, por mais de 70 elementos distintos, formando materiais com diferentes propriedades ao variar o átomo central (LIU; ZHU, 2001; LA TORRE; NICOLAU; TORRES, 2001). Estas ftalocianinas são denominadas metaloftalocianinas, cuja estrutura molecular genérica é representada pela notação MPc, onde M representa metais de transição (Figura 2.3b).

Figura 2.3 – Representação esquemática das estruturas químicas a) H_2Pc e b) MPc, em que M representa um metal de transição. Em destaque unidade isoindol (C_8H_7N) das moléculas de ftalocianinas.



Fonte: adaptado de LA TORRE; NICOLAU; TORRES (2001).

O primeiro relato feito sobre ftalocianinas remete a 1907 por Braun e Tcherniac (BRAUN; TCHERNIAC, 1907). No entanto, a substância não foi investigada em detalhes até 1929, quando o comitê de pesquisas das *Imperial Chemical Industries, Ltd.* se interessou pelo potencial de uso da ftalocianina como corante (LINSTED, 1934). Sua estrutura

molecular foi determinada pela primeira vez em 1934 por Dent, Linstead e Lowe, que determinaram corretamente o arranjo da H_2Pc através do estudo das reações de síntese e dos produtos da hidrólise e da oxidação do composto (DENT; LINSTEAD; LOWE, 1934). O arranjo molecular das Pcs foi estudado pela primeira vez em 1935 por J. M. Robertson que, através da difratometria de raios X, analisou cristais de Pc e seus derivados metálicos $CuPc$, $NiPc$ e $PtPc$, preparados por sublimação do pó do material (ROBERTSON, 1935). No entanto, outros arranjos moleculares foram descobertos ao longo do tempo, exibindo variação estrutural dependente do tratamento térmico feito no material após sua deposição, cujas formas são chamadas de α e β (ASHIDA; UYEDA; SUIITO, 1971). Dependendo do átomo metálico central (M), diferentes fases distintas podem ser observadas em filmes de ftalocianinas (LA TORRE; NICOLAU; TORRES, 2001; EL-NAHASS *et al.*, 2002).

No campo da eletrônica, MPcs são consideradas moléculas interessantes por apresentarem propriedades elétricas semicondutoras (KÖHLER; BÄSSLER, 2015). A molécula de ftalocianina não metálica (H_2Pc), por exemplo, apresenta energia de gap $E_g = 2,2$ eV. Para as ftalocianinas metálicas, E_g é variável dependendo do átomo metálico central, e seus portadores de carga são, na maior parte das ftalocianinas, buracos por possuírem uma maior eficiência em imobilizar elétrons (LIAO; SCHEINER, 2001; STALLINGA, 2009; FAROOQ *et al.*, 2015).

As ftalocianinas possuem uma vasta gama de aplicações modernas em dispositivos, como em diodos com retificação ajustável de acordo com a temperatura e transistores de efeito de campo sensíveis a variação de luz e umidade (NAWAZ *et al.*, 2020; LOPES *et al.*, 2020), como componentes em células fotovoltaicas orgânicas e telas de cristal líquido (LCDs, *Liquid Crystal Displays*), em que, no último, as ftalocianinas geram as cores azul ($CuPc$) e verde ($CuPc$ halogenada) no RGB (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008; WÖHRLE *et al.*, 2012), além de aplicações em spintrônica, com potencial de utilização em bits quânticos (qubits) (WARNER *et al.*, 2013). Sua grande versatilidade se deve às diversas propriedades que surgem por conta da deslocalização de seus portadores de carga (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008; BUFON *et al.*, 2014).

Em relação a propriedades magnéticas, a H_2Pc possui momento angular de spin $s = 0$, não apresentando momento magnético resultante, bem como outras MPcs como $NiPc$, que possui $s = 0$ mesmo tendo como átomo central um metal ferromagnético (ZHOU *et al.*, 2021). Porém, a ligação com alguns átomos metálicos pode provocar que a resultante do momento angular seja diferente de zero, como é o caso da $CuPc$ e da $CoPc$, ambas com

momento angular de spin $s = \frac{1}{2}$, sendo que os átomos metálicos Cu e Co possuem, respectivamente, $s = \frac{1}{2}$ e $s = \frac{3}{2}$ (GARGIANI *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2021). Por possuírem resultantes de spin positivas e análogas às de materiais paramagnéticos, essas MPcs se tornam boas candidatas para serem empregadas como fontes de dopagem por spin em outros materiais (DOBROWOLSKI *et al.*, 1981).

A dopagem por spin ocorre a partir de interações de troca entre os elétrons do dopante e os portadores de carga do material hospedeiro, resultando na geração de características magnéticas diferentes daquelas que o material hospedeiro puro possui. A dopagem por spin pode ser obtida pela inserção de uma quantidade muito pequena de um material dopante paramagnético ou ferromagnético (DOBROWOLSKI *et al.*, 1981). Nesse sentido, as MPcs possuem grande potencial como dopante de spin em outros materiais, por apresentarem grande variedade de propriedades eletrônicas apenas pela modificação do átomo central em sua estrutura molecular. O potencial de aplicação das MPcs como dopante de spin foi apresentado por Atxabal *et al.* (2016), que demonstrou a presença de impurezas magnéticas em filmes finos de Au dopados com CuPc e CoPc, em uma estrutura sanduíche do tipo Au/MPc/Au. O efeito dopante da MPcs foi identificado pela presença do efeito Kondo e da antilocalização fraca nas amostras, através de medidas elétricas sensíveis ao espalhamento de elétrons provenientes de impurezas magnéticas (ATXABAL *et al.*, 2016).

2.2 MICROFABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS

A microfabricação abrange um conjunto de técnicas de construção de padrões e estruturas com dimensão de micrômetros. Essas tecnologias foram impulsionadas pela revolução da microeletrônica na década de 60 e são continuamente melhoradas até os dias de hoje por conta da crescente demanda pela miniaturização de dispositivos, em especial os transistores, exigindo técnicas de litografia com resolução cada vez maior e sistemas de deposição de filmes finos de alta pureza e espessuras medidas com precisão atômica (CAMPBELL, 2008). A necessidade de grande precisão na fabricação de dispositivos também faz necessária a utilização de salas limpas como um ambiente propício para sua fabricação. Salas limpas são ambientes em que parâmetros como pressão, temperatura e umidade são controlados, bem como o nível de partículas presentes na atmosfera (CAMARGO, 2019). Esse ambiente é de extrema importância para garantir que a fabricação de qualquer dispositivo tenha sucesso e que seu funcionamento não seja comprometido.

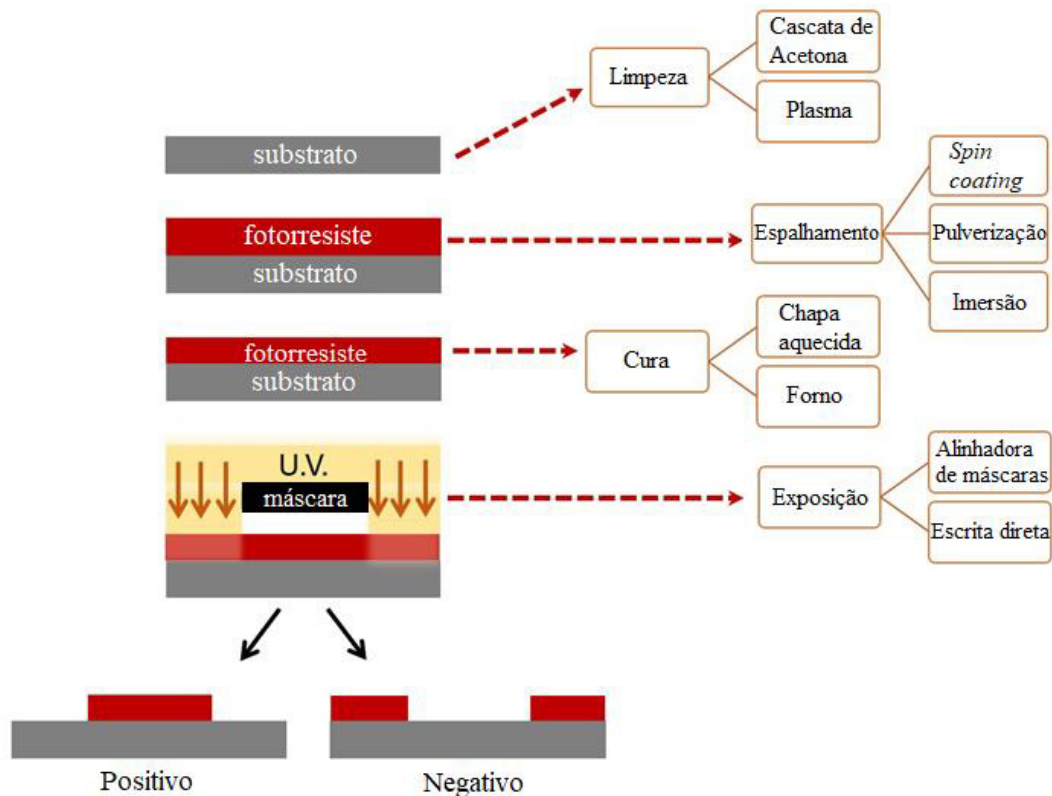
Os processos de microfabricação podem ser divididos em quatro grupos principais: i) processos de modificação do substrato; ii) escrita de um padrão (imagem) sobre a amostra, via processos de fotolitografia; iii) deposição de filmes finos sobre a amostra e iv) transferência do padrão para o substrato ou filme fino por corrosão ou *lift-off* (FRANSSILA, 2010; CAMPBELL, 2008). A seguir, serão abordadas as duas principais técnicas utilizadas para a fabricação das amostras neste trabalho, que são a escrita de padrão por meio de fotolitografia e a deposição de filmes finos por processos de evaporação/sublimação.

2.2.1 Fotolitografia

A palavra litografia deriva do grego para ‘escrita em pedra’, *lithos* (pedra) e *gráphein* (escrita), e foi atribuída ao processo de transferência de uma imagem talhada em uma pedra para o papel proposto em 1796 (ZAOUK; PARK; MADOU, 2006). Atualmente, a litografia abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a transferência de um padrão (ou imagem) de uma superfície para outra. No campo da microfabricação de dispositivos, existem várias técnicas de litografia que possibilitam essa transferência de padrão para a superfície de interesse, como a litografia por feixe de elétrons, com feixe de íons, com o auxílio de luz UV (ultravioleta), ou ainda a escrita direta do padrão por laser (ZAOUK; PARK; MADOU, 2006; FRANSSILA, 2010).

As técnicas que se utilizam de radiação eletromagnética para a escrita do padrão são denominadas de fotolitografia. A luz incide através de uma máscara litográfica, que contém o desenho da estrutura desejada, sobre uma resina fotossensível chamado fotorresiste depositada sobre a superfície. Geralmente, a superfície de interesse é modificada com agentes químicos que promovam a melhor aderência do fotorresiste sobre a amostra. Com a incidência da luz, o fotorresiste é sensibilizado nas regiões iluminadas e, após a etapa de revelação, relevará o padrão transferido para a superfície. Este padrão poderá ser preenchido/recoberto ou “lapidado” através de técnicas aditivas (deposição de filmes finos) ou subtrativas (corrosão) de materiais sobre a superfície de acordo com a aplicação desejada (ZAOUK; PARK; MADOU, 2006). A faixa de radiação eletromagnética mais comumente utilizada para a fotolitografia é a ultravioleta (UV), especialmente em intervalos de comprimento de onda (λ) próximos à transição para luz visível (300 a 400 nm). A Figura 2.4 ilustra a cadeia dos processos de fotolitografia e os diversos recursos e técnicas existentes para essa finalidade, desde a limpeza do substrato até a exposição da estrutura de interesse.

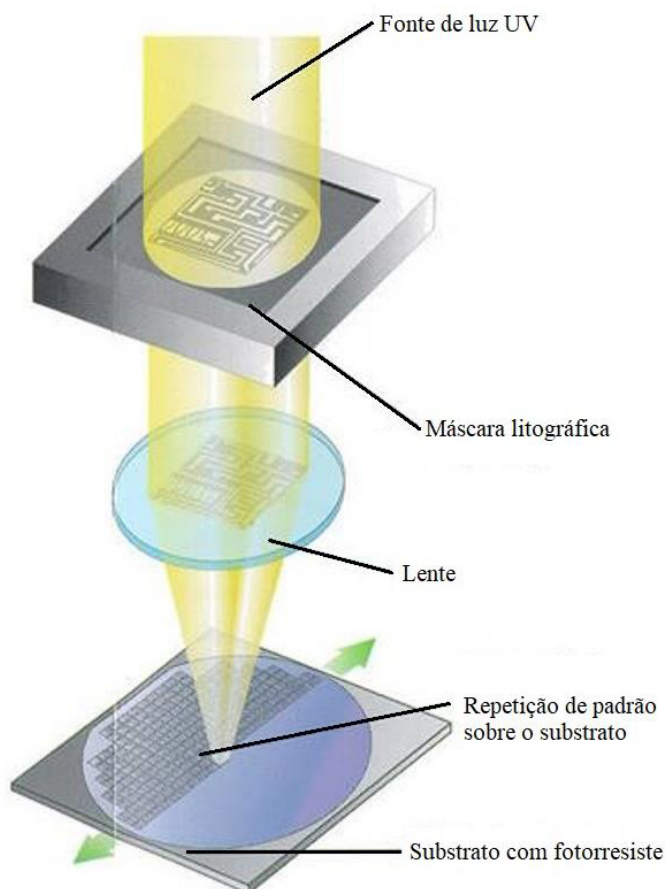
Figura 2.4 – Diagrama esquemático de um processo de fotolitografia e os diferentes métodos existentes para a limpeza do substrato, deposição do fotorresiste, tratamento térmicos, e exposição.



Fonte: adaptado de CAMARGO (2019).

Na fotolitografia, comumente são usadas máscaras físicas feitas de um material transparente, como vidro ou quartzo, em que as regiões opacas são formadas por um filme fino de Cr depositado sobre a superfície do vidro (ZAOUK; PARK; MADOU, 2006). A Figura 2.5 ilustra o processo fotolitográfico utilizando máscara física. Seu uso é bastante vantajoso para a produção de dispositivos em larga escala, já que a exposição de toda a região em que o padrão se encontra demora somente alguns segundos, independentemente do tamanho da área exposta. Por outro lado, uma desvantagem é a necessidade de produzir uma nova máscara sempre que for preciso realizar alterações no design do dispositivo (FRANSSILA, 2010). Em outras palavras, o método de fotolitografia com o uso de máscaras físicas é vantajoso para processos de microfabricação bem estabelecidos, mas não é ideal para a prototipagem rápida de dispositivos em fase de testes.

