

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO SURMOF EM
COMPONENTES ELETRÔNICOS UTILIZADOS EM
CIRCUITOS DIGITAIS**

JULIA CANTOVITZ COLLETTI

SÃO CARLOS -SP
2021

ESTUDO DA APLICAÇÃO DO SURMOF EM COMPONENTES ELETRÔNICOS UTILIZADOS EM CIRCUITOS DIGITAIS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Carlos Henrique Scuracchio

São Carlos-SP
2021



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Julia Cantovitz Colletti

RA: 725697

TÍTULO: Estudo da aplicação do SURMOF em componentes eletrônicos utilizados em circuitos digitais

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 16/11/2021, 14h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio	9,0	8,0
Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa	9,0	8,0
Média	9,0	8,0

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio e Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.



Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

RESUMO

Diante do avanço tecnológico e da exigência de materiais cada vez mais estáveis, mais compactos e mais versáteis, a nanotecnologia possibilita o estudo e a manipulação de materiais para a construção de novos componentes e dispositivos a fim de atender a demanda da indústria tecnológica. Dentre os inúmeros resultados da nanotecnologia, podemos citar criação de microprocessadores cada vez mais compactos e integrados, utilizados para a produção de computadores e celulares mais potentes, mais rápidos e com um menor consumo de energia.

Um dos ramos da nanotecnologia é o estudo de materiais com propriedades únicas para integrações em dispositivos em nanoescala. Um exemplo de material cujo interesse científico e tecnológico vem crescendo atualmente são as estruturas metal-orgânicas suportadas em superfície (SURMOFs, do inglês *surface-mounted metal-organic frameworks*). Os SURMOFs são materiais cristalinos porosos obtidos a partir da deposição de filmes finos de estruturas metal-orgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*) crescidos sobre substratos sólidos funcionalizados com monocamadas auto-organizadas (SAMs, do inglês *self-assembled monolayers*). A presença da SAMs imobilizadas sobre o substrato permite o crescimento de um filme de MOF com alta orientação cristalina, alta porosidade, homogêneo e uniforme, o que possibilita sua utilização em uma variada gama de aplicações.

Neste contexto, o trabalho mostrará como o SURMOF pode ser aplicado em componentes eletrônicos utilizados em circuitos digitais avaliando, por meio de estudos recentes, suas propriedades físicas, óptica, elétrica.

Palavras-chave: SURFOR. MOF. Dispositivos eletrônicos.

RESUMO EM LÍNGUA ESTRANGEIRA

Faced with technological advances and the requirement for increasingly stable, more compact and more versatile materials, nanotechnology enables the study and manipulation of materials for the construction of new components and devices in order to meet the demands of the technological industry. Among the countless results of nanotechnology, we can mention the creation of increasingly compact and integrated microprocessors, used to produce computers and cell phones that are more powerful, faster and with less energy consumption.

One of the branches of nanotechnology is the study of materials with unique properties for integration into nanoscale devices. An example of a material whose scientific and technological interest is currently growing are surface-mounted metal-organic frameworks (SURMOFs). SURMOFs are porous crystalline materials obtained from the deposition of thin films of metal-organic frameworks (MOFs) grown on solid substrates functionalized with self-assembled monolayers (SAMs). The presence of immobilized SAMs on the substrate allows the growth of a MOF film with high crystalline orientation, high porosity, homogeneous and uniform, which allows its use in a wide range of applications.

In this context, the work will show how SURMOF can be applied in electronic components used in digital circuits, evaluating, through recent studies, their physical, optical and electrical properties.

Keyword: SURFOR. MOF Electronic devices.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do MOF	02
Figura 2 - Exemplo de crescimento do MOF <i>layer-by-layer</i> (LBL).	04
Figura 3 - Orientação do SURMOF modificado pela SAM	05
Figura 4 - Mostra o procedimento simplificado deste crescimento.	06
Figura 5 - esquema simplificado do método de “spin coating”.	06
Figura 6 - método de crescimento por “dipping robot”.	07
Figura 7 - Esquema de crescimento por deposição química de vapor	08
Figura 8 - Esquema de deposição por camada atômica.	09
Figura 9 - Esquema de crescimento do $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ pelo método SSH	10
Figura 10 - crescimento de MOF de forma anódica	11
Figura 11 - deposição eletriforética	11
Figura 12 - Crescimento do MOF pelo método catódico	12
Figura 13 - esquematização das três possíveis conduções do MOF	13
Figura 14 - condução do tipo n e do tipo p.	15
Figura 15 - Processo de eletroluminescência no LED.	16
Figura 16 – Esquema de funcionamento de capacitores	17
Figura 17 - Exemplificação de um transistor	18
Figura 18 - Polarização completa da junção n-p-n e junção p-n-p.	18
Figura 19 - transistor de efeito campo	19
Figura 20 - Ilustração do estreitamento do canal de um transistor	19
Figura 21 - Gráfico excitação-emissão com a variação de prata na estrutura	21
Figura 22 - Valores de EQE e gráfico de sensibilidade de cor segundo.	22
Figura 23 - EQE alcançado pelo dispositivo PeMOF	23
Figura 24 - Gráfico Capacitância (Fg-1) vs corrente (Ag-1)	24
Figura 25 - supercapacitor formado por MOX-Fe e NPC	25
Figura 26 - Características elétricas de FETs baseados em Ni_3 (HITP) ₂	26
Figura 27 - Características típicas de corrente-tensão (I - V).	27
Figura 28 - características de corrente-tensão do dispositivo sofrendo flexão.	28

LISTA DE SIGLAS

MOF - *Metal-organic frameworks*

SURMOF - *surface-mounted metal-organic frameworks*

LBL - *layer-by-layer*

SAM - monocamadas automontadas

CVD - Deposição química por vapor

ALD - Deposição por camada atômica

SSH - Heteroepitaxia orientada pelo substrato

ECD - Deposição eletroquímica

LLCT - transferência de carga de ligante para ligante

LMCT - transferência de carga de ligante para metal

MLCT - transferência de carga de metal para ligante

MMCT - transferência de carga de metal para metal

LED - diodos emissores de luz

EQE - Eficiência Quântica Externa

NPC - Carbonos nanoporosos

FET - Transistor de Efeito de Campo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	01
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	02
2.1	<i>METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOF)</i>	02
2.2	SURMOF	03
2.3	MÉTODOS DE CRESCIMENTO DO SURMOF	04
2.3.1	Epitaxia de fase líquida	04
2.3.2	Deposição química por vapor (CVD)	07
2.3.3	Deposição por camada atômica (ALD)	08
2.3.4	Heteroepitaxia orientada pelo substrato (SSH)	09
2.3.5	Deposição eletroquímica (ECD)	10
2.4	PROPRIEDADES DOS SURMOF UTILIZADAS PARA DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS	12
2.4.1	Condutividade eletrônica.	12
2.4.2	Luminescência	13
2.5	TIPOS DE COMPONENTES ELETRÔNICOS UTILIZADOS NA MICROELETRÔNICA	14
2.5.1	Diodos	15
2.5.2	Capacitores	16
2.5.3	Transistores	17
2.5.4	Memoristor.	20
3	APLICAÇÃO DO SURMOF EM COMPONENTES ELETRÔNICOS	21
3.1	DIODOS	21
3.2	CAPACITORES	24
3.3	TRANSISTORES	25
3.4	MEMORISTOR	27
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	29

1 INTRODUÇÃO

Os MOFs são sólidos cristalinos porosos formados pela coordenação entre centros metálicos (íons) e ligantes orgânicos. Em comparação com outros materiais porosos como zeólitas e materiais à base de carbono, a área superficial dos MOFs superam esses materiais, podendo chegar a $6500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Alguns MOFs apresentam estabilidade térmica mesmo em temperaturas acima de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Eles são utilizados em diversas aplicações como no armazenamento e separação de gases, catálises heterogêneas, armazenamento e liberação de ativos medicamentosos, sensores químicos e dispositivos eletroquímicos. [7][5][1]

Os MOFs são geralmente produzidos em forma de pó por meio de reações solvotermiais, onde os reagentes precursores são dissolvidos em solventes e aquecidos a altas temperaturas dentro de uma autoclave. No entanto, quando se busca a aplicação dos MOFs na forma de filmes em dispositivos, o método solvotermal gera, frequentemente, a deposição de filmes heterogêneos, não uniformes e de baixa adesão a substratos sólidos. [5]

Dentro desta classe de material emergente existe uma outra classe chamada SURMOF (“surface-mounted metal-organic frameworks”), que chama muita atenção no ponto de vista da micro-elétrico pela possibilidade controle de espessura, maior controle no tamanho e direção de poros e menor quantidade de defeitos interfaciais.[1]

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. *Metal-organic frameworks* (MOF)

“*Metal-organic frameworks*” (MOF) são uma classe emergente de materiais, cuja estrutura cristalina nano porosa é construída por nós metálicos conectados por ligantes orgânicos como mostrado na Figura 1 ^[1] ^[2]. Devido à sua estrutura versátil, tais materiais possuem grande potencial de aplicação em armazenamento de gás, separação de gás, catálise, “drug delivery”, sensores, anodos em baterias de lítio, e até mesmo em componentes eletrônicos e componentes de emissão de luz ^[2].

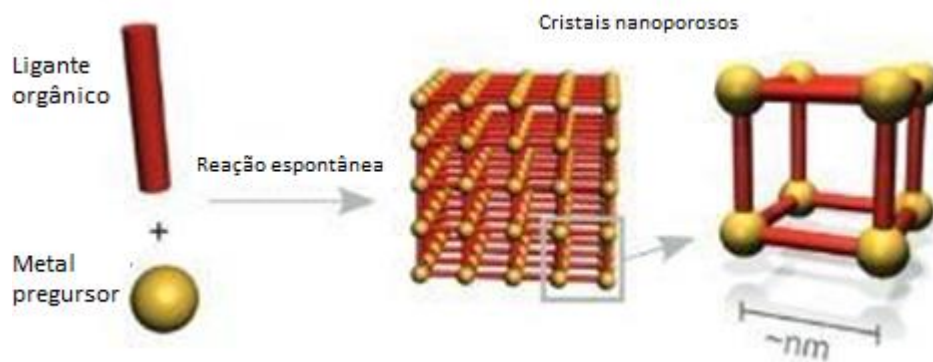


Figura 1. Estrutura do MOF.^[2]

Esta ligação entre metal e ligante orgânico acontece por meio de uma reação do tipo “self assembling”. A síntese de MOFs ocorre geralmente por métodos solvo termais, onde o controle da temperatura e pressão são cruciais para a formação do pó fino de MOF.

