



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Lucas Grützmacher

**Estudo de Propriedades Elétricas em Estruturas Auto-Organizadas de Pontos
Quânticos de Carbono**

Blumenau
2025

Lucas Grützmacher

**Estudo de Propriedades Elétricas em Estruturas Auto-Organizadas de Pontos
Quânticos de Carbono**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Professora, Dra. Lara Fernandes dos Santos Lavelli

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Natalio Chavero

Blumenau

2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Grützmacher, Lucas
Estudo de Propriedades Elétricas em Estruturas Auto
Organizadas de Pontos Quânticos de Carbono / Lucas
Grützmacher ; orientadora, Lara Fernandes dos Santos
Lavelli, coorientador, Lucas Natálio Chavero, 2025.
60 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Pontos Quânticos de
Carbono. 3. Auto-Organização. 4. Memristor. 5. Propriedades
Elétricas. I. Lavelli, Lara Fernandes dos Santos. II.
Chavero, Lucas Natálio. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Lucas Grützmacher

**Estudo de Propriedades Elétricas em Estruturas Auto-Organizadas de Pontos
Quânticos de Carbono**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de
“Engenheiro de Materiais” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em
Engenharia de Materiais

Blumenau, 04 de dezembro de 2025.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Leonardo Ulian Lopes
Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Blumenau

Profa. Dra. Laura Ximena Lovisa Oliveira
Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Blumenau

Profa. Dra. Lara Fernandes dos Santos
Lavelli
Orientadora - Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Blumenau

Prof. Dr. Lucas Natalio Chavero
Coorientador - Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Blumenau

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos à Profa. Dra. Lara Fernandes dos Santos Lavelli, minha orientadora, e ao Prof. Dr. Lucas Natálio Chavero, meu coorientador, por todo auxílio e contribuição, tanto em minha formação acadêmica assim como para o desenvolvimento deste trabalho. Um agradecimento especial também a Profa. Dra. Nara Rubiano da Silva e a todos os colegas do Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas.

Agradeço à minha família por todo apoio prestado e especialmente ao meu pai, que me ensinou a valorizar o conhecimento e sempre garantiu que eu tivesse as condições de estudar em todas etapas da minha vida.

Gostaria de agradecer à Universidade Federal de Santa Catarina, por seu papel em minha formação, e em especial aos professores e técnicos associados ao curso de Engenharia de Materiais do campus Blumenau, envolvidos diretamente na minha educação.

Ainda, expresso minha gratidão as minhas amizades, que são o tempero da vida. Um agradecimento especial a todos que compartilharam uma (ou mais) xícaras de café e/ou chá comigo. Gostaria de reconhecer as amizades que a graduação me trouxe e me acompanharam ao longo do curso, perdendo preciosos fios de cabelo correndo atrás de prazos de entrega de trabalhos comigo: Reinke, Willian, Andressa, Chen, Galli e Igor.

Por fim, um agradecimento a todos colegas de casa e apartamento com quem dividi a moradia nos anos de graduação, em especial ao meu amigo de inteligência nem sempre compreendida, mas charme inquestionável, o Tofu: muito obrigado por me acordar pedindo comida de madrugada antes do despertador tocar!

"Devo caminhar com os sentidos mais livres [...]
Não se preocupe em olhar. Não vá até o objeto; deixe-o vir até você."
-H. D. Thoreau

RESUMO

O avanço contínuo das tecnologias de computação intensifica a demanda por arquiteturas mais eficientes de processamento e armazenamento de dados, como a Computação Neuromórfica, que busca superar o gargalo de velocidade e eficiência energética do modelo Von Neumann por meio da integração de processamento e armazenamento de dados. Neste cenário, o *memristor* assume um papel crucial ao fornecer a resistência não-linear de memória essencial para o desenvolvimento de componentes neuromórficos. Este trabalho concentra-se na investigação das propriedades elétricas e do comportamento *memristivo* de um material auto-organizado de interesse em estado inicial de estudo: Estruturas Auto-Organizadas de Pontos Quânticos de Carbono (SA-CDots). A fabricação das SA-CDots foi realizada por evaporação induzida a $10^{\circ}C$ de uma dispersão de CDots sintetizados por eletrofoliação de grafite. As análises iniciais revelaram uma morfologia filamentar, ramificada e descontínua no agregado, cuja formação está intimamente ligada à dinâmica de fluxo e agregação por difusão limitada sob evaporação. A caracterização óptica da dispersão sugeriu a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície das nanopartículas. Foi confirmada a presença de histerese eletrônica em curvas $i \times V$, característica do comportamento *memristivo* da estrutura. Foi possível determinar a melhor configuração em termos de intensidade de histerese. Com o estudo das propriedades elétricas da amostra, observou-se uma transição de condução do regime ôhmico para a Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC), que, juntamente com a presença da Emissão de Poole-Frenkel, evidencia a importância das armadilhas e das barreiras de potencial no comportamento condutivo do sistema. Foi possível evidenciar o efeito de "nanobateria" na amostra, evidenciando acúmulo de carga na amostra. Deste modo, a amostra de SA-CDots estudada apresenta um comportamento elétrico interessante, dependente de sua morfologia. Neste contexto, as SA-CDots apresentam comportamento elétrico promissor para a aplicação em tecnologias emergentes, assim como um conjunto de propriedades elétricas complexas.

Palavras-chave: Auto-Organizado. Pontos Quânticos de Carbono. Propriedades Elétricas. *Memristor*.

ABSTRACT

The continuous advancement of computing technologies intensifies the demand for more efficient data processing and storage architectures, such as Neuromorphic Computing, which seeks to overcome the speed and energy efficiency bottleneck of the Von Neumann model through the integration of processing and data storage. In this scenario, the *memristor* assumes a crucial role by providing the essential non-linear memory resistance for the development of neuromorphic components. This work focuses on investigating the electrical properties and the *memristive* behavior of a self-assembled material of interest in an initial state of study: Self-Assembled Carbon Quantum Dots Structures (SA-CDots). The fabrication of SA-CDots was carried out by evaporation induced at 10°C of a CDots dispersion synthesized via graphite electro-exfoliation. Initial analyses revealed a filamentary, branched, and discontinuous morphology in the aggregate, whose formation is intimately linked to the dynamics of fluid flow and diffusion-limited aggregation under evaporation. Optical characterization of the dispersion suggested the presence of oxygenated functional groups on the surface of the nanoparticles. The presence of electronic hysteresis in i vs V curves was confirmed, which is characteristic of the structure's *memristive* behavior. It was possible to determine the best configuration in terms of hysteresis intensity. With the study of the sample's electrical properties, a conduction transition was observed from the ohmic regime to Space Charge Limited Current (SCLC), which, alongside the presence of Poole-Frenkel Emission, evidences the importance of traps and potential barriers in the system's conductive behavior. It was also possible to demonstrate the "nanobattery" effect in the sample, indicating charge accumulation. Thus, the studied SA-CDots sample exhibits an interesting electrical behavior that is dependent on its morphology. In this context, SA-CDots present a promising electrical behavior for application in emerging technologies, as well as a complex set of electrical properties.

Keywords: Self-ASsembled. Carbon Quantum Dots. Electric Properties. Memristor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ponto Quântico de Carbono com Grupos Funcionais em sua Superfície	14
Figura 2 – Ilustração do Fluxo de Partículas Dispersas em Gota Líquida Sujeita ao Efeito Marangoni	16
Figura 3 – Ilustração de estrutura de bandas de um sólido semiconductor	18
Figura 4 – Injeção de portadores de carga em semiconductor orgânico	20
Figura 5 – Dispositivo <i>memristivo</i> proposto por Strukov <i>et al.</i> (2008)	22
Figura 6 – Fluxograma de Metodologia do Trabalho	25
Figura 7 – A) Sistema para eletroesfoliação de grafite em água deionizada; B) Aspecto visual da dispersão em 0 h de processo; C) Aspecto visual da dispersão em 72 h de processo; D) Aspecto visual da dispersão após centrifugação e filtragem.	27
Figura 8 – Estrutura SA-CDots após realização de evaporação induzida em 10 °C	29
Figura 9 – PL e Absorbância no UV-Vis de dispersão de CDots	32
Figura 10 – <i>Plot</i> de $Tauc$ com base nos dados de UV-Vis	34
Figura 11 – Microscopia Óptica de SA-CDots em região de A) Borda da gota (50x); B) Centro da gota (50x); C) Centro da gota em detalhe (100x) e D) Transição (100x).	35
Figura 12 – Microscopia Óptica em região de A) Centro da gota (200x); B) Transição (200x); C) Transição (200x) e D) Borda (200x).	36
Figura 13 – Fluorescência observada em SA-Cdots	36
Figura 14 – A) VC em 10, 50 e 100 $mV s^{-1}$ para configuração A; B) VC em 10, 50 e 100 $mV s^{-1}$ para configuração B; C) VC em 10, 50 e 100 $mV s^{-1}$ para configuração C.	40
Figura 15 – VC em 10, 50 e 100 $mV s^{-1}$ para configuração C	41
Figura 16 – Gráfico $\log i \times \log V$ para configuração C - região negativa de VC - 10 $mV s^{-1}$	41
Figura 17 – $\log(i/V) \times V^{1/2}$ em VC em 10 $mV s^{-1}$	43
Figura 18 – Estabilidade de SA-CDots para 20 ciclos de VC em taxa de 50 $mV s^{-1}$	44
Figura 19 – Pulso de potencial de 2,5 V (2,5 s)	45
Figura 20 – A) Ajuste realizado em região de carga da estrutura; B) Ajuste realizado em região de descarga; C) Sobrecorrente após o cessamento do pulso	46
Figura 21 – Corrente por tempo após aplicação de pulso de 2,5 s com potenciais de 0,5 V; 1,0 V; 1,5 V; 2,0 V e 2,5 V	48
Figura 22 – Resistência média por pulso de potencial para diferentes amplitudes de pulso	48
Figura 23 – IS de SA-CDots	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Cronoamperometria
CDots	Pontos Quânticos de Carbono
CMOS	Semicondutor de Óxido Metálico Complementar - <i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
DLA	Agregação por Difusão Limitada - <i>Diffusion-Limited Aggregation</i>
EMF	Força Eletromotriz Reversa
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia - <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRS	Estado de Alta Resistência - <i>High Resistance State</i>
IS	Espectroscopia de Impedância
LabNanO	Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas
LRS	Estado de Baixa Resistência - <i>Low Resistance State</i>
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia - <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MF	Microscopia de Fluorescência
MO	Microscopia Óptica
PL	Espectroscopia de Fotoluminescência
SA-CDots	Estruturas Auto-Organizadas de Pontos Quânticos de Carbono - <i>Self-Assembled Carbon Quantum Dots</i>
SCLC	Corrente Limitada por Carga Espacial - <i>Space Charge Limited Current</i>
SWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Única - <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>
UV-Vis	Espectroscopia de Absorbância no UV-Vis
VC	Voltametria Cíclica
VCM	Mecanismo de Mudança de Valência - <i>Valence Change Mechanism</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

D	Difusividade
T	Temperatura
η	Viscosidade Dinâmica do Fluido
a	Raio da Partícula
k_B	Constante de Boltzmann
E_{gap}	Energia de Banda Proibida (<i>Bandgap</i>)
ϵ	Constante Dielétrica
V	Diferença de Potencial (Tensão)
i	Corrente Elétrica
q	Carga Elétrica
ϕ	Fluxo Magnético
A	Absorbância
b	Caminho Óptico
C_c	Concentração
h	Constante de Planck
R	Resistência elétrica
Z'	Parte Real da Impedância
$-Z''$	Parte Imaginária da Impedância
\hbar	Constante de Planck Dividida por 2π
λ	Comprimento de Onda
ω	Frequência da Radiação Eletromagnética
c	Velocidade da Luz no Vácuo
τ	Tempo Característico
τ_D	Tempo Característico de Difusão
α	Coefficiente Linear
μ	Mobilidade de Elétrons no Material
N_C	Densidade de Estados na Banda de Condução
β	Constante de Poole-Frenkel
J	Densidade de Corrente
R_p	Resistência a Transferência de Carga
C	Capacitância
$f_{m\acute{a}x}$	Frequência para Valor Máximo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (CDOTS)	14
2.2	ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS DE CDOTS (SA-CDOTS)	15
2.3	CONDUÇÃO ELÉTRICA EM SEMICONDUTORES	17
2.3.1	Semicondutores Orgânicos	18
2.4	<i>MEMRISTOR</i>	20
2.4.1	Materiais com Características de <i>Memristors</i>	23
3	METODOLOGIA	25
3.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CDOTS	25
3.1.1	Obtenção de CDots	26
3.1.1.1	<i>Espectroscopia da Absorção no UV-Vis (UV-Vis)</i>	26
3.1.1.1.1	<i>Plot de Tauc</i>	28
3.1.1.2	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i>	28
3.2	ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS	28
3.2.1	Fabricação de SA-CDots	28
3.3	MORFOLOGIA DE SA-CDOTS	29
3.3.0.1	<i>Microscopia Óptica (MO)</i>	29
3.3.0.2	<i>Microscopia de Fluorescência (MF)</i>	30
3.4	PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM SA-CDOTS	30
3.4.1	Voltametria Cíclica (VC)	30
3.4.2	Pulso de Potencial	30
3.4.3	Espectroscopia de Impedância (IS)	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CDOTS	32
4.1.1	PL e UV-Vis	32
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS	34
4.2.1	Condução Elétrica em SA-CDots	38
4.2.2	Comportamento em Relação ao Pulso de Potencial	44
4.2.3	Dependência da Amplitude do Pulso	47
4.2.4	Espectroscopia de Impedância (IS)	47
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Os recentes avanços em tecnologias de computação exigem cada vez mais capacidade de processamento e armazenamento de dados. Atualmente, a maioria dos dispositivos disponíveis são baseados em arquitetura computacional de Von Neumann, ou seja, o processamento e o armazenamento de dados são feitos em unidades distintas. Isto gera um gargalo na velocidade e eficiência energética de *hardware* de processamento de dados (Sebastian et al., 2020; Sangwan; Hersam, 2020; Merolla et al., 2014).

Assim, outras arquiteturas computacionais são alternativas possíveis para esses dispositivos. Uma destas é a computação neuromórfica, que busca inspiração no cérebro humano para realizar processamento e armazenamento de dados em uma unidade única. Contudo, seu desenvolvimento ainda é moroso, pois não há dispositivo viável para a realização da computação e armazenamento integrado do sistema (Park et al., 2022).

Uma resposta a este problema é esboçada a partir de 2008, com a obtenção de uma estrutura que caracterizava um dispositivo do tipo *memristor*. Esta classe de elementos permanecia, até então, puramente teórica, conforme exposto por Chua em 1971, como um dos elementos fundamentais de circuitos, junto com o capacitor, indutor e resistor, desempenhando o papel de relacionar fluxo magnético com carga elétrica, o que gera, na prática, um efeito de resistência não-linear de memória, essencial para a progressão da computação neuromórfica. Essa realização deu início ao campo de pesquisa de materiais adequados com propriedades de *memristors*, sendo possível encontrar literatura relatando este comportamento de resistência de memória em eletrodos (comuns e de materiais específicos), óxidos binários, perovskitas, materiais orgânicos e materiais bidimensionais (Chua, 1971; Strukov et al., 2008).

Cabe citar que uma característica marcante que indica um possível *memristor* é um laço de histerese em curvas i-v (corrente-potencial) em voltametria cíclica (Strukov et al., 2008). Estes laços foram observados em certas morfologias filamentosas de SA-CDots (Estruturas Auto-Organizadas de Pontos Quânticos de Carbono - *Self-Assembled Carbon Quantum Dots*), no LabNanO (Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas), obtidas por evaporação induzida a 10 °C e descritas por Carvalho (2023), indicando que estas estruturas são possíveis candidatos para o desenvolvimento de componentes de memória não-linear. Mais estudos sobre a origem física desse fenômeno em SA-CDots e caracterizações do comportamento elétrico destes materiais é essencial, uma vez que não se encontra uma descrição dessas propriedades para estas estruturas na literatura científica.

Deste modo, a obtenção destas estruturas e uma investigação sobre a dinâmica de condução e propriedades elétricas desta estrutura é indispensável para elucidar o comportamento observado. Uma vez que as SA-CDots podem indicar uma nova classe de materiais para a aplicação tecnológica supracitada, que por si só está em estado emergente, este estudo inicial sobre o material é essencial.

1.1 OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo a investigação do transporte de carga em SA-CDots, elucidando as propriedades elétricas desta estrutura.

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral a fabricação e investigação das propriedades elétricas de SA-CDots com comportamento *memorístico*.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral do projeto, foram estipulados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a síntese e caracterização ótica de CDots (Pontos Quânticos de Carbono);
- Fabricar e caracterizar morfologicamente amostra contendo SA-CDots;
- Investigar o efeito da morfologia das SA-CDots no seu comportamento *memorístico*, à partir das medidas de VC (Voltametria Cíclica) em diferentes configurações de contatos elétricos;
- Avaliar o efeito da taxa de varredura e a estabilidade da curva $i \times V$;
- Estudar o comportamento mediante pulso de potencial apresentado pela amostra de SA-CDots;
- Investigar resistência e capacitância a partir da técnica de IS (Espectroscopia de Impedância).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

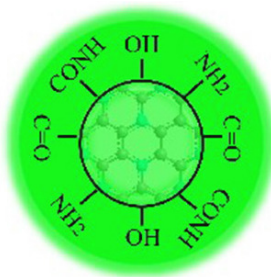
2.1 PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (CDOTS)

CDots (Pontos Quânticos de Carbono) são uma classe de nanopartículas que apresentam estrutura quasi-esférica do tipo casca-núcleo. Muitas vezes seu estudo apresenta grande interesse em suas propriedades ópticas, especialmente de fotoluminescência muito dependente do modo de excitação e do tamanho da nanopartícula aliada a baixa citotoxicidade e fotoestabilidade (Giordano et al., 2023).

A primeira menção a esta classe de materiais se deu por Xu *et al.* em 2004, constatando-a como um subproduto do processo de purificação de SWCNT (Nanotubos de Carbono de Parede Única - *Single-Walled Carbon Nanotubes*) e com curiosas propriedades fluorescentes (Xu et al., 2004). Desde então, recebem atenção por serem mais facilmente obtidos que pontos quânticos inorgânicos (Sagbas; Sahiner, 2019). De modo geral, duas características principais desta classe de materiais são: tamanho nanométrico (entre 1 e 10 nm) e alto rendimento quântico (uma relação entre quantidade de luz absorvida e re-emitida) (Jing et al., 2023).

Os CDots são amplamente explorados na literatura científica, a partir de sua primeira caracterização em 2004, e apresentam aplicabilidade nas áreas de sensores químicos e biológicos, imageamento biológico, nanociência e saúde, fotocatalise e eletrocatalise, aproveitando de suas rotas de síntese simples, baixa citotoxicidade e propriedades ópticas, como citado anteriormente. Uma de suas principais vantagens é a possibilidade de funcionalizar a superfície da partícula, garantindo propriedades físico-químicas únicas e controláveis para diferentes rotas de síntese e processos (Lim et al., 2015). A Figura 1 ilustra um CDot com possíveis funcionalizações na superfície.