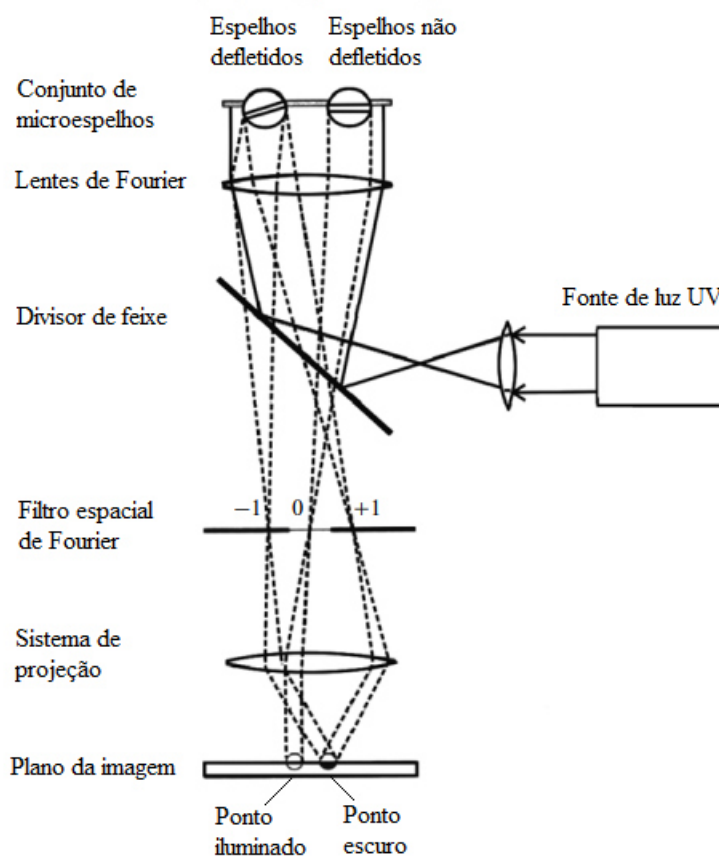
Figura 2.5 – Ilustração esquemática de um sistema básico de fotolitografia utilizando máscaras físicas.



Fonte: adaptado de WILLSON (2006).

Existem outras técnicas de fotolitografia em que a escrita do padrão pode ocorrer de forma direta, sem o intermédio de uma máscara física, facilitando a prototipagem rápida de dispositivos. Uma dessas tecnologias alternativas para a escrita direta é o modulador espacial de luz (SLM, do inglês *Spacial Light Modulator*) que utiliza conjuntos de microespelhos cujo ângulo e posição são controlados eletronicamente para projetar sobre a superfície o padrão desejado construído por uma máscara virtual (FRANSSILA, 2010). A Figura 2.6 mostra um arranjo simplificado do sistema SLM. Quando uma fonte de luz UV de alta intensidade incide sobre os moduladores, o arranjo de microespelhos tem seu ângulo reposicionado a fim de que ocorra uma modulação da fase de onda da luz incidente, controlando a interferência dos feixes refletidos para formar o contraste da imagem (WATSON *et al.*, 2006). Desta forma, os espelhos defletidos (ângulo máximo de $\pm 0,5^\circ$) formam as regiões escuras e os não-defletidos, formam as regiões iluminadas sobre a superfície da amostra, sensibilizando o fotorresiste (BELOKOPYTOV; RYZHKOVA, 2011).

Figura 2.6 – Representação esquemática de um sistema SLM e seu controle de microespelhos para a projeção da imagem sobre a amostra.



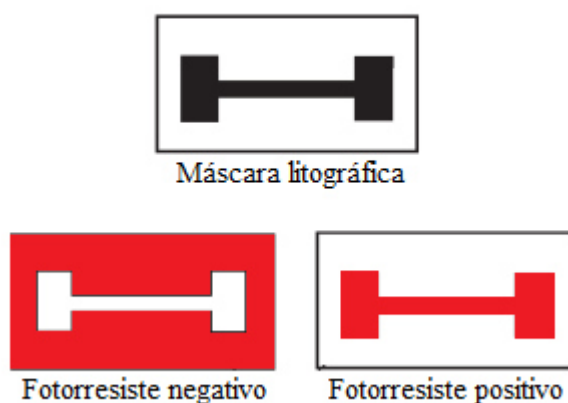
Fonte: adaptado de BELOKOPYTOV; RYZHKOVA (2011)

A maior vantagem desse sistema é a prototipagem rápida, permitindo testar rapidamente diversas estruturas de dispositivos por meio de alterações no design da máscara virtual. Sua desvantagem, entretanto, é a duração do processo de escrita. Por escrever o padrão em áreas pequenas por etapa (ordem de grandeza de $10^1 \text{ mm}^2/\text{min}$), essa técnica não é recomendada para processamentos em áreas grandes, como wafers, nem para produção em larga escala de dispositivos, uma vez que o tempo de escrita é proporcional a área de exposição (FRANSSILA, 2010; DURHAM MAGNETO OPTICS LTD, 2019).

Outro componente importante nos processos de litografia é a resina fotossensível (fotorresiste), composto por uma substância fotossensível solubilizada em solvente apropriado (CAMPBELL, 2008). Cada elemento da composição representa uma função: o solvente realiza o controle da viscosidade do fotorresiste para seu processamento na forma de filme fino (FRANSSILA, 2008). O composto fotoativo, por sua vez, reage à exposição da luz UV e controla as reações químicas e mudanças estruturais na resina que permitem a

formação da imagem impressa (QUERO; PERDIGONES; ARACIL, 2018). A estrutura do forresiste pode ser modificada de forma com que fique mais ou menos solúvel à solução de revelação nas áreas que sofreram exposição à luz UV, de forma que podemos classificá-los em dois tipos: fotorresiste positivos e negativos, conforme ilustrado na Figura 2.7 (CAMPBELL, 2008).

Figura 2.7 – Representação esquemática dos padrões de litografia para fotorresistes positivos e negativos a partir da exposição de uma mesma máscara. A área em branco na máscara litográfica representa a região transparente a luz UV, enquanto a área em preto representa a região opaca à radiação. As regiões em vermelho indicam as áreas com fotorresiste após a revelação.



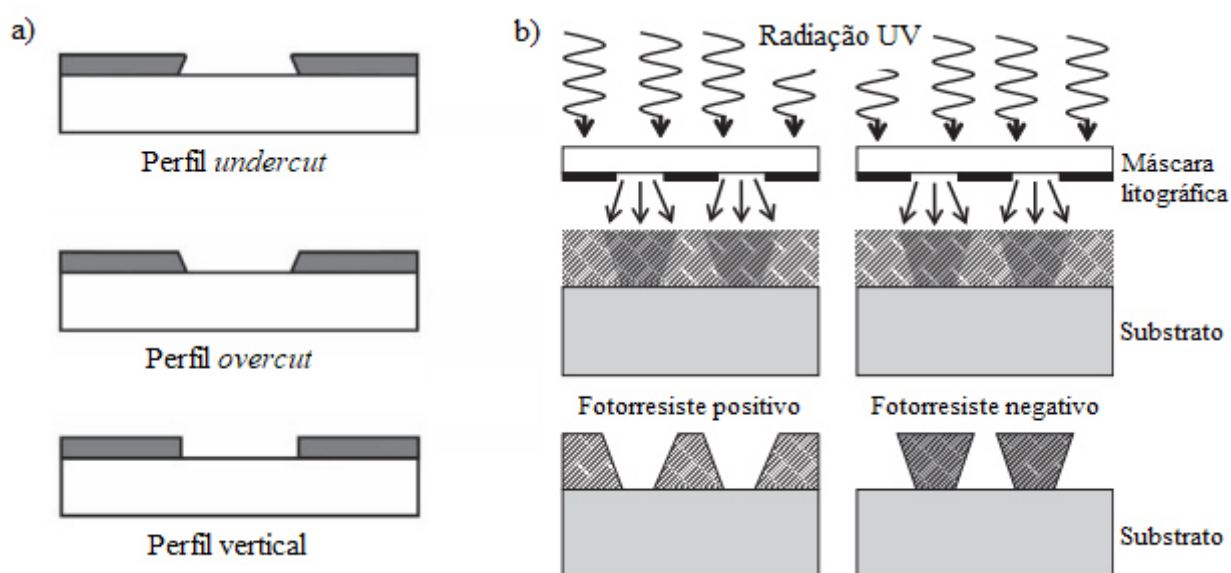
Fonte: adaptado de ZAOUK; PARK; MADOU (2006).

Fotorresistes positivos são aqueles em que as regiões expostas à radiação UV se tornam solúveis ao revelador e, portanto, após reveladas formam padrões diretamente iguais à imagem contida na máscara litográfica ou virtual. Já fotorresistes negativos têm as ligações dos polímeros fortalecidas nas regiões expostas pela luz, tornando-as menos solúveis ao processo de revelação, formando um padrão “negativo” à imagem de interesse (ZAOUK; PARK; MADOU, 2006; FRANSSILA, 2010). Também há um terceiro tipo, chamado fotorresiste de imagem reversa, que pode ser trabalhado tanto no modo positivo quanto negativo ao adicionar algumas etapas no processo de litografia (MICROCHEMICALS, 2021).

Um fator importante em processos de fotolitografia é que pode inviabilizar a operação correta de dispositivos é o perfil da parede do fotorresiste após exposição. Idealmente, o ângulo entre o perfil formado e o substrato deveria ser de 90°, como ilustrado na parte inferior da Figura 2.8a, porém é muito difícil garantir que não ocorra difração ou

espalhamento da luz sobre a amostra durante a exposição (FRANSSILA, 2010). Desta forma, o espalhamento da luz incidente resulta em um perfil levemente inclinado após a revelação, como ilustrado no esquema da Figura 2.8b, chamado de *overcut* para resists positivos, em que o ângulo da parede é levemente agudo (85 a 89°) e de *undercut* para resists negativos, em que o ângulo se torna levemente oblíquo (91 a 95°) (FRANSSILA, 2010).

Figura 2.8 – Ilustração dos perfis do fotorresiste após a revelação, sendo a) tipos de perfil que podem ser obtidos e b) a influência da polaridade do fotorresiste na obtenção desses perfis.



Fonte: adaptado de ZAOUK; PARK; MADOU (2006); FRANSSILA (2010).

O perfil *undercut* é o mais recomendado para a fabricação de estruturas que envolvem processos de *lift-off*, i.e., a remoção de filmes finos depositados sobre o fotorresiste (ZAOUK; PARK; MADOU, 2006). Sua inclinação oblíqua faz com que o filme metálico depositado por meios físicos não fique aderido à parede e, portanto, torna mais fácil a remoção do fotorresiste pelos solventes durante o processo de *lift-off* (CAMPBELL, 2008).

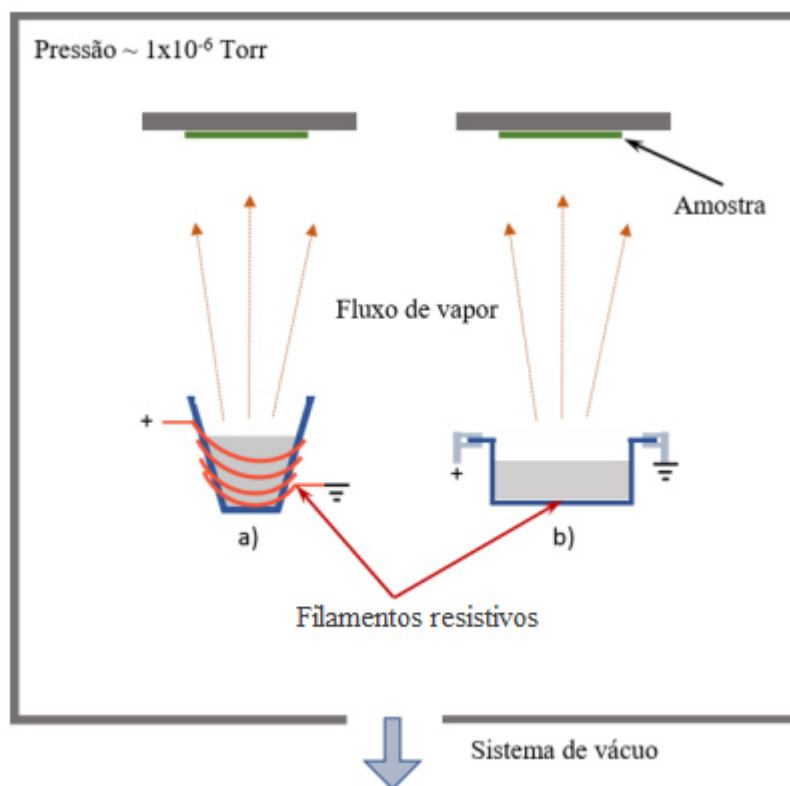
2.2.2 Deposição de filmes finos por evaporação

A evaporação térmica representa uma das técnicas mais clássicas de deposição de filmes finos a partir da evaporação ou sublimação de um material aquecido que, devido à alta pressão de vapor, tem seus átomos transportados até a superfície do substrato em que se deseja depositar o filme em um ambiente de alto vácuo (1×10^{-3} a 1×10^{-9} Torr) (MADOU,

2002; FRANSSILA, 2010). O ambiente de alto vácuo é fundamental para garantir que o livre caminho médio das partículas ejetadas pelo material aquecido seja suficiente para que estas se depositem sobre o substrato (MADOU, 2002; CAMARGO, 2019).

O aquecimento do material pode ser feito através de dois métodos: por filamento resistivo e sistemas de feixe de elétrons (CAMPBELL, 2008). A evaporação por filamento resistivo é um dos sistemas mais simples existentes para a deposição de materiais. A evaporação ocorre com a aplicação de alta corrente elétrica a um filamento resistivo acoplado ao cadinho feito por metais refratários, como tungstênio, contendo o material a ser evaporado (MADOU, 2002). Quando aquecido, os átomos ou moléculas do material começam a se desprender do volume, formando uma pressão de vapor que, por conta do alto vácuo presente na câmara, faz com que sejam transportados até a superfície de interesse, formando um filme. A Figura 2.9 ilustra o processo de evaporação resistiva, onde o material é aquecido pela passagem de alta corrente, formando o vapor que se deposita na forma de filme fino sobre a superfície de interesse.