Em comparação com outros materiais porosos como zeólitas e materiais à base de carbono, a área superficial dos MOFs supera esses materiais, podendo chegar a 6500 m².g⁻¹. Alguns MOFs apresentam estabilidade térmica mesmo em temperaturas acima de 450 °C. ^[3] Esse conjunto de propriedades únicas despertaram

o interesse para aplicações em campos cada vez mais tecnológicos. Contudo, para áreas como a nanotecnologia e dispositivos eletrônicos, busca-se filmes de MOFs com menor quantidade de defeitos interfaciais, maior controle de espessura e, também, maior controle no tamanho e direção de poros. Assim em 2007, foi desenvolvido por Shekhah et al. (2007) um método de fabricação de filmes de MOFs homogêneos, uniformes, com organização cristalina e quimicamente ligados ao substrato, constituindo os chamados SURMOFs (“surface-mounted metal-organic framework”). [4]

2.2. SURMOF

A formação de filmes finos de MOF sobre substratos funcionalizados com monocamadas auto-organizadas (SAMs) são conhecidas como estruturas metal orgânicas suportadas em superfície (*Surface-mounted metal-organic frameworks*, SURMOFs). O crescimento dos SURMOFs ocorre a partir da utilização de interfaces para iniciar e controlar o crescimento de MOFs em termos de orientação e cristalinidade. Como mostra a Figura 2, primordialmente, uma monocamada automontada (SAM) é imobilizada na superfície do substrato para melhorar a orientação cristalina e a qualidade do filme. A SAM possui uma cauda com um grupo funcional que se liga quimicamente ao substrato. Na outra ponta da SAM encontra-se o grupo funcional que irá se coordenar ao cluster metálico do SURMOF. Portanto a SAM serve como uma interface de ancoragem entre o SURMOF e a superfície do substrato. [4]

Posteriormente, o SURMOF é sintetizado podendo ser por um procedimento de epitaxia de fase líquida (LPE), deposição química por vapor (CVD), deposição por camada atômica (ALD), heteroepitaxia orientada pelo substrato (SSH) e deposição eletroquímica (ECD). Porém o mais comum é o método camada por camada (layer-by-layer, LBL) derivado do procedimento epitaxia de fase líquida. Como resultado, são obtidos filmes SURMOFs homogêneos, com baixa rugosidade e alto grau de cristalinidade. [4][7]



Figura 2. Exemplo de crescimento do MOF *layer-by-layer* (LBL). Adaptado de [5]

A síntese de MOFs na forma de filmes finos expandiu o campo de aplicações desses materiais em dispositivos eletrônicos. Entre exemplos na literatura podemos citar seu uso em dispositivos do tipo memristor, quando o HKUST-1 é submetido em altas umidades oferece uma razão in/off significativa para este tipo de utilização. [6]

2.3. Métodos de crescimento do SURMOF

2.3.1 Epitaxia de fase líquida

O procedimento de epitaxia de fase líquida é um dos mais usados como estratégias para sintetizar o Surmof, segundo Liu e Wöll (2017). De maneira geral este crescimento ocorre com o contato de um substrato funcionalizado e o metal precursor, após este contato o substrato entra em contato com o ligante orgânico, assim alternando o contato com o metal e o ligante até chegar à espessura desejada, este método também é chamado de crescimento camada por camada. Neste tipo de crescimento existem dois pontos que controlam o processo, eles são a funcionalização do substrato e a maneira em que o ligante e o metal é depositado. [7][9]

Investigando primeiramente a funcionalização, a maneira mais utilizada para funcionalizar um substrato, segundo Liu e Wöll (2017), é a partir de deposições de monocamadas automontadas (SAM) no substrato primário. Estas monocamadas são ligantes orgânicos com terminais da família dos álcoois, ácidos carboxílicos ou aminas, estes terminais se ligam com a superfície do substrato, após isso a SAM

interage com o metal do SURMOF fazendo uma espécie de ancoramento do substrato com o SURMOF. Outra função, Liu et al (2012), importante da SAM é a orientação do crescimento do SURMOF, definido assim direção e tamanho de poros presente no material. Como evidenciada na figura 3 nela se observa que dependendo da terminação o SURMOF tem um plano cristalino preferencial para crescer. [1][7]

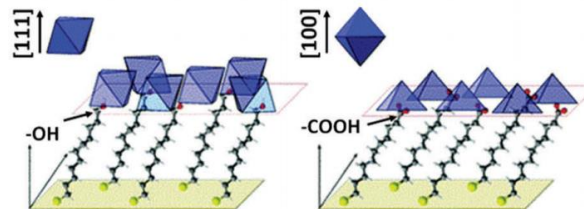


Figura 3 - orientação do SURMOF modificado pela SAM [1]

Com a demanda por fabricação em larga escala deste material, existe um esforço de ter melhor controle e qualidade no crescimento, mas ao mesmo tempo ser mais rápido de crescer, com isso foi criado métodos baseados em camadas-por-camadas. Dentro destes métodos os mais utilizados são: “Spin coating”, “spray” e “dipping robot”. [7]

O “Spray” se baseia na aplicação de um jato de solução de metal precursor alternando com jatos de ligante orgânico, entre eles existe a aplicação de jatos de uma solução para limpeza. Figura 4 mostra o procedimento simplificado deste crescimento. [15]



Figura 4 - mostra o procedimento simplificado deste crescimento. Em verde a solução do metal precursor, em azul a solução de limpeza e em amarelo a solução de ligante orgânico.

Adaptado de [7]

Porém neste método existe problema com a distribuição de espessura do MOF não homogênea a partir do substrato, visando contornar este problema foi criado o método Spin coating. Neste método utiliza-se o mesmo princípio do método em *spray*, porém desta vez o substrato está em rotação, fazendo com que a solução se espalhe mais homogênea pelo substrato. A figura 5 apresenta o esquema simplificado do método de “spin coating”. [16][7]

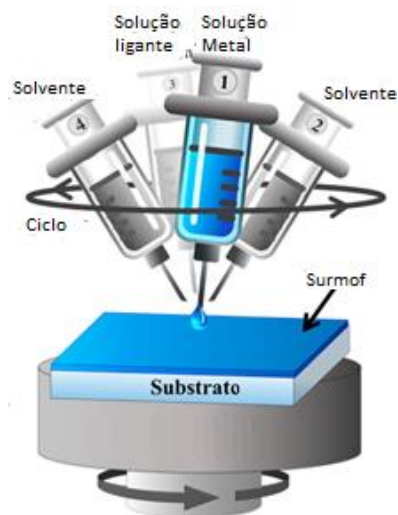


Figura 5 - esquema simplificado do método de “spin coating”. Adaptado de [16]

O método de “dipping robot” se baseia em um robô que possui uma garra com o substrato funcionalizado, com esta garra ele mergulha alternadamente em soluções de metal precursor e ligante orgânico. Entre estas duas soluções o robô mergulha o substrato em uma solução de limpeza, conforme a figura 6.^[7]

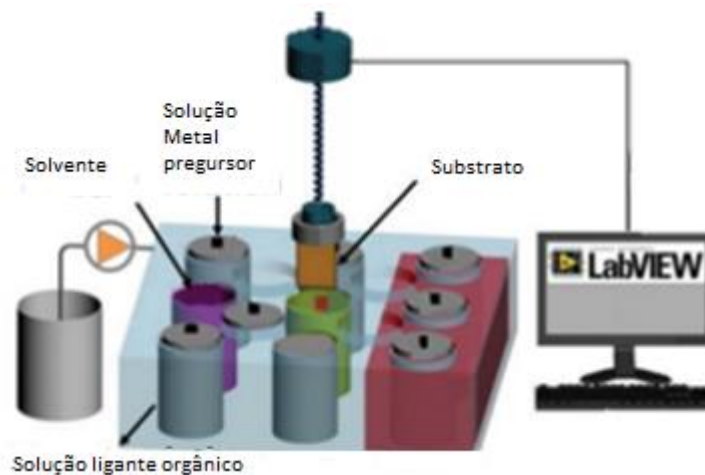


Figura 6 - método de crescimento por “dipping robot”. Adaptado de ^[7]

2.3.2 Deposição química por vapor (CVD)

Outro tipo de crescimento é baseado em deposição química por vapor (CVD) sendo uma tecnologia fundamental na fabricação de microdispositivos, já que neste método é baseado na reação de substâncias vaporizadas sobre ou próximo a um substrato formando uma película fina uniforme de espessura precisamente controlada, em Crivello, et al (2021), retrata o crescimento do zif-8 depositando um óxido de metal (por exemplo, ZnO ou CoOx) seguido por exposição ao vapor de ligante (2-metilimidazol; HmIM) para crescer filmes ZIF-8 ou ZIF-67 sob condições amenas (<150 ° C), primeiramente existe a adsorção do ligante pelo óxido do metal, posteriormente a reação entre eles e, por fim, a cristalização da estrutura. Este procedimento de crescimento é exemplificado na figura 7.^{[7][8]}

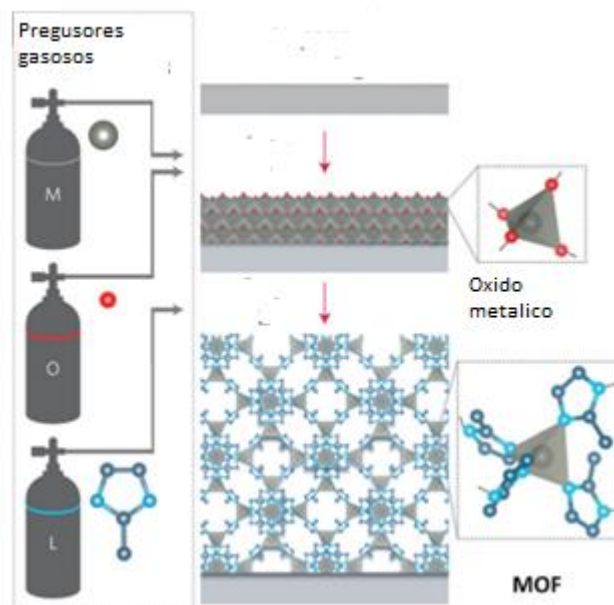


Figura 7 - Esquema de crescimento por deposição química de vapor. Adaptado de [8]

2.3.3 Deposição por camada atômica (ALD)

A deposição por camada atômica é semelhante ao crescimento por deposição por vapor químico já que ambos utilizam os precursores em forma gasosa. Porém neste crescimento ao invés da reação dos gases e posterior a deposição do SURMOF no substrato, como acontece no CVD, este promove o crescimento do SURMOF a partir de da alternância entre 2 reações (1) gás com metal precursor com a superfície do substrato e (2) entre gás do ligante orgânico e a superfície do substrato, sendo estas reações separadas por purga de gás inerte. A figura 8 exemplifica o crescimento por camada atômica. [10][7]