Figura 1 – Ponto Quântico de Carbono com Grupos Funcionais em sua Superfície



Fonte: Adaptado de Ma; Li, 2024.

O controle das propriedades e morfologia das partículas oferece um meio de obter nanopartículas com utilidade customizada para a aplicação, controlando a atividade dos CDots com base nos grupos funcionais superficiais e com a inserção de heteroátomos, que alteram significativamente a condutividade das partículas e sua interação com uma série

de agentes presentes no meio de aplicação. Assim, a funcionalização da superfície permite o desenvolvimento de sistemas com alta eficiência para as aplicações citadas anteriormente (Tian et al., 2021).

Contudo, outro modo de obter propriedades únicas a partir de CDots é pela organização das partículas em diferentes processos. Especialmente, as estruturas organizadas de forma "autônoma", que são simples de induzir, e muitas vezes apresentam novos comportamentos emergentes pela organização coletiva da estrutura em comparação a seus constituintes discretos, que podem, um ou outro, ser mais adequado a diferentes aplicações (Xing et al., 2021).

2.2 ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS DE CDOTS (SA-CDOTS)

O processo de auto-organização se refere a formação de estruturas ordenadas a partir de elementos discretos, como partículas e nanopartículas isoladas, através da interação direta ou indireta entre si. As estruturas auto-organizadas podem ser consideradas estáticas se a estrutura formada não sofre alterações e dinâmica se, mesmo depois de formadas, são passíveis de alteração com a aplicação de forças externas, temperatura, mudança de pH, entre outros (Carvalho, 2023).

Um dos métodos mais simples para a promoção deste tipo de estrutura é pela auto-organização induzida por evaporação, na qual uma gota ou filme fino é depositado sobre um substrato e as partículas ali presentes se agregam conforme a fase líquida evapora (Carvalho, 2023).

Esse processo, chamado de evaporação induzida, aproveita da transição da fase líquido para vapor do solvente, que faz com que a espessura do filme depositado sobre um substrato diminua, até que chegue em uma espessura, próxima à da partícula, em que as forças de interação entre partículas seja mais expressiva do que a separação promovida pelo líquido, causando sua agregação. Essas interações, em conjunto com forças convectivas, de cinética de evaporação ou ainda de difusão resultam geometrias particulares do agregado que refletem as condições do sistema (Carvalho et al., 2023).

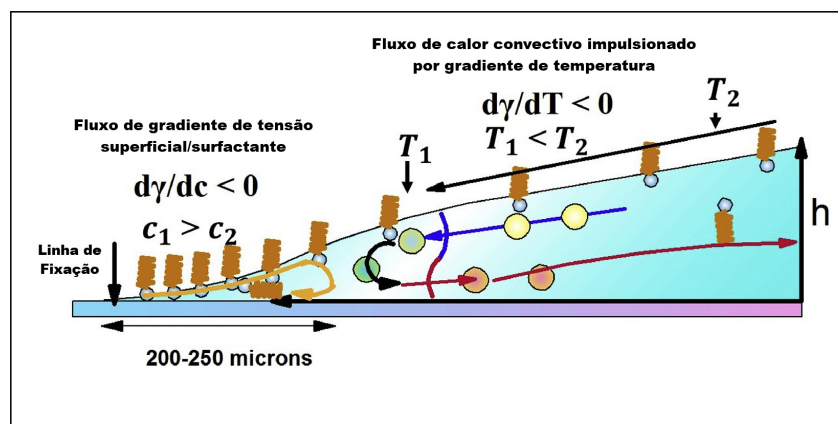
Quando a evaporação ocorre rapidamente, o principal mecanismo é o fluxo convectivo do centro para as bordas da gota, resultando no padrão macroscópico conhecido como anel de café (*coffee ring effect*). É importante notar que este feito surge do fluxo convectivo constante que arrasta as partículas do centro para as bordas do sistema. Entretanto, morfologias auto-organizadas complexas podem surgir mesmo dentro do padrão de anel de café. A geometria final do agregado é influenciada por condições que mantêm o sistema úmido e permitem a movimentação das partículas por mais ou menos tempo. Um dos principais parâmetros que influencia esta dinâmica é a temperatura, que aumenta o tempo de secagem, mas diminui a mobilidade difusiva das partículas (Carvalho et al., 2023).

O padrão de anel de café pode ser quebrado pela presença do Efeito Marangoni.

Este efeito surge devido a gradientes de tensão superficial (ou gradientes de temperatura) no sistema. Este fluxo de Marangoni pode carregar as partículas dispersas para o interior da gota, competindo com o fluxo convectivo para as bordas e promovendo a agregação em modos distintos (Carvalho et al., 2023; Xu; Luo, 2007).

Embora o fluxo dado a partir do efeito de Marangoni é contrário aquele que dá origem aos padrões de "anel de café", ambos os regimes de fluxo coexistem em um sistema (Xu; Luo, 2007). A Figura 2 mostra uma representação do movimento de partículas no interior do líquido no regime de evaporação induzida pretendido.

Figura 2 – Ilustração do Fluxo de Partículas Dispersas em Gota Líquida Sujeita ao Efeito Marangoni



Fonte: Adaptado de Xu; Luo, 2007.

O movimento de CDots no interior da gota, por sua vez, é influenciado ainda mais um fator. Em escala microscópica, o movimento Browniano das partículas no solvente é elucidado pela relação de Stokes-Einstein, que define a difusividade (D) de partículas em suspensão em líquidos newtonianos. Este parâmetro D depende diretamente da Temperatura (T) e é inversamente proporcional a viscosidade dinâmica do fluido (η) e do raio da partícula (a), conforme a Equação (1) (k_B é a constante de Boltzmann) (Rodrigues, 2023).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (1)$$

Este movimento de difusão é distinto do transporte induzido por fluxos macroscópicos, como o convectivo ou o de Marangoni, onde as partículas em dispersão são carregadas pelo movimento do solvente. A cinética global da auto-organização é gerida pela combinação destes mecanismos, e portanto depende da taxa de evaporação do solvente e da difusão, tamanho das partículas e temperatura do sistema, assim como concentração das partículas dispersas e da viscosidade do líquido. Assim, diversos parâmetros influenciam a auto-organização e, ao alterar essas condições, podemos induzir a formação de estruturas distintas (Carvalho et al., 2023; Rodrigues, 2023).

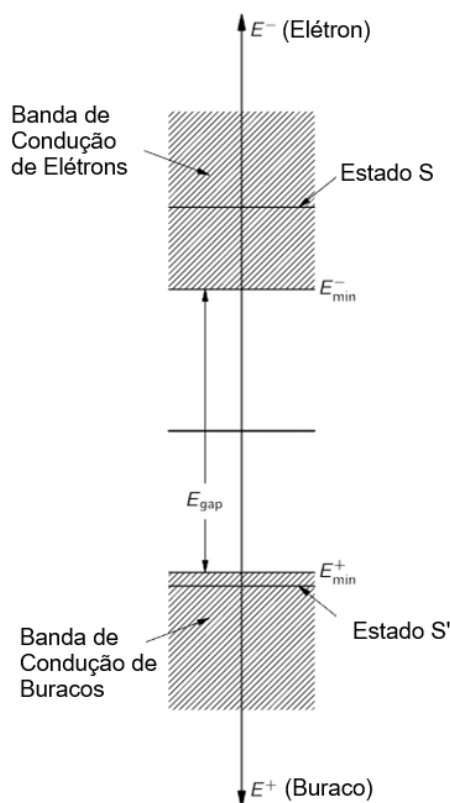
2.3 CONDUÇÃO ELÉTRICA EM SEMICONDUTORES

Quando se trata da condução elétrica, a classificação dos materiais em estado sólido costuma se dar em: metais, isolantes e semicondutores. Em estado sólido, tipicamente lidamos com uma série de átomos agrupados com certa proximidade, dando origem a uma estrutura eletrônica baseada em bandas de condução, que são níveis de energia permitidos para os elétrons presentes no sistema ocupem. Materiais como os metais apresentam estruturas de banda contínua, fazendo com que os elétrons tenham movimento livre entre os diferentes níveis de energia. Para isolantes, há um “*gap*” de energia entre os níveis ocupados – denominados de banda de valência – e os níveis livres – a banda de condução. Nestes materiais, o “*gap*” impede que os elétrons possam se movimentar livremente, pois seria necessário que sofressem uma excitação com energia $E \geq E_{gap}$, o que tipicamente não é possível devido a um valor de E_{gap} elevado (Feynman, 1965b; Łukasiak; Jakubowski, 2010).

Para a terceira classe exposta, também se verifica um *gap* entre os níveis de energia da banda de valência e da banda de condução, contudo, a separação entre essas bandas não é tão intensa quanto no caso dos isolantes, fazendo com que os elétrons possam receber energia suficiente para serem promovidos a banda de condução. Esta energia pode ser fornecida de várias formas, como na forma de um luz, ou ainda térmica. Ao ser promovido para a banda mais energética, o elétron deixa seu espaço desocupado, dando origem a um “buraco”, que nada mais é do que um espaço que seria outrora ocupado por um elétron. Algum outro elétron do material pode ocupar aquele nível de energia, e o buraco é então deslocado para o local de onde saiu a segunda partícula. Deste modo, o buraco se comporta como uma partícula clássica de carga positiva, atuando como um portador de carga positiva (Feynman, 1965b).

Uma típica representação da estrutura de bandas de um semicondutor pode ser visualizada na Figura 3.

Figura 3 – Ilustração de estrutura de bandas de um sólido semiconductor



Fonte: Adaptado de Feynman, 1965.

Contudo, neste trabalho é importante discorrer sobre os semicondutores orgânicos, cujas dinâmicas de transporte de carga diferem em certos pontos de semicondutores cristalinos, como o Silício. Portanto, o aprofundamento seguinte terá foco nos materiais pertencentes a esta categoria

2.3.1 Semicondutores Orgânicos

Classificar um sólido semiconductor como um semiconductor orgânico implica que algumas características são atendidas. São elas: estrutura baseada em carbono e hidrogênio, com eventual inserção de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, entre outros; propriedade elétrica que se enquadra naquelas observadas em materiais semicondutores. Contudo, existem algumas diferenças importantes entre os semicondutores orgânicos e inorgânicos (Köhler; Bäessler, 2015).

Semicondutores inorgânicos tradicionais apresentam *bandgaps* menores. Por exemplo, o *bandgap* do Silício é de 1,1 eV, e do Germânio é de 0,67 eV. Um dos efeitos mais importantes decorrentes desta observação é que, para estes semicondutores, é comum verificar a geração de pares elétron-buraco por processos térmicos em temperatura ambiente,

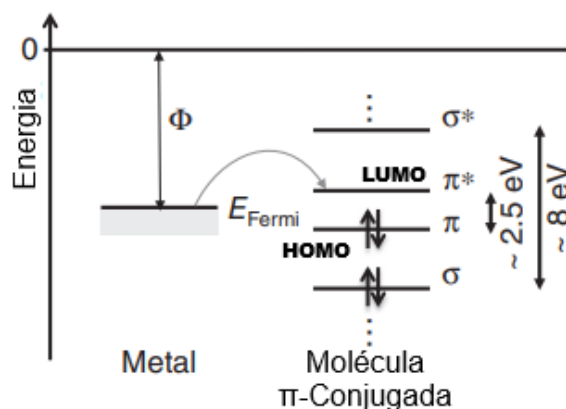
mesmo sem dopagem - mesmo que em escala pequena. Em contraste, para os semicondutores orgânicos a condutividade tem origem extrínseca, como por exemplo pela injeção de cargas por eletrodos, por processos ópticos ou dopagem. Para o caso dos materiais orgânicos, o *bandgap* costuma ser superior a 2 eV, ultrapassando 3 eV em alguns casos, o que muitas vezes impede a geração de cargas de maneira intrínseca em temperatura ambiente (Köhler; Bäessler, 2015).

Outro comportamento distinto se dá devido a constante dielétrica (ϵ) apresentada por estes materiais. Os semicondutores inorgânicos apresentam ϵ maiores que os orgânicos, o que resulta em um comportamento distinto entre estas classes de materiais: os primeiros apresentam atração Coulombiana desprezível entre elétrons e buracos gerados, enquanto os pares elétron-buraco gerados no caso dos semicondutores orgânicos, por ter ϵ menor, apresenta interações Coulombianas relevantes entre esses portadores de carga, que podem estar associados por uma energia de 0,5-1,0 eV, uma vez que a força de Coulomb é atrativa neste caso (Köhler; Bäessler, 2015).

Para o caso dos semicondutores orgânicos, é importante citar que a organização dos átomos com base em ligações covalentes dá origem a orbitais moleculares, nos quais os elétrons que estão presentes naquela região não pertencem unicamente a um átomo, mas a estrutura eletrônica da molécula. Sem dúvida, os orbitais que garantem a uma molécula orgânica grande parte de suas propriedades são: HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia - *Highest Occupied Molecular Orbital*) - corresponde ao orbital de maior energia ocupado por elétrons - e LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) - o orbital desocupado de menor energia, logo mais próximo do HOMO (Köhler; Bäessler, 2015).

Note que estes orbitais são, de certo modo, análogos ao caso da estrutura de bandas dos semicondutores inorgânicos. Há, também, um *gap* de energia entre HOMO e LUMO, que pode ser superada para gerar a promoção de um elétron a um nível mais energético. No caso de injeção de portadores de carga por um eletrodo, caso o eletrodo insira um elétron no material, ele deve ocupar o nível desocupado menos energético possível - LUMO; e no caso de injeção de um buraco, o eletrodo retira um elétron do nível de maior energia ocupado - HOMO. Este processo depende dos níveis de energia dos orbitais e da função de trabalho do eletrodo, vide Figura 4

Figura 4 – Injeção de portadores de carga em semicondutor orgânico



Fonte: Adaptado de Köhler e Bäessler, 2015

Neste caso, semicondutores orgânicos costumam se apresentar de três modos distintos (Köhler; Bäessler, 2015):

- Filmes amorfos: moléculas orgânicas amorfas como filmes depositados, tipicamente por evaporação ou *spin-coating*, de pequena espessura;
- Filmes poliméricos: embora apresente a forma de filmes, são macromoléculas - cadeias covalentes -, o que permite algumas outras técnicas de deposição;
- Cristais moleculares: representam moléculas orgânicas ligadas de forma similar a um cristal (uma base em repetição) por forças de Van der Waals. Normalmente apresentam mobilidades de portadores de carga superiores aquelas encontradas nos outros dois casos amorfos.

Enquanto as categorias de filmes amorfos diferem entre si em relação ao tamanho da cadeia das moléculas constituintes, a terceira categoria apresenta uma maior regularidade estrutural. A formação de cristais moleculares depende de forças atrativas entre moléculas orgânicas, que muitas vezes são não-carregadas, embora possam apresentar alguma distribuição de carga em sua estrutura molecular, ou ainda momentos dipolos temporários. Isto tem implicações importantes quanto ao tipo de molécula elegível para a formação destes compostos (Köhler; Bäessler, 2015).

Uma característica essencial para que um composto orgânico forme um cristal molecular é possuir um orbital externo preenchido e não-localizado, como é o caso de compostos orgânicos conjugados com orbitais π preenchidos.

2.4 MEMRISTOR

O *memristor* é um componente fundamental de circuitos elétricos proposto em 1971 por Chua. Estes componentes relacionam algumas grandezas importantes para os

circuitos elétricos, e são elas: Diferença de Potencial (V), corrente elétrica (i), carga (q) e fluxo magnético (ϕ). A relação entre essas grandezas era bem estabelecido pelo resistor (que relaciona V com i), capacitor (relaciona q com V) e pelo indutor (que relaciona i com ϕ). Assim, o autor propõe que, para que haja simetria entre as grandezas, deve haver mais um elemento que relaciona q com ϕ . A este elemento, denominou-se *memristor*, e uma de suas principais características seria a presença de um laço de histerese em curvas $v-i$ e um efeito de memória de resistência não-linear (Chua, 1971).

Note que, pela definição do componente, podemos definir a relação entre q e ϕ através de um coeficiente de proporcionalidade chamado de $M_{(q)}$ - a "memdutância", conforme Equação (2) (Strukov et al., 2008).

$$d\phi = M dq \quad (2)$$

Contudo, também são definidas as relações:

$$d\phi = V dt$$

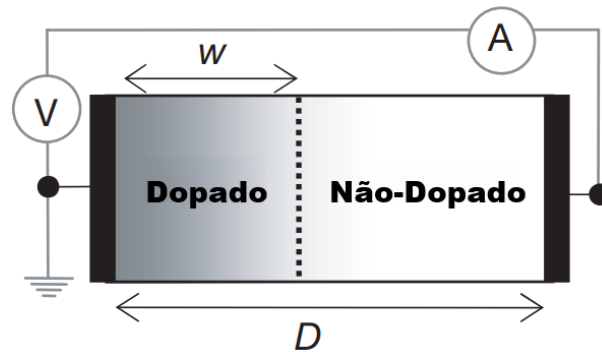
$$dq = i dt$$

De modo que podemos substituir $d\phi$ e dq na Equação (2) para obtermos a relação da Equação (3). Estes modelos matemáticos descrevem um *memristor* ideal (Yang et al., 2024)

$$I_M = M dV_M \quad (3)$$

O componente permaneceu teórico até 2008, quando Strukov *et al.* realizaram a fabricação de um dispositivo *memristor*. O dispositivo se baseia em um filme fino semicondutor de dimensão D, que, em sua totalidade, apresenta uma resistividade R que é a combinação em série da resistividade das duas seções que constituem o sistema: uma com alta concentração de dopantes - de resistência baixa R_{on} -, apresentado, no estudo, como íons positivos e comprimento W , e outra de baixa, idealmente nula, concentração de dopantes - de resistência alta R_{off} (Strukov et al., 2008).

No sistema, a aplicação de uma diferença de potencial externa $V(t)$ provoca a movimentação dos dopantes carregados, alterando a dimensão w e alterando a razão entre o comprimento das seções dopada e não-dopada, o que, em última instância, modifica R do dispositivo. Uma ilustração do dispositivo é apresentada na Figura 5 (Strukov et al., 2008).

Figura 5 – Dispositivo *memristivo* proposto por Strukov *et al.* (2008)

Fonte: Adaptado de Strukov *et al.*, 2008.

Nesta configuração, a variável de estado w pode assumir, unicamente, valores entre 0 e D . De fato, essa variável é dependente da carga $q(t)$ que passa pelo dispositivo em uma faixa $[0, D]$, o que caracteriza o regime *memristivo* do sistema, pois, quando o comprimento da região dopada se aproxima de D , a histerese do sistema é perdida e, em altas voltagens e/ou frequências, a curva de corrente por potencial colapsa em uma linha (Strukov *et al.*, 2008). De modo geral, esse comportamento da diminuição da histerese se observa para outros componentes *memristors* desenvolvidos desde então e é um comportamento esperado do material (Adhikari *et al.*, 2019).