Figura 2.9 – Representação esquemática de uma evaporadora de filmes finos por filamento resistivo.

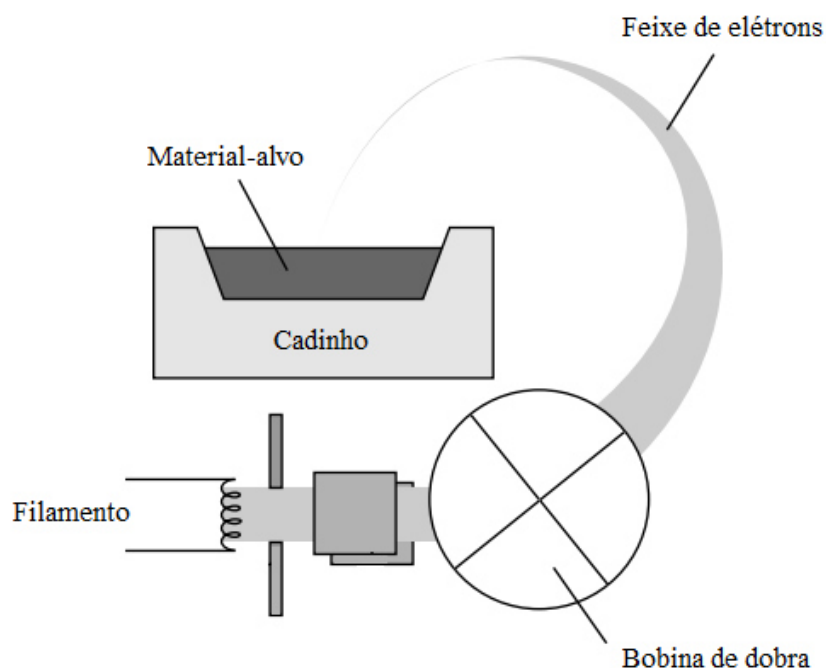


Fonte: CAMARGO (2019).

Materiais com baixo ponto de fusão podem facilmente ser evaporados por filamentos resistivos, como metais, como Au e Al, além de algumas moléculas orgânicas, como as ftalocianinas (FRANSSILA, 2010; HUSSEIN; AADIM; HASSAM, 2016). Porém, essa técnica pode estar sujeita a contaminação devido ao contato direto entre o material a ser evaporado e o cadinho, que atingem aproximada a mesma temperatura (MADOU, 2002; CAMPBELL, 2008). Além disso, não há meios de evaporar materiais refratários através dessa técnica, por não haver elementos adequados para compor o cadinho (CAMPBELL, 2008; FRANSSILA, 2010).

Alternativamente, a evaporação por feixe de elétrons (e-beam) é uma técnica que atende esses requisitos, tendo ultrapassado o método de filamento resistivo em aplicações industriais (MADOU, 2002). As evaporadoras por feixe de elétrons possuem um filamento que gera um feixe de elétrons, que é defletido até o cadinho através de um forte campo magnético, como ilustrado na Figura 2.10, fazendo com que este atinja o alvo e incida na superfície do material (CAMPBELL, 2008). Desta forma, o material-alvo funde localmente e, como o cadinho é constantemente resfriado, a interface entre essas superfícies nunca fica quente o suficiente para que reações químicas ocorram, eliminando a fonte de contaminantes (MADOU, 2002).

Figura 2.10 – Representação esquemática do processo de evaporação térmica por feixe de elétrons.



Fonte: Adaptado de CAMPBELL (2008).

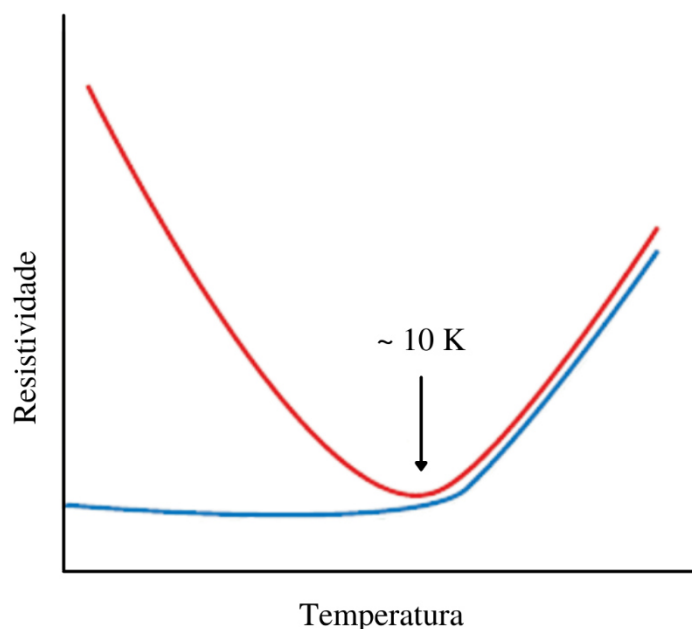
A evaporação térmica por feixe de elétrons gera filmes finos de maior qualidade em relação à técnica por filamento resistivo, com maior pureza e estrutura previsível, normalmente resultando em filmes metálicos policristalinos. O método permite evaporar facilmente a maior parte dos metais, inclusive os mais refratários, com taxas de deposição na faixa de 1 a 500 nm/min (MADOU, 2002; FRANSSILA, 2010). As taxas de deposição são normalmente medidas com o auxílio de uma microbalança de cristal de quartzo. A frequência natural de ressonância do cristal varia a partir do acréscimo de massa sobre ele, permitindo medir de forma precisa a quantidade de material depositado sobre o sensor durante o processo (CAMPBELL, 2008). A evaporação térmica por feixe de elétrons, entretanto, é muito agressiva a materiais orgânicos, sendo preferível neste caso o método por filamento resistivo. Neste trabalho, utilizamos o métodos de evaporação por feixe de elétrons para a deposição de metais que compõe a estrutura do dispositivo, e a técnica de deposição por filamento resistivo para a formação de filme finos de semicondutores orgânicos.

2.3 MEDIDAS ELÉTRICAS

2.3.1 Efeito Kondo

A diminuição da temperatura nos metais promove o aumento da sua condutividade elétrica devido, majoritariamente, à diminuição do espalhamento por fônons. Entretanto, quando o material é dopado por impurezas magnéticas, ou seja, possui spin diferente de zero, em baixas temperaturas $T > 10$ K) ocorre um aumento inesperado na resistividade, como ilustrado na Figura 2.11 (KITTEL, 2005). Esse fenômeno, conhecido como efeito Kondo, foi observado pela primeira vez em 1934 por de Haas, de Boer e van dën Berg (1934) ao medir a resistividade em função da temperatura de um fio de Au contendo impurezas de Fe. Porém, o primeiro modelo surgiu somente 30 anos depois com Kondo, em 1964 (DE HAAS; DE BOER; BERG, 1934; KONDO, 1964).

Figura 2.11 – Gráfico ilustrativo de resistividade em função da temperatura. A curva em vermelho apresenta um aumento da resistividade abaixo de 10 K, comportamento que sinaliza a presença do efeito Kondo e, em comparação, a curva em azul representa um material cuja resistividade satura e se torna constante abaixo de 10 K, comportamento típico de metais.



Fonte: adaptado de KOUWENHOVEN; GLAZMAN (2001).

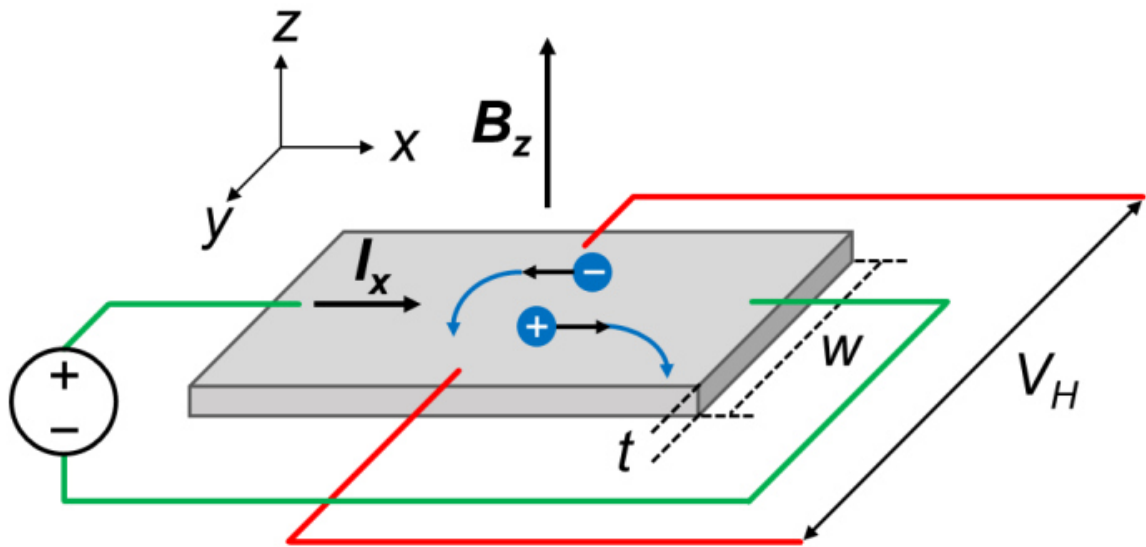
O fenômeno tem origem nas interações entre os átomos da impureza, que possuem momento angular de spin diferente de zero, e os elétrons livres presentes no metal que, quando puro, não apresenta resposta magnética (KOUWENHOVEN; GLAZMAN, 2001). Os elétrons de condução possuem todos os seus estados ocupados até a energia correspondente ao nível de Fermi (E_F). Enquanto isso, os elétrons provenientes da impureza magnética possuem energia menor que E_F . Classicamente, os elétrons magnéticos permaneceriam localizados até receberem energia o suficiente para ocupar um estado acima do nível de Fermi, porém o princípio da incerteza de Heisenberg permite que esses elétrons tunelem para tais estados por um curto período de tempo $t = h/\epsilon_0$, sendo h a constante de Plank e ϵ_0 a energia inicial do elétron da impureza, desde que um elétron de condução ocupe seu lugar pelo tempo da troca (KOUWENHOVEN; GLAZMAN, 2001; CHILD *et al.*, 2018). Essas interações de troca geram um estado de ressonância conhecido como ressonância Kondo (CHILD *et al.*, 2018). Esse estado é efetivo em causar o espalhamento dos elétrons próximos ao nível de Fermi, os quais são os maiores responsáveis pela condução a baixas temperaturas, faixa em que a contribuição fonônica é menos significativa. Desta forma, o

espalhamento resultante da ressonância contribui majoritariamente para a resistividade, causando seu aumento em baixas temperaturas (KOUWENHOVEN; GLAZMAN, 2001).

2.3.2 Efeito Hall

O Efeito Hall ocorre quando os portadores de carga de um material são desviados de seu caminho natural pela presença de um campo magnético externo B_z perpendicular à passagem da corrente J_x . Este desvio causa o acúmulo de cargas em uma das bordas da amostra, que na situação de equilíbrio, gera uma diferença de potencial transversal V_H , como ilustrado na Figura 2.12 (DUNLAP, 2019). Devido à Lei de Lorentz, o sentido do campo elétrico gerado determinará se os portadores majoritários são buracos ou elétrons (ASHCROFT; NERMIN, 1976).

Figura 2.12 – Representação esquemática do efeito Hall, na qual a amostra possui espessura t e largura w . Em verde está representado o circuito para passagem de corrente e em vermelho são mostrados os terminais onde a tensão Hall (V_H) é medida.



Fonte: OKAZAKI (2019).

Desta forma, há uma constante de proporcionalidade entre o campo elétrico transversal e o produto do campo magnético com a densidade de corrente aplicada, a qual é conhecida como coeficiente Hall, R_H , definida pela Equação 1 (ASHCROFT; NERMIN, 1976):

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{V_H t}{I_x B} = \frac{R_{xy} t}{B}, R_{xy} = \frac{V_H}{I_x}, \quad (1)$$

onde I_x representa a corrente aplicada na direção x , t é espessura da amostra e R_{xy} é a razão entre a tensão Hall e a corrente aplicada. Deste modo, o R_H fornece o tipo do portador de carga predominante no material através de seu sinal. Se R_H for positivo, os portadores serão majoritariamente buracos, enquanto que se o coeficiente for negativo, os portadores majoritários serão elétrons (SCHRODER, 2006).

O coeficiente Hall também fornece a concentração de portadores n dada pela Equação 2 (DUNLAP, 2019):

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2)$$

onde e é o valor da carga do elétron em Coulombs.

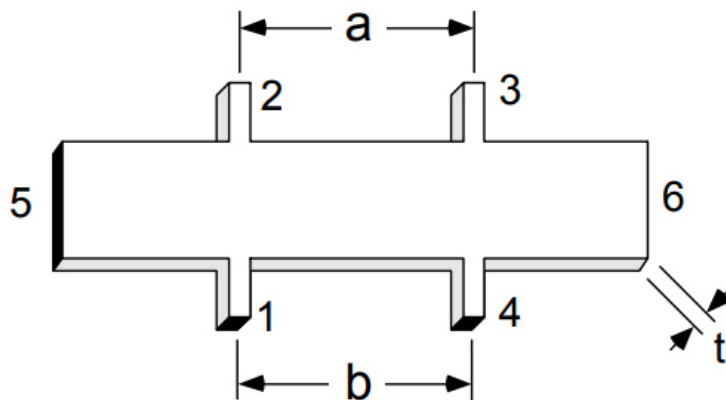
Além disso, o fator R_H também está relacionado com a mobilidade dos portadores, ou seja, o quão veloz é o portador quando acelerado pelo campo elétrico aplicado. (SCHRODER, 2006). A mobilidade Hall (μ_H) de um material pode ser obtida através da Equação 3:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (3)$$

onde ρ é a resistividade da amostra.