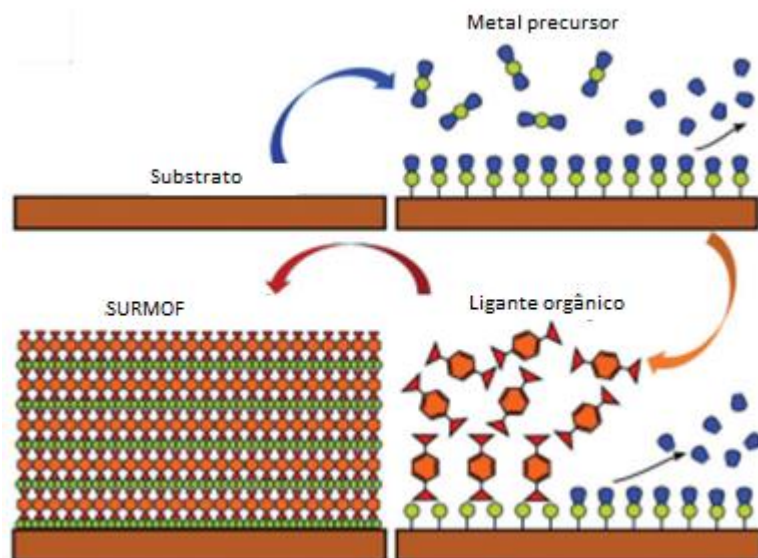


Figura 8 - Esquema de deposição por camada atômica. Adaptado de [7]

A maior vantagem deste tipo de deposição se dá devido ao alto controle de espessura do MOF. Em Salmi, et al (2013) obtiveram filmes finos de MOF-5 sendo usados como os precursores Acetato de zinco ($ZnAc_2$) e ácido 1,4-benzenodicarboxílico (1,4-BDC), neste estudo se concluiu a possibilidade de crescimento do MOF-5 pelo método de ALD, além de apontar a excelente conformidade de sua estrutura. [10]

2.3.4 Heteroepitaxia orientada pelo substrato (SSH)

O crescimento por Heteroepitaxia orientada pelo substrato se utiliza do substrato como fonte de metal precursor este substrato reage com uma solução contendo o ligante orgânico, assim este contendo forma-se o SURMOF. O esquema da figura 9 apresenta a formação do $Cu_2(BDC)_2$ pelo método SSH. [11][7]

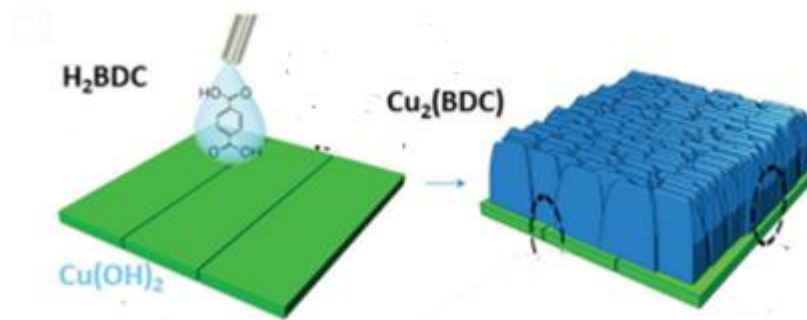


Figura 9 - Esquema de crescimento do $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ pelo método SSH. [7]

Em Falcaro, et al (2016), obteve-se o $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ pela imersão do substrato com nanotubo de cobre em uma solução etanoica saturada de H_2BDC . Após um tempo de imersão de 5 min, cristais de $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ perpendiculares à superfície do nanotubo foram observados. Um aspecto importante deste crescimento apontado por Falcaro é a precisão de alinhamento do MOF mesmo com centímetros de comprimento. [11]

2.3.5 Deposição eletroquímica (ECD)

A deposição eletroquímica se divide em três tipos de crescimento a deposição anódica, a deposição eletroforética e a deposição catódica. [7]

No processo de deposição anódica um eletrodo metálico é usado para dissolver eletroquimicamente anodos de metal usando altas tensões positivas. Em Mueller *et al.* (2011) descreve que existe uma reação entre os íons metálicos gerados eletroquimicamente com os ligantes orgânicos contidos no eletrólito, assim filmes finos de MOF crescem no ânodo. Figura 10 mostra o crescimento de MOF de forma anódica. [12]

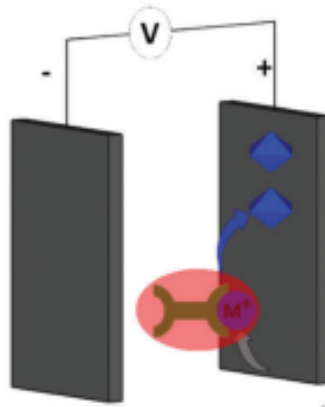


Figura 10 - crescimento de MOF de forma anódica. Adaptado de [7]

Porém nem todos os metais são adequados a deposição anódica, já que a corrosão do anodo pode ser não homogênea, dificultando a deposição de um filme de MOF homogêneo. Outra abordagem, contornando este problema, é a deposição eletroforética. Neste tipo de crescimento dois eletrodos condutores são imersos em soluções contendo partículas de MOF carregadas na superfície. Quando uma tensão é aplicada entre os dois eletrodos, o campo elétrico criado impulsiona as partículas de MOF em direção ao eletrodo de carga oposta, levando à formação de filmes finos de MOF, conforme esquematizado na figura 11.^[13]

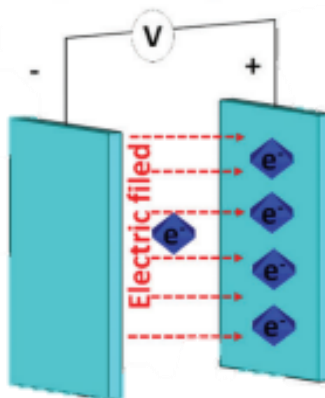


Figura 11 - deposição eletroforética. Adaptado de [7]

Por fim a deposição catódica os eletrodos inertes (WE, eletrodo de trabalho; CE, contra eletrodo) são usados como separadores quimicamente inertes, sendo

assim eles agem como fonte de elétrons sem participar da formação do MOF. Neste crescimento é formada uma região alcalina próximo do catodo, nesta região os ligantes orgânicos são desprotonados ficando com carga negativa, com estas cargas reagem com o metal precursor em solução, assim tendo a formação do MOF na superfície do catodo. Conforme é mostrado na imagem 12. [15]

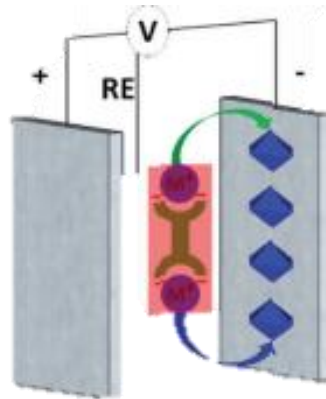


Figura 12 - Crescimento do MOF pelo método catódico. Adaptado de [7]

2.4 Propriedades dos SURMOF utilizadas para dispositivos eletrônicos

2.4.1 Condutividade eletrônica.

Uma das propriedades mais importantes da microeletrônica é a condutividade eletrônica. A grande maioria dos MOFs são isolantes elétricos, isso se dá em sua maioria devido a quantidade de poros grandes, dificultando a passagem de elétrons, e devido ligantes orgânicos isolantes. Porém dentro da literatura conseguimos encontrar MOF condutores. Para entender esta mudança antes precisamos entender um pouco sobre o mecanismo de transporte de carga que acontece no MOF. [17][19]

De maneira mais simplificada podemos descartar 3 mecanismos de transporte de carga: Condução através das ligações, condução através do poro e por fim por moléculas colocadas nos poros. A imagem a seguir apresenta estes 3 tipos de condução.

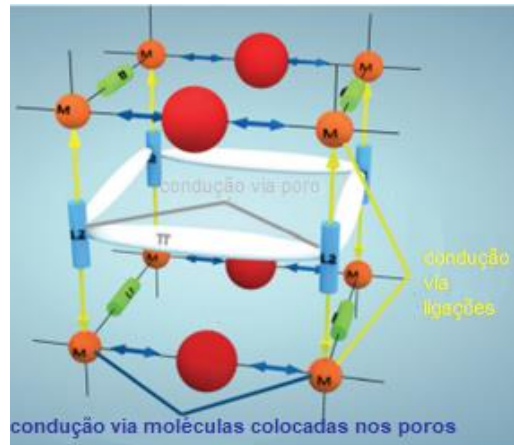


Figura 13 - esquematização das três possíveis conduções do MOF. Em amarelo temos a condução através das ligações, em branco a condução através do poro e em azul a condução moléculas colocadas nos poros. Adaptado de [17]

No primeiro mecanismo acontece o descolamento de carga através do tunelamento, de maneira simplificada os elétrons saltam de íons metálicos a íons metálicos através do tunelamento, porém esta condição está totalmente dependente de altas temperaturas ou alta potência aplicada no MOF. [17]

O mecanismo de condução através do poro é extremamente específico para materiais com a característica de composição M_2 (TTFTB) ($M = Mn, Co, Zn$ e Cd ; H4TTFTB = tetrabenzoato de tetratiafulvaleno), neste caso existe a sobreposição dos orbitais π do ligante orgânico, permitindo assim o aumento da condutividade elétrica. [17][18]

Por fim o mecanismo de moléculas colocadas nos poros é o mais utilizado para aumentar a condutividade do MOF. De maneira simplificada, este mecanismo de condução acontece com o elétron saindo do metal e chegando em outro metal da estrutura através do orbital π destas moléculas localizadas nos poros. [17][19][20]

2.4.2 Luminescência

De modo geral a luminescência é definida como a emissão de luz a partir de estados eletrônicos excitados. Devido o MOF ser uma estrutura complexa a absorção de energia para excitar os estados eletrônicos e a própria emissão de luz

está localizado em locais separados dentro da estrutura. Em Lustig, et al (2017), define-se este mecanismo de emissão de luz em 4 tipos diferentes: transferência de carga de ligante para ligante (LLCT), transferência de carga de ligante para metal (LMCT), transferência de carga de metal para ligante (MLCT), transferência de carga de metal para metal (MMCT). ^{[17][21][22]}

O mecanismo de transferência de carga de ligante para ligante (LLCT) acontece com moléculas orgânicas com elétrons π capazes de absorver energia e uma organização estrutural capaz de transferir estes elétrons excitado para outro ligante orgânico, devido à proximidade dos orbitais, assim emitindo fóton. As moléculas e íons hospedes pode agir como facilitador desta transferência diminuindo a energia necessária para emissão do fóton. ^{[17][20]}

Outro mecanismo citado é a transferência de carga de ligante para metal (LMCT) e o mecanismo transferência de carga de metal para ligante (MLCT), estes dois mecanismos são semelhantes entre si, os dois acontecem com metais de transição. No mecanismo ligante para metal (LMCT) observamos os elétrons excitados que se origina no ligante orgânico e saltam para o metal emitindo fóton. Já no mecanismo transferência de carga de metal para ligante (MLCT) observa-se a origem do estado excitado no metal transportando para o ligante orgânico, assim emitindo um fóton. ^[21]

Por fim o mecanismo de transferência de carga de metal para metal (MMCT) acontece em estrutura que possui a presença de íons de metal lantanídeos, sendo que nessa estrutura a excitação e a emissão acontece no mesmo lugar, no ligante metálico. Isto acontece devido à alta propriedade luminescente deste tipo de metal, esta propriedade pode ser aumentada com porções orgânicas de forte absorção nas proximidades. ^[21]

2.5 Tipos de componentes eletrônicos utilizados na microeletrônica

Entre os tipos de componentes eletrônicos mais comuns utilizados em eletrônica, estão: Diodos; Capacitores; Transistores; Memoristor.