A comutação resistiva (*switch*) em dispositivos *memristivos* é regida por mecanismos que modulam as barreiras de potencial e as vias de transporte de carga no material ativo. O primeiro mecanismo, e mais frequentemente reportado na literatura de óxidos inorgânicos (como TiO_2), é o VCM (Mecanismo de Mudança de Valência - *Valence Change Mechanism*). Este processo é atribuído à migração de vacâncias iônicas (como as vacâncias de oxigênio na rede cristalina de um óxido). Sob a polarização elétrica aplicada, essas vacâncias migram e se agregam, formando um nanofilamento condutor (LRS (Estado de Baixa Resistência - *Low Resistance State*)) entre os eletrodos. O HRS (Estado de Alta Resistência - *High Resistance State*) (processo de RESET) é restaurado quando o filamento é rompido pela reversão do campo ou por excesso de aquecimento Joule (Rodrigues *et al.*, 2025; Xiao *et al.*, 2023).

O segundo mecanismo, é o de Comutação por Barreira (*Interface Switching*). Este processo baseia-se na modulação das barreiras de potencial na interface entre o eletrodo e o material ativo, ou nas interfaces internas, como os contornos de grão. Em materiais orgânicos, a comutação é frequentemente controlada pelo aprisionamento e liberação de carga (*trapping/detrapping*) em armadilhas energéticas criadas por defeitos estruturais (Ryu *et al.*, 2020).

Há, atualmente, uma série variada de materiais com características de *memristors*. A bibliografia aponta o desenvolvimento a partir de materiais como metais e metais

nobres, ligas metálicas, materiais de carbono, como grafeno e nanotubos de carbono, alguns nitretos e alguns óxidos condutores (Xiao et al., 2023). A seguir, serão apresentados os materiais presentes na literatura para o desenvolvimento de *memristors*.

2.4.1 Materiais com Características de *Memristors*

Óxidos binários são materiais de interesse para o desenvolvimento de componentes *memristors* pois são já parte do processo de fabricação de *chips* eletrônicos do tipo CMOS (Semicondutor de Óxido Metálico Complementar - *Complementary Metal Oxide Semiconductor*). Além disso, apresentam alta estabilidade estrutural, baixo custo e processamento relativamente simples. Assim, apresenta vantagens para implementação em processos industriais já existentes. Contudo, estes componentes tendem a apresentar maior gasto energético (Xiao et al., 2023).

São reportados os óxidos da forma: TiO_x (Shan et al., 2022), AlO_x (Prezioso et al., 2015), NiO_x (Li et al., 2018), CuO_x (Wang et al., 2022), ZnO_x (Zhang et al., 2018), HfO_x (Liu et al., 2020a), TaO_x (Lee; Choi, 2022), WO_x (Du et al., 2017), ZrO_x (Wei et al., 2019) e Bi:SnO_x (Liu et al., 2020b).

As perovskitas possuem fórmula química do tipo ABX_3 , onde A pode ser $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^{1+}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3^{1+}$ ou Cs^+ ; B pode ser Pb^{2+} ou Sn^{2+} e X é Cl^- , Br^- ou I^- (Xiao et al., 2023; Zhu et al., 2020).

Embora apresente ótimas propriedades óticas, as perovskitas sofrem com falta de estabilidade ao ambiente e são incompatíveis com o processo CMOS. Neste sentido, alguns autores tem pesquisado rotas de lidar com estes problemas (Xiao et al., 2023).

Um dos principais atrativos para o desenvolvimento de *memristors* a partir de materiais orgânicos é a possibilidade de uso em dispositivos flexíveis. Os trabalhos focam em melhorar a robustez ao desempenho destes materiais, uma vez que tendem a ser menos estáveis ao uso (Xiao et al., 2023).

Estes materiais se baseiam em arquiteturas baseadas em alguns polímeros e outros agentes metálicos. São alcançados baixos níveis de consumo de energia, embora melhoras de rendimento ainda sejam necessárias para continuar as pesquisas com o material (Xiao et al., 2023).

Os materiais bidimensionais despertam interesse devido a capacidade de confeccionar camadas de espessuras atômicas, originando filmes flexíveis e transparentes. Contudo, apresentam baixa estabilidade ao uso, performance insatisfatória e operação instável (Xiao et al., 2023).

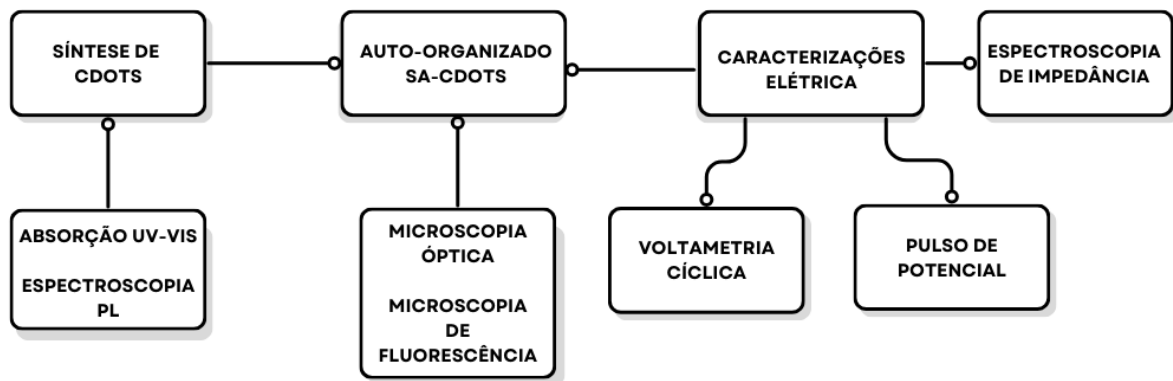
Assim, faz-se uso da heterojunções construídas a partir do empilhamento de uma série de camadas de materiais bidimensionais bem controladas e com propriedades selecionadas para oferecer ao conjunto o comportamento desejado. Muitas vezes são utilizadas camadas de grafeno e dicalcogenídeos de metais de transição para melhorar a interface das camadas (Xiao et al., 2023).

Outro método de potencializar a aplicabilidade destes materiais é a dopagem. Alguns autores obtiveram boas melhoras de propriedades elétricas com o uso de nanopartículas de Ag (Wang et al., 2021). Ainda assim, é necessário melhorar estabilidade destas estruturas ao ambiente (Xiao et al., 2023).

3 METODOLOGIA

Este capítulo é dividido em duas seções, expondo, em um primeiro momento, a síntese das nanopartículas de CDots e as caracterizações realizadas sobre a dispersão de CDots. Em seguida, o método de fabricação da estrutura auto-organizada e as caracterizações referentes a amostra obtida são apresentados. Portanto, um fluxograma dos métodos empregados neste estudo é apresentado na Figura 6

Figura 6 – Fluxograma de Metodologia do Trabalho



Fonte: Autor, 2025.

3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CDOTS

Neste trabalho, a estrutura auto-organizada foi obtida a partir de uma dispersão de CDots. A metodologia de obtenção dos CDots se baseia na publicação de Carvalho *et al.* (2023), que explora a rota eletroquímica exposta por Ming *et al.* (2012). Logo após a obtenção da estrutura de interesse, ela foi brevemente caracterizada com auxílio de técnicas ópticas, expostas na próxima subseção.

A estrutura do grafite é formada por uma série de camadas de grafeno, uma estrutura bidimensional de carbono com hibridização sp^2 em um arranjo hexagonal. Essas camadas são empilhadas formando uma estrutura tridimensional através de forças atrativas do tipo Van der Waals. Enquanto a rota eletroquímica com uso de diversos solventes e surfactantes é explorada amplamente como uma das técnicas *top-down* de obtenção de nanomateriais como o grafeno, através da inserção de íons entre as camadas de grafeno do grafite, aumentando a distância entre as camadas e ainda sendo possível utilizar da inversão de potencial gerando repulsão eletrostática entre os íons inseridos, separando as camadas bidimensionais (Danial et al., 2021).

A rota de obtenção de nanopartículas pelo método eletroquímico ainda é utilizada por alguns autores, como Ming *et al.*, para a obtenção de CDots, utilizando apenas eletrodos de grafite e água deionizada. Neste sentido, há a formação de um sistema eletroquímico

não-espontâneo entre dois eletrodos de grafite sob diferença de potencial constante em água deionizada, promovendo um processo de redução e oxidação nos eletrodos. O anodo, em oxidação, sofre um processo corrosivo, que é responsável pela esfoliação do grafite, gerando as nanopartículas de interesse (Ming et al., 2012; Carvalho, 2023)

3.1.1 Obtenção de CDots

A rota de síntese é constituída pela eletroesfoliação de grafite (99,9995 %, Alfa Aesar Co. Ltd, 6,15 mm de diâmetro). Neste processo, dois bastões de grafite são submersos em água deionizada, e, com uma fonte de tensão (Wanptek, modelo KPS305D), um potencial constante de 30 V é aplicado no sistema durante 72 h. O uso de água deionizada garante a ausência de sais e impurezas no sistema.

Em seguida, a dispersão obtida é centrifugada a 3000 rpm por 30 minutos filtrada através de um filtro de membranda de 0,22 μm , removendo os aglomerados de maior dimensão (Carvalho, 2023; Ming et al., 2012). De acordo com estudo prévio realizado pelo grupo do LabNanO, este método é capaz de sintetizar CDots com distribuição de tamanho entre 2,0 e 8,0 nm (Rodrigues et al., 2025).

No quadro de imagens apresentado na Figura 7 é apresentado o sistema utilizado neste processo (A), assim como é possível verificar qualitativamente a alteração da coloração da mistura com o avanço do processo de eletroesfoliação dos bastões de grafite (B e C), assim como o aspecto visual da dispersão de CDots em água após centrifugação e filtragem (D).

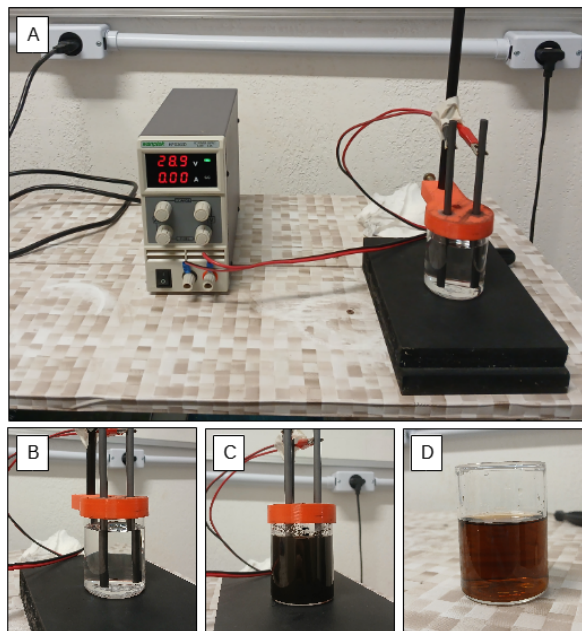
Após a obtenção da dispersão, procedeu-se para o uso de técnicas de UV-Vis (Espectroscopia de Absorbância no UV-Vis) e PL (Espectroscopia de Fotoluminescência), que serão descritas a seguir.

3.1.1.1 Espectroscopia da Absorção no UV-Vis (UV-Vis)

A UV-Vis é uma técnica de caracterização consolidada que se baseia na interação da luz com a matéria. Um número de fenômenos ocorrem a partir da interação da radiação eletromagnética com a matéria, entre eles a reflexão, o espalhamento, a absorção, a fluorescência/fosforescência – consistindo de absorção e emissão- entre outros. No caso desta técnica de espectroscopia, o foco é no fenômeno de absorção da luz (Primer, 1996)

A radiação eletromagnética carrega uma energia dependente de sua frequência, e consequentemente, comprimento de onda. Ao ser absorvida pela matéria, é esperado que a energia da molécula que absorveu a luz aumente. Uma molécula tipicamente apresenta energia potencial total armazenada na forma de energia eletrônica, vibracional e rotacional. Dentre estes, a maior parte de energia potencial se encontra no primeiro grupo, e é conhecido que a energia no se apresenta de modo contínuo, mas sim assumindo níveis discretos (Primer, 1996).

Figura 7 – A) Sistema para eletroesfoliação de grafite em água deionizada; B) Aspecto visual da dispersão em 0 h de processo; C) Aspecto visual da dispersão em 72 h de processo; D) Aspecto visual da dispersão após centrifugação e filtragem.



Fonte: Autor, 2025.

O fundamento desta técnica de caracterização é a absorção da energia da luz em comprimentos de onda na região do UV e visível. A matéria apresenta a interação de absorção da luz quando esta apresenta energia suficiente para promover uma transição eletrônica, promovendo o elétron em uma molécula para um nível de maior energia. No intervalo para radiação eletromagnética UV-Vis, os fótons apresentam energia suficiente para serem absorvidos por uma série de compostos (Primer, 1996).

Em relação a UV-Vis, a luz incidente pode ser absorvida ou transmitida pelos compostos presentes em uma mistura diluída posicionada em uma cubeta no interior do equipamento, sendo a absorbância medida dependente da relação entre a intensidade da luz incidente I_0 e da intensidade da luz transmitida I . A Lei de Lambert-Beer descreve a relação entre a absorbância apresentada pela amostra e diversos parâmetros dela, sendo a absorbância A diretamente proporcional ao caminho óptico b (tipicamente o comprimento da cubeta atravessado pela luz incidente), C_c é a concentração da espécie que interage com a luz e e é um coeficiente de extinção. Esta relação pode ser expressa conforme a Equação (4) (Primer, 1996).

$$A = ebC_c = \log \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

Neste estudo não foram determinadas de forma quantitativa as quantidades supracitadas. Por outro lado, a absorbância ao longo do intervalo de comprimento de onda

de 200 – 900 *nm* foi registrada com a finalidade de identificar processos de absorção da radiação eletromagnética que possam auxiliar na caracterização da estrutura dos CDots sintetizados em água.

3.1.1.1.1 *Plot de Tauc*

O *plot* de *Tauc* permite estimar E_{gap} por meio de técnicas de caracterização como UV-Vis. Esta determinação é baseada na Equação (5), que relaciona a absorbância α e a energia do fóton incidente ($h\omega$) - h é a constante de Planck - com a energia necessária para a promoção do elétron entre o nível de energia do *gap* e uma constante de energia independente K . A constante n depende da natureza das transições eletrônicas envolvidas e é $n = \frac{1}{2}$ para o caso de material de *gap* direto, como o caso de CDots (Carvalho, 2023).

$$(\alpha_{bs}h\omega)^n = K(h\omega - E_{gap}) \quad (5)$$

Deste modo, com base nos dados de absorbância e comprimento de onda incidente obtidos com a técnica de UV-Vis, é possível construir o *plot* de *Tauc* para a dispersão de CDots obtida. A curva é construída com auxílio de *software* de análise de dados, *Origin Pro 2025b* (Carvalho, 2023; Carvalho et al., 2023; López; Gómez, 2012).

3.1.1.2 *Espectroscopia de Fotoluminescência*

A PL foi realizada incidindo um *laser* de 405 *nm* na amostra, e o sinal óptico foi coletado por fibra óptica e convergido até o espectrômetro da marca THORLABS modelo CS 200, com resolução de 2 *nm*. Com este sistema, é possível observar a emissão óptica da dispersão de CDots quando excitada no comprimento de onda do *laser* utilizado.

3.2 ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS

Nesta seção, é explorado os processo de fabricação SA-CDots - evaporação induzida - e as caracterizações ópticas e elétricas referentes a estrutura obtida. O processo de obtenção da SA-CDots é, novamente, baseado em trabalhos anteriores do LabNanO. Nos trabalhos anteriores, foi verificado que a secagem induzida em temperaturas menores leva a uma organização filamentar durante a agregação das partículas conforme o meio líquido evapora (Rodrigues et al., 2025).

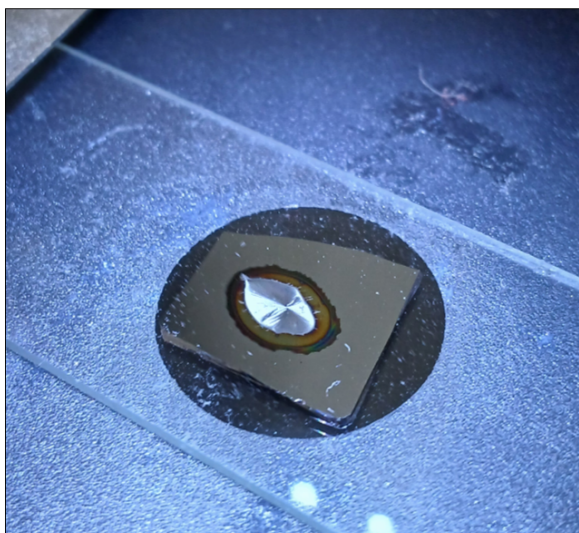
Deste modo, foi possível fabricar uma amostra de interesse, e investigar com mais detalhes as propriedades elétricas do material.

3.2.1 **Fabricação de SA-CDots**

O processo de auto-organização dos CDots é realizado por evaporação sobre um substrato de Si do tipo N (monocristalino), sob temperatura controlada (10 °C). O controle

de temperatura é possível com uso de refrigerador com base em efeito Peltier. Neste refrigerador, é depositada uma gota de $60 \mu L$ da dispersão obtida anteriormente com auxílio de pipeta automática sobre a placa de Si, previamente limpa com água deionizada e acetona. Após aproximadamente 72 h, é possível verificar a secagem completa da gota e formação de uma estrutura auto-organizada sobre o Si, conforme Figura 8.

Figura 8 – Estrutura SA-CDots após realização de evaporação induzida em $10^\circ C$



Fonte: Autor, 2025.

3.3 MORFOLOGIA DE SA-CDOTS

Antes de determinar as propriedades elétricas da estrutura, é necessário conhecer sua morfologia, uma vez que é esperado que as propriedades observadas possam variar em relação a estrutura. Deste modo, empregou-se duas técnicas de microscopia para observar a SA-CDots: MO (Microscopia Óptica) e MF (Microscopia de Fluorescência). Com isso, foi possível observar os padrões de organização das partículas nas regiões centrais, de borda e intermediária do sistema.

3.3.0.1 Microscopia Óptica (MO)

Para realizar uma observação geral da estrutura formada, foi utilizado microscópio USB digital Jungre, modelo 315 W, com fonte de luz de LEDs brancos, em modo de reflexão, identificando regiões distintas da amostra.

Em seguida, a análise de MO foi realizada em microscópio de luz refletida ZEISS AxioVert A1, observando regiões de borda, centro e intermediárias da amostra SA-CDots. Foram utilizadas lentes objetivas de 5x, 10x e 20x e uma ocular de 10x.

3.3.0.2 Microscopia de Fluorescência (MF)

Para a análise de MF, foi utilizado equipamento Coleman N125TLED-IM, com fonte luminosa de lâmpada de mercúrio esférica de alta pressão, com filtro de excitação entre 450 e 480 *nm* e filtro de barreira de 515 *nm*. Foi utilizada lente objetiva de 40x e ocular de 10x.