Para realização das medidas, a geometria utilizada neste trabalho é a barra Hall, ilustrada na Figura 2.13, que possui seis terminais, sendo que a passagem de corrente é feita entre os terminais 5 e 6, a resistividade pode ser medida com a queda de potencial entre 2 e 3 ou 1 e 4 e V_H pode ser medida entre 1 e 2 ou 4 e 3. Na barra Hall, as dimensões a e b são iguais e devem ser ao menos três vezes maiores que a largura da barra e a espessura t deve ser muito menor que ambos os parâmetros (ASHCROFT; NERMIN, 1976).

Figura 2.13 – Representação ilustrativa de uma barra Hall e suas dimensões.



Fonte: adaptado de LAKESHORE (2021).

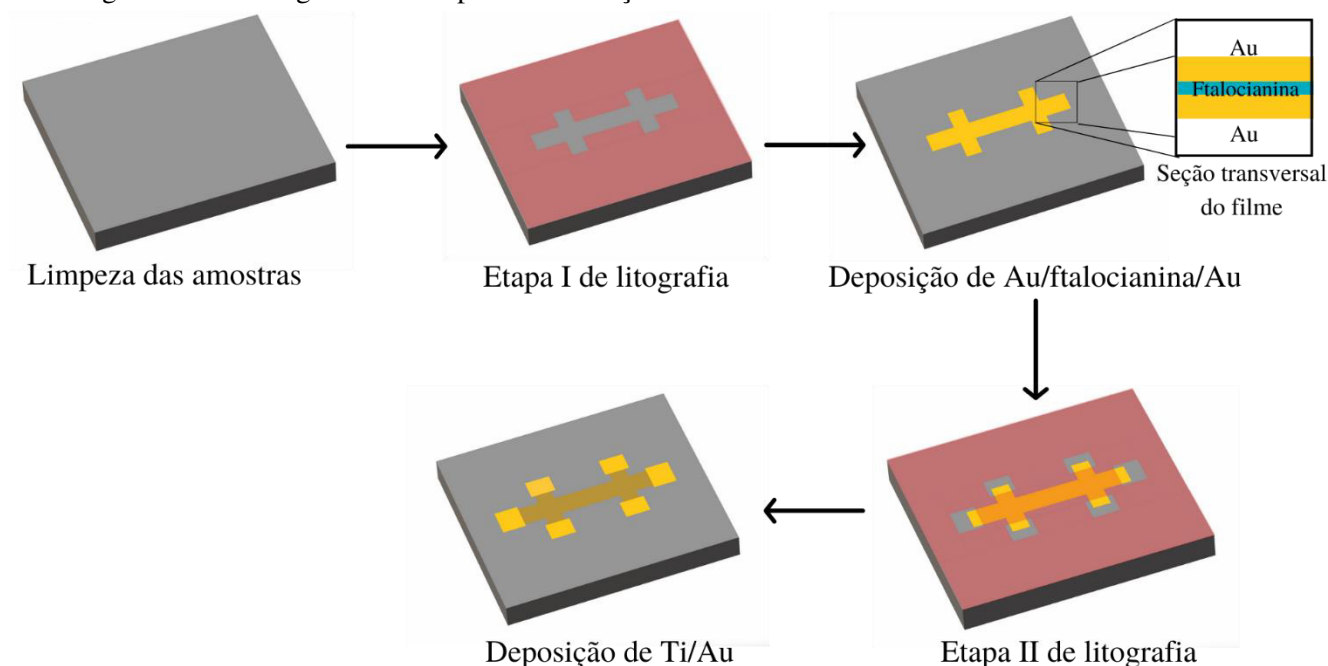
3 METODOLOGIA

Nesta seção serão abordadas as técnicas e processos utilizados para a fabricação e caracterização das amostras, descrevendo os métodos escolhidos e os insumos e equipamentos utilizados para fabricar fitas de Au dopadas com CuPc, fitas dopadas com $F_{16}CuPc$, e fitas de Au sem dopantes como amostras referência.

3.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram fabricadas em ambiente de sala limpa por processos de fotolitografia e microfabricação. A Figura 3.1 mostra um fluxograma contendo a sequência das etapas de fabricação da amostra que consistem na i) limpeza do substrato, ii) definição da geometria da amostra por fotolitografia, iii) deposição de um filme de Au, seguido da evaporação de MPcs, e novamente o recobrimento com Au, iv) nova etapa de fotolitografia para a definição dos terminais de contato e v) evaporação dos terminais de contato (Ti/Au).

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de fabricação das amostras.



Fonte: autoria própria.

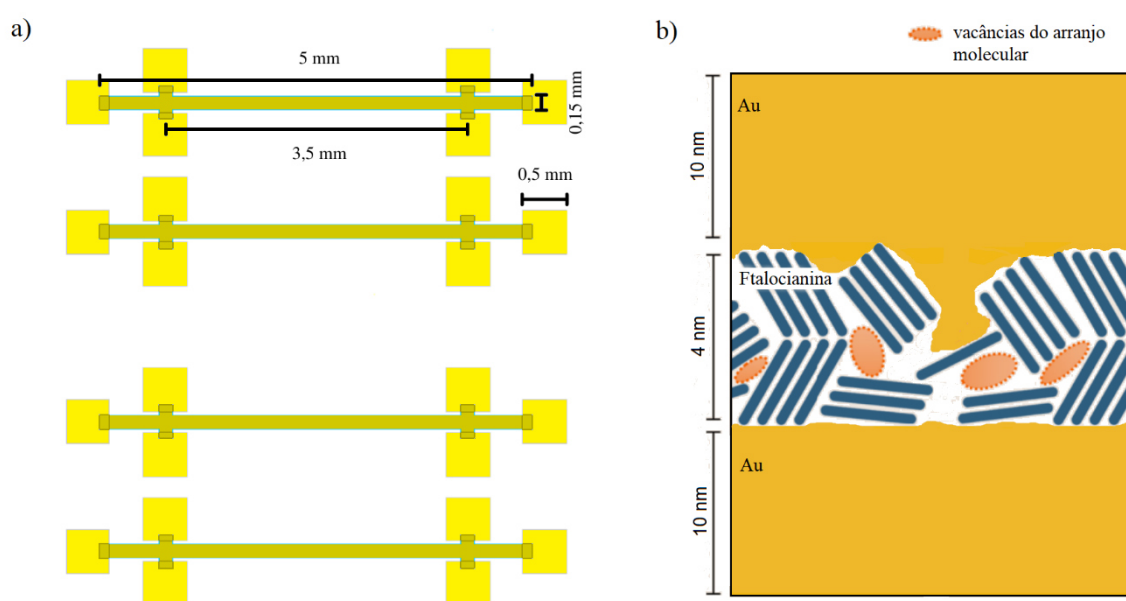
O processo de fabricação das amostras se inicia pela limpeza dos substratos. Foram utilizados substratos de silício (Si) monocristalino recoberto por uma camada de 2 μm de

SiO₂ com dimensão de 8x8 mm². A camada de SiO₂ é espessa o suficiente para isolar eletricamente o substrato de Si de quaisquer materiais depositados na superfície que sejam condutores elétricos. Desta forma, a corrente de fuga gerada pela aplicação de potencial elétrico na amostra será desprezível em relação à corrente aplicada nos dispositivos fabricados sobre o chip. A limpeza dos substratos é feita em uma sequência de solventes orgânicos, a dizer lavagem em acetona com grau de pureza analítica (PA), seguido de limpeza em acetona de pureza VLSI (*Very Large Scale Integration*), isopropanol de pureza VLSI e, por fim, água deionizada (DI). As amostras foram submetidas a um banho ultrassônico em cada um dos três solventes por 40 min e em água DI por 5 min, e em seguida secas com jato de N₂ comprimido. Por fim, a superfície dos substratos é tratada com plasma de oxigênio (potência de 30 MHz e pressão de 0,3 mbar) por 5 min para remoção de contaminantes orgânicos remanescentes.

Para a definição da geometria da amostra, foram construídas máscaras litográficas virtuais contendo o padrão a ser fabricado. O design das máscaras foi feito utilizando software de edição de *layouts* CleWin (WieWeb Softwares) compatível com o equipamento de fotolitografia por escrita direta (MicroWriter ML3, da Durham Magneto Optics Ltd). A Figura 3.2 ilustra o *layout* da máscara para a fabricação da amostra que consiste em uma geometria de barras Hall (em azul) com 6 contatos. As barras possuem dimensões de 5 mm de comprimento e 150 µm de largura, com distância entre os terminais centrais de 3,5 mm. Os terminais de contato, representados em cinza na imagem, possuem dimensões 0,5 x 0,5 mm² e estão posicionados de forma centralizada nas extensões da barra Hall. Sobre cada substrato foram fabricadas quatro estruturas barra Hall, como ilustrado na Figura 3.2a. A Figura 3.2b ilustra a seção transversal da amostra contendo Au/ftalocianina/Au, em que as espessuras são de 10 nm para os filmes de Au e 4 nm para o filme de Pc.

Cada amostra exige duas etapas de fotolitografia para a sua produção, aqui denominadas de etapa I, para a formação das barras Hall, e etapa II para a formação dos contatos. Ambas as etapas foram feitas utilizando o modo negativo do fotorresiste segundo os seguintes processos: i) aplicação do filme de fotorresiste; ii) exposição do fotorresiste ao padrão da máscara; iii) inversão do padrão e iv) revelação da estrutura.

Figura 3.2 – Dimensões da amostra, em que a) ilustra a visão superior, contendo quatro barras Hall por *chip* em que as regiões em marrom representam as fitas e os quadrados amarelos representam os terminais de contato e b) ilustra a seção transversal das fitas dopadas, onde as barras em azul representam a organização molecular dos filmes de ftalocianina e as regiões em amarelo representam os filmes de ouro e sua interface com as Pcs após a deposição.



Fonte: autoria própria.

No início da etapa I, utiliza-se um promotor de aderência nas amostras a fim de tornar a superfície do substrato de SiO_2 mais hidrofóbica, portanto, garantindo que a adesão do fotorresiste não seja prejudicada por moléculas de água adsorvidas sobre a superfície. Para isso, foi utilizado o *hexamethyldisilazane* (HMDS) aplicado por *spin coating* com rotação de 3000 rpm por 30s, seguido de tratamento térmico da superfície a 100 °C por 3 min. O fotorresiste utilizado aqui é o AZ5214-E para imagem reversa (MicroChemicals), que pode ser fotosensibilizado a comprimentos de onda de 310-420 nm (UV-vis). O fotorresiste foi aplicado por *spin coating* sobre o substrato a 3000 rpm por 40s, seguido de outros 5000 rpm por 5 s para maior homogeneidade do filme com espessura em torno de 1,6 μm , segundo o fabricante. Em sequência, é feito um tratamento térmico (*soft bake*) do fotorresiste a 100 °C por 3 min a fim de remover a parcela de solvente que ainda está presente no filme de

fotorresiste, promovendo uma melhor adesão do filme ao substrato (ZAOUK; PARK; MADOU, 2006). A exposição do padrão é feita utilizando o equipamento de fotolitografia por escrita direta MicroWriter ML3 (Durham Magneto Optics Ltd), que é baseado na tecnologia de SLM.

Na etapa I, a resolução utilizada foi de 2 μm , a fim de delimitar com precisão as dimensões das barras Hall, enquanto na etapa II utilizou-se a resolução máxima de 5 μm . Em ambas as etapas, foram utilizados 35 mJ/cm^2 para dose de exposição do fotorresiste ao UV. Para realizar a reversão do padrão, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 120 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min, para que ocorra a ligação cruzada dos polímeros do fotorresiste nas áreas que foram sensibilizadas pela exposição da radiação UV. Em sequência, realizou-se uma exposição UV na dose de 200 mJ/cm^2 em toda a superfície, a fim de sensibilizar as regiões em que a ligação cruzada não ocorreu e torná-las mais solúveis. Por fim, a revelação do padrão foi feita com o revelador AZ[®] 726 MIF da MicroChemicals, cuja solução possui composição de 2,38% de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) em H_2O (MICROCHEMICALS, 2021). As amostras permaneceram na solução por 27 s sob agitação constante, sendo imersas em água DI na sequência, para interromper a reação.

Após cada uma das etapas de litografia, são depositados os materiais que irão preencher os padrões litográficos na forma de filmes finos. Neste trabalho, foram depositados filmes finos tanto de materiais orgânicos quanto inorgânicos, utilizando os métodos mais apropriados. Para os filmes metálicos (Au e Ti), utilizou-se um sistema de evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*) do modelo ATC-2030-E HV (AJA Internacional) a pressão de trabalho na ordem de 10^{-7} Torr. Filmes orgânicos de ftalocianinas foram depositados utilizando um sistema customizado de evaporação térmica por filamento resistivo Univex 250 (Leybold) a pressão de trabalho na ordem de 10^{-6} Torr. Ambos possuem um sensor do tipo balança de quartzo para monitoramento da espessura dos filmes depositados com resolução de 1 Å e controle preciso das taxas de deposição.

A primeira etapa do processo consiste em criar a barra Hall feita de Au dopado com moléculas de ftalocianina, na forma Au/Ftalocianina/Au. Desta forma, foi realizada uma deposição do filme inferior de Au com 10 nm de espessura e, em sequência, depositados 4 nm de ftalocianina (CuPc ou F_{16}CuPc), seguida de nova deposição de um filme de Au (10 nm de espessura). A taxa de deposição utilizada foi de 0,1 – 0,2 Å para todas as etapas. Escolheu-se uma taxa lenta a fim de prevenir danos ao material orgânico durante a deposição do contato superior de Au e para garantir a homogeneidade da amostra. A espessura de 4 nm

de ftalocianina foi escolhida com base nos resultados do trabalho de Atxabal *et al.* (2016), que mostraram boas respostas dos efeitos medidos para essa espessura de dopagem com as moléculas de CuPc e CoPc (ATXABAL *et al.*, 2016).

Foram fabricadas também amostras de referência, a dizer barras Hall que não apresentam moléculas de ftalocianina. Estas amostras foram fabricadas de forma similar às amostras dopadas, diferenciando-se apenas por eliminar a etapa da deposição do material orgânico. Essas amostras foram feitas em duas etapas de evaporação de 10 nm de Au cada.