2.5.1 Diodos

Boylestad e Nashelsky (2013) definem o diodo como a simples junção de um semiconductor do tipo n com outro do tipo p. O semiconductor do tipo n é criado pela introdução de um átomo doador, este átomo doador vai criar um nível de energia no material que fica entre a banda de condução e a banda de valência, fazendo com que diminua o GAP entre os níveis de energia. Já o tipo p tem a introdução de átomos aceptores, estes átomos causam uma lacuna de eletrons fazendo com que a condução possa ocorrer pelo deslocamento desta lacuna. A figura 14 mostra a condução do tipo p e do tipo n. [23]

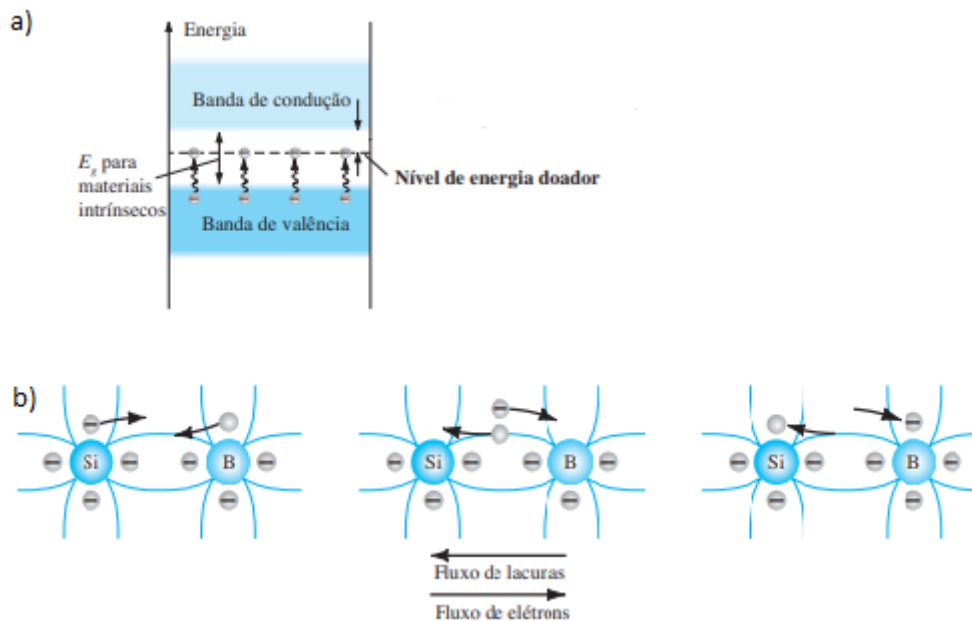


Figura 14 - (a) condução do tipo n; (b) condução do tipo p. [23]

Na prática, o diodo funciona como uma válvula, ele permite que a corrente corra em um único sentido. Quando o semiconductor do tipo n recebe primeiramente o elétron ele é atraído pelo terminal tipo p, permitindo a passagem da corrente. Já quando o terminal do tipo p recebe os elétrons, eles são repelidos pelo terminal tipo n, assim não permitindo a passagem de corrente elétrica. [23]

Uma classe importante de diodos, para a microeletrônica, são os diodos emissores de luz (LEDs) devido ao uso crescente de “displays”. Quando se aplica um

potencial elétrico na junção n-p existe uma recombinação de lacunas e elétrons, nesta recombinação o elétron livre transfere-se para um estado de menor energia, assim emitindo um fóton. A imagem 15 exemplifica o processo de eletroluminescência no LED. [23]

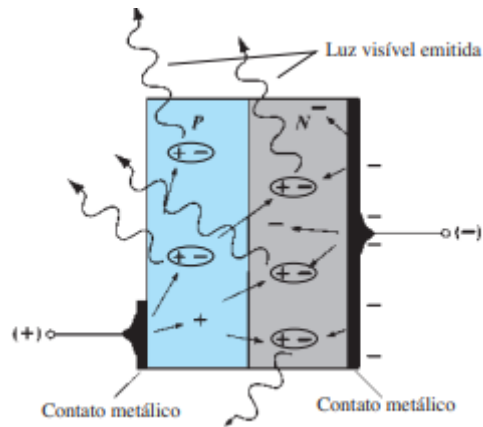


Figura 15 - Processo de eletroluminescência no LED. [23]

2.5.2 Capacitores

Em Halliday e Resnick (2011) o capacitor é definido como um componente constituído por dois condutores separados por um isolante elétrico. De maneira simplificada quando se aplica um diferencial elétrico nos condutores do capacitor eles ficam carregados positivamente e negativamente, estas duas cargas geram um campo elétrico entre elas causando momentos dipolares em várias regiões do dielétrico gerando uma corrente inversa a aplicada. Devido ao fato da formação da corrente inversa ao retirar o potencial a corrente formada pelo dielétrico é liberado. A figura 16 mostra um esquema de um capacitor carregado. [24]

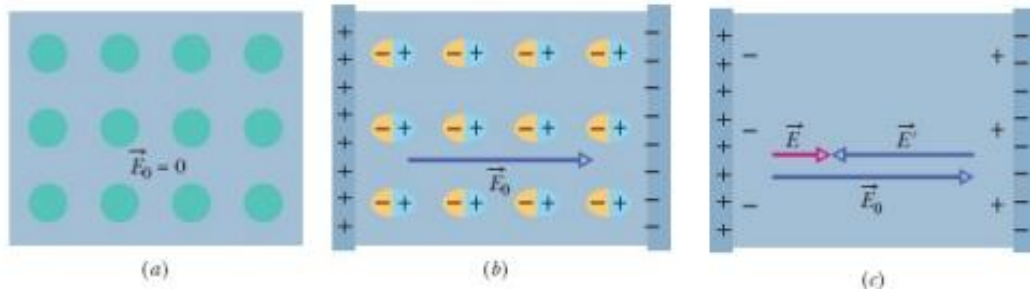


Figura 16 - (a) dielétrico sem aplicação de campo elétrico (b) aplicação de um campo elétrico e indução dos momentos dipolares (c) formação do campo elétrico oposto ao aplicado. [24]

Esta corrente reversa criada varia dependendo de geometria do dispositivo e a capacitância do material dielétrico. A capacitância é, segundo Halliday e Resnick (2011), uma medida da quantidade de carga que precisa ser acumulada nas placas para produzir certa diferença de potencial. Quanto maior a capacitância, maior a carga necessária. [24]

Uma aplicação decorrente de capacitores é na proteção de microchips de possíveis ruídos da rede, já que ele é capaz de descarregar uma carga quando o circuito sofre algum ruído. [25]

2.5.3 Transistores

Em Marques, Júnior e Cruz (2001) define o transistor como uma válvula ou um interruptor controlando a passagem da corrente podendo amplificar a corrente ou barrar a corrente. Segundo Teixeira e Tavares (2018) existe dois tipos principais de transistores transistor bipolar de junção e transistores de efeito de campo. [26][27]

O transistor bipolar de junção se destaca pela precisão e baixo nível de ruído, é constituído basicamente uma junção de 3 semicondutores, existe dois tipos: um com semicondutor tipo p nas extremidades e no meio um semicondutor do tipo n e outro com semicondutor do tipo n nas extremidades e no meio um semicondutor do tipo p. As extremidades são chamadas de emissor e coletor e o meio da junção é chamado de base, isto é demonstrado na figura 17. [26]

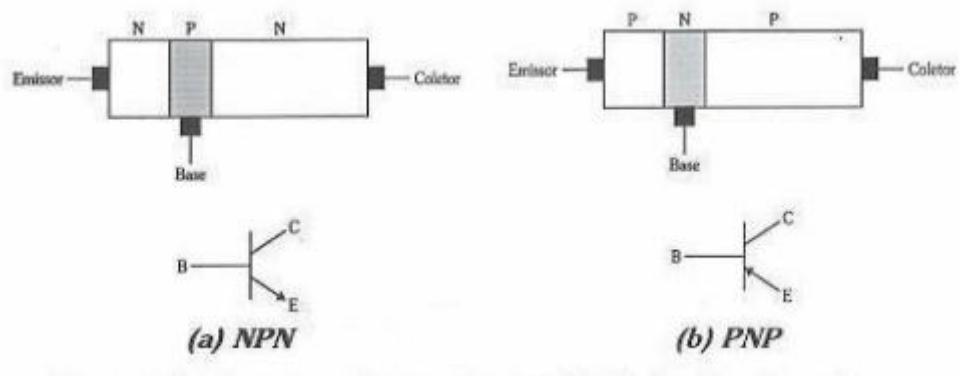


Figura 17 - (a) exemplificação de um transistor do tipo n-p-n e (b) exemplificação de um transistor do tipo p-n-p. [26]

A camada do emissor tem como função emitir portadores de carga para a base, a base por sua vez tem uma menor dopagem que o emissor, por isso deixa a maioria dos portadores lançados pelo emissor atravessá-la. Por fim a função do coletor é coletar os portadores que vem da base, esta parte tem uma dopagem leve. Logo quando é imposto uma corrente elétrica no transistor o emissor transporta portadores de carga para a base, nesta interfase existe a formação de uma corrente contrária pela recombinação dos portadores, na base ainda existe uma parte dos elétrons se dirigindo a ela, porém devido a maior atração do coletor a maioria das cargas se dirige a ele, conforme mostrado na figura 18. [26][27]

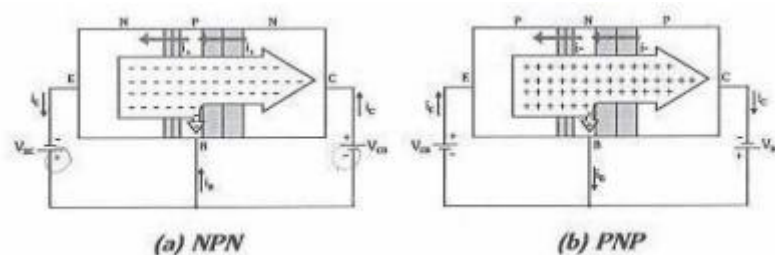


Figura 18 - Polarização completa (a) junção n-p-n (b) junção p-n-p. [26]

Os transistores de efeito de campo, segundo Teixeira e Tavares (2018), hoje é o tipo dominante em eletrônica digital, estes transistores se destacam pelo baixo consumo de potência, alta impedância e comutação de alta corrente.