3.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM SA-CDOTS

Após a obtenção da estrutura auto-organizada e da observação de sua morfologia, contatos elétricos foram efetivados sobre a amostra, permitindo a investigação das propriedades elétricas da SA-CDots. Deste modo, pretendeu-se verificar a dependência do sentido de aplicação de potencial com a corrente elétrica ao longo de diferentes orientações através da morfologia, determinando qual configuração de contatos era mais interessante para o estudo.

O contato elétrico se deu a partir da fixação de um fio de cobre sem camada de óxido diretamente sobre a amostra com auxílio de cola-prata. Após o posicionamento do contato, a amostra não foi manuseada durante um dia, para garantir a secagem da cola e a devida fixação dos elementos. Todas as caracterizações elétricas realizadas utilizaram o potenciostato da marca AutoLab modelo PGSTAT204.

3.4.1 Voltametria Cíclica (VC)

Todas técnicas voltamétricas se baseiam na aplicação de um potencial V a um eletrodo e o registro da corrente elétrica (i) medida. No caso da VC (Voltametria Cíclica), o potencial é variado nas direções positiva e negativa de potencial, a uma dada taxa de varredura. A partir da corrente registrada, é possível obter um gráfico relacionando $i \times V$, e a partir deste processo, verifica-se uma série de fenômenos elétricos distintos, a depender das propriedades e natureza da amostra (Kounaves, 1997)

Com base em trabalhos anteriores realizados no LabNanO em relação as estruturas SA-CDots, foi determinado que o ciclo de voltametria inicia em 0 V e o potencial cresce gradualmente até 2,0 V. Em seguida, o potencial decresce, alcançando o valor de -2,5 V, e, em seguida, retorna ao valor de 0 V, finalizando o ciclo de varredura.

Após utilizar esta técnica para selecionar a configuração de contatos mais atrativa para o estudo, foram realizados ensaios variando a taxa de varredura da técnica, assim como um breve estudo de estabilidade da curva $i \times V$, repetindo um ciclo sucessivamente 20 vezes.

3.4.2 Pulso de Potencial

As caracterizações de pulso elétrico utilizam uma técnica chamada CA (Cronoamperometria). Em CA, a amostra é sujeita a um pulso de potencial de tempo e amplitude

definidos, e a corrente elétrica é medida (Vilasó-Cadre et al., 2024).

Para este trabalho, foi utilizado um pulso de 2,5 V com duração de 5 s para registrar o comportamento da amostra mediante pulso de potencial, observando possíveis comportamentos que ajudem a caracterizar as propriedades elétricas da SA-CDots. Ainda, devido ao efeito *memorístico*, buscou-se caracterizar a resistência do sistema quando submetido a pulsos de potencial com amplitude distinta.

Assim, foram aplicados ciclos de pulsos de potencial com dez pulsos de 2,5 s na amostra, com intervalos em potencial nulo, também de 2,5 s. Esta técnica aplicou amplitudes de 0,5V; 1,0 V; 1,5 V; 2,0 V e 2,5 V, e a resistência instantânea em cada ponto foi calculada com auxílio da relação explícita na Equação (6), onde R é a resistência elétrica, i a corrente e V o potencial (Tenny; Keenaghan, 2017). O valor médio de resistência em cada um dos dez pulsos foi determinado, e relacionado com o número de pulso para cada uma das diferentes amplitudes citadas anteriormente.

$$R = \frac{V}{i} \quad (6)$$

3.4.3 Espectroscopia de Impedância (IS)

A técnica de IS consiste em submeter a amostra a uma perturbação de potencial em formato sinusoidal em torno de um valor de potencial, em uma frequência específica, mensurando a resposta da amostra, portanto, a uma frequência alternada. São registrados valores de impedância - , que consiste em uma parte real e outra imaginária (representados como Z' e $-Z''$, respectivamente). A representação destes dados em um diagrama, com a frequência implícita, utilizando os eixos Z' como horizontal e $-Z''$ como vertical, é denominado Diagrama de Nyquist, e é uma das maneiras mais comuns de apresentar resultados de impedância (Vladikova, 2004).

A IS foi realizada com potencial nulo, e uma amplitude de 10 mV, isto é, variou-se 10 mV no sentido positivo e negativo em torno de 0 V. O intervalo de frequência analisado foi de $10^0 - 10^6$ Hz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo, busca-se caracterizar uma estrutura auto-organizada de CDots, avaliando seu comportamento elétrico, que pode ser caracterizado como *memristor*. Em um primeiro momento, apresentam-se os resultados referentes às caracterizações da dispersão de CDots utilizada no processo de auto-organização e, em seguida, as caracterizações da SA-CDots obtida.

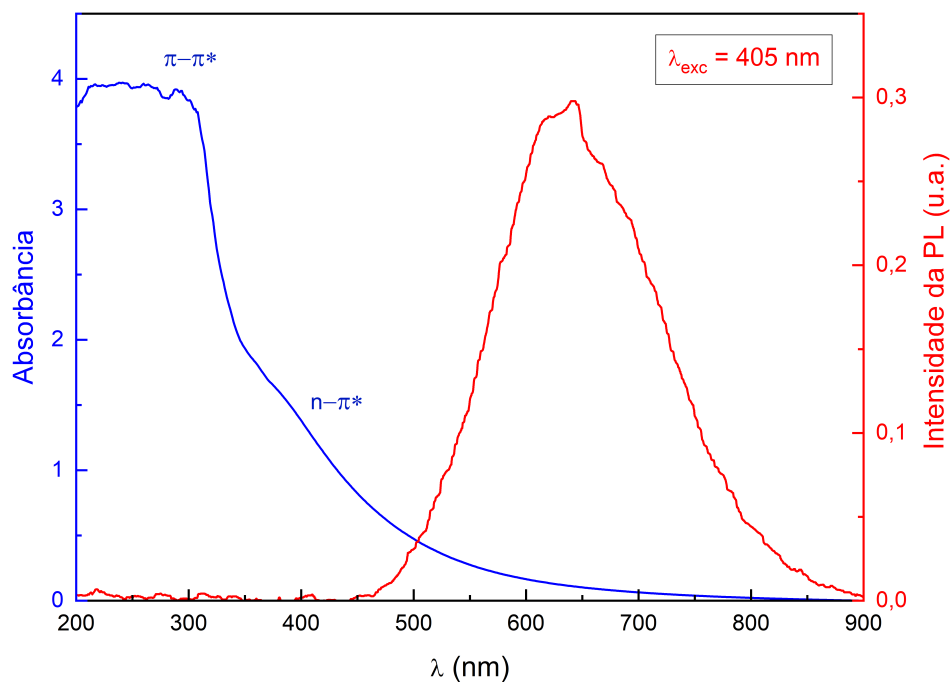
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CDOTS

Nesta seção, são apresentadas as caracterizações referentes à dispersão de CDots em água deionizada obtida conforme descrito na metodologia. Neste contexto, o foco foi utilizar ensaios ópticos para aferir qualitativamente a presença de grupos funcionais nas partículas que são a base da estrutura SA-CDots .

4.1.1 PL e UV-Vis

Os resultados de UV-Vis e PL estão indicadas na Figura 9. A primeira destas indicou uma curva característica de dispersões de CDots, com uma banda na região ultravioleta tipicamente associada às transições $\pi - \pi^*$. Essas transições são referentes aos carbonos aromáticos de hibridização sp^2 (C=C) (Liu, 2020).

Figura 9 – PL e Absorbância no UV-Vis de dispersão de CDots



Fonte: Autor, 2025.

A absorção em comprimentos de onda maiores ocorre devido a transições $n - \pi^*$, possibilitadas pela presença de grupos oxigenados nos CDots. Pode ser averiguada uma banda larga que se estende de valores superiores à 350 nm até cerca de 500 nm. É possível associar a presença da banda em níveis 400-500 nm com a existência de grupos C=O na superfície dos CDots, assim como a possibilidade de existência destes grupos funcionais no interior das estruturas, devido à sobreposição com bandas na região de 300-400 nm, mais energética. Em comparação com a transição $\pi - \pi^*$, mais energética, a funcionalização é responsável por inserir níveis de energia intermediários entre o estado excitado e fundamental, permitindo transições de elétrons com menores energias de excitação. A presença de uma banda alargada também indica a existência de uma série de níveis intermediários, em contraste com um pico definido que se esperaria para uma única transição possível (Liu, 2020).

A ausência de picos acima de 500 nm indica que o material não possui a inserção de N em sua estrutura, uma vez que a presença destes grupos seria responsável pela injeção de elétrons nos orbitais π^* , drasticamente reduzindo as energias de transições opto-eletrônicas, resultando em absorção nesta região do gráfico (Liu, 2020).

Os grupos oxigenados na superfície dos CDots são compreendidos como defeitos, e tem significativos efeitos na PL do material. Estes defeitos geram níveis energéticos na banda proibida, que atuam como armadilhas de portadores de carga (elétrons e buracos). Este fenômeno resulta em um desvio ao vermelho da luz re-emitida, uma vez que a energia associada aos fótons emitidos entre os níveis energéticos intermediários é sempre menor que à de excitação, para o fenômeno de fluorescência por conversão descendente. Este feito é observado na curva de PL, presente na Figura 9, e corrobora a discussão associada a absorção de radiação eletromagnética de comprimento de onda superior a 300 nm no UV-Vis. Ainda, como o *laser* utilizado na PL foi de 405 nm, este resultado é referente às transições $n - \pi$, uma vez que para atingir as transições $\pi - \pi^*$ seria necessário excitar a amostra com um comprimento de onda menor (Liu, 2020).

Unindo estes dados, torna-se evidente a presença de grupos C=O nos CDots. É importante notar que, de acordo com os resultados de PL, não foi possível observar qualquer fluorescência por conversão ascendente significativa.

Combinando a relação Planck-Einstein (Equação (7)) - onde E_1 e E_2 são, respectivamente, a energia inicial e final do átomo em que incide a radiação e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π - e a relação entre comprimento de onda (λ) e frequência da radiação eletromagnética (ω) (Equação (8)) - onde c é a velocidade da luz no vácuo, podemos obter a relação explícita na Equação (9). Com base no *plot* de $Tauc$ apresentado na Figura 10 e a estimativa de E_{gap} de 3,6 eV - utilizando o coeficiente de transição direta, conforme indicado na literatura para CDots -, podemos estimar o comprimento de onda necessário para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução nesta estrutura. O comprimento de onda necessário para que este processo ocorra é de

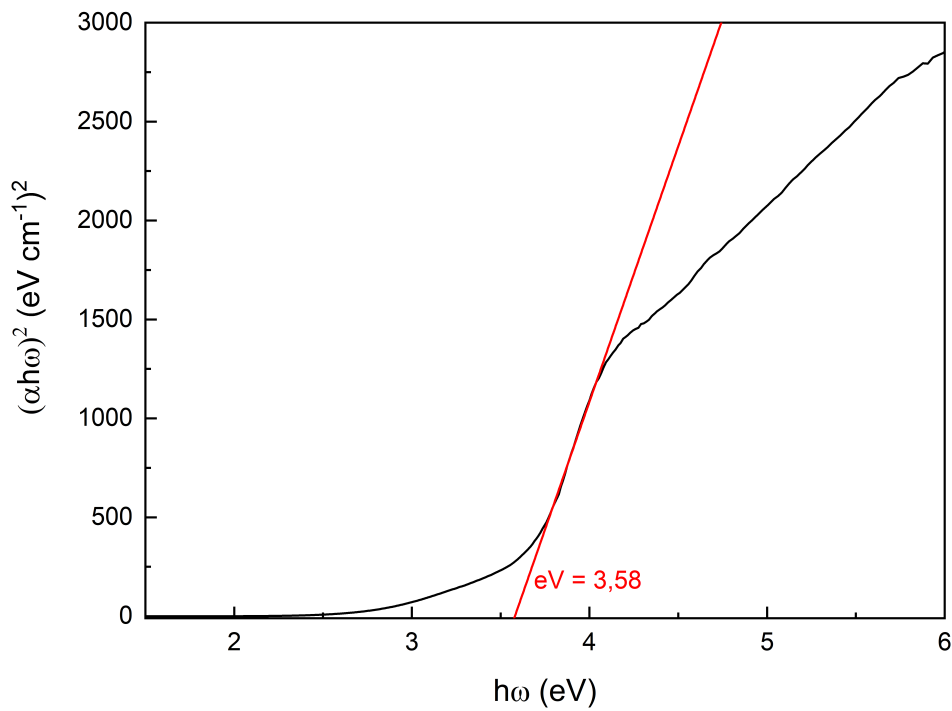
54,8 nm (Bohr et al., 1924; Cassidy et al., 2002; López; Gómez, 2012).

$$E_1 - E_2 = E_{gap} = \hbar \cdot \omega \quad (7)$$

$$C = \lambda \cdot \omega \quad (8)$$

$$E_{gap} = \frac{\hbar \cdot C}{\lambda} \quad (9)$$

Figura 10 – Plot de *Tauc* com base nos dados de UV-Vis



Fonte: Autor, 2025.

Deste modo, nos ensaios ópticos realizados (PL e UV-Vis) não há energia suficiente proveniente apenas da excitação com luz para que um elétron seja promovido diretamente da banda de valência à banda de condução, uma vez que o *laser* utilizado, de 405 nm, apresenta uma energia de aproximadamente 3,0 eV.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS

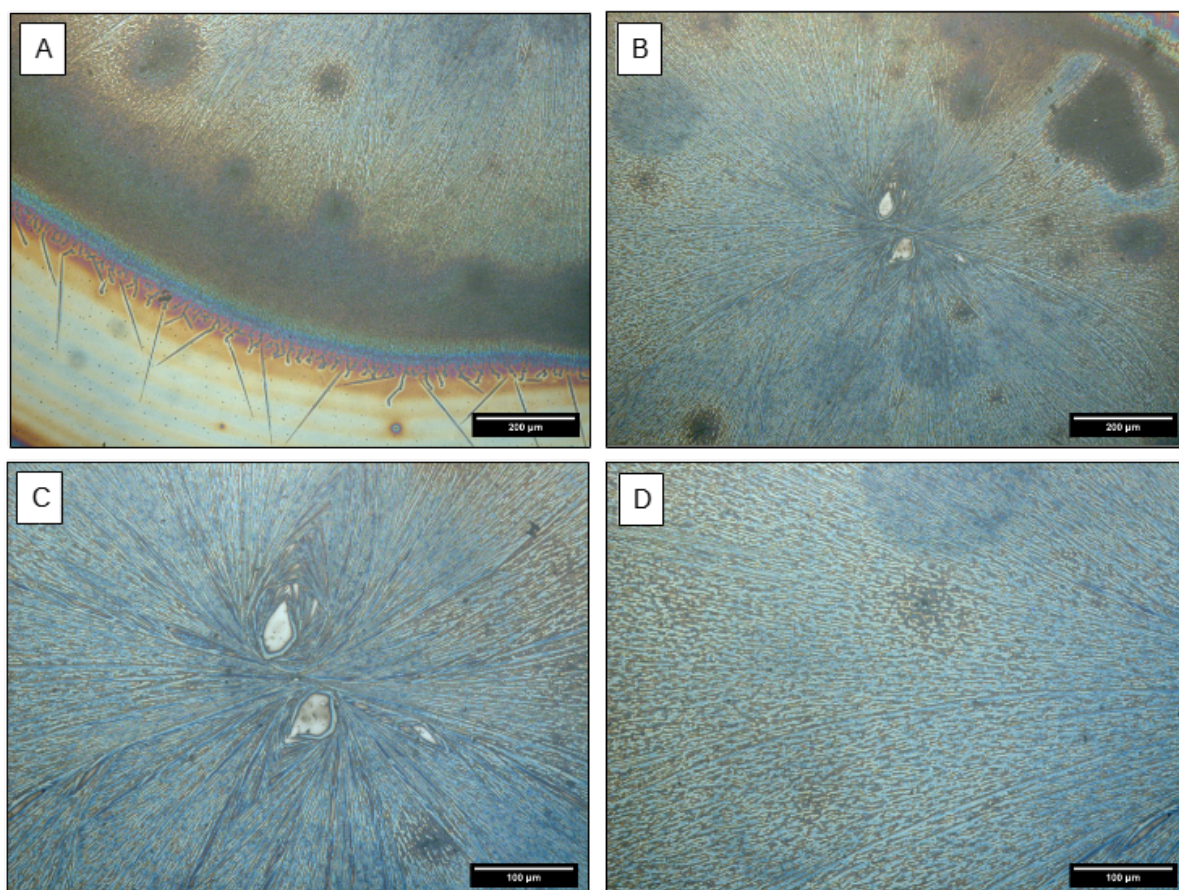
Nesta seção, o foco é referente à estrutura auto-organizada obtida. Em um primeiro momento, após a secagem da água do sistema, a estrutura formada é observada com auxílio das técnicas de microscopia (MO e MF).

Através das técnicas de MO, é possível observar que a estrutura auto-organizada obtida apresenta caráter filamentar. No centro da amostra, conforme Figura 11B, temos

dois "redemoinhos", através dos quais os filamentos da estrutura SA se torcem. Em mais detalhes (Figura 11), é possível verificar que estas estruturas são ramificadas e segmentadas - isto é, os filamentos não são contínuos.

Em maiores magnificações, as ramificações e descontinuidades ficam mais evidentes, vide Figura 12 A, B e C. Referente as bordas da estrutura, conforme Figura 11A e 12D, é possível visualizar uma grande concentração de ramos, com alguns filamentos se estendendo sobre um filme formado durante o processo de evaporação, com algumas marcas escurecidas distribuídas radialmente. Referente as estruturas SA-CDots que se estendem sobre o filme, aquelas que tem maior comprimento são "retas".