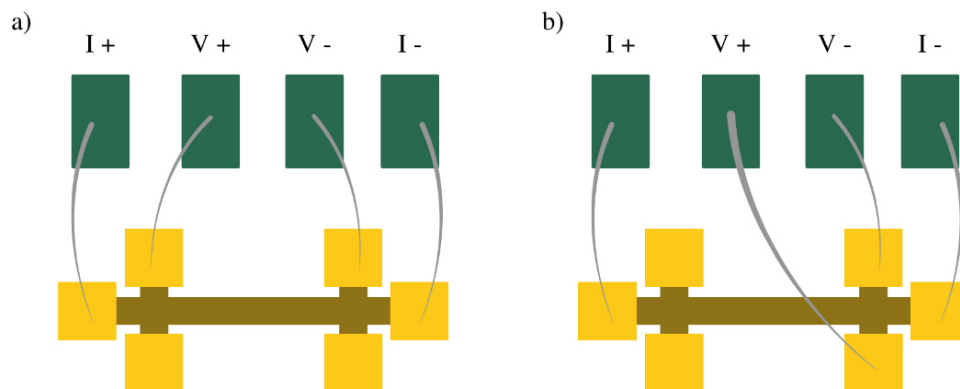
Na segunda etapa do processo de fabricação de barras Hall (com e sem moléculas orgânicas), foram adicionados os terminais de contato. Esse processo consiste na evaporação sequencial de 3 nm de Ti e 50 nm de Au, sequencialmente. O filme de Ti melhora a adesão do filme de Au ao substrato de SiO₂. Ao final do processo de deposição, foi realizado o *lift-off* para remover o fotorresiste e, conseqüentemente, formar as estruturas projetadas via processos de fotolitografia.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Neste trabalho, foram investigadas duas características distintas nas amostras: a presença ou a ausência do efeito Kondo, por meio de medidas de resistência elétrica das amostras em função da temperatura (T) e o comportamento da mobilidade (μ_H) e concentração dos portadores (n) com a variação de T , ambos obtidos através da medição da tensão Hall perpendicular à passagem de corrente.

Assim, podemos classificar as medidas elétricas em dois arranjos distintos em relação aos contatos elétricos, conforme ilustrado na Figura 3.3. A configuração de quatro pontas mostrada na Figura 3.3a permite realizar medidas em que a tensão entre os terminais é paralela à corrente aplicada, para obtenção de uma resistência longitudinal (R_{xx}) da fita. Já a configuração clássica de medida de efeito Hall mostrada na Figura 3.3b permite medir a tensão perpendicular ao sentido da corrente aplicada, V_H , obtendo uma resistência transversal (R_{xy}) da amostra.

Figura 3.3 – ‘Configuração dos contatos elétricos na amostra, sendo a) arranjo para medidas de 4 pontas e b) arranjo para medidas de efeito Hall.



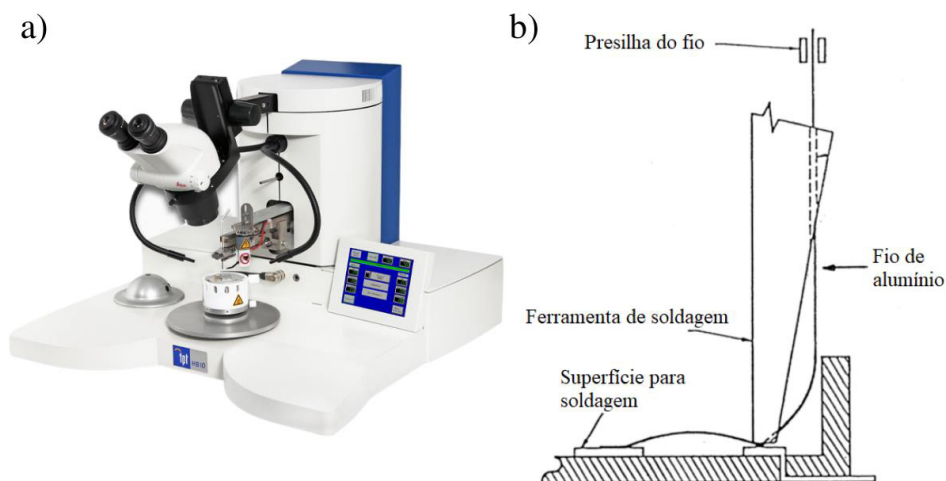
Fonte: autoria própria.

A seguir são abordados detalhadamente o processo de soldagem dos contatos elétricos e os detalhes das medidas elétricas realizadas no equipamento *Physical Property Measurement System* (PPMS).

3.2.1 Preparação dos contatos elétricos

A formação dos contatos elétricos é uma parte importante da caracterização das propriedades elétricas de materiais e dispositivos, em que a escolha do método de preparação deve levar em conta as dimensões da amostra e se o contato pode interferir nas medidas a serem realizadas. Neste trabalho, escolhemos o método de conexão por microsoldagem assistida por ultrassom utilizando um fio metálico de Al de 25 μm de diâmetro. Esse método é frequentemente utilizado para soldar micro e nanodispositivos por conferir pontos de contato menores (aprox. 30x60 μm^2 para fio com 25 μm de diâmetro), livre de contaminantes, além de possibilitar alto controle da localização da solda, de maneira rápida e confiável para a conexão dos fios. A microsoldagem das amostras foi feita utilizando o equipamento HB-10 (Empresa TPT), conforme ilustrado na Figura 3.4a. A Figura 3.4b ilustra o processo de soldagem no modo *wedge*, em que o fio é pressionado entre a agulha e a superfície da amostra (terminais de contato) e, devido à aplicação do ultrassom, o fio se adere à superfície, formando o ponto de contato.

Figura 3.4 – Equipamento para microsoldagem de fios metálicos por ultrassom, sendo a) foto do equipamento semi-automático de soldagem HB-10 e b) uma representação esquemática do processo de soldagem no modo *wedge*.



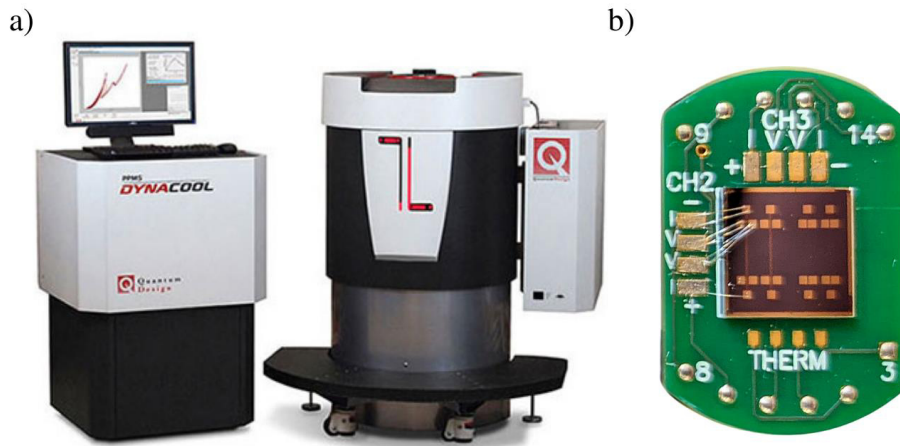
Fonte: TPT (2021); adaptado de TPT (2005)

Durante o processo de microsoldagem, existem três parâmetros a serem ajustados a fim de se adaptar a quaisquer tipos de superfície de interesse: i) a intensidade do ultrassom, ii) força de contato e iii) tempo de aplicação. Aqui, esses parâmetros foram ajustados empiricamente para que o fio de Al somente se deforme no primeiro ponto de contato, mas que se rompa no segundo, conforme o esquema da Figura 3.5b. Os dispositivos foram soldados em porta-amostras específicos para uso no PPMS.

3.2.2 Physical Property Measurement System (PPMS)

A caracterização elétrica das amostras foi realizada em um PPMS de modelo DynaCool, fabricado pela Quantum Design, como ilustrado na Figura 3.5a. Este modelo habilita a realização de medições nos intervalos de temperatura de 1,8 – 400 K, com aplicação de campos magnéticos de até 14 T, em módulo. Também foram utilizados durante as medidas dois acessórios complementares ao equipamento. O primeiro, chamado Opção de Transporte Elétrico, da sigla ETO (*Electrical Transport Option*) permite realizar medidas com quatro pontos de contato, como ilustrado na Figura 3.5b, utilizando um sistema AC de baixa frequência (1,5 – 6,1 Hz) para medir a resistência das amostras (QUANTUM DESIGN, 2021). O segundo se trata de um acessório de rotação horizontal, que permite o controle automático do ângulo da amostra em relação ao campo magnético aplicado.

Figura 3.5 – Sistema de medidas elétricas a) PPMS DynaCool, que possui sistema de controle acoplado à câmara criogênica juntamente com b) o porta-amostras, em que uma das amostras deste trabalho está soldada aos quatro terminais do Canal 2 (CH2).



Fonte: QUANTUM DESIGN (2021); autoria própria.

Os experimentos de caracterização elétrica foram realizados utilizando o ETO para medida de resistência e rotação horizontal da amostra para garantir aplicação perpendicular do campo magnético. Para as medidas com a configuração de quatro pontas, esquematizados na Figura 3.3a, a resistência R_{xx} foi medida em função de T no intervalo entre 300 K e 1,8 K, com 150 pontos de temperatura distribuídos em escala logarítmica.

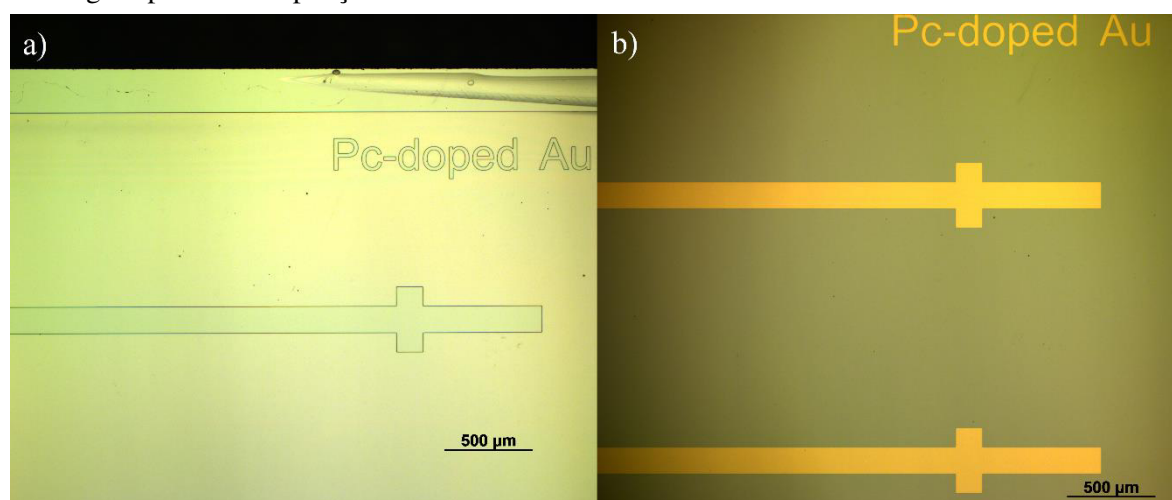
As medições de resistência transversal R_{xy} foram feitas com dependência da temperatura. Neste caso, a temperatura foi variada no intervalo de 1,8 a 300 K com taxa de 10 K/min, em que os valores de resistência eram adquiridos a cada 4 s, a partir da aplicação de uma corrente de 10^{-4} A. Neste experimento, cada conjunto de dados gerou duas curvas $R_{xy} \times T$, sendo a primeira com aplicação de campo magnético constante de 0,5 T, perpendicular ao plano da amostra, e a segunda com campo magnético aplicado no sentido inverso (-0,5 T). Este método foi projetado para que fosse possível calcular R_H de maneira mais precisa e, conseqüentemente, obter as curvas de mobilidade e concentração de portadores em função da temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As imagens de microscopia óptica das Figuras 4.1a e 4.1b ilustram, respectivamente, os resultados das etapas de fotolitografia e de deposição da camada Au/ftalocianina/Au (10/4/10 nm), formando a estrutura de barra Hall para o material de interesse. Na Figura 4.1a é possível diferenciar as regiões que contém fotorresiste das que estão expostas após processo de revelação por meio dos contornos formados pelas diferenças de altura entre o substrato e o filme. As estruturas formadas na Figura 4.1b reproduzem corretamente o padrão produzido pela etapa de fotolitografia. Este método se mostrou bastante eficiente para a obtenção de resultados reproduzíveis entre as diferentes amostras produzidas.

Figura 4.1 – Imagens em microscopia óptica das amostras durante o processo de fabricação, após as etapas de a) fotolitografia das barras Hall e b) deposição e *lift-off* do filme Au/ftalocianina/Au. Ambas as imagens possuem ampliação de 5x.



Fonte: autoria própria.