Diferentemente dos transistores bipolar, o transistor de efeito de campo é um dispositivo de três terminais, sendo que um deles, a porta (ou Gate, G), controla a corrente entre os outros dois: dreno (D) e fonte (ou Source, S), conforme exemplificado na figura 19. [27]

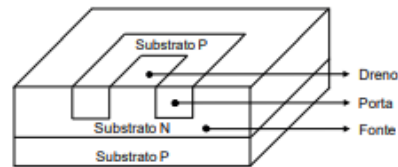


Figura 19 - transistor de efeito campo [27]

De maneira simplificada o transistor controla a corrente que passa da fonte para o dreno aplicando um potencial na porta. Quando se aplica este potencial aparece uma tensão entre a fonte e a região da porta, devido a transformação de cargas na região, polarizando reversamente a região. Quando o valor da tensão aplicada na porta é alto ocorre o estrangulamento do canal, esta tensão é chamada de tensão de estrangulamento ou “pinch off”, como esta ilustrada na figura 20. [26]

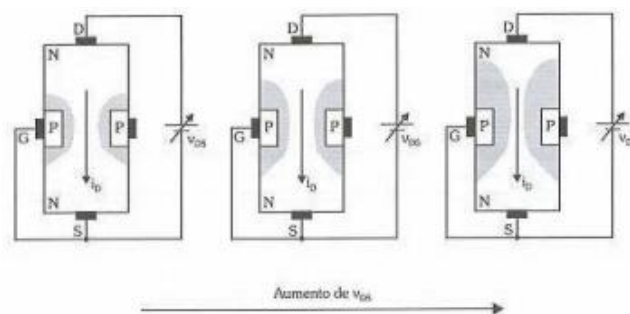


Figura 20 - Ilustração do estreitamento do canal de um transistor [26]

Segundo Teixeira e Tavares (2018), atualmente os transistores têm substituído quase todos os dispositivos eletromecânicos, a maioria dos sistemas de controle aparecem em grandes quantidades em tudo que envolva eletrônica, desde os computadores aos carros. [27]

2.5.4 Memoristor.

O memoristor é um componente eletrônico de armazenamento de memória através da capacidade de oscilar entre seu comportamento isolante e semicondutor e mantendo esta resistência. Basicamente ao se aplicar uma tensão no memoristor sua resistência vai ser alterada de isolante para semicondutor, ao se retirar a tensão e aplicá-la novamente o memoristor não irá ter o mesmo comportamento anterior, agora o material partirá com a resistência do semicondutor (última resistência adquirida pelo material). Segundo Pivetta (2016), este componente eletrônico é novo, sendo o primeiro feito em 2008 por uma equipe da HP Labs, dos Estados Unidos, por isso não se sabe ao certo por que os memoristores funcionam desta maneira. Porém a mais discutida é a partir de movimentos de íons dentro da estrutura do memoristor alterando a resistência do material. ^[28]

3 Aplicação do SURMOF em componentes eletrônicos

3.1 Diodos

Segundo Gutiérrez, et al (2020) os diodos emissores de luz (LEDs) são um dos dispositivos de iluminação mais eficientes disponíveis hoje, apresentando muitas vantagens em relação à iluminação tradicional, como lâmpadas incandescentes ou halógenas. Porém LEDs atualmente é constituído por terras raras, este elemento é escasso e sua distribuição geológica limitada, isto leva ao interesse da comunidade científica de desenvolver novos materiais capazes de substituir o LED.^[29]

Nesse cenário Fenwick, et al (2016) e Baekelant, et al (2017) desenvolveram, em sua pesquisa, um LED baseado no MOF zeólitos (ZIFs – estruturas com íons de metal de transição tetraedricamente coordenados) com partículas de prata em seu poro. Em Fenwick, et al (2016) mostra a emissão de energia variando com o acréscimo de prata no poro de ZIF, como mostra a figura 21, a partir desta pode-se concluir que esta estrutura tem um alto grau de controle sobre suas propriedades optoeletrônicas, assim evidenciando a alta possibilidade de utilização de ZIF acrescida de partículas de prata em LEDs. ^{[30][31]}

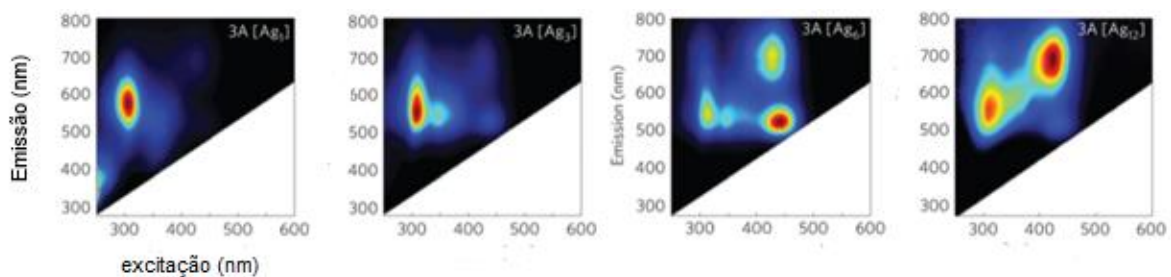


Figura 21 - Gráfico excitação-emissão com a variação de prata na estrutura. Adaptado de ^[30]

Baekelant, et al (2017) complementa o estudo mostrando que o EQE (Eficiência Quântica Externa- razão entre a taxa de emissão de fótons e a taxa de injeção de eletrons) de estruturas de ZIFs com prata, atingem o pelo menos o mínimo desejado para aplicação em led, como podemos observar na figura 22 quando este

material é excitado a 254nm apresentam valores altos de EQE, já que os LED atuais têm como EQE mínimo de 20% (variando conforme a cor). Além disso observou que esta estrutura não é limitada a emissão de um único comprimento de onda, mas oferece um espectro de cores que podem ser combinadas para formar um emissor de luz branca. [31]

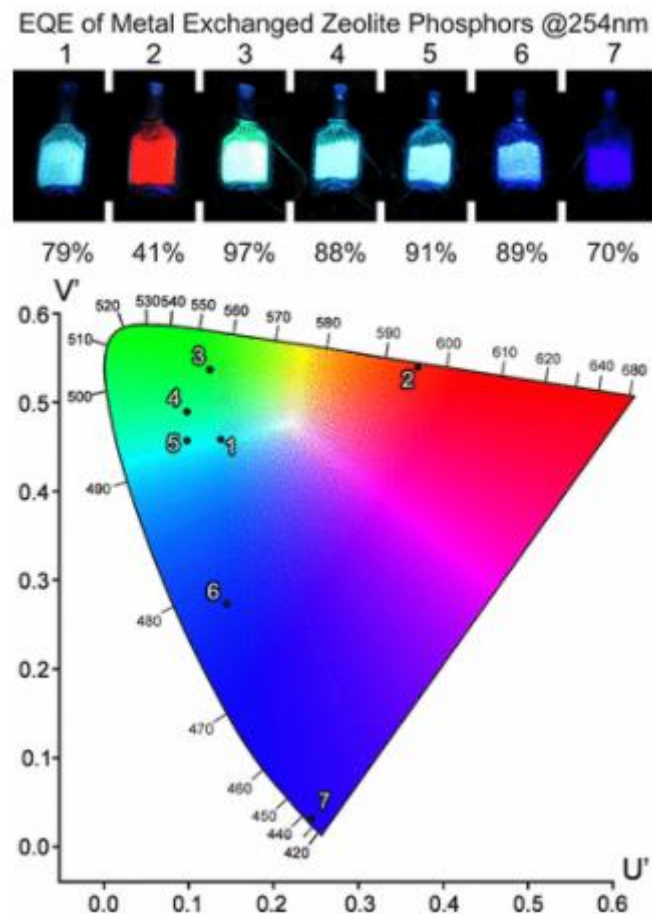


Figura 22 - acima imagem de diferentes amostras de zeólito Ag exibindo uma gama de cores de emissão e valores de EQE e abaixo gráfico que mostra a sensibilidade de cor segundo CIE1976.

Adaptado de [31]

Segundo Baekelant, et al (2017) o conhecimento das propriedades luminescentes de zeólitas contendo metais ainda é relativamente recente, sendo revelado apenas na última década, o material Ag-zeólitas levou a uma melhor compreensão de suas propriedades luminescentes, despertando um grande interesse para sua aplicação como iluminação. [31]

Em Tsai, et al (2021) foi criado com sucesso um MOF com Nano cristais de perovskita de haleto de metal, esta perovskita apresentam um gap óptico ajustável, pureza de cor aprimorada 3 e um alto rendimento quântico de fotoluminescência, porém sua estabilidade química a longo prazo é curta. Visando contornar isso o estudo fez um material PeMOF (MOF com perovskita como “gest”) para aplicação em LED, levando o levando a um desempenho do dispositivo estável por mais de 50 horas. Além disso neste trabalho o valor médio de EQE alcançado por 100 dispositivos é de 14,08%, conforme podemos observar na figura 23. Este valor é um pouco abaixo da média atual, porém mostra que em trabalhos iniciais já obtiveram valores próximos do atual. [32]

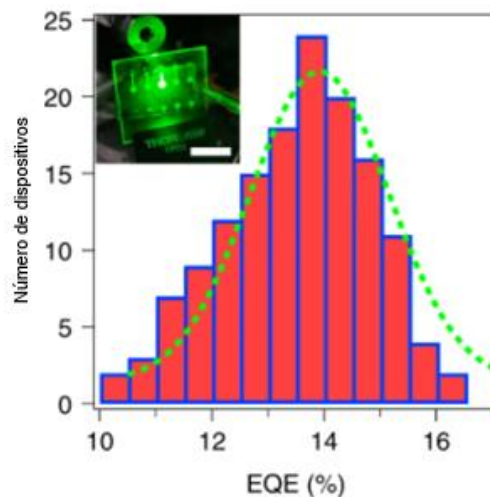


Figura 23 - EQE alcançado pelo dispositivo PeMOF. Adaptado de [32]

Outro exemplo é a utilização de lantanídeos como “gest”, no trabalho de Lu e Yan (2014) [33], obteve um LED branco a partir do MOF-253 com íons de európio como “gest” com EQE de 33%, o trabalho de Zhou e Yan (2015) [34] e o trabalho de Wu e Yan (2016) [35] ambos obtiveram um LED branco utilizando MOF tipo UiO e íons de európio e Térbio como “gest”, no caso de Zhou e Yan (2015), íons európio, Térbio e Samário como “gest”.