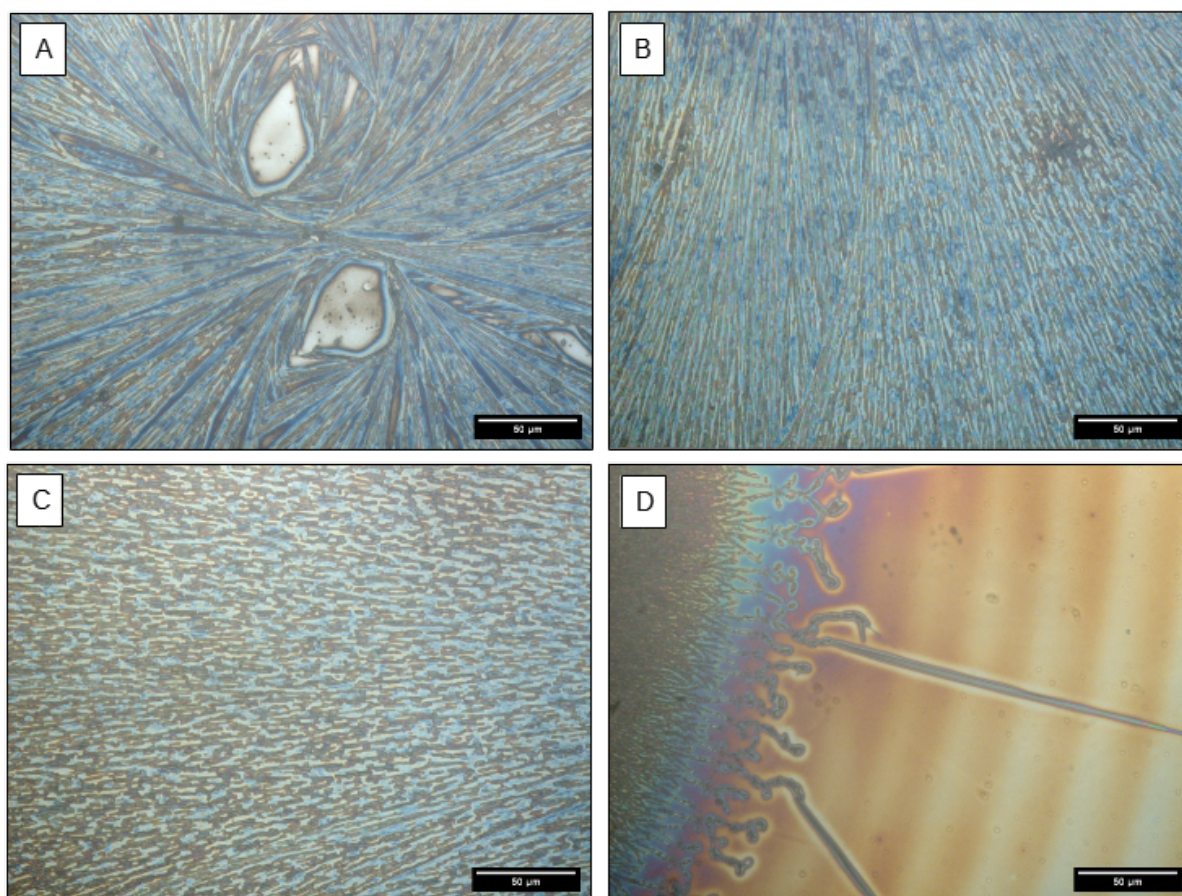
Figura 11 – Microscopia Óptica de SA-CDots em região de A) Borda da gota (50x); B) Centro da gota (50x); C) Centro da gota em detalhe (100x) e D) Transição (100x).



Fonte: Autor, 2025.

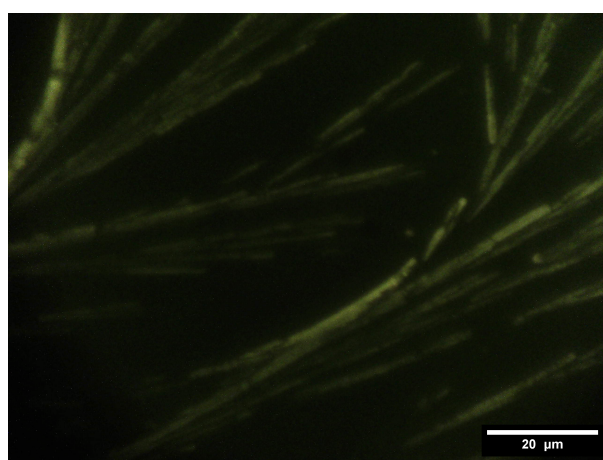
Como descrito na seção anterior, uma das principais características de CDots é a sua fluorescência, através da re-emissão de fótons. Nas estruturas auto-organizadas, foi observada permanência desta propriedade, através das imagens obtidas por MF, conforme Figura 13.

Figura 12 – Microscopia Óptica em região de A) Centro da gota (200x); B) Transição (200x); C) Transição (200x) e D) Borda (200x).



Fonte: Autor, 2025.

Figura 13 – Fluorescência observada em SA-Cdots



Fonte: Autor, 2025.

Um dos parâmetros importantes na formação de estruturas auto-organizadas a partir do processo de evaporação induzida é a relação $\frac{\tau}{\tau_D}$, entre o tempo característico de evaporação (τ) e de difusão (τ_D). Quando esta relação é pequena, ou seja, quando o tempo de difusão das nanopartículas é maior que o de evaporação, elas possuem maior tempo de difusão e movimentação no meio líquido, originando estruturas de bordas suaves. No outro caso, em que a evaporação do líquido possui um tempo característico superior em relação ao tempo de difusão das nanopartículas dispersas, as bordas do agregado apresentam mais ramificações (Carvalho, s.d.).

No caso da amostra de SA-CDots fabricada, é possível visualizar estruturas ramificadas especialmente na Figura 12B e na imagem obtida com MF, na Figura 13. Ou seja, embora os tempos característicos dos processos de evaporação e difusão não tenham sido determinados com precisão – assim como ambos são dependentes da temperatura do sistema – é possível afirmar que, para a evaporação induzida em 10 °C, a relação $\frac{\tau}{\tau_D}$, tende a um valor maior, devido à morfologia da estrutura observada (Carvalho, 2023).

No modelo de Denkov, a formação de estruturas auto-organizadas se dá por dinâmicas de fluxo especialmente à atração capilar, pois em suas observações, no processo de evaporação de um líquido newtoniano com partículas dispersas, estas tendem a se agregar quando a espessura do líquido é igual ao diâmetro da partícula. Neste caso, conforme o líquido evapora, as forças de atração entre as partículas se tornam mais expressivas (Carvalho, s.d.; Denkov et al., 1993). Deste modo, é possível que a nucleação e o crescimento da estrutura SA ocorra quando a espessura de água atinja o tamanho aproximado das partículas dispersas.

Isto implica que, embora a evaporação completa da água tenha durado cerca de 72 h em 10 °C no refrigerador de Peltier, as partículas apresentaram um tempo característico de difusão inferior ao de evaporação $\tau_D < \tau$, levando um tempo maior para se movimentar no meio líquido, do que o líquido exigiu para que sua espessura seja reduzida ao tamanho das partículas dispersas.

No caso de compostos orgânicos, as forças atrativas de maior intensidade entre dois corpos distintos costuma ser uma das interações de Van der Waals. É importante lembrar que, de acordo com as caracterizações dos CDots em dispersão, especialmente a absorção no UV-Vis, é observada a presença de grupos oxigenados na superfície das partículas. Estes grupos na superfície apresentam diferença de eletronegatividade entre os elementos C e O, caracterizando uma distribuição assimétrica de carga ao longo da ligação covalente (Callister Jr; Rethwisch, 2020).

A depender da distribuição dos grupos oxigenados ao longo da estrutura covalente, esta pode adquirir caráter polar – de distribuição de carga não-simétrica. Moléculas polares dão origem a interações do tipo Forças de Debye, na qual uma molécula induz um dipolo eletrônico em outra molécula previamente neutra. Outra interação possível é a do tipo Forças de Keesom, entre dois dipolos permanentes (moléculas com distribuição de elétrons

e protons assimétrica). Ambas interações são mais intensas do que o caso em que uma molécula possui uma distribuição de carga homogênea e interage com as demais por meio de Forças de London, que depende do processo de indução de momento dipole não-nulo a partir de um dipole momentâneo, advindo da probabilidade não-nula de, mesmo em uma molécula de momento dipole nulo, os elétrons temporariamente ocuparem uma distribuição assimétrica (Kittel; McEuen, 2018).

Devido ao potencial de Lennard-Jones, é conhecido que o equilíbrio entre as forças de atração de Van der Waals e repulsão devido a sobreposição de orbitais entre duas partículas iguais depende de seu diâmetro. O ponto que minimiza a energia do sistema, equilibrando as forças atrativas e repulsivas é sempre da ordem do diâmetro atômico. A dinâmica entre as forças de atração e repulsão de um sistema contendo várias partículas determina a capacidade de partículas se auto-organizarem ou não. Em sistemas nanométricos, como em CDots, essas interações tomam grande relevância e são responsáveis pelo processo de agregação de nanopartículas (Henderson; Sokolowski, 1997).

Outro modelo que explica de forma adequada a formação das estruturas observadas é o de DLA (Agregação por Difusão Limitada - *Diffusion-Limited Aggregation*). Neste processo, o principal fator de agregação é o contato entre partículas, de modo que uma estrutura auto-organizada é formada pela adição unitária de partículas na extremidade do agregado. Para este caso, a partir do primeiro contato entre duas partículas, estas formam um núcleo, e o contato posterior com outras partículas formam estruturas ramificadas (Halsey, 2000)

Nas Figuras 11A e 12D são observadas linhas radiais mais escurecidas. Este padrão pode ser explicado quando as partículas em uma região do meio líquido precipitam devido à alta concentração naquela região, especialmente quando a difusão é reduzida – conforme discutido com base na relação $\frac{\tau}{\tau_D}$. Assim, um banda de precipitação é formada, e o meio líquido tem uma dispersão menos concentrada. Devido a baixa difusividade, conforme o líquido evapora, estas partículas se concentram novamente na borda do meio e precipitam, formando outra banda de precipitação (Kovács et al., 2019).

O efeito de coloração observado nas Figuras 11A e 12D pode ser atribuído a diferentes espessuras de camada depositada sobre o substrato. Este efeito é conhecido e depende dos fenômenos de interferência da luz incidente sobre as estruturas de dimensões próximas ao comprimento de onda da luz (Cong; Cao, 2004).

4.2.1 Condução Elétrica em SA-CDots

Conforme apresentado anteriormente, o processo de auto-organização dá origem a estruturas que, de acordo com as imagens apresentadas nas Figuras 11 e 12, apresentam morfologia filamentar. Caso a condução elétrica esteja relacionada com a disposição espacial e orientação destas estruturas, é esperado que haja diferenças entre as curvas de corrente em função de potencial para diferentes configurações de contatos. Isto é observado em VC

para diferentes configurações, conforme Figura 14, indicando que há, na estrutura final, dependência do processo de organização e disposição dos CDots. Conforme indicado, a morfologia que maximiza a condutibilidade da estrutura é a apresentada na configuração C, assim como a que apresenta histerese mais pronunciada. Este efeito pode ser consequência da densidade de filamentos com as características que potencializam o efeito *memristivo* na amostra na região entre os contatos, conforme ilustrada na Figura 14.

Avaliando em maiores detalhes a configuração C, na Figura 15, é possível identificar e discutir uma característica fundamental do comportamento *memristivo* do sistema, que é a presença de um laço de histerese na curva $i \times V$ (Strukov et al., 2008).

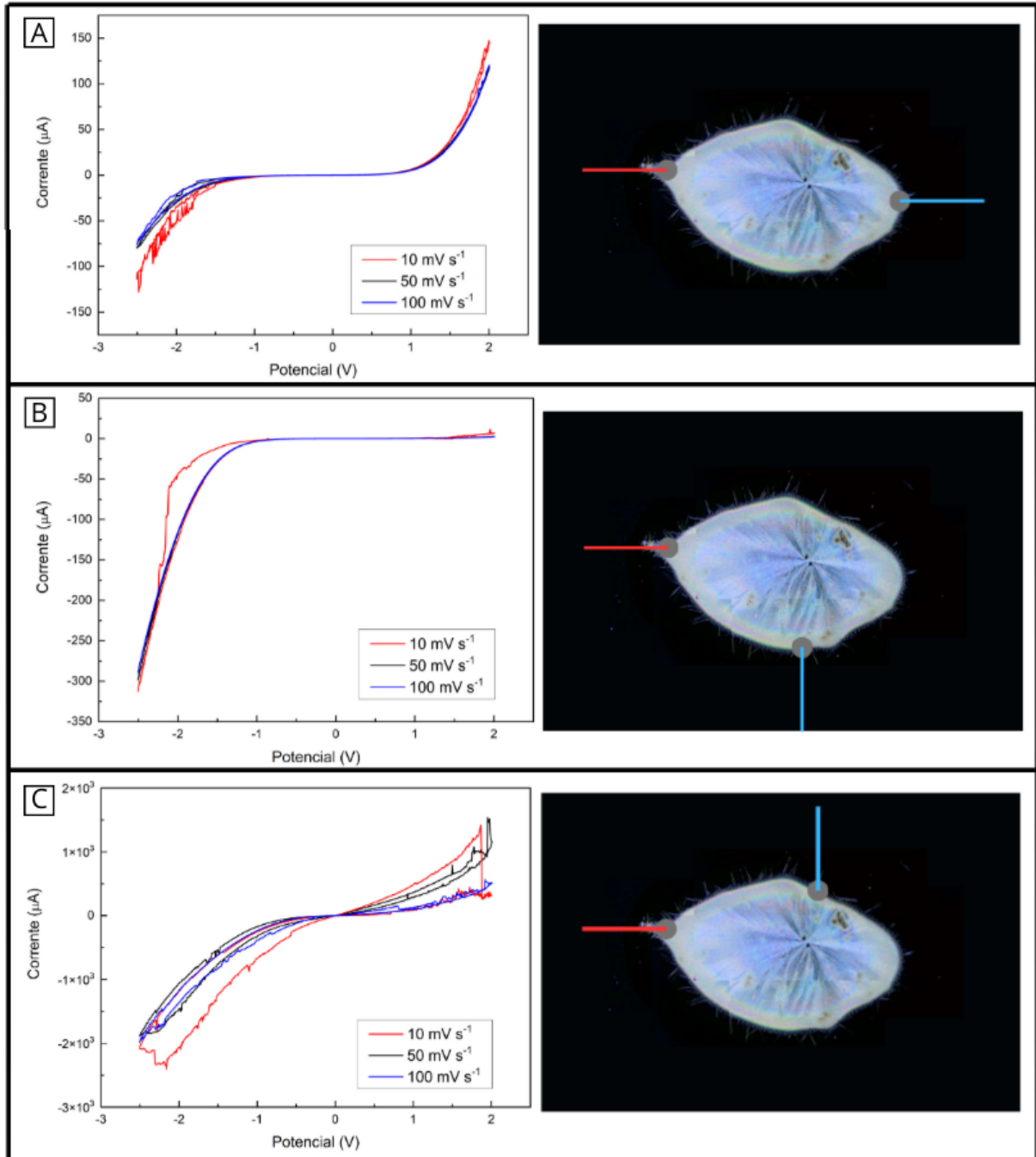
A presença de histerese indica um comportamento único da estrutura: após um certo potencial aplicado (V_{set}), o material assume um estado de menor resistência, fenômeno observado pelo aumento de corrente elétrica para um mesmo potencial antes e após V_{set} . Também é verificada a diminuição da intensidade da histerese com o aumento da taxa de varredura - quanto mais rápido se altera o potencial, menor o efeito observado de alteração de resistência.

A caracterização elétrica da amostra SA-CDots demonstrou um comportamento *memristivo* da estrutura, caracterizado por uma histerese pronunciada nas curvas $i \times V$. Esta histerese indica a capacidade do dispositivo de reter um estado de memória através da comutação resistiva (*resistive switching*). Assim, as estruturas SA-CDots apresentam potencialidade de aplicação em componentes *memristors*. Em seguida, é necessário analisar os regimes de transporte de carga responsáveis por essa comutação, a fim de elucidar o mecanismo físico subjacente ao comportamento de memória.

Portanto, é interessante analisar o gráfico de $i \times V$ através da aplicação de operação logarítmica em ambos eixos. Definindo uma função genérica que relaciona corrente com potencial $i = AV^\alpha$, onde A é um termo genérico qualquer que relaciona o potencial V com a corrente i. Podemos aplicar a operação log em ambos lados de modo que $\log(i) = \log(AV^\alpha) = \log(A) + \alpha \cdot \log(V)$. Deste modo, o gráfico de $i \times V$ em modo log x log obedece uma função de fácil determinação de modo $y = ax + b$ onde $y = \log(i)$, $a = \alpha$, $x = \log(V)$ e $b = \log(A)$. Para nossa análise, é interessante identificar qual o coeficiente linear α que relaciona $\log i$ x $\log V$.

Assim, conforme Figura 16, é possível identificar três regimes distintos de condução, indicados por coeficientes lineares α de valores distintos. Esta característica de condução é identificada em outros semicondutores orgânicos na literatura, como poliaceno policristalino (Carbone et al., 2005). Podemos caracterizar este fenômeno como um caso de SCLC (Corrente Limitada por Carga Espacial - *Space Charge Limited Current*), onde $\alpha \approx 1$ representa uma região de condutividade predominante ôhmica, seguido por regimes onde o valor de α aumenta - indicando uma dependência não linear de corrente e potencial - tipicamente relacionada ao preenchimento de *traps* e outros regimes não-ôhmicos de condução (Gavranovic et al., 2025).

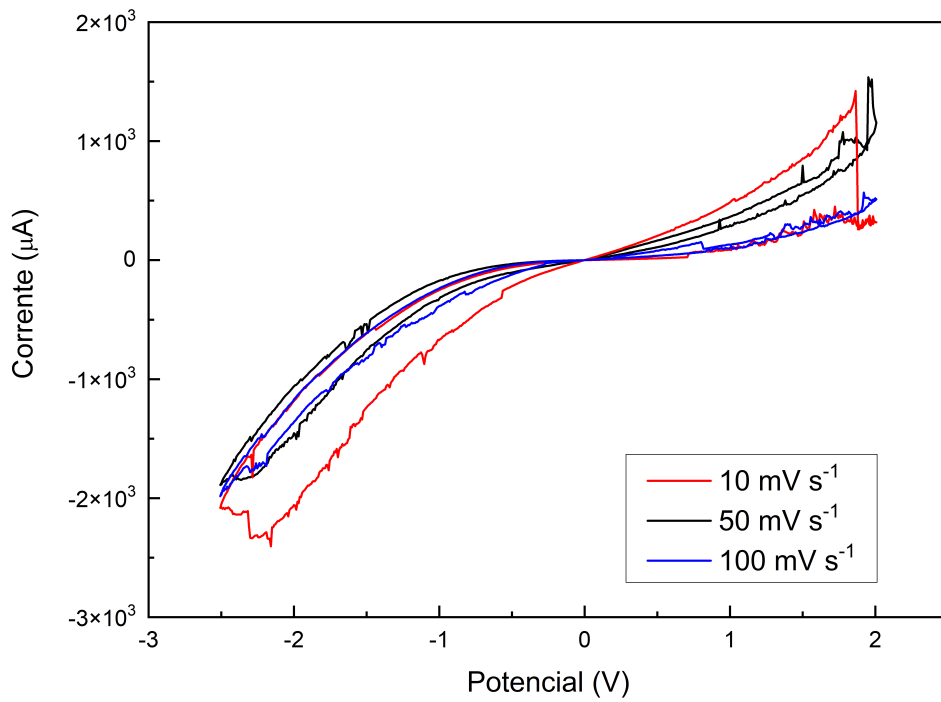
Figura 14 – A) VC em 10, 50 e 100 mV s^{-1} para configuração A; B) VC em 10, 50 e 100 mV s^{-1} para configuração B; C) VC em 10, 50 e 100 mV s^{-1} para configuração C.



Fonte: Autor, 2025.