Durante a etapa de fotolitografia dos terminais de contato algumas amostras apresentaram defeitos na região dos terminais, referentes à ausência de uma camada de aderência entre o filme de Au e o substrato (SiO_2). Esse problema foi contornado adotando-se a redução da agitação da amostra durante a etapa de revelação da litografia e, posteriormente, com pequenas alterações na estrutura das barras Hall, por exemplo, pela mudança de suas dimensões. Optou-se por não adicionar uma camada de aderência sob a barra Hall a fim de não alterar a composição da amostra e, consequentemente, evitar a influência do novo material sobre os resultados da caracterização elétrica.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

As amostras foram caracterizadas eletricamente por medidas de efeito Hall e resistividade. Inicialmente, foram feitas medidas da resistência transversal R_{xy} em função do campo magnético externo aplicado perpendicularmente à superfície da amostra em temperaturas constantes de 300, 150 e 4,2 K. O gráfico V_H vs B ilustrado na Figura 4.2, em que V_H foi calculada a partir de R_{xy} de acordo com a Equação 1 e os valores foram normalizados segundo a Equação 4:

$$V_{H\,norm} = \frac{V_H(B) - V_H(0)}{V_H(0)}, \quad (4)$$

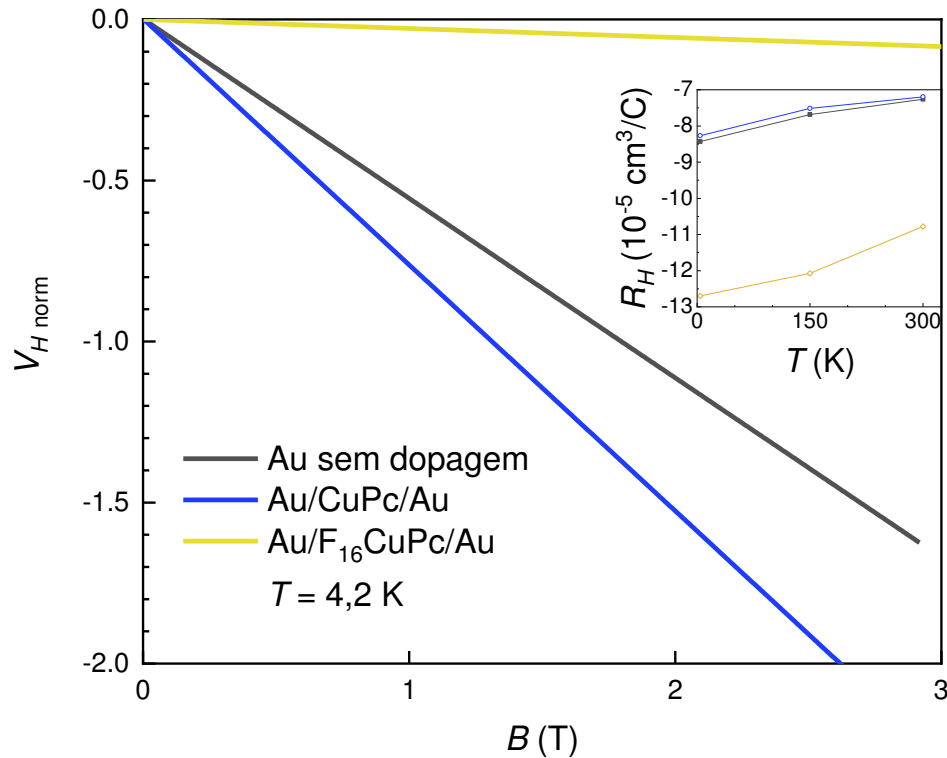
onde $V_{H\,norm}$ é a tensão Hall normalizada, $V_H(B)$ são os valores medidos e $V_H(0)$ é o valor de V_H para $B = 0$. A partir da Equação 1 e utilizando os dados nominais de espessura dos filmes, foi possível determinar o coeficiente Hall para cada amostra através do ajuste linear das curvas apresentadas na Figura 4.2. O gráfico em destaque no interior da Figura 4.4 mostra os valores de R_H para cada temperatura.

No gráfico principal da Figura 4.4, os conjuntos de dados para as três amostras apresentaram retas com coeficiente angular negativo, resultando no coeficiente Hall também negativo para as três amostras em cada temperatura, como destacado na figura através do gráfico $R_H(T)$. Portanto, a partir destes dados é possível afirmar que todas as amostras apresentam elétrons como portadores de carga majoritários responsáveis pela condução. Este resultado concorda com o esperado para as amostras de Au sem dopagem, por se tratar de um metal com alta densidade de elétrons livres (ASHCROFT; NERMIN, 1976). Esse resultado permite inferir ainda que a condução de corrente não se dá pelos filmes moleculares e, portanto, estes atuam como dopantes nas trilhas de Au.

Os valores de R_H encontrados na literatura para o Au mostram que existem diferenças no valor do coeficiente para filmes finos e Au *bulk*, sendo que para este último o valor reportado à temperatura ambiente é de $R_H = -6,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$ (BARDEEN, 1958). Para filmes finos, Chopra e Bahl (1967) mostraram que existe uma dependência inversamente proporcional entre R_H e sua espessura. Para filmes de Au com aproximadamente 20 nm de espessura, o valor reportado é cerca de $R_H = -7,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$ para $T = 295 \text{ K}$, e aumenta em módulo com a redução da temperatura (CHOPRA; BAHL, 1967). Os dados de R_H obtidos para a amostra referência neste trabalho não apresentaram grande variação, entretanto, ainda nota-se uma tendência de seu aumento em módulo com a diminuição de T . Os valores obtidos

para R_H variam entre $-7,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$ a 300 K e $-8,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$ a 4,2 K em concordância com a literatura (SACHSLEHNER, 2001).

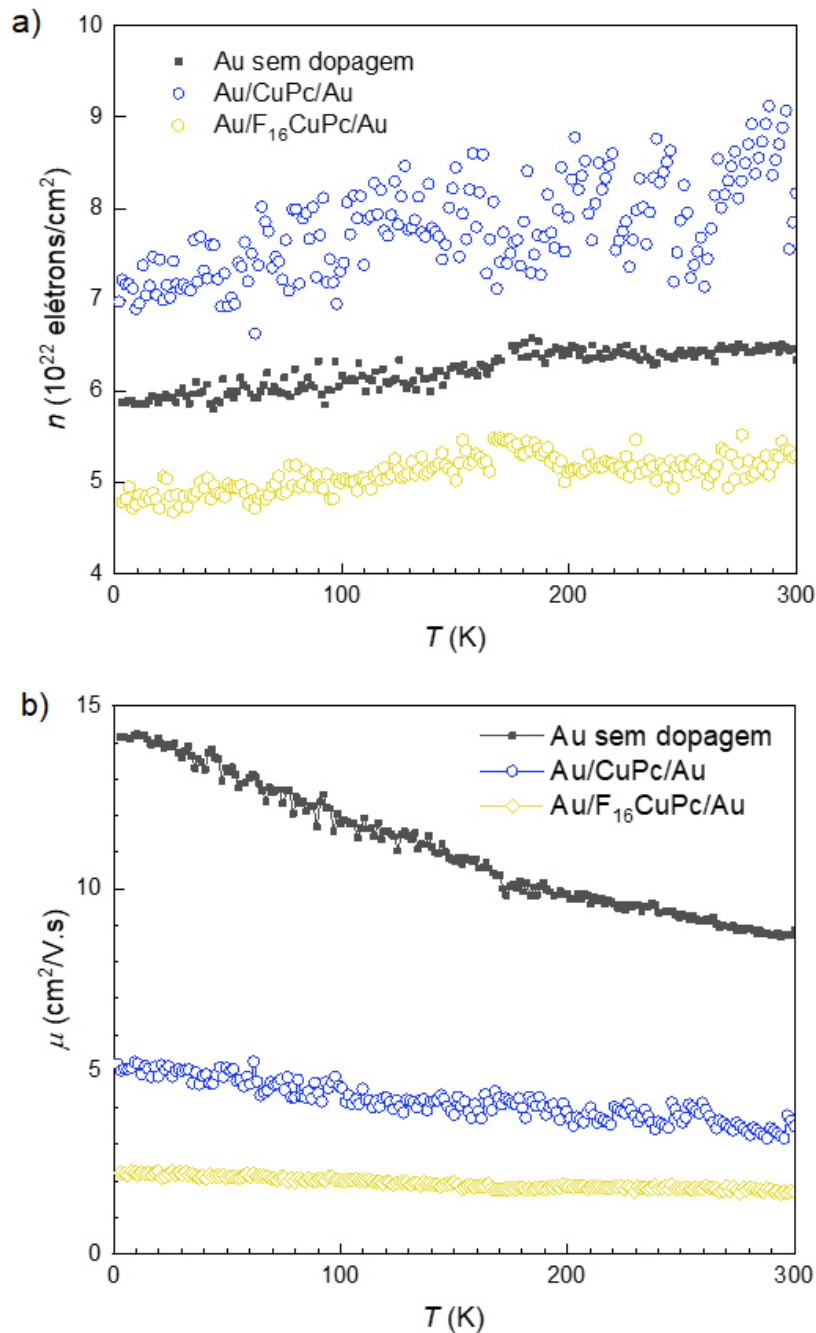
Figura 4.2 – Gráfico de tensão Hall (V_H) normalizada em função do campo magnético (B) para as amostras de Au sem dopagem, Au/CuPc/Au, e Au/F₁₆CuPc/Au, a 4,2 K. O gráfico em destaque no interior da figura ilustra os valores de coeficiente Hall (R_H) medidos a 4,2 K, 150 K e 300 K para cada amostra.



Fonte: autoria própria.

Da mesma forma que as trilhas de Au sem dopagem, as estruturas dopadas também apresentaram tendência de diminuição em módulo de R_H com o aumento da temperatura. A principal diferença se refere à amostra Au/F₁₆CuPc/Au em relação a Au/CuPc/Au. Para investigar estas diferenças, foram realizadas medidas da resistência transversal R_{xy} em função da temperatura, com intervalo $1,8 \leq T \leq 300$ K. A partir dos dados coletados e fazendo uso das Equações 1, 2 e 3, foram calculadas a concentração (n) e a mobilidade (μ_H) dos elétrons em função da temperatura para cada amostra, conforme ilustrado pelas Figura 4.3a e 4.3b.

Figura 4.3 – Gráficos de a) concentração de portadores (n) e b) mobilidade Hall (μ_H) em função da temperatura para trilhas de Au com e sem dopagem por CuPc e F₁₆CuPc.



Fonte: autoria própria.

Do gráfico de $n(T)$, ilustrado na Figura 4.3a, a concentração de elétrons em cada uma das amostras para temperaturas entre 300 e 1,8 K apresenta valores de mesma ordem de grandeza, entre 5×10^{22} e 9×10^{22} cm⁻². A dopagem com moléculas de CuPc promoveu um ligeiro aumento de n da amostra de Au, enquanto dopagem com moléculas de F₁₆CuPc causou sua diminuição. Esse resultado sugere a existência de processos de transferência de carga entre o material hospedeiro (Au) e os dopantes (CuPc e F₁₆CuPc).

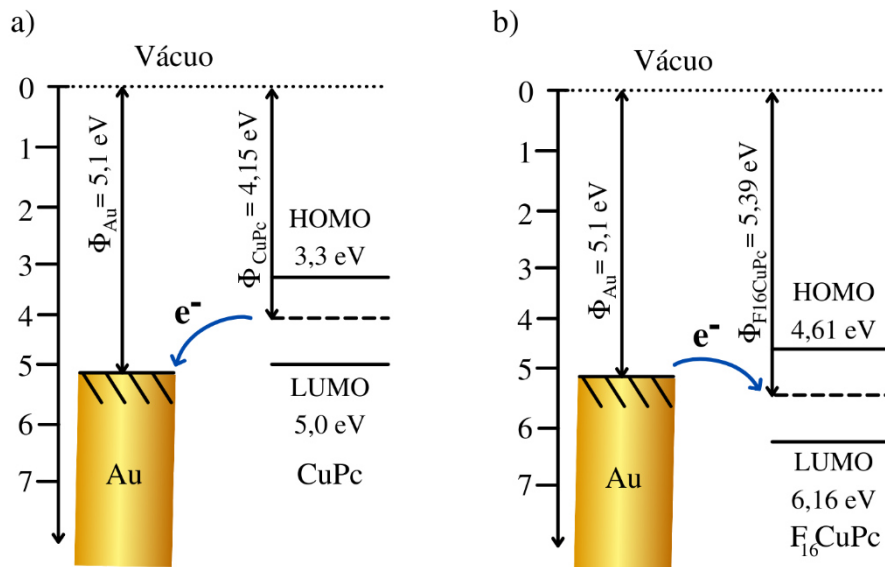
Para analisarmos com detalhes este processo, temos que recorrer ao diagrama de bandas para os materiais que compõe as amostras.

Considerando o caso de um contato metal-semicondutor, haverá o alinhamento do nível de Fermi (E_F) para esses materiais e, portanto, processos de transferência de carga estarão envolvidos. As funções de trabalho do Au e das moléculas semicondutoras, representadas por Φ_M e Φ_S , respectivamente, são definidas como a mínima energia necessária para remover um elétron de seu potencial químico e fazê-lo escapar para o nível de vácuo (HÖLZL; SCHULTE, 1979). A energia dada pelo potencial químico pode ser considerada como estando no E_F para os metais e, para as ftalocianinas, seu valor é dado pela energia no ponto médio entre os orbitais HOMO e LUMO (HÖLZL; SCHULTE, 1979; XIAO; DOWBEN, 2008). Em uma situação em que $\Phi_M > \Phi_S$, ao estabelecer contato elétrico em uma junção metal-semicondutor, os elétrons tendem a fluir espontaneamente do semicondutor para o metal até estabelecer um equilíbrio. Neste caso, o E_F semicondutor será reduzido em uma quantidade igual a diferença entre as funções de trabalho dos materiais. Se $\Phi_M < \Phi_S$, o contato fará com que as cargas fluam do metal para o semicondutor, fazendo com que E_F do semicondutor seja elevado em uma quantidade igual a diferença entre as funções de trabalho dos materiais envolvidos na junção (SZE, 1981).

Segundo a literatura, a função trabalho do Au é $\Phi_{Au} = 5,1$ eV (KOCH, 2007). Para os semicondutores orgânicos, os valores de HOMO e LUMO são, respectivamente, $\sim 5,0$ eV e $3,3$ eV para a CuPc, resultando em uma função trabalho de $\Phi_{CuPc} \cong 4,15$ eV (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Para a F₁₆CuPc, os níveis de energia dos orbitais são $6,16$ eV (HOMO) e $4,61$ eV (LUMO) e, portanto, $\Phi_{F_{16}CuPc} = 5,39$ eV (WANG *et al.*, 2006).

A Figura 4.4 ilustra o diagrama de bandas para as interfaces Au/CuPc e Au/F₁₆CuPc. Para o contato Au/CuPc, temos que $\Phi_M > \Phi_S$ e, ao formar a junção haverá um fluxo de elétrons das moléculas de CuPc para o Au até que ocorra o alinhamento de E_F . Já para Au/F₁₆CuPc, tem-se o caso em que $\Phi_M < \Phi_S$ e, portanto, haverá um fluxo de elétrons do metal (Au) para a F₁₆CuPc.

Figura 4.4 – Diagramas de banda de junções metal-semicondutor para as junções a) Au/CuPc e b) Au/F₁₆CuPc.



Fonte: autoria própria.

Os dados de $n(T)$ ilustrados na Figura 4.3a refletem a análise do diagrama de bandas para as interfaces Au/CuPc e Au/F₁₆CuPc e os processos de transferência decorrentes do alinhamento dos E_F nestas junções. As amostras Au/CuPc/Au apresentaram concentração de elétrons levemente maiores que trilhas de Au sem dopagem, indicando que houve a transferência de elétrons do semicondutor para o Au. As amostras Au/F₁₆CuPc/Au apresentaram em uma concentração de elétrons inferior a amostra sem dopantes, indicando que houve uma transferência de elétrons do metal para o filme semicondutor molecular.