3. 2 Capacitores

Segundo Yang, et al (2014) recentemente, existe uma demanda crescente por supercapacitores com densidades de energia mais altas, melhores capacidades com ciclos de vida mais longos para uso em aplicações emergentes de grande escala. Materiais convencionais de eletrodo, como carbono, óxidos de metais de transição e polímeros condutores, não estão atendendo a esses padrões, já que possui uma sua baixa capacitância, alto custo e baixa estabilidade. Visando isso a busca de novos materiais nesta área está crescendo e um bom candidato é o MOF. [36]

No trabalho de Yang, et al (2014) e SHEBERLA, et al (2016), é obtido um supercapacitor de formado por Ni-MOF-24 e Ni-MOF-12, para os dois materiais foi encontrada uma capacitância de 1127 F g^{-1} , sendo uma capacitância alta já que em supercapacitores atual a capacitância é de 22 F g^{-1} [37], além disso a retenção foi de mais de 90% mesmo após 3.000 ciclos indicando que este tipo de material MOF baseado em Ni também tinha excelente estabilidade de ciclo. Na figura 24 mostra a capacitância destes dois materiais variando com a densidade de corrente. [36][38]

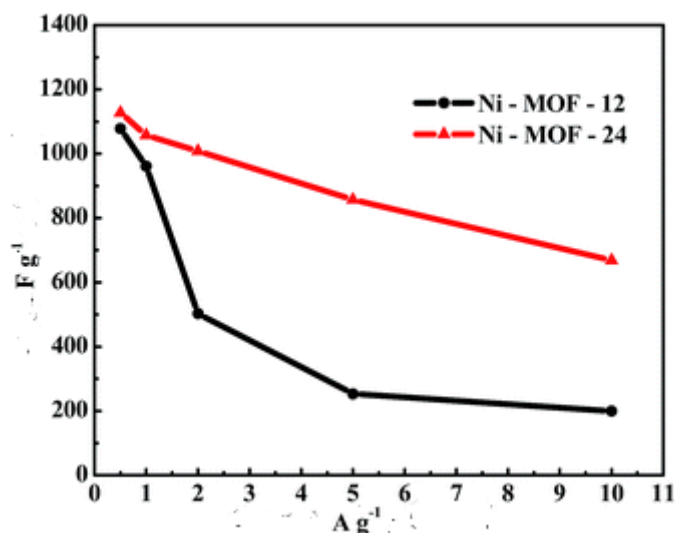


Figura 24 - Gráfico Capacitância (Fg^{-1}) vs corrente (Ag^{-1}) para o Ni-MOF-12 e o Ni-MOF – 24.

Adaptado de [36]

Em WANG, et al (2019) foram fabricadas nano folhas NiCo-MOF ultrafinas e empregadas em supercapacitores, a capacitância atingida foi de $1202,1 \text{ F g}^{-1}$. [40]

Além da aplicação direta do MOF como supercapacitor, segundo Wang, et al (2020) outro método de amplamente utilizado a partir de materiais de carbono derivado de MOF, sendo que neste caso o MOF atua como modelo de auto-sacrifício para obter carbonos nanoporosos (NPCs). [39]

Em Wang, et al (2020) mostra a utilização de MOX-Al criar um NPC (retirando o Alumino da matriz do MOF), com este NPC obtido foi feito um capacitor com MOX-Fe obtendo uma capacitância de $202,5 \text{ F g}^{-1}$ a $0,5 \text{ A g}^{-1}$. Na figura 25 pode-se observar a exemplificação da obtenção deste sistema. [39]

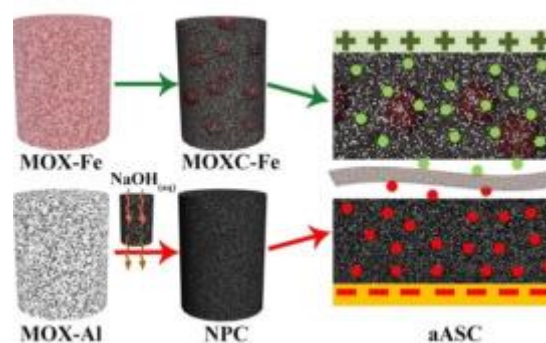


Figura 25 - supercapacitor formado por MOX-Fe e NPC.[39]

3.3 Transistores

Segundo Wu, et al (2016), as características dos MOFs condutores, como cristalinidade de longo alcance, estrutura rica e projetável, vias moduláveis para transporte de carga, estrutura de banda eletrônica ajustável por modificação de ligante e seleção de metal, ultraleve e de baixa densidade e facilidade de processamento de solução para preparação de membrana os tornam muito atraente para uso como materiais de canal ativo em FETs. Assim, em seu trabalho, obteve um transistor com $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ com relações on / off distinguíveis e excelentes mobilidades de elétrons de $48,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; a Figura 26-a mostra a propriedade de resposta do transistor, com a variação da tensão na porta podemos observar a tensão de estrangulamento em 20V, já na figura 26-b mostra que a relação liga / desliga da corrente neste dispositivo sendo de aproximadamente 2×10^3 [42].

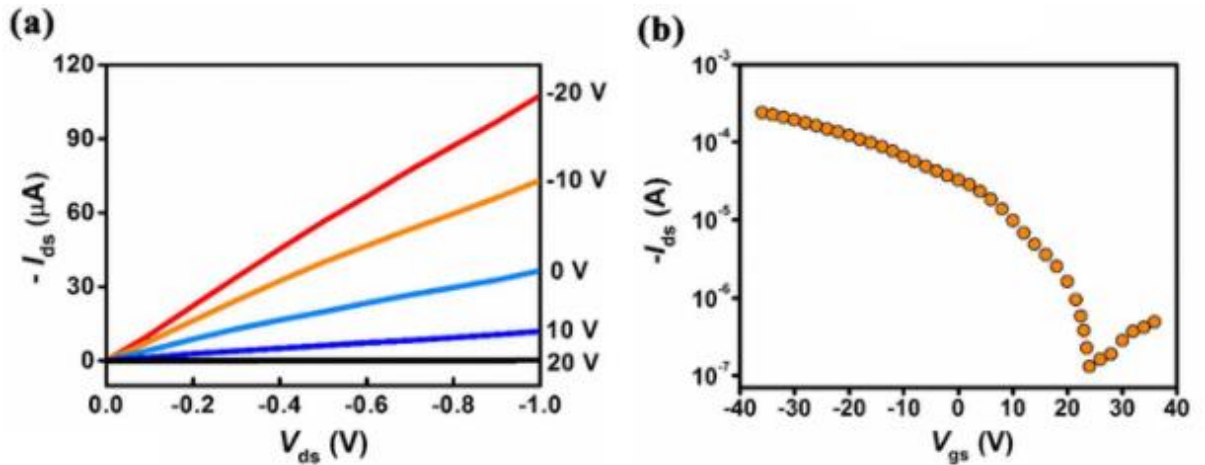


Figura 26 - Características elétricas de FETs baseados em Ni₃(HITP)₂: (a) curvas de saída; (b) curvas de transferência. [42]

A mobilidades típicas dos melhores FETs utilizados atualmente são de $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mostrando uma possibilidade de utilização de FETs baseados em Ni₃(HITP)₂, porém relações de corrente ON / OFF (que indicam a capacidade do dispositivo para encerrar) são tipicamente de 10^6 a 10^8 porém nesse trabalho observamos um in/off de 10^3 podendo dificultar suas aplicações que requerem valores de in/off altos como em dispositivos de memórias. [42][46]

No trabalho de Gu, et al (2017) e A Bodkhe, et al (2019), foi criado um FET usando o HKUST-1, Gu, et al (2017) obteve a mobilidade e a razão liga / desliga aumentaram para $8,33 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e 10^3 , já em A Bodkhe, et al (2019) foi colocado moléculas de imidazol dentro dos poros de HKUST-1 obtendo uma mobilidade de $0,04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por fim na literatura não foi obtido um transistor, ainda, com HKUST com a razão liga / desliga e a mobilidade tão altas quanto aos transistores atuais. [41][43]

Em Huang, et al (2015) e em Wu, et al (2021), obtiveram um transistor com MOFs cujo metal precursor é o cobre. No trabalho de Huang, et al (2015) foi utilizado um MOF feito com benzenohexatiol como ligante orgânico obtendo uma mobilidade de elétrons de $116 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sendo um valor excelente, porém a relação liga / desliga foi em torno de 10. Já em Wu, et al (2021) foi utilizado como ligante orgânico o TCPP (Tri – 2-Cloroisopropil – Fosfato) mobilidade de aproximadamente $9,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sendo um valor baixo para utilização em dispositivos. [44][45]

3. 4 Memoristor

Segundo Albano, et al (2020) atualmente existe uma demanda para a fabricação de novos materiais baseados em memórias resistivas com parâmetros operacionais adequados, alta flexibilidade mecânica e baixo custo, neste cenário temos estruturas metal-orgânicas (MOFs) surgindo como candidatas favoráveis para atender a essas demandas.^[47]

Em seu trabalho Albano, et al (2020) produziu um dispositivo de memória variável baseado em moléculas de água no poro do HKUST-1, obtendo como resultado uma reação liga / desliga sob alta umidade (90%) e tensões de limite baixo (<1 V) é de cerca de 10^{-6} , com um bom tempo de retenção (10^3 s). Na figura 27 pode-se observar a relação liga/desliga obtida. ^[47]

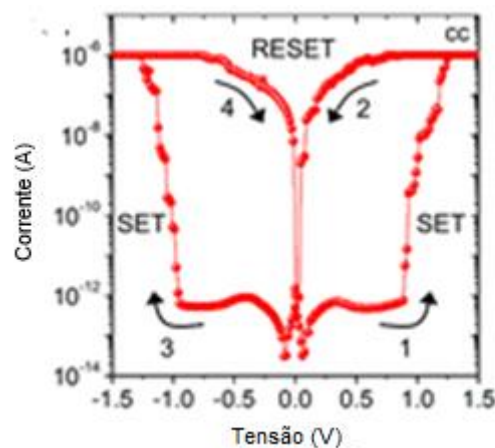


Figura 27 - Características típicas de corrente-tensão (I - V). Adaptado de ^[47]