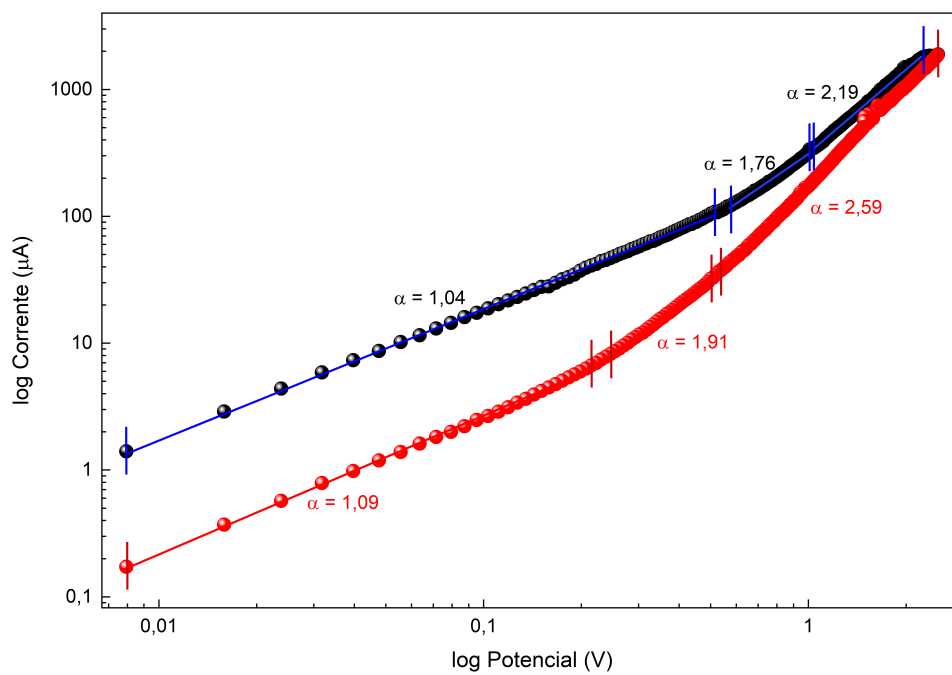
Ainda é possível identificar alguns outros processos de condução no material a partir da curva $i \times V$. Um deles é o de Emissão de Poole-Frenkel, que costuma ser expressa pela Equação (10). Nesta expressão, q_e é a carga do elétron, μ é a mobilidade dos elétrons, N_C é a densidade de estados na banda de condução, V é o potencial aplicado, $q\phi$ se refere

Figura 15 – VC em 10, 50 e 100 mV s^{-1} para configuração C



Fonte: Autor, 2025.

Figura 16 – Gráfico $\log i$ x $\log V$ para configuração C - região negativa de VC - 10 mV s^{-1}



Fonte: Autor, 2025.

ao nível de energia da armadilha, β é a constante de Poole-Frenkel, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (Pan; Liu, 2019; Frenkel, 1938; Li et al., 2025; Wang et al., 2019).

$$J = q\mu N_C E \cdot \exp\left[-\frac{q_e\phi - \beta\sqrt{V}}{k_B T}\right] \quad (10)$$

Como a densidade de corrente (J) é diretamente proporcional a corrente elétrica em uma dada área, de modo que podemos representar a mesma relação na forma da Equação (11). Rearranjando o termo de potencial, e omitindo $q \cdot N_C$, obtemos uma das formas amplamente aplicadas em literatura para identificar qualitativamente a presença deste tipo de condução em um material, dado pela Equação (12) e conseqüentemente buscamos por uma curva que identifique a relação dada na Equação (13) (Pan; Liu, 2019; Frenkel, 1938; Li et al., 2025; Wang et al., 2019).

$$I \propto q\mu N_C E \cdot \exp\left[-\frac{q\phi - \beta\sqrt{V}}{kT}\right] \quad (11)$$

$$\frac{I}{E} \propto \exp\left[-\frac{q\phi - \beta\sqrt{V}}{kT}\right] \quad (12)$$

$$\log\left(\frac{I}{E}\right) \propto \sqrt{V} \quad (13)$$

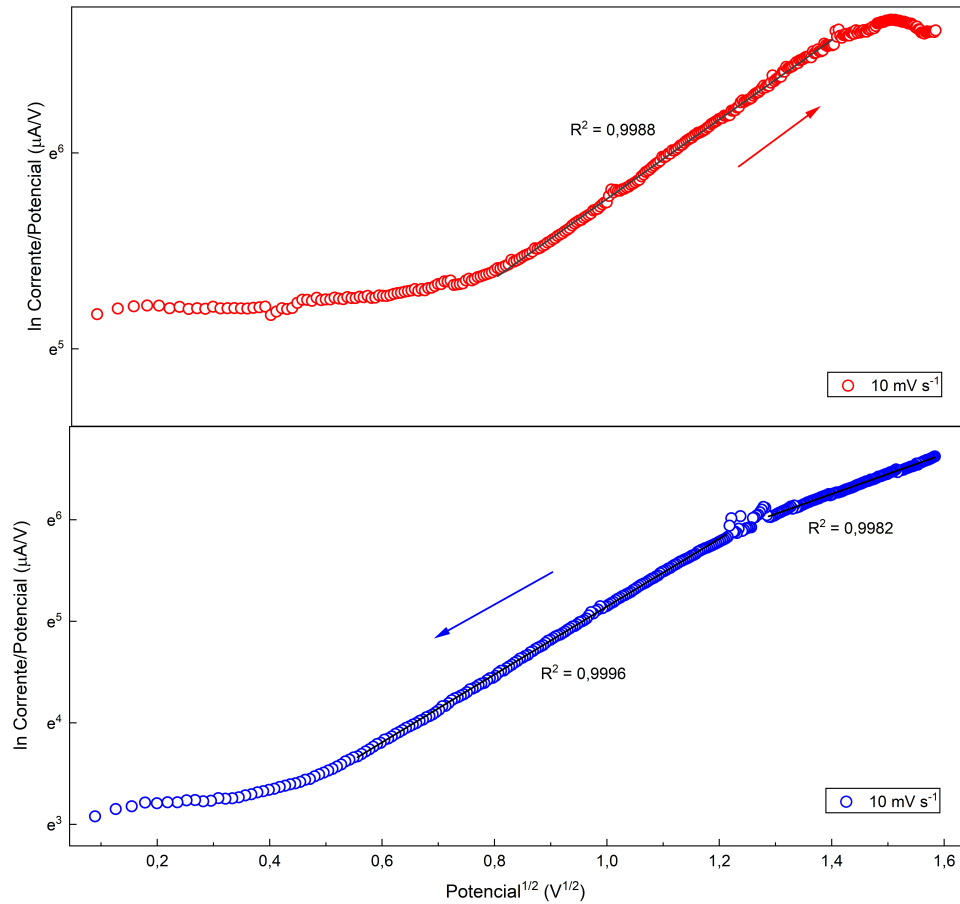
Na voltametria realizada, foram observadas relações lineares entre o logaritmo da corrente dividida pelo potencial e a raiz quadrada do potencial aplicado, conforme descrito pela Emissão de Poole-Frenkel exposta acima e visualizado na Figura 17 (Pan; Liu, 2019; Frenkel, 1938; Li et al., 2025; Wang et al., 2019).

Essa característica de condução depende da geração de portadores de carga, notadamente elétrons livres, a partir da aplicação de um campo elétrico externo. Este mecanismo é possível devido à diminuição da barreira de potencial que prende os elétrons e impede sua movimentação. É importante notar que a diminuição desta barreira implica em uma maior quantidade de elétrons termicamente ativados para uma mesma temperatura T . Outro efeito importante para a intensificação da corrente neste tipo de material é a presença de defeitos que possibilitem que elétrons deixem a banda de valência e sejam promovidos à banda de condução (Pan; Liu, 2019; Frenkel, 1938; Li et al., 2025; Wang et al., 2019).

É observado que em regiões da curva de menor potencial aplicado (Figura 17), o efeito linear entre $\log(i/V)$ e $V^{1/2}$ é descaracterizado, indicando que o efeito de emissão Poole-Frenkel não é observado para estes regimes de potencial menos intensos, o que está em acórdância com o significado físico do modelo (Pan; Liu, 2019; Frenkel, 1938; Li et al., 2025; Wang et al., 2019).

Deste modo, foi possível identificar diferentes regimes de condução ao longo da curva de voltametria. Alguns dos efeitos coexistem, como por exemplo a emissão de Poole-

Figura 17 – $\log(i/V) \times V^{1/2}$ em VC em 10 mV s^{-1}



Fonte: Autor, 2025.

Frenkel, que ocorre em uma faixa larga de intervalos junto com os efeitos de SCLC. Estes regimes são apresentados no Quadro 3

Tabela 3 – Regimes de Condução Observados na Estrutura SA-CDots.

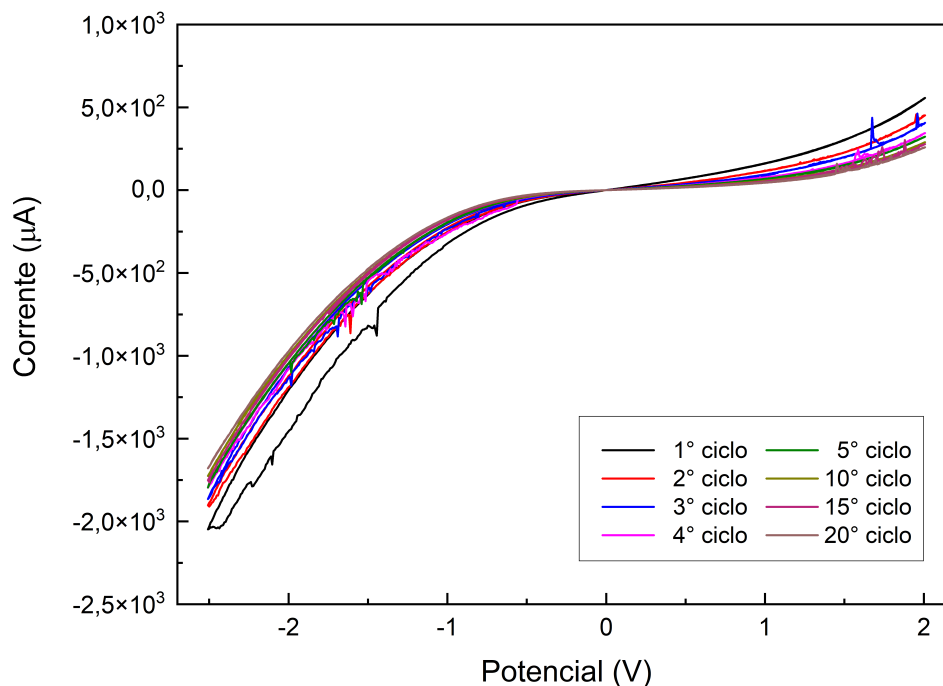
Método	Intervalo de Potencial (V)	Regime Dominante
$\log(i) \times \log(V)$	0,00 - 0,25	Ôhmico ($\alpha \approx 1$)
	0,25 - 0,50	SCLC ($\alpha \approx 2$)
	0,50 - 2,50	SCLC - Switch
$\ln(i/V) \times V^{1/2}$	0,64 - 1,95	Emissão de Poole-Frenkel (Ida)
	2,50 - 0,31	Emissão de Poole-Frenkel (Volta)

Fonte: Autor (2025).

Em relação a estabilidade desta curva, contudo, ao submeter o material a uma série de ciclos de VC, foi observado que em poucos ciclos a histerese tende a diminuir, ao mesmo tempo em que as correntes atingidas sofrem uma leve diminuição, conforme Figura 18. Isto indica que a estrutura obtida não apresentou estabilidade significativa da curva

$i \times V$, sendo um importante ponto negativo que deve ser estudado com mais cuidado para futuras aplicações de SA-CDots.

Figura 18 – Estabilidade de SA-CDots para 20 ciclos de VC em taxa de 50 mV s^{-1}



Fonte: Autor, 2025.

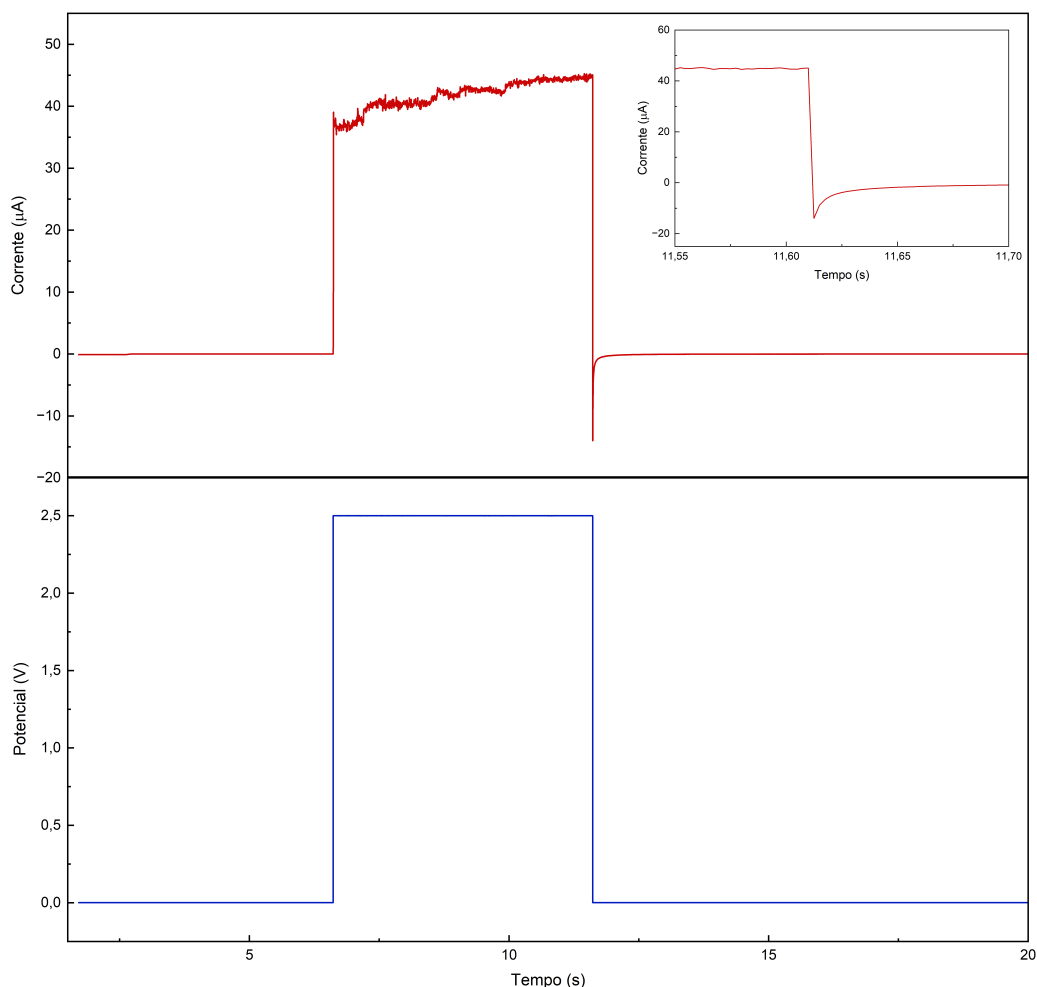
4.2.2 Comportamento em Relação ao Pulso de Potencial

O conjunto de caracterizações seguintes se refere ao comportamento do material em relação a um pulso elétrico, isto é, a aplicação de uma diferença de potencial discreta em um tempo definido. Ao aplicar um pulso de $2,5 \text{ V}$ com duração de 5 s , conforme ciclo exposto na Figura 19, verifica-se um aumento gradual da corrente elétrica até atingir um patamar superior. Com a remoção do pulso de potencial, retornando a diferença de potencial para 0 V , é observada uma corrente elétrica de sentido oposto de curta duração, destacada no *inset* da Figura.

Uma série de comportamentos interessantes foi observada, com distintas regiões da curva separadas e analisadas em mais detalhes em seguida, presentes na Figura 20.

Neste caso, cada tempo característico está ligado a um processo físico distinto de relaxamento da estrutura SA-CDots em questão. Conforme Figura 20A, o primeiro dos tempos característicos neste processo, $\tau_1 = 2,9 \text{ ms}$, de natureza mais rápida, envolvendo portadores de carga menos inerciais, como elétrons e buracos. Já o segundo tempo característico, $\tau_2 = 2900 \text{ ms}$, é o maior entre todos encontrados. Isto indica que, durante um pulso, há um processo físico envolvendo transformações da ordem de segundos, provavel-

Figura 19 – Pulso de potencial de 2,5 V (2,5 s)



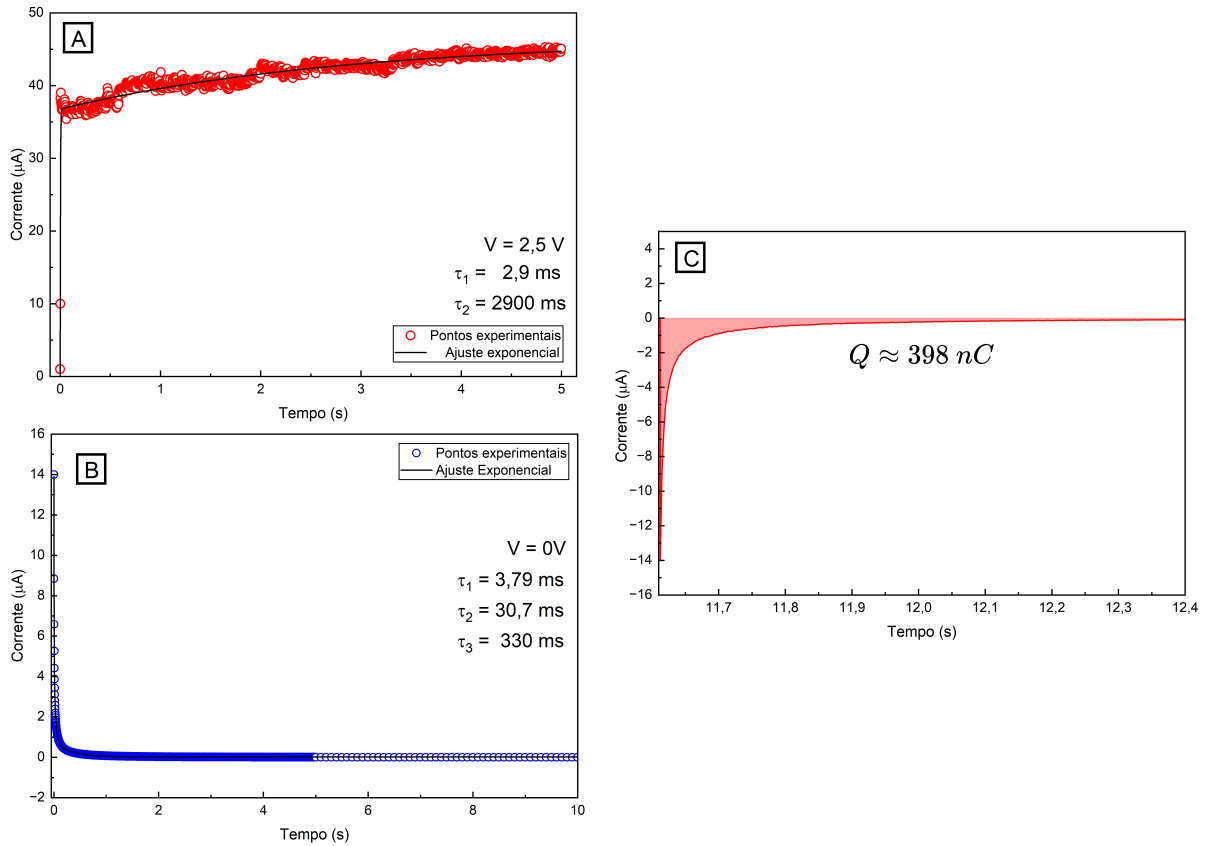
Fonte: Autor, 2025.

mente relacionado a portadores de carga de menor mobilidade na estrutura. (Jourdana et al., 2023; Strukov et al., 2009; Feynman, 1965a).