A Figura 4.3b apresenta as curvas $\mu_H(T)$ para cada amostra. Nota-se que os valores de μ_H obtidos para trilhas de Au sem dopagem são muito superiores àqueles para amostras dopadas com com ftalocianinas, apresentando diferenças de até 5x entre Au e Au/F₁₆CuPc/Au. Os valores de μ_H da literatura para o Au *bulk* são de $\sim 33 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à temperatura ambiente, superiores aos valores aqui encontrados (PALENSKIS, 2013). Isto ocorre, pois a mobilidade dos portadores tende a reduzir-se à medida que a espessura do material diminui. Isso se dá por conta do aumento do espalhamento dos elétrons nestas estruturas, além do aparecimento de defeitos na rede provenientes do método de deposição dos filmes, e efeitos de superfície provenientes da redução de uma das dimensões, *viz.* sua espessura (CHOPRA; BAHL, 1967; FRANSSILA, 2010). Para filmes de Au com 20 nm, os valores de μ_H à temperatura ambiente reportados na literatura são próximos a $10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, próximos aos encontrados para as amostras aqui apresentadas ($\mu_H \sim 8,9 \text{ cm}^2/\text{V.s}$)

(CHOPRA; BAHL, 1967). Além disso, para as trilhas de Au sem dopantes há uma ligeira diminuição de μ_H com o aumento de T. Esse comportamento é esperado para metais, pois o aumento da temperatura eleva a agitação térmica no material e leva ao aumento do espalhamento dos elétrons pela rede de fônons, conseqüentemente, aumentando a resistividade do metal (KITTEL, 2005). Como a resistividade é inversamente proporcional à mobilidade dos portadores, é esperado que haja a diminuição de μ_H com o aumento de T. Por fim, ao compararmos os resultados de $\mu_H(T)$ entre trilhas de Au sem dopagem e amostras contendo dopantes moleculares (Figura 4.3b), observa-se a redução dos valores de μ_H para ambos dopantes CuPc (4-5 cm²/V.s) e F₁₆CuPc (~2 cm²/V.s). Atribuímos essa diminuição de μ_H a possíveis processos de armadilhamento de cargas na interface entre o Au e os filmes moleculares e ao aumento da desordem do sistema. Estes processos, além das pequenas diferenças de μ_H encontrados para as amostras contendo CuPc e F₁₆CuPc, necessitam de mais investigação.

Para aferir a contribuição das ftalocianinas como fonte de impurezas magnéticas no Au, a resistência das amostras em função da temperatura, $R(T)$, foi medida entre 1,8 e 300 K, inicialmente sem a influência de um campo magnético. A fim de que os dados de $R(T)$ coletados se tornassem comparáveis para cada tipo de dopante, foi calculada a resistividade ρ do materiais por meio da Equação 5.1 e feita a normalização para cada conjunto de dados, através da Equação 5.2.

$$\rho(T) = \frac{V_{1,3}}{I_{5,6}} \frac{wt}{a}, \quad (5.1)$$

onde, w é a largura da barra Hall, t é a espessura da amostra, a é a distância entre os terminais e $V_{2,3}$ e $I_{5,6}$ são a tensão medida entre os contatos 2,3 e a corrente de excitação entre os contatos 5 e 6 (Figura 2.12), respectivamente.

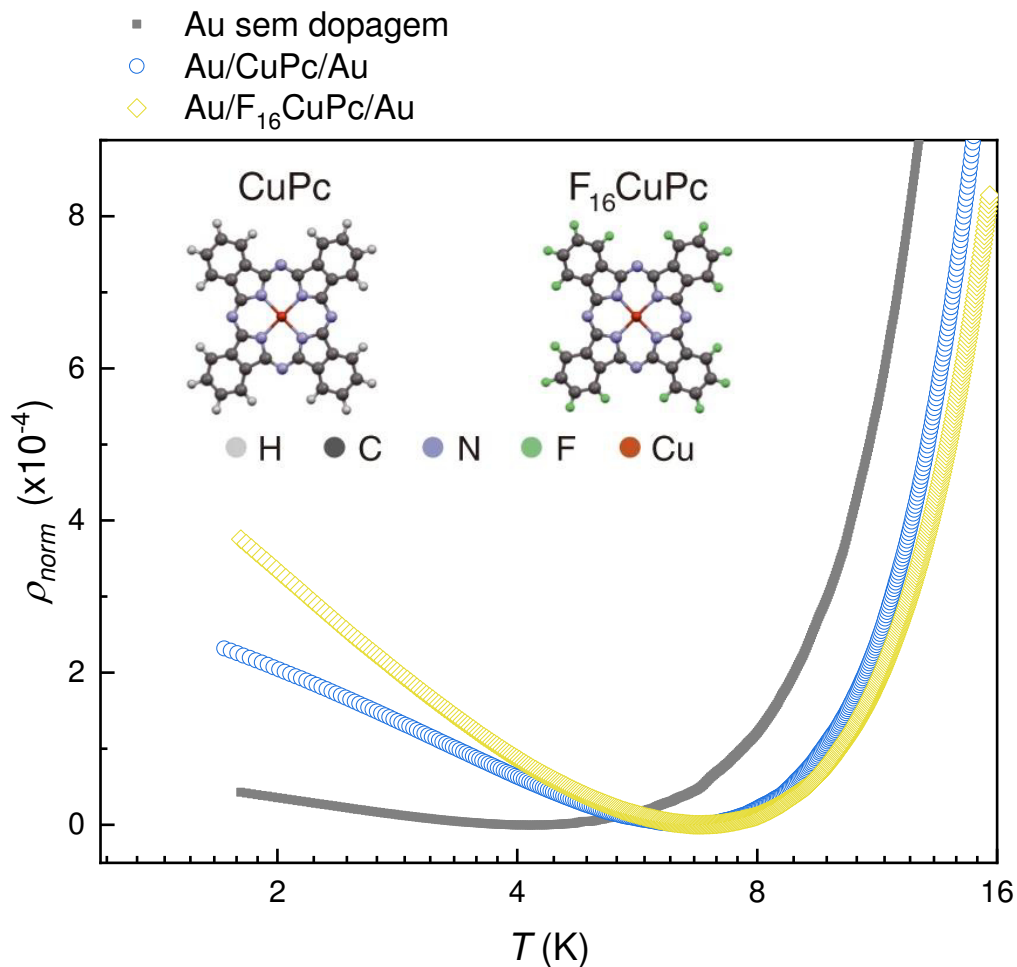
$$\rho_{norm} = \frac{\rho(T) - \rho_{min}}{\rho_{min}}, \quad (5.2)$$

onde, ρ_{norm} é a resistividade normalizada, ρ_{min} é o valor mínimo de resistividade em cada conjunto de dados e $\rho(T)$ são os valores medidos a partir da Equação 5.1.

A Figura 4.5 mostra as curvas de ρ_{norm} em função da temperatura para as amostras de Au sem dopagem, Au/CuPc/Au e Au/F₁₆CuPc/Au (eixo x mostrado na escala $\log-2$). Da Figura 4.5 podemos verificar a boa qualidade das amostras de Au de referência, cujo comportamento da curva de resistividade assemelha-se à literatura para filmes finos de Au, saturando em baixas temperaturas (BAHAMONDES *et al.*, 2015). Apesar do Au utilizado na deposição dos filmes por evaporação via feixe de elétrons possuir 99,99% de pureza, o

aumento suave na ρ_{norm} a partir de $T_{min} = 3,9$ K indica a presença de pequenas quantidades de contaminantes magnéticos de origem desconhecida.

Figura 4.5 – Curvas de resistividade normalizada (ρ_{norm}) em função da temperatura para trilhas de Au e amostras contendo Au intercalado com ftalocianinas indica o surgimento do efeito Kondo devido à presença de impurezas magnéticas. As estruturas das moléculas CuPc e F₁₆CuPc estão inseridas no gráfico.



Fonte: autoria própria.

Ambas as amostras contendo Au/CuPc/Au e Au/F₁₆CuPc/Au apresentaram um crescimento monotônico de suas resistividades abaixo de T_{min} , o qual é $6,47 \pm 0,27$ K para aquelas contendo CuPc e $6,46 \pm 0,23$ K para as amostras dopadas com F₁₆CuPc. Os valores de T_{min} de cada amostra foram obtidos a partir da média dos valores de T_{min} medidos em três trilhas metálicas distintas, com erro dado pelo desvio-padrão dos pontos. A partir do comportamento da resistividade com a variação da temperatura é possível inferir a presença de efeito Kondo nessas amostras, e que este fenômeno influencia o transporte de cargas nestes dispositivos. Comparando os resultados da amostra de Au sem dopagem com àquelas

em que as moléculas CuPc e F₁₆CuPc foram depositadas, pode-se dizer que as moléculas agem como impurezas magnéticas e são, portanto, as responsáveis pelo surgimento do efeito Kondo nas trilhas de Au. Como o momento angular de spin da CuPc é $s = \frac{1}{2}$ (LIAO; SCHEINER, 2001), esta molécula atende ao parâmetro necessário para ser utilizada como dopante magnético no Au (KOUWENHOVEN; GLAZMAN, 2001). Até o momento da escrita deste trabalho, não foi encontrado na literatura o valor do momento angular de spin da molécula F₁₆CuPc. Entretanto, Zhou *et al.* (2021) reportaram que para ftalocianinas contendo outros núcleos metálicos (*viz.* Co e Ni), não há diferença significativa entre o momento angular de spin das moléculas fluoradas e não fluoradas (ZHOU *et al.*, 2021).

Os resultados obtidos para a amostra dopada com CuPc são semelhantes aos reportados no trabalho de Atxabal *et al.* (2016). Entretanto, existem diferenças significativas entre as amostras da literatura e àquelas aqui reportadas. No trabalho de referência, o filme inferior de Au foi depositado por uma técnica de crescimento epitaxial (com orientação Au(110) and Au(100)), resultando em uma superfície mais plana e organizada. Com isso, as moléculas de Pc se acomodam sobre o Au de maneira organizada e planar nas primeiras monocamadas (PEISERT *et al.*, 2009). Por outro lado, neste trabalho, devido ao método de deposição utilizado, os filmes de ouro são policristalinos, além de rugosos (~1 nm), implicando em um arranjo menos organizado das moléculas de Pc. Ademais, filmes moleculares de ftalocianinas se orientam diferentemente sobre Au monocristalino e policristalino e em função de sua própria espessura (PEISERT *et al.*, 2009). Apesar disso, a desorganização da superfície parece ter favorecido a percolação dos átomos de Au entre as moléculas de ftalocianina, o que é essencial para ativar a interação entre os elétrons de condução do Au e as impurezas magnéticas, efetivando a dopagem molecular (ATXABAL *et al.*, 2016). Além disso, Atxabal *et al.* (2016) não investigou o efeito da substituição dos átomos de hidrogênio periféricos do macrociclo da CuPc por átomos de maior eletronegatividade (*viz.* flúor), que reconhecidamente alteram a posição energética dos orbitais HOMO e LUMO das ftalocianinas (WANG *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Comparando as curvas da Figura 4.5, é possível notar que as amostras de Au/F₁₆CuPc/Au, apesar de terem apresentado T_{min} próximo às amostras com CuPc, demonstraram um aumento de resistividade mais acentuado em comparação com a molécula não fluorada. Apesar disso, os dados de resistividade em função da temperatura não são suficientes para afirmar se existe alguma diferença significativa entre as moléculas dopantes

em relação às suas interações com o Au. Cálculos computacionais por teoria do funcional da densidade (DFT, *Density Functional Theory*) podem ajudar a elucidar essas diferenças.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram produzidos com sucesso filmes híbridos de Au/ftalocianina/Au com espessura nominal 10/4/10 nm e filmes de Au sem dopagem com 20 nm de espessura. As amostras foram fabricadas no formato de barras Hall, utilizando-se de métodos de microfabricação para fixar os parâmetros geométricos e minimizar a presença de contaminantes.

A caracterização elétrica da amostra de referência mostra valores condizentes com os reportados na literatura para filmes finos de Au. Entretanto, na presença de dopantes orgânicos, a variação na concentração de portadores foi atribuída, mais provavelmente, ao alinhamento do nível de Fermi na interface metal-semicondutor. A redução observada na mobilidade das trilhas dopadas em relação à amostra referência também pode estar relacionada ao armadilhamento de cargas na transição entre os filmes e ao aumento da desordem.

A influência das moléculas CuPc e F₁₆CuPc como dopantes por spin do ouro foi aferida através da medição do efeito Kondo em $T_{min} \sim 6,47$ K para ambas as amostras. O efeito da influência dos arranjos moleculares distintos ainda precisa ser investigado.

Desta forma, conclui-se que a dopagem por impurezas magnéticas nos filmes finos de Au foi bem-sucedida através das técnicas de microfabricação empregadas neste trabalho e comprovados pela medição do efeito Kondo. Portanto, os semicondutores orgânicos CuPc e F₁₆CuPc podem ser potenciais candidatos para alterar as propriedades elétricas de eletrodos de Au.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados desse trabalho, ainda existem questões abertas sobre a influência da molécula CuPc em comparação com a F₁₆CuPc nas propriedades elétricas do Au. Desta forma, como próximo passo da pesquisa, é sugerido que sejam investigadas as interações entre as moléculas de ftalocianina e o ouro através de simulações computacionais e de medições de magnetorresistência longitudinal. Uma outra hipótese para as diferenças observadas pode estar associada à estrutura química do dopante, ou ainda à organização dos arranjos moleculares sobre o Au e interação para com este (OPITZ *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2020). Novos estudos são necessários para investigar estes aspectos, como por exemplo, a fabricação de amostras sobre substratos com temperatura controlada.

Para entender melhor a importância do núcleo metálico das MPcs no fenômeno de dopagem por spin, sugere-se a utilização de moléculas que contenham outros metais de transição, como a FePc e a CoPc, com spin não nulo. Ou ainda o uso da ftalocianina não-metálica H₂Pc.

Por fim, a aplicação de técnicas como microscopia de força magnética (MFM) e magnometria (medição do momento magnético) podem complementar a avaliação da dopagem por spin nos filmes de Au.

REFERÊNCIAS

ASHCROFT, Neil; NERMIN, N. David. **Solid State Physics**. New York: Harcourt, Inc., 1976.