Os resultados encontrados por Albano, et al (2020) são interessantes, já que as características principais buscadas por memoristor é a rapidez da leitura, a tensão de obtenção baixa e uma razão liga / desliga alta para aplicação em memórias resistivas. ^[47]

Em Pan, et al (2015) obtém um memoristor a partir do HKUST-1 crescido em PET, o interessante deste estudo é que se obteve uma razão ligado desligado significativa (aproximadamente 10^2) mesmo com o dispositivo sofrendo força de flexão, como mostra a figura 28. Esta propriedade evidencia a possibilidade de fazer dispositivos flexíveis com este tipo de material ^[48]

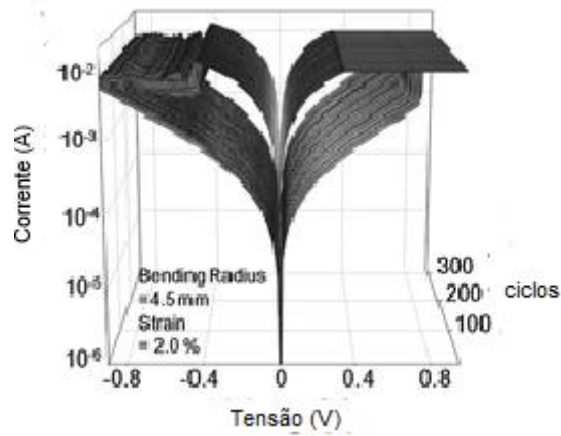


Figura 28 - características de corrente-tensão do dispositivo sofrendo flexão. Adaptado de [48]

Existem trabalhos, também, com obtenção de um memoristor utilizado ZIF-8 com gás de metanol em seus poros. No trabalho de Liu, et al (2016) obteve um memoristor com ZIF-8 e metanol com uma razão ligado / desligado de 10^7 para ciclos repetidos de varredura, com este resultado este material também é outro candidato forte para a utilização em memoristor. [49]

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram analisados estudos para a aplicação do SURMOF em alguns dos principais componentes eletrônicos utilizado em circuitos eletrônico, sendo eles: Diodo; Capacitores; Transistores; Memoristor.

Ao pesquisar sobre aplicações de SURMOF em diodo foi encontrado principalmente a utilização em LEDs. Nesta aplicação, segundo os artigos analisados, podemos concluir que é possível a utilização e substituição com o material atual, devido a Eficiência Quântica Externa atingir na maioria dos estudo o mínimo para substituição dos materiais atuais, sendo o mínimo 20% e o menor valor relato nos artigos é de 14,08%.

Para capacitores foram encontradas pesquisas iniciais sobre supercapacitores, atualmente a aplicação deste tipo de dispositivo é inicial a principal tentativa de aplicação é em carregamentos rápidos, ao analisar os artigos neste tema o SURMOF é competitivo para substituição é que supercapacitores já fabricados atualmente tem a capacitância de 22 F g^{-1} e todos os artigos encontrado sobre SURMOF neste tipo de aplicação teve a capacitância maior que a atual.

Em relação aos transistores foram encontrados artigos com mobilidade eletrônica alta porém relações *on / off* melhores que a aplicação atual (atualmente a relação é de 10^6 porem a achada é de 10^3), porém ainda é uma relação suficientemente grande para distinção, limita sua aplicação.

O memoristor ainda está em desenvolvimento por isto os estudos de SURMOF para aplicação neste tipo de material são interessantes, devido ser um dispositivo de memória a relação *in/off* e a estabilidade por tempo sejam alto é muito importante, nos artigos encontrado neste assunto foi encontrado estas duas principais características. Além disso existe estudo de estabilidade, bem sucedido, utilizando uma base flexível de PET possibilitando a aplicação deste memoristor em circuitos flexíveis, visando importantes aplicações futuras.

Por fim os artigos encontrados e descritos neste trabalho mostram a possibilidade de substituição bem sucedida do SURMOF em circuitos digitais, a maior limitação atual deste tipo de material é o controle de crescimento e a impossibilidade, atualmente, da aplicação em larga escala devido os métodos de crescimento atual

serem muito lentos e caros, porem futuramente este material mostra ser uma boa opção para a utilização em circuitos eletrônicos.

REFERÊNCIAS

[1] LIU, Jinxuan; SHEKHAH, Osama; STAMMER, Xia; ARSLAN, Hasan K.; LIU, Bo; SCHÜPBACH, Björn; TERFORT, Andreas; WÖLL, Christof. Deposition of Metal-Organic Frameworks by Liquid-Phase Epitaxy: The Influence of Substrate Functional Group Density on Film Orientation. **Materials**, [s.l.], v. 5, n. 9, p.1581-1592, 5 set. 2012. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma5091581>.

[2] STASSEN, Ivo; BURTCH, Nicholas; TALIN, Alec; FALCARO, Paolo; ALLENDORF, Mark; AMELOOT, Rob. An updated roadmap for the integration of metal–organic frameworks with electronic devices and chemical sensors. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 46, n. 11, p.3185-3241, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7cs00122c>.

[3] DHARA, B. et al. Increase in electrical conductivity of MOF to billion-fold upon filling the nanochannels with conducting Polymer. *J. Phys. Chem.*, v. 7, p. 2945-2950, 2016. for supercapacitor devices. The Royal Society of Chemistry, 2020,10, 20162-20172
GLIEMANN, H.; WÖLL, C. Epitaxially grown metal-organic frameworks. *Mater. Today*, v. 15, n. 3, p. 110-116, 2012.

[4] PATTERSON, N. et al. Polypyrrole decorated metal–organic frameworks
SÁNCHEZ, Elvia Patricia Valadez. Thin film MOFs (SURMOFs) for application in gas separation. 2019. 180 f. Monografia (Especialização) - Curso de Chemieingenieurwesen Und Verfahrenstechni, Karlsruher Institut Für Technologie, Demand, 2019.

[5] ZACHER, Denise; SCHMID, Rochus; WÖLL, Christof; FISCHER, Roland A. Surface Chemistry of Metal-Organic Frameworks at the Liquid-Solid Interface. *Angewandte Chemie International Edition*, [s.l.], v. 50, n. 1, p. 176-199, 28 dez. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201002451>.

[6] ALBANO, Luiz G. S.; VELLO, Tatiana P.; CAMARGO, Davi H. S. de; SILVA, Ricardo M. L; PADILHA, Antonio C. M.; FAZZIO, Adalberto; BUFON, Carlos C. B.. Ambipolar Resistive Switching in an Ultrathin Surface-Supported Metal–Organic Framework Vertical Heterojunction. *Nano Letters*, [s.l.], v. 20, n. 2, p. 1080-1088, 9 jan. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04355>.

[7] LIU, Jinxuan; WÖLL, Christof. Surface-supported metal–organic framework thin films: fabrication methods, applications, and challenges. *Chemical Society Reviews*, [S.L.], v. 46, n. 19, p. 5730-5770, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7cs00315c>.

[8] CRUZ, Alexander John; ARNAUTS, Giel; OBST, Martin; KRAVCHENKO, Dmitry E.; VERECKEN, Philippe M.; FEYTER, Steven de; STASSEN, Ivo; HAUFFMAN, Tom; AMELOOT, Rob. Effect of different oxide and hybrid precursors on MOF-CVD of ZIF-8 films. *Dalton Transactions*, [S.L.], v. 50, n. 20, p. 6784-6788, 2021. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d1dt00927c>.

[9] CRIVELLO, Chiara; SEVIM, Semih; GRANIEL, Octavio; FRANCO, Carlos; PANÉ, Salvador; PUIGMARTÍ-LUIS, Josep; MUÑOZ-ROJAS, David. Advanced technologies for the fabrication of MOF thin films. *Materials Horizons*, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 168-178, 2021. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0mh00898b>.

[10] SALMI, Leo D.; HEIKKILÄ, Mikko J.; PUUKILAINEN, Esa; SAJAVAARA, Timo; GROSSO, David; RITALA, Mikko. Studies on atomic layer deposition of MOF-5 thin films. *Microporous And Mesoporous Materials*, [S.L.], v. 182, p. 147-154, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.024>.

[11] **FALCARO**, Paolo; OKADA, Kenji; HARA, Takaaki; IKIGAKI, Ken; TOKUDOME, Yasuaki; THORNTON, Aaron W.; HILL, Anita J.; WILLIAMS, Timothy; DOONAN, Christian; TAKAHASHI, Masahide. Centimetre-scale micropore alignment in oriented polycrystalline metal–organic framework films via heteroepitaxial growth. *Nature*

Materials, [S.L.], v. 16, n. 3, p. 342-348, 5 dez. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4815>.

[12] MUELLER, Ulrich *et al.* **METHOD FOR ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF A CRYSTALLINE POROUS METAL, ORGANIC SKELETON MATERIAL**. Titular: United States Patent. US n. US7968739B2. Depósito: 28 jun. 2011. Concessão: 28 jun. 2011.

[13] I. Hod, W. Bury, D. M. Karlin, P. Deria, C. W. Kung, M. J. Katz, M. So, B. Klahr, D. N. Jin, Y. W. Chung, T. W. Odom, O. K. Farha and J. T. Hupp, Directed Growth of Electroactive Metal–Organic Framework Thin Films Using Electrophoretic Deposition, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 6295–6300

[14] M. Y. Li and M. Dinca, Selective formation of biphasic thin films of metal–organic frameworks by potential-controlled cathodic electrodeposition, *Chem. Sci.*, 2014, 5, 107–111

[15] ARSLAN, Hasan K.; SHEKHAH, Osama; WOHLGEMUTH, Jonas; FRANZREB, Matthias; FISCHER, Roland A.; WÖLL, Christof. High-Throughput Fabrication of Uniform and Homogenous MOF Coatings. **Advanced Functional Materials**, [S.L.], v. 21, n. 22, p. 4228-4231, 9 set. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201101592>.

[16] CHERNIKOVA, Valeriya; SHEKHAH, Osama; EDDAOUDI, Mohamed. Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films: liquid-phase epitaxy approach meets spin coating method. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 8, n. 31, p. 20459-20464, 27 jul. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b04701>.

[17] STASSEN, Ivo; BURTCH, Nicholas; TALIN, Alec; FALCARO, Paolo; ALLENDORF, Mark; AMELOOT, Rob. An updated roadmap for the integration of metal–organic frameworks with electronic devices and chemical sensors. *Chemical*

Society Reviews, [S.L.], v. 46, n. 11, p. 3185-3241, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7cs00122c>.