Em *memristors* baseados em óxidos metálicos, estes tempos estariam relacionados à movimentação das vacâncias de oxigênio. Contudo, para o caso das SA-CDots, estes tempos devem estar relacionados a presença de defeitos no material, e que - conforme indicado anteriormente - o ponto de partida de nosso material continha defeitos de oxigênio: os grupos oxigenados na superfície dos CDots (Jourdana et al., 2023; Strukov et al., 2009; Feynman, 1965a). É possível que os grupos funcionais de oxigênio então, participem de algum modo na consolidação de processos condutivos de maior tempo característico. Embora os grupos em si não possam se mover ao longo da estrutura, íons como H^+ ou OH^- poderiam se manter presentes devido a síntese eletroquímica e permanecer na estrutura.

Tratando do processo de descarga, na Figura 20B, observamos uma sobrecorrente

Figura 20 – A) Ajuste realizado em região de carga da estrutura; B) Ajuste realizado em região de descarga; C) Sobrecorrente após o cessamento do pulso



Fonte: Autor, 2025.

após o cessamento do pulso. Neste caso, um ajuste de terceira ordem descreveu melhor os pontos obtidos. Desta forma, o tempo mais curto $\tau_1 = 3,79 \text{ ms}$ deve estar ligado a processos menos inerciais já citados anteriormente, como a movimentação de elétrons e buracos, enquanto tempos superiores como $\tau_2 = 30,7 \text{ ms}$ e $\tau_3 = 330 \text{ ms}$ provavelmente se relacionam com a movimentação de portadores mais inerciais - possivelmente alguma movimentação iônica auxiliada pelos grupos de oxigênio.

Alguns autores apresentam a presença de um potencial contrário ao aplicado devido ao efeito de EMF (Força Eletromotriz Reversa) em dispositivos de memória de resistência - o que condiz com a observação da sobre corrente após cessamento do pulso de potencial. Caso a estrutura apresente um acúmulo de cargas durante o processo, estas cargas podem gerar um campo elétrico próprio interno no material, responsável por dar origem a EMF no momento em que o pulso é interrompido. Portanto, ao remover o potencial externo aplicado, a presença deste efeito interno do material gere uma corrente em sentido reverso, conforme observado. Este fenômeno é denominado de "nanobateria", e a carga acumulada pelo processo pode ser estimada pela integração da curva de corrente por tempo, uma vez que, pela definição de corrente elétrica $I = \frac{q}{t}$ (Valov et al., 2013; Mai et al., 2015).

Conforme Figura 20, a carga acumulada pelo efeito de "nanobateria" foi de cerca de 398 nC. Este valor é quase 80 vezes superior ao encontrado por Valov *et al.* (2013) para *memristors* baseados em Ag/SiO₂/Pt, o que indica um processo mais intenso de acúmulo de carga na estrutura SA-CDots estudada e um efeito EMF mais expressivo (Valov *et al.*, 2013; Mai *et al.*, 2015).

De modo geral, a análise detalhada da resposta de corrente pelos tempos característicos da amostra, complementada pelo domínio do mecanismo de Emissão de Poole-Frenkel em altos campos, sugere que o mecanismo de comutação resistiva é fortemente mediado pela movimentação de portadores de carga e o aprisionamento/liberação em sítios específicos e de armadilha. Os CDots, contendo grupos funcionais com oxigênio oxigênio (como C=O) em sua superfície, confere ao material a presença de armadilhas de carga. O comportamento *memristivo* é, portanto, parece estar relacionado à participação desses grupos funcionais no aprisionamento e liberação de carga sob o potencial aplicado, o que modula o potencial da barreira e a condutividade local da estrutura (Rodrigues *et al.*, 2025).

4.2.3 Dependência da Amplitude do Pulso

Uma das caracterizações interessantes quanto aos pulsos de potencial é a possibilidade de obter resistências distintas do dispositivo quando submetido a pulsos com amplitude - isto é, valor de potencial - distintos. Ou seja, a corrente não aumenta unicamente pois o potencial é maior, mas o efeito *memristivo* garante que resistências menores potencializem este fator. Em relação a um ciclo de 10 pulsos seguidos, utilizando pulsos de potencial variável (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 V) de 2,5 s intercalados por períodos de "descanso" de 0V de mesmo tempo, a corrente obtida pode ser observada em Figura 21.

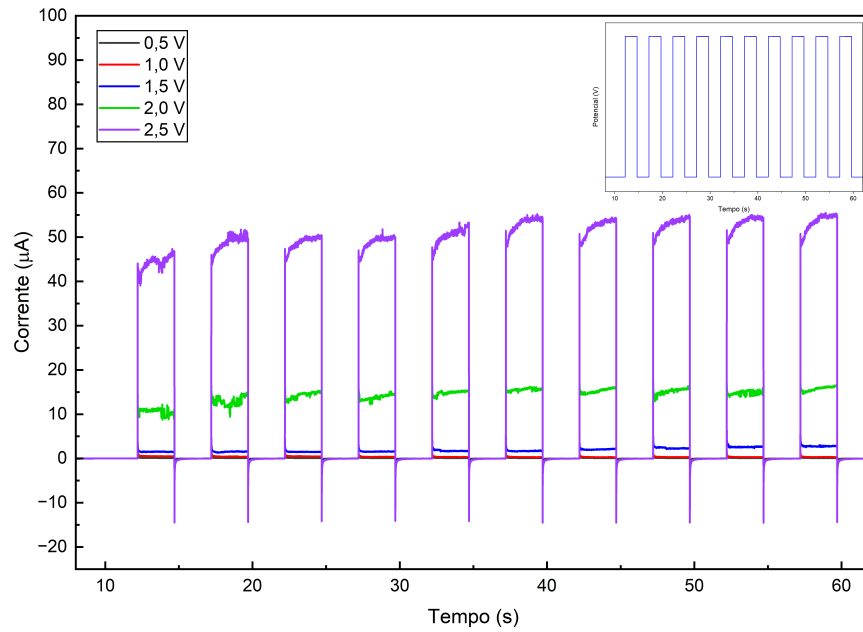
Obtendo o valor de resistência média a partir de $R_{média} = \frac{I_{média}}{V_{pulso}}$, é possível relacionar este valor com cada pulso aplicado, conforme Figura 22. Assim como esperado, valores maiores de potencial geram resistências muito menores, com ordens de grandeza abaixo daquelas obtidas por pulsos de menor amplitude de potencial. Isto se deve devido ao estado de menor resistência atingido pelo *memristor* devido as dinâmicas internas do material. O tempo de 2,5 s utilizado neste ensaio parece ser suficiente para que a amostra atinja estados de menor resistência.

Contudo, este gráfico contém um número pequeno de pulsos quando comparado a literatura científica. Também se observa que não há uma tendência clara para o aumento (0,5 e 2,0 V), diminuição (1,5 e 2,0 V) ou manutenção (2,5 V) dos níveis de resistência observados.

4.2.4 Espectroscopia de Impedância (IS)

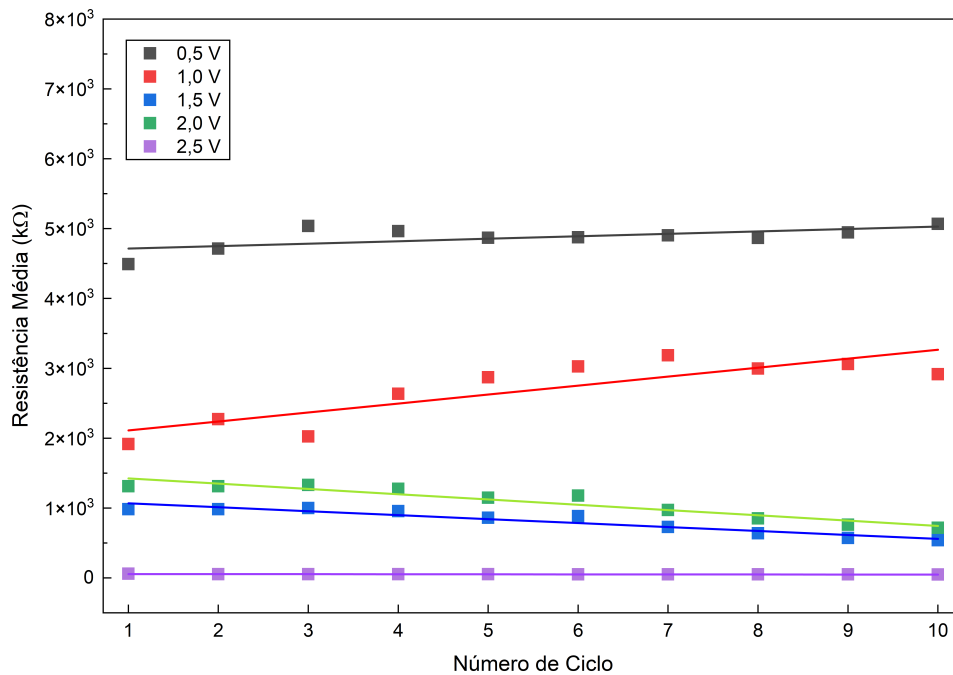
Com o uso da técnica de IS, aplicando potencial nulo (0V), foi possível obter uma curva experimental conforme Diagrama de Nyquist na Figura 23. Para encontrar

Figura 21 – Corrente por tempo após aplicação de pulso de 2,5 s com potenciais de 0,5 V; 1,0 V; 1,5 V; 2,0 V e 2,5 V



Fonte: Autor, 2025.

Figura 22 – Resistência média por pulso de potencial para diferentes amplitudes de pulso

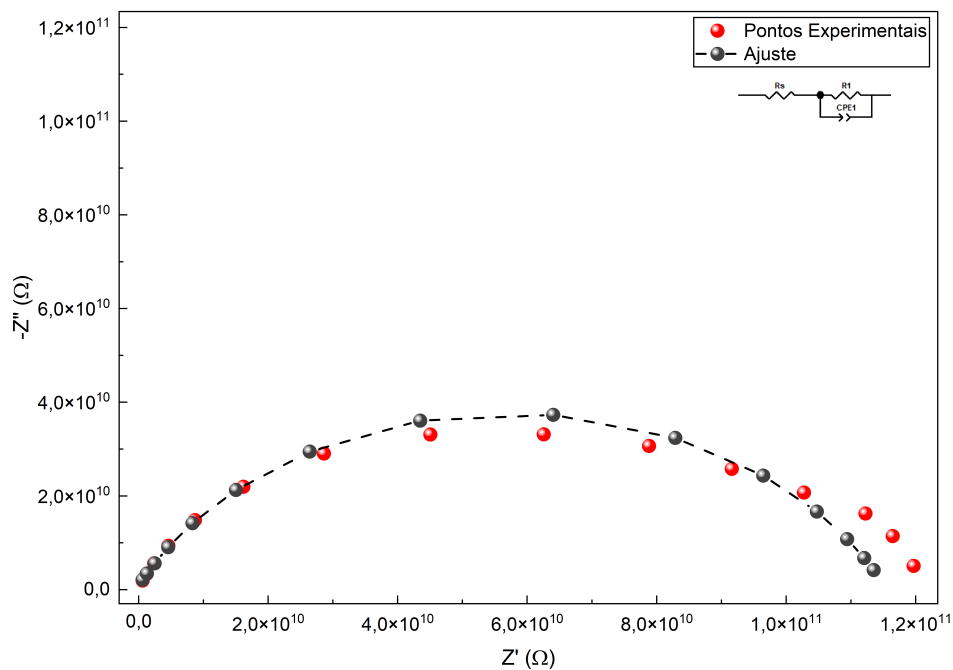


Fonte: Autor, 2025.

parâmetros de interesse para a caracterização do dispositivo, utilizou-se *software ZView*, fornecendo um modelo de circuito-equivalente de Randles modificado.

Conforme Figura 23, neste modelo temos um circuito com uma resistência inicial (no caso deste estudo, o valor se aproxima de zero, pois essa primeira resistência normalmente equivale a resistência da solução em sistemas eletroquímicos mais tradicionais) em série com um elemento em paralelo de uma resistência a polarização (diâmetro do semicírculo) e um elemento de fase constante - que atua como um capacitor não-ideal. (Kochowski; Nitsch, 2002)

Figura 23 – IS de SA-CDots



Fonte: Autor, 2025.

Deste modo, foi possível encontrar os parâmetros onde o ajuste corta o eixo x (Z') e y ($-Z''$) e o raio da circunferência. Neste caso, é possível determinar a resistência a transferência de carga (R_p) da SA-CDots, através da Equação (14). Deste modo, R_p é aproximado em $115,4 \text{ k}\Omega$ - o diâmetro aproximado do círculo do ajuste.

$$R_p = 2R \quad (14)$$

Por razões de simplicidade, a estimativa de capacitância (C) da estrutura SA-CDots se deu com base na Equação (15), utilizando o valor de frequência para o maior valor de $-Z''$ ($f_{m\acute{a}x}$). Neste caso, a capacitância encontrada foi de $0,92 \text{ nF}$. Note que aqui o sistema é considerado ideal, o que pode resultar em um resultado apenas estimado, e divergente do caso real. Análises mais rigorosas devem utilizar a Equação de Brug para o

caso real, obtendo resultados mais fidedignos, embora aqui a análise siga para um circuito ideal (Randles, 1947; Orazem et al., 2013).

$$C = \frac{1}{2\pi \cdot f_{max} \cdot R_p} \quad (15)$$

Em um regime utilizando diferença de potencial nula (0V), é de fato esperado que o sistema se encontre em seu HRS, justificando o alto valor de R_p encontrado. Neste regime, portanto, a movimentação de cargas é dificultada.

Uma capacitância dessa magnitude, em sólidos, geralmente se relaciona com processos de polarização interfacial ou contorno de grão. O tempo de relaxação (τ) ligado a este processo observado na IS pode ser dado pela Equação (16) (Lazanas; Prodromidis, 2023). Neste caso, $\tau = 0,106 \text{ ms}$, o que é ainda inferior aos tempos observados nos processos de pulso elétrico.

$$\tau = R_p \cdot C \quad (16)$$

Estas caracterizações expõe dinâmicas da estrutura SA-CDots. Por exemplo, indicam que o comportamento elétrico da estrutura se assemelha a um semicondutor orgânico do tipo cristal molecular, mesmo sendo constituída de um agregado ordenado de nanopartículas. No caso dos cristais moleculares, os contornos de grão do material atuam como armadilhas energéticas, introduzindo níveis de energia localizados no *bandgap* da estrutura - e um processo análogo deve ocorrer na estrutura SA-CDots. Durante a condução elétrica, os portadores de carga podem ficar aprisionadas nestes níveis energéticos, interrompendo o fluxo de corrente e reduzindo a mobilidade de portadores na estrutura (He et al., 2025).

Um outro efeito gerado pelo aprisionamento dos portadores de carga em estados de armadilha é a formação de uma barreira de potencial, conhecida como região de carga espacial (*Space-Charge Region*). Assim, há a formação de uma barreira de potencial que deve ser superada pelos portadores de carga para que a condução se efetive - podendo gerar um efeito de *threshold*, sendo necessário que a estrutura possua energia suficiente para superar estas barreiras para efetivar a condução elétrica (He et al., 2025). Esta descrição corrobora a sugestão do mecanismo de emissão de Poole-Frenkel, sugerida a partir da análise detalhada da curva de voltametria.

A literatura reporta, em cristais moleculares, a presença de histerese eletrônica mais pronunciada em um mesmo material com grãos menores - isto é, com maior concentração de contornos de grão - embora exiba níveis de corrente menores que aquele com grãos maiores, evidenciando o efeito de armadilha dos contornos de grão. O mesmo autor encontrou resistências estimadas de $10 \text{ M}\Omega$ para o interior de um grão de cristal de pentaceno, enquanto a resistência estimada no contorno do grão foi de $100 \text{ M}\Omega$ (He et al., 2025). Portanto, a separação dos constituintes da estrutura, isto é, sua descontinuidade, parece ser essencial para as propriedades elétricas observadas.

Note que o sistema é não-ideal, embora muito da discussão dessa seção se fixou em análises de sistemas ideais, devido à simplicidade. Os valores de capacitância e tempo de relaxação obtidos devem ser considerados apenas estimativas, o que torna a discussão mais qualitativa. Contudo, é possível ainda verificar comportamentos interessantes da estrutura.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi possível mostrar a formação de uma estrutura SA-CDots por evaporação induzida em $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, assumindo morfologia filamentar. É verificado que estas estruturas são descontínuas e mantêm luminescência. A morfologia assumida pela SA-CDots está intimamente ligada com a dinâmica de movimentação das nanopartículas dispersas em um meio líquido e na evaporação deste.

Com o uso de voltametria cíclica, foi possível verificar comportamento *memristivo*, indicado pela presença de histerese eletrônica. Uma análise mais cuidadosa da curva de corrente por potencial revela uma transição de um regime ôhmico de condução para uma descrição com base no modelo SCLC, evidenciando a importância das "armadilhas" na estrutura energética do sistema.

Estes níveis podem ser inseridos pela presença de "defeitos" na estrutura, como a presença de grupos oxigenados, verificados nos CDots antes de sofrerem o processo de auto-organização por evaporação induzida. Ainda, é possível encontrar uma região da curva bem descrita pela Emissão de Poole-Frenkel, que relaciona barreiras de potenciais da estrutura com a aplicação de um campo elétrico externo. Entretanto, a curva de VC no indicou alta estabilidade em vários ciclos, uma vez que em menos de cinco ciclos a histerese observada já foi reduzida consideravelmente.

Em relação ao comportamento do material quando submetido a um pulso elétrico, verificou-se um comportamento interessante após o cessamento da aplicação de um potencial sobre o material, o efeito de "nanobateria". Este fenômeno se manifestou como uma sobrecorrente em direção oposta a observada durante o pulso, indicando o acúmulo de carga na estrutura, gerando uma força eletromotriz que movimenta as cargas acumuladas na direção oposta. Foi possível identificar tempos característicos distintos durante o processo, indicando um comportamento elétrico multi-fatorial, dependente da movimentação não apenas de elétrons e buracos, mas também de íons e defeitos na estrutura do material.