ASHIDA, M.; UYEDA, N.; SUIITO, E. Thermal transformation of vacuum-condensed thin films of copper-phthalocyanine. **Journal Of Crystal Growth**, v. 8, n. 1, p. 45-56, jan. 1971. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(71\)90021-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(71)90021-2).

ATXABAL, A. *et al.* Spin doping using transition metal phthalocyanine molecules. **Nature Communications**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 1-7, dez. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms13751>.

BAHAMONDES, Sebastián *et al.* Resistivity and Hall voltage in gold thin films deposited on mica at room temperature. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 332, p. 694-698, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.166>.

BARDEEN, John. Conduction: metals and semiconductors. In: CONDON, Edward Uhler; ODISHA, Hugh (ed.). **Handbook of Physics**. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958. p. 4-74.

BOUDRIOUA, Azzedine; CHAKAROUN, Mahmoud; FISCHER, Alexis. Organic Semiconductors. **Organic Lasers**, [S.L.], p. 1-47, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-78548-158-1.50001-8>.

BRAUN, A.; TCHERNIAC, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. **Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 40, n. 2, p. 2709-2714, mar. 1907. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cber.190704002202>.

BUFON, Carlos C. Bof *et al.* Determination of the Charge Transport Mechanisms in Ultrathin Copper Phthalocyanine Vertical Heterojunctions. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 118, n. 14, p. 7272-7279, 31 mar. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp409617r>.

CAMARGO, Davi Henrique Starnini de. **Fabricação de plataformas baseadas em nanomembranas auto-enroladas para caracterização elétrica de Metal-Organic Frameworks (MOFS)**. 2019. 59 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2019.

CAMPBELL, Stephen A. **Fabrication Engineering at the Micro and Nanoscale**. 3. ed. New York: Oxford University Press, 2008. 637 p.

CHILD, Tim *et al.* **An Introduction to the Kondo Effect**. 2018. Disponível em: <https://phas.ubc.ca/~berciu/TEACHING/PHYS502/PROJECTS/18Kondo.pdf>. Acesso em: 08 out. 2021.

CHOPRA, K. L.; BAHL, S. K.. Hall Effect in Thin Metal Films. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 38, n. 9, p. 3607-3610, ago. 1967. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1710180>.

CLAESSENS, Christian G.; HAHN, Uwe; TORRES, Tomás. Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. **The Chemical Record**, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 75-97, 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/tcr.20139>.

COSTI, T. A. *et al.* Kondo Decoherence: finding the right spin model for iron impurities in gold and silver. **Physical Review Letters**, [S.L.], v. 102, n. 5, p. 056802-1 – 056802-4, 3 fev. 2009. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.102.056802>.

DE HAAS, W. J.; DE BOER, J.; BERG, G. J. van den. The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures. **Physica**, [S.L.], v. 1, n. 7-12, p. 1115-1124, maio 1934. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0031-8914\(34\)80310-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0031-8914(34)80310-2).

DENT, C. E.; LINSTED, R. P.; LOWE, A. R. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. **Journal Of The Chemical Society (Resumed)**, p. 1033, 1934. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/jr9340001033>.

DUNLAP, Richard A. The normal Hall effect. In: DUNLAP, Richard A. **Electrons in Solids**. [S.L.]: Morgan & Claypool Publishers, 2019. p. 1-1 – 1-11.

DURHAM MAGNETO OPTICS LTD (Inglaterra). **MicroWriter ML®3 Pro**: product sheet. 2019. Disponível em: <https://www.durhammagnetooptics.com/wp-content/uploads/2019/06/Microwriter-ML3-Pro-product-sheet-June-2019.pdf>. Acesso em: 14 out. 2021.

EL-NAHASS, M. M. *et al.* Structural and Transport Properties of Copper Phthalocyanine (CuPc) Thin Films. **Egyptian Journal Of Solids**, Cairo, v. 25, n. 2, p. 307-321, 2002.

FAROOQ, Amjad *et al.* Copper phthalocyanine and metal free phthalocyanine bulk heterojunction photodetector. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 457, p. 17-21, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.09.032>.

FERT, Albert. Historical Overview: From Electron Transport in Magnetic Materials to Spintronics. In: TSYMBAL, Evgeny Y.; ŠUTIĆ, Igor (ed.). **Handbook of Spin Transport and Magnetism**. Boca Raton: Taylor and Francis Group, LLC, 2012. p. 6.

FEYNMAN, Richard. **Plenty of Room at the Bottom**. 1959. Disponível em: https://web.pa.msu.edu/people/yang/RFeynman_plentySpace.pdf. Acesso em: 22 nov. 2021.

FRANSSILA, Sami. **Introduction to Microfabrication**. 2. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. 518 p.

GANG, T. *et al.* Tunable doping of a metal with molecular spins. **Nature Nanotechnology**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 232-236, 5 fev. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.1>.

GARGIANI, Pierluigi *et al.* Spin and orbital configuration of metal phthalocyanine chains assembled on the Au(110) surface. **Physical Review B**, [S.L.], v. 87, n. 16, p. 165407-1 – 165407-11, 4 abr. 2013. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.87.165407>.

HÖLZL, J.; SCHULTE, F. K. Work function of metals. **Springer Tracts In Modern Physics**, [S.L.], p. 1-150, 1979. Springer Berlin Heidelberg. <http://dx.doi.org/10.1007/bfb0048919>.

HULLA, J. E.; SAHU, S. C.; HAYES, A. W. Nanotechnology: History and Future. **Human & Experimental Toxicology**, [S.L.], v. 34, n. 12, p. 1318-1321, 26 nov. 2015. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0960327115603588>.

HUSSEIN, Mohammed T.; AADIM, Kadhim A.; HASSAN, Eman K. Structural and Surface Morphology Analysis of Copper Phthalocyanine Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition and Thermal Evaporation Techniques. **Advances In Materials Physics And Chemistry**, [S.L.], v. 06, n. 04, p. 85-97, 2016. Scientific Research Publishing, Inc.,. <http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2016.64009>.

KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

KOCH, Norbert. Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. **ChemPhysChem**, [S.L.], v. 8, n. 10, p. 1438-1455, 16 jul. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200700177>.

KÖHLER, Anna; BÄSSLER, Heinz. **Electronic Processes in Organic Semiconductors: an introduction**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co., 2015.

KONDO, J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. **Progress Of Theoretical Physics**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 37-49, 1 jul. 1964. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1143/ptp.32.37>.

KOUWENHOVEN, Leo; GLAZMAN, Leonid. Revival of the Kondo effect. **Physics World**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 33-38, jan. 2001. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2058-7058/14/1/28>.

LA TORRE, Gema de; NICOLAU, Monica; TORRES, Tomas. Phthalocyanines: Synthesis, Supramolecular Organization, and Physical Properties. In: NALWA, H. S. (ed.). **Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials**. San Diego: Academic Press, 2001. Cap. 1. p. 1-111.

LAKESHORE. **Lake Shore 7500/9500 Series Hall System User's Manual**: Hall Effect measurements. Hall Effect Measurements. Disponível em: http://sites.science.oregonstate.edu/~tatej/TateLabWiki/lib/exe/fetch.php?media=hall:manual_app_a_hallmeasurementsystem.pdf. Acesso em: 03 ago. 2021.

LIAO, Meng-Sheng; SCHEINER, Steve. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 114, n. 22, p. 9780-9791, 8 jun. 2001. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1367374>.

LI, Tianming *et al.* Integrated molecular diode as 10 MHz half-wave rectifier based on an organic nanostructure heterojunction. **Nature Communications**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 1-10, 17 jul. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-17352-9>.

LINSTEAD, R. P. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. **Journal Of The Chemical Society (Resumed)**, Londres, p. 1016, 1934. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/jr9340001016>.

LIU, Yunqi; ZHU, Daoben. Asymmetrical Phthalocyanines. In: NALWA, H. S. (ed.). **Solid Thin Films and Layers**. San Diego: Academic Press, 2001. Cap. 8. p. 405-437. (Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Vol. 4).

LOPES, Carolina Sergi *et al.* Rectification ratio and direction controlled by temperature in copper phthalocyanine ensemble molecular diodes. **Nanoscale**, [S.L.], v. 12, n. 18, p. 10001-10009, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9nr10601d>.

MADOU, Marc J. **Fundamentals of microfabrication**: The science of miniaturization. 2. ed. Boca Raton: Crc Press Llc, 2002. 723 p.

MICROCHEMICALS (Alemanha). **Application Notes**. Disponível em: https://www.microchemicals.com/technical_information/image_reversal_resists.pdf.

Acesso em: 13 out. 2021.

MICROCHEMICALS. **MIF Developers**. Disponível em: https://www.microchemicals.com/products/developers/azr_726_mif_developer.html.

Acesso em: 22 set. 2021.

NAWAZ, Ali *et al.* Edge-driven nanomembrane-based vertical organic transistors showing a multi-sensing capability. **Nature Communications**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 1-12, 12 fev. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-14661-x>.

OKAZAKI, Anderson Kenji. **INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MAGNETOTRANSPORTE NO ISOLANTE TOPOLÓGICO CRISTALINO TELURETO DE CHUMBO E ESTANHO**. 2019. 94 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Tecnologias Espaciais (Inpe), São José dos Campos, 2019

OLIVEIRA, Rafael Furlan de *et al.* Single-Electron Charging Effects in Hybrid Organic/Inorganic Nanomembrane-Based Junctions. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 122, n. 23, p. 12131-12139, 28 fev. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00233>.

OPITZ, Andreas *et al.* Molecular semiconductor blends: microstructure, charge carrier transport, and application in photovoltaic cells. **Physica Status Solidi (A)**, [S.L.], v. 206, n. 12, p. 2683-2694, 18 nov. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200925238>.

PALENSKIS, Vilius. Drift Mobility, Diffusion Coefficient of Randomly Moving Charge Carriers in Metals and Other Materials with Degenerated Electron Gas. **World Journal Of Condensed Matter Physics**, [S.L.], v. 03, n. 01, p. 73-81, 2013. Scientific Research Publishing, Inc. <http://dx.doi.org/10.4236/wjcmp.2013.31013>.

PEISERT, Heiko *et al.* Orientation and electronic properties of phthalocyanines on polycrystalline substrates. **Physica Status Solidi (B)**, [S.L.], v. 246, n. 7, p. 1529-1545, 18 jun. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200945051>.

PRADEEP, T. **Nano: The Essentials**: Understanding nanoscience and nanotechnology. [S.I.]: McGraw-Hill Book Company, Inc., 2007. 432 p.

QUANTUM DESIGN. **Physical Property Measurement System**: Quantum Design PPMS® DynaCool™. 2021. Disponível em: <https://www.qdusa.com/products/dynacool.html>. Acesso em: 25 set. 2021.

QUERO, José M.; PERDIGONES, Francisco; ARACIL, Carmen. Microfabrication technologies used for creating smart devices for industrial applications. **Smart Sensors And Mems**, [S.L.], p. 291-311, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-102055-5.00011-5>.

ROBERTSON, J. M. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. **Journal Of The Chemical Society (Resumed)**, [S.L.], p. 615-621, 1935. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/jr9350000615>.

SANDHU, Adarsh. Who invented nano? **Nature Nanotechnology**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 87-87, nov. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2006.115>.

SACHSLEHNER, F. **The Hall coefficient and the ideal resistivity of the noble metals at high temperatures**. 2001. Disponível em: <https://fedora.phaidra.univie.ac.at/fedora/get/o:104020/bdef:Content/get>. Acesso em: 16 nov. 2021.

SCHRODER, Dieter K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

STALLINGA, Peter. **Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices**. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

SILVA, Ricardo M. L.; MERCES, Leandro; BUFON, Carlos C. Bof. Temperature-Independent Polarization of Ultrathin Phthalocyanine-Based Hybrid Organic/Inorganic Heterojunctions. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], p. 29556-29565, 5 jun. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c02067>.

SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1981. 868 p.

TPT. **HB06/08/10 Wire Bonder Operation Manual**. S.I., 2005. 37 p.

TPT. **HB10 Wire Bonder**. 2021. Disponível em: <https://www.tpt-wirebonder.com/hb10/>. Acesso em: 25 set. 2021.

WANG, Haibo *et al.* Ambipolar organic field-effect transistors with air stability, high mobility, and balanced transport. **Applied Physics Letters**, [S.L.], v. 88, n. 13, p. 133508-1 – 133508-3, 27 mar. 2006. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2190445>.

WARNER, Marc *et al.* Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor. **Nature**, [S.L.], v. 503, n. 7477, p. 504-508, 27 out. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nature12597>.

WILLSON, C. Grant. **Immersion Lithography**. 2006. Disponível em: https://willson.cm.utexas.edu/Research/Sub_Files/Immersion/index.php. Acesso em: 23 nov. 2021.

WILSON, Kenneth G. The renormalization group and critical phenomena. **Reviews Of Modern Physics**, [S.L.], v. 55, n. 3, p. 583-600, 1 jul. 1983. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.55.583>.

WÖHRLE, Dieter *et al.* Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices.

Macroheterocycles, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 191-202, 2012. Ivanovo State University of Chemistry and Technology. <http://dx.doi.org/10.6060/mhc2012.120990w>.

XIAO, Jie; DOWBEN, Peter A. Changes in the adsorbate dipole layer with changing d-filling of the metal (II) (Co, Ni, Cu) phthalocyanines on Au(111). **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [S.L.], v. 21, n. 5, p. 052001-052005, 19 dez. 2008. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/5/052001>.

YOO, J. E.; TARVER, J.; LOO, Y-L. Organic Electronic Devices with Water-Dispersible Conducting Polymers. In: WIEDERRECHT, Gary P. (ed.). **Handbook of Nanoscale Optics and Electronics**. Amsterdam: Elsevier B. V., 2010. Cap. 4, p. 107.

ZAOUK, Rabih; PARK, Benjamin Y.; MADOU, Marc J. Introduction to Microfabrication Techniques. **Microfluidic Techniques**, [S.L.], p. 3-16, fev. 2006. Humana Press. <http://dx.doi.org/10.1385/1-59259-997-4:3>.

ZHOU, Qunfei *et al.* Electronic Structure of Metallophthalocyanines, MPc (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) and Fluorinated MPc. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [S.L.], v. 125, n. 19, p. 4055-4061, 7 maio 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.0c10766>.