[18] WINKLER, Christian; ZOJER, Egbert. Strategies for Controlling Through-Space Charge Transport in Metal-Organic Frameworks via Structural Modifications. *Nanomaterials*, [S.L.], v. 10, n. 12, p. 2372, 28 nov. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano10122372>.

[19] XIE, Lilia S.; SKORUPSKII, Grigorii; DINCă, Mircea. Electrically Conductive Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, [S.L.], v. 120, n. 16, p. 8536-8580, 10 abr. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00766>.

[20] THANASEKARAN, Pounraj; SU, Cing-Huei; LIU, Yen-Hsiang; LU, Kuang-Lieh. Weak interactions in conducting metal–organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, [S.L.], v. 442, p. 213987, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213987>.

[21] SHI, Linhong; LI, Nan; WANG, Dongmei; FAN, Meikun; ZHANG, Shengli; GONG, Zhengjun. Environmental pollution analysis based on the luminescent metal organic frameworks: a review. *Trac Trends In Analytical Chemistry*, [S.L.], v. 134, p. 116131, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2020.116131>.

[22] LUSTIG, William P.; MUKHERJEE, Soumya; RUDD, Nathan D.; DESAI, Aamod V.; LI, Jing; GHOSH, Sujit K.. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. *Chemical Society Reviews*, [S.L.], v. 46, n. 11, p. 3242-3285, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6cs00930a>.

[23] BOYLESTAD, Robert L.; NASHELKY, Louis. Dispositivos eletrônicos: e teoria de circuitos. 11. ed. [S.I.]: Pearson, 2013. 785 p.

[24] HALLIDAY; RESNICK. Fundamentos de física: eletromagnetismo. 10. ed. [S.I.]: Ltc, 2011. 812 p.

[25] GUEDES, Kayobrussy. Pra que servem e quais são as aplicações dos capacitores? Disponível em: www.topgadget.com.br/howto/eletronica/pra-que-servem-e-quais-sao-as-aplicacoes-dos-capacitores.htm. Acesso em: 16 set. 2021.

[26] MARQUES, Angelo Eduardo B.; CHOUERI JÚNIOR, Salomão; CRUZ, Eduardo César Alves. Dispositivos semicondutores: diodos e transistores. 6. ed. [S.I.]: Érica, 2001. 371 p

[27] TEIXEIRA, Hugo Tanzarella; TAVARES, Marley Fagundes. Eletrônica Analógica. [S.I.]: Educacional S.A., 2018. 246 p.

[28] PIVETTA, Marcos. O segredo do memoristor. 2016. Coordenada por FAPESP. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-segredo-do-memoristor/>. Acesso em: 19 set. 2021.

[29] GUTIÉRREZ, Mario; MARTÍN, Cristina; AUWERAER, Mark van der; HOFKENS, Johan; TAN, Jin-Chong. Electroluminescent Guest@MOF Nanoparticles for Thin Film Optoelectronics and Solid-State Lighting. *Advanced Optical Materials*, [S.L.], v. 8, n. 16, p. 2000670, 11 jun. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adom.202000670>.

[30] FENWICK, Oliver; COUTIÑO-GONZALEZ, Eduardo; GRANDJEAN, Didier; BAEKELANT, Wouter; RICHARD, Fanny; BONACCHI, Sara; VOS, Dirk de; LIEVENS, Peter; ROEFFAERS, Maarten; HOFKENS, Johan. Tuning the energetics and tailoring the optical properties of silver clusters confined in zeolites. *Nature Materials*, [S.L.], v. 15, n. 9, p. 1017-1022, 6 jun. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4652>.

[31] BAEKELANT, Wouter; COUTINO-GONZALEZ, Eduardo; STEELE, Julian A.; ROEFFAERS, Maarten B. J.; HOFKENS, Johan. Form Follows Function: warming white leds using metal cluster-loaded zeolites as phosphors. *Acs Energy Letters*, [S.L.], v. 2, n. 10, p. 2491-2497, 29 set. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00765>.

[32] TSAI, Hsinhan; SHRESTHA, Shreetu; VILÁ, Rafael A.; HUANG, Wenxiao; LIU, Cunming; HOU, Cheng-Hung; HUANG, Hsin-Hsiang; WEN, Xiewen; LI, Mingxing; WIEDERRECHT, Gary. Bright and stable light-emitting diodes made with perovskite nanocrystals stabilized in metal–organic frameworks. *Nature Photonics*, [S.L.] Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41566-021-00857-0>.

[33] LU, Ye; YAN, Bing. Lanthanide organic–inorganic hybrids based on functionalized metal–organic frameworks (MOFs) for a near-UV white LED. *Chem. Commun.*, [S.L.], v. 50, n. 97, p. 15443-15446, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cc07852g>.

[34] ZHOU, You; YAN, Bing. Lanthanides post-functionalized nanocrystalline metal–organic frameworks for tunable white-light emission and orthogonal multi-readout thermometry. *Nanoscale*, [S.L.], v. 7, n. 9, p. 4063-4069, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4nr06873d>.

[35] WU, Jing-Xing; YAN, Bing. Lanthanides post-functionalized indium metal–organic frameworks (MOFs) for luminescence tuning, polymer film preparation and near-UV white LED assembly. *Dalton Transactions*, [S.L.], v. 45, n. 46, p. 18585-18590, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6dt03738k>.

[36] YANG, Jie; XIONG, Peixun; ZHENG, Cheng; QIU, Heyuan; WEI, Mingdeng. Metal–organic frameworks: a new promising class of materials for a high performance supercapacitor electrode. *J. Mater. Chem. A*, [S.L.], v. 2, n. 39, p. 16640-16644, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ta04140b>.

[37] KLEM, M. S. Estudo de supercapacitores orgânicos impressos em papel à base de PEDOT:PSS. 2017. 116f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente, 2017.

[38] SHEBERLA, Dennis; BACHMAN, John C.; ELIAS, Joseph S.; SUN, Cheng-Jun; SHAO-HORN, Yang; DINCĂ, Mircea. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nature Materials*, [S.L.], v. 16, n. 2, p. 220-224, 10 out. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4766>.

[39] WANG, De-Gao; LIANG, Zibin; GAO, Song; QU, Chong; ZOU, Ruqiang. Metal-organic framework-based materials for hybrid supercapacitor application. *Coordination Chemistry Reviews*, [S.L.], v. 404, p. 213093, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213093>.

[40] WANG, Yanzhong; LIU, Yuexin; WANG, Huiqi; LIU, Wei; LI, Ying; ZHANG, Jinfang; HOU, Hua; YANG, Jinlong. Ultrathin NiCo-MOF Nanosheets for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Acs Applied Energy Materials*, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 2063-2071, 19 fev. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.8b02128>.

[41] GU, Zhi-Gang; CHEN, Shan-Ci; FU, Wen-Qiang; ZHENG, Qingdong; ZHANG, Jian. Epitaxial Growth of MOF Thin Film for Modifying the Dielectric Layer in Organic Field-Effect Transistors. *Acs Applied Materials & Interfaces*, [S.L.], v. 9, n. 8, p. 7259-7264, 15 fev. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsaami.6b14541>.

[42] WU, Guodong; HUANG, Jiahong; ZANG, Ying; HE, Jun; XU, Gang. Porous Field-Effect Transistors Based on a Semiconductive Metal–Organic Framework. *Journal Of The American Chemical Society*, [S.L.], v. 139, n. 4, p. 1360-1363, 7 nov. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b08511>.

[43] A BODKHE, Gajanan; A DESHMUKH, Megha; PATIL, Harshada K; SHIRSAT, Sumedh M; SRIHARI, Velaga; PANDEY, Krishan K; PANCHAL, Gyanendra; PHASE, Devdatta M; MULCHANDANI, Ashok; SHIRSAT, Mahendra D. Field effect transistor based on proton conductive metal organic framework (CuBTC). *Journal Of Physics D: Applied Physics*, [S.L.], v. 52, n. 33, p. 335105, 18 jun. 2019. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ab1987>.

[44] HUANG, Xing; SHENG, Peng; TU, Zeyi; ZHANG, Fengjiao; WANG, Junhua; GENG, Hua; ZOU, Ye; DI, Chong-An; YI, Yuanping; SUN, Yimeng. A two-dimensional π -d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behaviour. *Nature Communications*, [S.L.], v. 6, n. 1, 15 jun. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8408>.

[45] WU, Guo-Dong; ZHOU, Hai-Lun; FU, Zhi-Hua; LI, Wen-Hua; XIU, Jing-Wei; YAO, Ming-Shui; LI, Qiao-Hong; XU, Gang. MOF Nanosheet Reconstructed Two-Dimensional Bionic Nanochannel for Protonic Field-Effect Transistors. *Angewandte Chemie International Edition*, [S.L.], v. 60, n. 18, p. 9931-9935, 24 mar. 2021. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.202100356>.

[46] BAUDE, P. F.; ENDER, D. A.; HAASE, M. A.; KELLEY, T. W.; MUYRES, D. V.; THEISS, S. D.. Pentacene-based radio-frequency identification circuitry. *Applied Physics Letters*, [S.L.], v. 82, n. 22, p. 3964-3966, 2 jun. 2003. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1579554>.

[47] ALBANO, Luiz G. S.; VELLO, Tatiana P.; CAMARGO, Davi H. S. de; SILVA, Ricardo M. L. da; PADILHA, Antonio C. M.; FAZZIO, Adalberto; BUFON, Carlos C. B.. Ambipolar Resistive Switching in an Ultrathin Surface-Supported Metal–Organic Framework Vertical Heterojunction. *Nano Letters*, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 1080-1088, 9 jan. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04355>.

[48] PAN, Liang; JI, Zhenghui; YI, Xiaohui; ZHU, Xiaojian; CHEN, Xinxin; SHANG, Jie; LIU, Gang; LI, Run-Wei. Metal-Organic Framework Nanofilm for Mechanically Flexible Information Storage Applications. *Advanced Functional Materials*, [S.L.], v. 25, n. 18, p. 2677-2685, 18 mar. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201500449>.

[49] LIU, Yaqing; WANG, Hong; SHI, Wenxiong; ZHANG, Weina; YU, Jiancan; CHANDRAN, Bevita K.; CUI, Chenlong; ZHU, Bowen; LIU, Zhiyuan; LI, Bin. Alcohol-Mediated Resistance-Switching Behavior in Metal-Organic Framework-Based Electronic Devices. *Angewandte Chemie International Edition*, [S.L.], v. 55, n. 31, p. 8884-8888, 17 jun. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201602499>.