Ainda, o comportamento *memorístico* indica efeitos de plasticidade dependente da amplitude do pulso elétrico, potencializados pela resistência não-linear. O resultado em IS foi essencial para caracterizar processos com tempos característicos pequenos, e corroborou as análises propostas com os demais ensaios, evidenciando a forte relação do comportamento elétrico observado com a presença de armadilhas e defeitos na estrutura, assim como a importância da descontinuidade estrutural nas propriedades elétricas da SA-CDots estudada.

Com este trabalho, foi possível caracterizar uma estrutura auto-organizada não amplamente explorada na literatura científica até o momento. Algumas das propriedades de interesse deste material, como o comportamento *memorístico* são de grande relevância para aplicação em tecnologias emergentes de computação. Ainda, foi possível elucidar, mesmo que parcialmente, a origem do comportamento de transporte de carga observado

nesta estrutura.

Para trabalhos futuros nesta área, recomenda-se o estudo do comportamento elétrico do material mediante variação de temperatura, verificando efeitos da ativação térmica de portadores de carga. As propriedades ópticas da estrutura SA-CDots exposta neste estudo também não foram exploradas de forma aprofundada, de modo que trabalhos futuros podem auxiliar a elucidar o comportamento óptico do material. A análise de IS para um modelo mais realista também pode revelar comportamentos que não tenham sido elucidados neste trabalho. Tendo como base um conhecimento mais robusto das propriedades elétricas da estrutura, é possível explorar com mais atenção os efeitos de memória de resistência e plasticidade de memória essenciais para as aplicações tecnológicas, tomando vantagem do comportamento *memorístico* da amostra.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S. P.; SAH, M. P.; KIM, H.; CHUA, L. O. Three fingerprints of memristor. **Handbook of Memristor Networks**, Springer, p. 165–196, 2019. Citado na p. 22.
- BOHR, N.; KRAMERS, H. A.; SLATER, J. C. Über die Quantentheorie der Strahlung. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 24, n. 1, p. 69–87, 1924. Citado na p. 34.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Callister's materials science and engineering**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020. Citado na p. 37.
- CARBONE, A.; KOTOWSKA, B.; KOTOWSKI, D. Space-charge-limited current fluctuations in organic semiconductors. **Physical review letters**, APS, v. 95, n. 23, p. 236601, 2005. Citado na p. 39.
- CARVALHO, J. L. S. H. **Estudo de estruturas auto-organizadas baseadas em pontos quânticos de carbono**. 2023. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Citado nas pp. 15, 26, 28, 37.
- CARVALHO, J. L. S. H. Estudo de estruturas auto-organizadas baseadas em pontos quânticos de carbono. Citado na p. 37.
- CARVALHO, J. L. S. H.; GALLI, G. F.; CHAVERO, L. N.; LAVELLI, L. F. d. S. Study of self-assembly structures of carbon quantum dots. **Physica Scripta**, v. 98, n. 10, 2023. Citado nas pp. 15, 16, 28.
- CASSIDY, D. C.; HOLTON, G. J.; JAMES, F. Rutherford Understanding physics, Birkhäuser. pp. 339, 2002. Citado na p. 34.
- CHUA, L. Memristor-the missing circuit element. **IEEE Transactions on circuit theory**, IEEE, v. 18, n. 5, p. 507–519, 1971. Citado nas pp. 12, 21.
- CONG, H.; CAO, W. Thin film interference of colloidal thin films. **Langmuir**, ACS Publications, v. 20, n. 19, p. 8049–8053, 2004. Citado na p. 38.
- DANIAL, W. H.; NORHISHAM, N. A.; AHMAD NOORDEN, A. F.; ABDUL MAJID, Z.; MATSUMURA, K.; IQBAL, A. A short review on electrochemical exfoliation of graphene and graphene quantum dots. **Carbon Letters**, Springer, v. 31, n. 3, p. 371–388, 2021. Citado na p. 25.
- DENKOV, N. D.; VELEV, O. D.; KRALCHEVSKY, P.; IVANOV, I.; YOSHIMURA, H.; NAGAYAMA, K. Two-dimensional crystallization. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 361, n. 6407, p. 26–26, 1993. Citado na p. 37.
- DU, C.; CAI, F.; ZIDAN, M. A.; MA, W.; LEE, S. H.; LU, W. D. Reservoir computing using dynamic memristors for temporal information processing. **Nature**

communications, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 2204, 2017. Citado na p. 23.

FEYNMAN, R. P. Chapter 13: Propagation in a Crystal Lattice. In: *THE Feynman Lectures on Physics*. [S.l.: s.n.], 1965. Citado na p. 45.

FEYNMAN, R. P. Chapter 14: Semiconductors. In: *THE Feynman Lectures on Physics*. [S.l.: s.n.], 1965. Citado na p. 17.

FRENKEL, J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors. **Physical Review**, v. 54, n. 8, 1938. Citado na p. 42.

GAVRANOVIC, S.; ZMESKAL, O.; WEITER, M.; POSPISIL, J. Advanced space-charge-limited current model for analyzing fermi level shift in the bandgap of halide perovskites. **Communications Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 280, 2025. Citado na p. 39.

GIORDANO, M. G.; SEGANTI, G.; BARTOLI, M.; TAGLIAFERRO, A. An Overview on Carbon Quantum Dots Optical and Chemical Features. **Molecules**, v. 28, 2023. Citado na p. 14.

HALSEY, T. C. Diffusion-limited aggregation: A model for pattern formation. **Physics Today**, American Institute of Physics, v. 53, n. 11, p. 36–41, 2000. Citado na p. 38.

HE, Z.; ASARE-YEBOAH, K.; BI, S. Grain Boundary Engineering for High-Mobility Organic Semiconductors. **Electronics**, MDPI, v. 14, n. 15, p. 3042, 2025. Citado na p. 50.

HENDERSON, D.; SOKOLOWSKI, S. Second-order Percus Yevick theory for mixtures of Lennard-Jones fluids. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 90, n. 1, p. 85–90, 1997. Citado na p. 38.

JING, H. H.; BARDAKCI, F.; AKGÖL, S.; KUSAT, K.; ADNAN, M.; ALAM, M. J.; GUPTA, R.; SAHREEN, S.; CHEN, Y.; GOPINATH, S. C. et al. Green carbon dots: synthesis, characterization, properties and biomedical applications. **Journal of Functional Biomaterials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 14, n. 1, p. 27, 2023. Citado na p. 14.

JOURDANA, C.; JÜNGEL, A.; ZAMPONI, N. Three-species drift-diffusion models for memristors. **Mathematical Models and Methods in Applied Sciences**, World Scientific, v. 33, n. 10, p. 2113–2156, 2023. Citado na p. 45.

KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018. Citado na p. 38.

KOCHOWSKI, S.; NITSCH, K. Description of the frequency behaviour of metal–SiO₂–GaAs structure characteristics by electrical equivalent circuit with constant phase element. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 415, n. 1-2, p. 133–137, 2002. Citado na p. 49.

KÖHLER, A.; BÄSSLER, H. **Electronic processes in organic semiconductors: An introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015. Citado nas pp. 18–20.

KOUNAVES, S. P. Voltammetric techniques. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**, Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, USA, p. 709–726, 1997. Citado na p. 30.

KOVÁCS, T.; SZÚCS, R.; HOLLÓ, G.; ZUBA, Z.; MOLNÁR, J.; CHRISTENSON, H. K.; LAGZI, I. Self-assembly of chiral menthol molecules from a liquid film into ring-banded spherulites. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 19, n. 7, p. 4063–4069, 2019. Citado na p. 38.

LAZANAS, A. C.; PRODRONIDIS, M. I. Electrochemical impedance spectroscopy a tutorial. **ACS measurement science au**, ACS Publications, v. 3, n. 3, p. 162–193, 2023. Citado na p. 50.

LEE, T. S.; CHOI, C. Improved analog switching characteristics of Ta₂O₅-based memristor using indium tin oxide buffer layer for neuromorphic computing. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 33, n. 24, p. 245202, 2022. Citado na p. 23.

LI, H.; LIAO, Z.; KATAOKA, R.; SHAMIM, M. S.; KIJIMA, T.; YAMAHARA, H.; TABATA, H.; SEKI, M. Enhanced Switching Performance in Single-Crystalline PbTiO₃ Ferroelectric Memristors for Replicating Synaptic Plasticity. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, e10715, 2025. Citado na p. 42.

LI, Y.; CHU, J.; DUAN, W.; CAI, G.; FAN, X.; WANG, X.; WANG, G.; PEI, Y. Analog and digital bipolar resistive switching in solution-combustion-processed NiO memristor. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 10, n. 29, p. 24598–24606, 2018. Citado na p. 23.

LIM, S. Y.; SHEN, W.; GAO, Z. Carbon quantum dots and their applications. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 1, p. 362–381, 2015. Citado na p. 14.

LIU, L.; XIONG, W.; LIU, Y.; CHEN, K.; XU, Z.; ZHOU, Y.; HAN, J.; YE, C.; CHEN, X.; SONG, Z. et al. Designing high-performance storage in HfO₂/BiFeO₃ memristor for artificial synapse applications. **Advanced Electronic Materials**, Wiley Online Library, v. 6, n. 2, p. 1901012, 2020. Citado na p. 23.

LIU, M. Optical properties of carbon dots: a review. **Nanoarchitectonics**, p. 1–12, 2020. Citado nas pp. 32, 33.

LIU, Y.; YE, C.; CHANG, K.-C.; LI, L.; JIANG, B.; XIA, C.; LIU, L.; ZHANG, X.; LIU, X.; XIA, T. et al. A Robust and Low-Power Bismuth Doped Tin Oxide Memristor Derived from Coaxial Conductive Filaments. **Small**, Wiley Online Library, v. 16, n. 46, p. 2004619, 2020. Citado na p. 23.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of sol-gel science and technology**, Springer, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012. Citado nas pp. 28, 34.

ŁUKASIAK, L.; JAKUBOWSKI, A. History of semiconductors. **Journal of Telecommunications and information technology**, Instytut Łączności-Państwowy Instytut Badawczy, n. 1, p. 3–9, 2010. Citado na p. 17.

MAI, V.; MORADPOUR, A.; SENZIER, P. A.; PASQUIER, C.; WANG, K.; ROZENBERG, M.; GIAPINTZAKIS, J.; MIHAILESCU, C.; ORFANIDOU, C.; SVOUKIS, E. et al. Memristive and neuromorphic behavior in a Li_xCoO₂ nanobattery. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 7761, 2015. Citado nas pp. 46, 47.

MEROLLA, P. A.; ARTHUR, J. V.; ALVAREZ-ICAZA, R.; CASSIDY, A. S.; SAWADA, J.; AKOPYAN, F.; JACKSON, B. L.; IMAM, N.; GUO, C.; NAKAMURA, Y. et al. A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 345, n. 6197, p. 668–673, 2014. Citado na p. 12.

MING, H.; MA, Z.; LIU, Y.; PAN, K.; YU, H.; WANG, F.; KANG, Z. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property. **Dalton transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 31, p. 9526–9531, 2012. Citado na p. 26.

ORAZEM, M. E.; FRATEUR, I.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; MARCELIN, S.; PÉBÈRE, N.; BUNGE, A. L.; WHITE, E. A.; RIEMER, D. P.; MUSIANI, M. Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response. **Journal of The Electrochemical Society**, IOP Publishing, v. 160, n. 6, p. c215, 2013. Citado na p. 50.

PAN, Q.; LIU, Q. Poole–Frenkel Emission Saturation and Its Effects on Time-to-Failure in Ta-Ta₂O₅-MnO₂ Capacitors. **Advances in Materials Science and Engineering**, Wiley Online Library, v. 2019, n. 1, p. 1690378, 2019. Citado na p. 42.

PARK, S.-O.; JEONG, H.; PARK, J.; BAE, J.; CHOI, S. Experimental demonstration of highly reliable dynamic memristor for artificial neuron and neuromorphic computing. **Nature Communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 1, p. 2888, 2022. Citado na p. 12.

PREZIOSO, M.; MERRIKH-BAYAT, F.; HOSKINS, B. D.; ADAM, G. C.; LIKHAREV, K. K.; STRUKOV, D. B. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 521, n. 7550, p. 61–64, 2015. Citado na p. 23.

PRIMER, A. Fundamentals of UV-visible spectroscopy. **Copyright Hewlett-Packard Company, Hewlett-Packard publication**, n. 12-5965, 1996. Citado nas pp. 26, 27.

RANDLES, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. **Discussions of the faraday society**, Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 11–19, 1947. Citado na p. 50.

RODRIGUES, R. M.; GRUTZMACHER, L.; GALLI, G. F.; SILVA, N. R. d.; CHAVERO, L.; SANTOS, L. F. d. Memristive behavior in self-assembled carbon quantum dot structures formed via evaporation-induced self-assembly. **Phys. Rev. Appl.**, American Physical Society, p. –, nov. 2025. Citado nas pp. 22, 26, 28, 47.

RODRIGUES, R. M. **Efeito da Temperatura na Formação de Estruturas Auto-Organizadas Baseadas em Pontos Quânticos de Carbono**. 2023. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. Citado na p. 16.

RYU, J.-H.; HUSSAIN, F.; MAHATA, C.; ISMAIL, M.; ABBAS, Y.; KIM, M.-H.; CHOI, C.; PARK, B.-G.; KIM, S. Filamentary and interface switching of CMOS-compatible Ta₂O₅ memristor for non-volatile memory and synaptic devices. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 529, p. 147167, 2020. Citado na p. 22.

SAGBAS, S.; SAHINER, N. Carbon dots: preparation, properties, and application. In: **NANOCARBON and its Composites**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 651–676. Citado na p. 14.

SANGWAN, V. K.; HERSAM, M. C. Neuromorphic nanoelectronic materials. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 15, n. 7, p. 517–528, 2020. Citado na p. 12.

SEBASTIAN, A.; LE GALLO, M.; KHADDAM-ALJAMEH, R.; ELEFThERIOU, E. Memory devices and applications for in-memory computing. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 15, n. 7, p. 529–544, 2020. Citado na p. 12.

SHAN, X.; ZHAO, C.; WANG, X.; WANG, Z.; FU, S.; LIN, Y.; ZENG, T.; ZHAO, X.; XU, H.; ZHANG, X. et al. Plasmonic optoelectronic memristor enabling fully light-modulated synaptic plasticity for neuromorphic vision. **Advanced Science**, Wiley Online Library, v. 9, n. 6, p. 2104632, 2022. Citado na p. 23.

STRUKOV, D. B.; BORGHETTI, J. L.; WILLIAMS, R. S. Coupled ionic and electronic transport model of thin-film semiconductor memristive behavior. **small**, Wiley Online Library, v. 5, n. 9, p. 1058–1063, 2009. Citado na p. 45.

- STRUKOV, D. B.; SNIDER, G. S.; STEWART, D. R.; WILLIAMS, R. S. The missing memristor found. **nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 453, n. 7191, p. 80–83, 2008. Citado nas pp. 12, 21, 22, 39.
- TENNY, K. M.; KEENAGHAN, M. Ohms Law, 2017. Citado na p. 31.
- TIAN, L.; LI, Z.; WANG, P.; ZHAI, X.; WANG, X.; LI, T. Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis. **Journal of Energy Chemistry**, Elsevier, v. 55, p. 279–294, 2021. Citado na p. 15.
- VALOV, I.; LINN, E.; TAPPERTZHOFEN, S.; SCHMELZER, S.; HURK, J. van den; LENTZ, F.; WASER, R. Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 1771, 2013. Citado nas pp. 46, 47.
- VILASÓ-CADRE, J. E.; REYES-DOMÍNGUEZ, I. A.; GONZÁLEZ-FONTANET, J. G.; HIDALGO-VITERI, J.; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, L. A.; ÁNGELES ARADA-PÉREZ, M. d. los; TURDEAN, G. L. Voltammetry and related electrochemical methods based on low-cost instrumentation: a review from basic to advanced. **Journal of Analytical Chemistry**, Springer, v. 79, n. 5, p. 520–539, 2024. Citado na p. 31.
- VLADIKOVA, D. The technique of the differential impedance analysis part I: Basics of the impedance spectroscopy. In: PROCEEDINGS of the International Workshop on Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing. [S.l.: s.n.], 2004. p. 1–28. Citado na p. 31.
- WANG, K.; CHEN, J.; YAN, X. MXene Ti₃C₂ memristor for neuromorphic behavior and decimal arithmetic operation applications. **Nano Energy**, Elsevier, v. 79, p. 105453, 2021. Citado na p. 24.
- WANG, Y.; WANG, W.; ZHANG, C.; KAN, H.; YUE, W.; PANG, J.; GAO, S.; LI, Y. A digital–analog integrated memristor based on a ZnO NPs/CuO NWs heterostructure for neuromorphic computing. **ACS Applied Electronic Materials**, ACS Publications, v. 4, n. 7, p. 3525–3534, 2022. Citado na p. 23.
- WANG, Z.; ZHENG, D.; LI, D.; JIN, C.; BAI, H. Non–volatile resistance switching properties of PbTiO₃ based metal–ferroelectric–semiconductor structures. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 671, p. 59–63, 2019. Citado na p. 42.
- WEI, X.; HUANG, H.; YE, C.; WEI, W.; ZHOU, H.; CHEN, Y.; ZHANG, R.; ZHANG, L.; XIA, Q. Exploring the role of nitrogen incorporation in ZrO₂ resistive switching film for enhancing the device performance. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 775, p. 1301–1306, 2019. Citado na p. 23.

XIAO, Y.; JIANG, B.; ZHANG, Z.; KE, S.; JIN, Y.; WEN, X.; YE, C. A review of memristor: material and structure design, device performance, applications and prospects. **Science and Technology of Advanced Materials**, Taylor & Francis, v. 24, n. 1, p. 2162323, 2023. Citado nas pp. 22–24.

XING, Z.; DONG, K.; PAVLOPOULOS, N.; CHEN, Y.; AMIRAV, L. Photoinduced Self-Assembly of Carbon Nitride Quantum Dots. **Angewandte Chemie**, Wiley Online Library, v. 133, n. 35, p. 19562–19567, 2021. Citado na p. 15.

XU, X.; RAY, R.; GU, Y.; GEARHEART, H. J. P.; RAKER, K.; SCRIVENS, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, 40 2004. Citado na p. 14.

XU, X.; LUO, J. Marangoni flow in an evaporating water droplet. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 91, n. 12, 2007. Citado na p. 16.

YANG, F.; MA, J.; WU, F. Review on memristor application in neural circuit and network. **Chaos, Solitons & Fractals**, Elsevier, v. 187, p. 115361, 2024. Citado na p. 21.

ZHANG, L.; HUANG, H.; YE, C.; CHANG, K.-C.; ZHANG, R.; XIA, Q.; WEI, X.; WEI, W.; WANG, W. Exploration of highly enhanced performance and resistive switching mechanism in hafnium doping ZnO memristive device. **Semiconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 33, n. 8, p. 085013, 2018. Citado na p. 23.

ZHU, T.; YANG, Y.; GONG, X. Recent advancements and challenges for low-toxicity perovskite materials. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 12, n. 24, p. 26776–26811, 2020. Citado na p. 23.